



HAL
open science

Synthèse de revêtements nanocomposites photocatalytiques par pulvérisation cathodique assisté par jet d'aérosol

Shutong Lai

► **To cite this version:**

Shutong Lai. Synthèse de revêtements nanocomposites photocatalytiques par pulvérisation cathodique assisté par jet d'aérosol. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCD063 . tel-04541771

HAL Id: tel-04541771

<https://theses.hal.science/tel-04541771v1>

Submitted on 11 Apr 2024

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.



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE BOURGOGNE FRANCHE-COMTE
PREPAREE A L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE**

École doctorale n°37

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques (SPIM)

Doctorat de matériaux

par

Mme LAI Shutong

*Synthèse de revêtements nanocomposites photocatalytiques par
pulvérisation cathodique assistée par jet d'aérosol*

Thèse présentée et soutenue à Montbéliard, le 14/12/2023 à 10h30.

Composition du jury :

M. YON Jérôme	Professeur des universités, INSA Rouen, Saint-Etienne du Rouvray	Président du jury
M. SANCHETTE Frédéric	Professeur des universités, UTT, Nogent	Rapporteur
M. CHAOUI Nouari	Professeur des universités, Université de Lorraine, Forbach	Rapporteur
Mme. BERTRAND Ghislaine	Professeur des universités, ENSIACET, Toulouse	Examinatrice
M. AUBRY Éric	Ingénieur de recherche, UTBM, Montbéliard	Co-encadrant de thèse
M. SUBLEMONTIER Olivier	Ingénieur-Chercheur CEA, Saclay, Gif sur Yvette	Co-encadrante de thèse
M. BRIOIS Pascal	Maître de conférences-HDR, UTBM, Montbéliard	Directeur de thèse

Remerciements

Avant tout, je souhaite adresser mes remerciements aux personnes qui m'ont permis de découvrir le monde de la recherche et qui ont contribué aux fruits de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à madame le professeur **Macha WORONOFF**, Directrice de l'Université de Franche-Comté (UFC), ainsi que monsieur le professeur **Ghislain MONTAVON**, directeur de l'Université de Technologie de Belfort et Montbéliard (UTBM) et Monsieur le professeur **Laurent LARGER**, directeur de l'institut Franche-Comté Electronique Mécanique Thermique et Optique – Sciences et Technologies (institut FEMTO-ST), pour m'y avoir accueilli. J'adresse également mes remerciements au ministère de la Recherche (financement MENRT) et à Pays de Montbéliard Agglomération (PMA) pour leur soutien financier à ces travaux.

Un merci tout particulier aux membres du jury, pour leur contribution précieuse lors de la soutenance de ma thèse. Je suis reconnaissant à monsieur le professeur **Jérôme YON** de l'INSA Rouen, pour avoir accepté d'être président de mon jury de thèse. Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers madame le professeur **Ghislaine BERTRAND** de l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET) pour avoir accepté d'être examinatrice de mon jury de thèse. Je remercie vivement monsieur le professeur **Frédéric SANCHETTE** de l'Université de Technologie de Troyes (UTT), et monsieur le professeur **Nouari CHAOUI** de l'Université de Lorraine pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, **Pascal BRIOIS**, pour son rôle essentiel dans la réalisation de ce travail de recherche. Je tiens à le remercier spécialement pour sa gentillesse et son soutien dans l'encadrement de ce travail de thèse. Je lui suis reconnaissant de la confiance qu'il m'a accordée et pour m'avoir accepté au sein de son équipe, et plus particulièrement pour m'avoir transmis ses compétences scientifiques et ses précieux conseils tout au long de ces études.

Je tiens également à exprimer ma profonde reconnaissance envers mes encadrants, **Éric AUBRY** et **Olivier SUBLEMONTIER**. Ils ont toujours été présents, prêts à m'écouter, à m'encourager et à me soutenir malgré les moments de doute et les épreuves rencontrées tout au long de cette recherche. Leur disponibilité constante pour répondre à mes questions, leurs explications détaillées et leur volonté de m'aider à surmonter les obstacles ont été essentiels pour mon développement personnel et professionnel.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance envers mes collègues de laboratoire pour leurs conseils techniques mais également pour la bonne ambiance de tous les jours, et plus particulièrement : monsieur **Christian PETITOT**, monsieur **Khalid NEFFAA**.

Enfin, je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ma famille, mes amis, mon conjoint et tous ceux qui m'ont soutenue tout au long de ce parcours doctoral. Votre présence et votre soutien moral m'ont permis de surmonter les moments difficiles et de garder le cap vers la réalisation de mes objectifs.

Ce travail de thèse n'aurait pas été possible sans l'apport, le soutien et l'engagement de toutes ces personnes exceptionnelles. Je vous suis profondément reconnaissante pour votre confiance, votre expertise et votre soutien tout au long de cette aventure académique.

Table des matières

Introduction générale.....	1
1 Synthèse d'un film nanocomposite photocatalytique	5
1.1 Photocatalyse	5
1.1.1 Principe et mécanisme	5
1.1.2 Exemples d'applications potentielles de la photocatalyse.....	6
1.1.3 Critères importants d'un catalyseur supporté	8
1.2 Films photocatalyseur nanocomposite à base de TiO₂	9
1.2.1 Propriétés du TiO ₂	9
1.2.2 Formation et croissance de film à base de TiO ₂ par PVD	10
1.2.3 Incorporation de nanoparticules dans un film de TiO ₂	12
1.2.4 Exemples de films nanocomposites de TiO ₂	17
1.3 Procédés de synthèse de films nanocomposites	18
1.3.1 Méthodes hybrides de synthèse de films nanocomposites	19
1.3.2 Comparaisons	26
1.4 Références.....	28
2 Combinaison d'un procédé PVD avec un jet de nanoparticules : vers une maîtrise du procédé.....	36
2.1 Présentation du procédé.....	36
2.1.1 La source de nanoparticules.....	37
2.1.2 La lentille aérodynamique : formation d'un jet divergent de nanoparticule	38
2.1.3 La chambre de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.....	40
2.1.4 Spécificités du procédé	42
2.2 Formation d'un jet homogène de nanoparticules	44
2.2.1 Optimisation du jet de nanoparticules.....	44
2.2.2 Durée d'homogénéisation de la suspension de nanoparticules.....	44
2.2.3 Homogénéité spatiale du jet de nanoparticules	46
2.2.4 Homogénéité temporelle du jet de nanoparticules	47
2.3 Dépôt de la matrice en TiO₂ par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive.....	48
2.3.1 Instabilité du régime de pulvérisation.....	48
2.3.2 Propriétés structurales de la matrice TiO ₂	49
2.3.3 Profil d'épaisseur de la matrice TiO ₂	51
2.4 Références.....	53
3 Variation de la concentration de nanoparticules dans des films nanocomposites de TiO₂	59
3.1 Stratégies possibles	59
3.2 Variation du rapport [nanoparticules]/[matrice] par la vitesse de dépôt de matrice	60
3.2.1 Propriétés structurales des revêtements nanocomposites TiO ₂ /Au-np.....	61
3.2.2 Morphologie des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np	63
3.2.3 Propriétés optiques des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np	64
3.2.4 Propriétés topographiques des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np	66
3.2.5 Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np	68

3.3	Variation du rapport [nanoparticules]/[matrice] par modification de la concentration en nanoparticules dans la suspension	69
3.3.1	Propriétés structurales des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np	70
3.3.2	Morphologie des films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np	71
3.3.3	Propriétés optiques des films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np	77
3.3.4	Propriétés de surface : angle de contact avec l'eau	78
3.3.5	Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np	80
3.4	Références	82
4	Étude de l'incorporation des nanoparticules de SiO₂ dans les films de TiO₂.....	87
4.1	Généralités sur l'incorporation de nanoparticules	87
4.2	Études du moment d'incorporation des nanoparticules de SiO₂ dans la matrice de TiO₂ 88	
4.2.1	Analyses structurales des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np élaborés avec différentes séquences d'incorporation des nanoparticules.....	89
4.2.2	Morphologie des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np architecturés suivants différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.....	91
4.2.3	Propriétés optiques des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np architecturés selon différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.....	94
4.2.4	Propriétés topographiques de la surface des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np en fonction du moment d'introduction des nanoparticules.....	97
4.2.5	Propriétés photocatalytiques et photostabilité des films TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés selon différentes séquences d'incorporation des nanoparticules.....	99
4.3	Variation du temps d'incorporation des nanoparticules de SiO₂ dans la matrice de TiO₂	102
4.3.1	Propriétés structurales des films bicouches nanocomposites de TiO ₂ / SiO ₂ -np +TiO ₂	102
4.3.2	Morphologie des films bicouches nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np+TiO ₂	104
4.3.3	Propriétés optiques des films bicouches nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np+ TiO ₂	107
4.3.4	Propriétés photocatalytiques des films bicouches nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np+ TiO ₂	109
4.4	Références	111
5	Étude de la nature des nanoparticules	115
5.1	Sélection des nanoparticules : spectres d'absorption	115
5.2	Étude de l'introduction de nanoparticules de différente nature dans les films nanocomposites continus à base de TiO₂.....	116
5.2.1	Propriétés structurales de films nanocomposites à base de TiO ₂	117
5.2.2	Morphologie des films nanocomposites à base de TiO ₂	118
5.2.3	Propriétés optiques des films nanocomposites à base de TiO ₂	119
5.2.4	Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites à base de TiO ₂	120
5.3	Étude de l'architecture de films nanocomposites à base de TiO₂	122
5.3.1	Analyse structurale des films nanocomposites architecturés	123
5.3.2	Morphologie des films nanocomposites architecturés	125
5.3.3	Propriétés optiques des films nanocomposites architecturés	128
5.3.4	Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites architecturés	130
5.4	Références	133
	Conclusions	135
	Annexe A : Techniques de caractérisation.....	139
A.1	Microscope électronique à balayage	139
A.2	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie	141
A.3	Diffraction de Rayon X	142

A.4	Spectrophotomètre UV-Vis-NIR	144
A.5	Microscope à force atomique.....	147
A.6	La surfométrie	147
A.7	Mesures d'angle de contact	148
A.8	Réacteur de la photocatalyse	149
A.8.1	Choix du colorant	151
A.8.2	Détermination des conditions du test photocatalytique	152
A.9	Références.....	155

Liste de figures

Figure 1-1. (a) Processus photocatalytique d'un photocatalyseur supporté [1.5] et (b) échelle de temps de la photocatalyse [1.2].....	6
Figure 1-2. Positions des niveaux énergétiques de semi-conducteurs courants par rapport au couple redox oxydation/réduction de l'eau [1.14].	9
Figure 1-3. Cristallographie de différents structure de TiO ₂ : (a,b) anatase, (c,d) rutile, (e,f) brookite [1.25].	10
Figure 1-4. Diagramme de zone de structure proposé par Anders [1.30].	11
Figure 1-5. (a) Schéma de la formation d'un défaut nodulaire à partir d'un germe ; (b) section transversale d'une image SEM d'un défaut nodulaire typique avec des parois verticales plutôt droites dans un revêtement dur préparé par pulvérisation magnétron [1.37].	13
Figure 1-6. Illustration de la barrière de Schottky à l'interface métal-semi-conducteur [1.1].	14
Figure 1-7. (a) Illustration des oscillations collectives des électrons dans des particules métalliques et (b) exemple d'une structure de bande d'une interface semiconducteur/nanoparticule métallique sous irradiation [1.40].....	15
Figure 1-8. Schémas des structures de bandes interdites et des transferts de charges dans trois systèmes d'hétérojonction [1.48].	16
Figure 1-9. Mécanisme photocatalytique suggéré pour un matériau hétérostructuré TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ -np [1.50].	16
Figure 1-10. Schéma des voies de synthèse de film nanocomposite [1.64].	19
Figure 1-11. Schéma des systèmes (a) CVD et (b) PECVD [1.73].	21
Figure 1-12. (a) Mécanisme de la pulvérisation cathodique magnétron et (b) schéma du principe du dispositif magnétron [1.77].	22
Figure 1-13. Exemple du dispositif du dépôt par faisceau de clusters [1.82].	23
Figure 1-14. Exemple du dispositif du dépôt par PECVD+PVD [1.83].	24
Figure 1-15. Exemple du dispositif du dépôt par CVD assisté par aérosol [1.84].	25
Figure 1-16. Exemple du dispositif du dépôt par faisceau de clusters + PVD [1.85].	25
Figure 2-1. (a) Schéma du procédé de synthèse de couches minces nanocomposites constitué d'une source de nanoparticules reliées à une lentille aérodynamique permettant le transfert des nanoparticules vers le réacteur de pulvérisation.	37
Figure 2-2. (a) Photo du générateur d'aérosol PALAS AGK 2000 et (b) distribution de la taille des gouttelettes d'éthanol produites par le générateur aérosol avec différentes pressions d'entrée du générateur aérosol [2.6].	38
Figure 2-3. Schéma de fonctionnement d'une lentille aérodynamique [2.6].	39
Figure 2-4. Simulations numériques des trajectoires de np d'or de 15 nm (en rouge) dans une lentille aérodynamique (à gauche) et résultats expérimentaux correspondants (à droite) de dépôts de np seules sur un substrat de papier pour deux diamètres différents du DD (a) 4 mm et (b) 2,2 mm [2.12].	40
Figure 2-5. Courbe caractéristique pression partielle de O ₂ en fonction du débit de gaz O ₂ dans un système fortement réactif.....	42
Figure 2-6. Fractographies de divers revêtements nanocomposites : nanoparticules métalliques dans une matrice céramique (Au-np dans une matrice SiO ₂) avec (a) 1 % at. et (b) 15 % at. d'or ; nanoparticules céramiques dans une matrice métallique (Si-np dans une matrice) Cr) avec (c) 1,6 % at. Et (d) 28,9 % at. de Si [2.24].	43

Figure 2-7. (a) Épaisseur optique de dépôt d' Au-np seules en fonction de la durée dans le bain d'ultrason et (b) épaisseur optique de dépôt d' Au-np seules pour différents paramètres (DO, ϕ_{OC} , Pression d'entrée du générateur et US (temps d'ultrason)).	46
Figure 2-8. Distributions spatiales de différents faisceaux de nanoparticules avec et sans masque placé à la sortie de la lentille : (a) Bi ₂ O ₃ -np sans masque ; (b) Au-np sans masque ; (c) Au-np avec masque ; (d) Cu ₂ O-np avec masque.	47
Figure 2-9. (a) Évolution de l'épaisseur optique du dépôt de nanoparticule après chaque heure de dépôt successive et (b) comparaison de l'orifice critique après 5 h dépôt d' Au-np par rapport à son état initial (0 h).	48
Figure 2-10. (a) Courbes caractéristiques pour différentes vitesses de pompage à 1,5 A et (b) courbes caractéristiques pour différentes intensités à une vitesse de pompage à 0,5 m ³ /s.	49
Figure 2-11. Diffractogrammes des rayons X de films de TiO ₂ élaborés avec différentes intensités de décharge (a) 1 h et (b) 2 h de temps de dépôt.	50
Figure 2-12. (a) Diffractogrammes des rayons X de revêtements de TiO ₂ pulvérisés à 2,5 A pendant différentes durées de déposition (b) Évolution du rapport d'intensités de diffraction $I_{(220)}/I_{(101)}$ avec l'épaisseur du film.	51
Figure 2-13. (a) Positionnement du jet de nanoparticules et du substrat par rapport au porte-substrat, (b) Présentation de la découpe du substrat en 9 morceaux (c) Propriétés structurales du film TiO ₂ à 2,5 A de différents morceaux et (d) Profil d'épaisseur de la matrice de TiO ₂ .	52
Figure 3-1. Méthodologie pour faire varier le ratio [nanoparticules]/[matrice].	60
Figure 3-2. Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np élaborés avec différentes intensités électriques (a) brut d'élaboration ; (b) après traitement thermique (425 °C, 2 h, pression atmosphérique).	62
Figure 3-3. Morphologies de la surface des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np synthétisés avec différentes intensités électriques appliquées sur les cibles de titane (mode d'imagerie : électrons secondaires).	64
Figure 3-4. Morphologies de la surface des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np synthétisés avec différentes intensités électriques appliquées sur les cibles de titane en (mode d'imagerie : électrons rétrodiffusés).	64
Figure 3-5. Transmittance totale (a) et réflectance diffuse (b) des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np préparés en faisant varier l'intensité de courant électrique de la décharge.	65
Figure 3-6. Rugosité surfacique S_q et surface spécifique des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np pulvérisés avec différentes intensités électriques (mesures AFM) et corrélation avec la réflectance diffuse mesurée à 410 nm.	67
Figure 3-7. Image 3D des analyses AFM des films nanocomposites de TiO ₂ /Au-np pulvérisés à différentes intensités électriques appliquées sur les cibles de titane (a) 1,75 A, (b) 2,5 A et (c) 3,25 A.	67
Figure 3-8. Comparaison de la constante vitesse apparente K_{app} pour les films nanocomposites de TiO ₂ /Au-np synthétisés avec différentes intensités électriques avant et après recuit à 425 °C pendant 2 h à pression atmosphérique sous air statique.	69
Figure 3-9. Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes concentrations de nanoparticules en suspension (a) taille de SiO ₂ -np de 20 nm ; (b) taille de SiO ₂ -np de 90 nm.	71
Figure 3-10. Topographies des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparées à partir de suspensions ayant différentes concentrations de SiO ₂ -np de la taille 20 nm.	73

Figure 3-11. Topographies des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparées à partir de suspensions ayant différentes concentrations de SiO ₂ -np de la taille 90 nm.....	74
Figure 3-12. Fractographies de TiO ₂ /SiO ₂ -np films nanocomposites avec différentes concentrations de suspension de SiO ₂ -np de la taille 20 nm.....	75
Figure 3-13. Fractographies de TiO ₂ /SiO ₂ -np films nanocomposites avec différentes concentrations de suspension de SiO ₂ -np de la taille 90 nm.....	75
Figure 3-14. Données des films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np préparées à partir de différentes concentrations de nanoparticules dans la suspension (diamètre 90 nm) (a) évolution du diamètre moyen des nodules et (b) rapport de concentration [Ti]/[Si] et taux de porosité dans les films.	76
Figure 3-15. Analyses optiques des films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np avec (a) Transmittance totale de la série avec SiO ₂ -np de 20 nm ; (b) Transmittance totale de la série avec SiO ₂ -np de 90 nm ; (c) Réflectance diffuse de la série avec SiO ₂ -np de 20 nm et (d) Réflectance diffuse de la série avec SiO ₂ -np de 90 nm.	78
Figure 3-16. Image de la mesure d'angle de contact pour un film nanocomposite de TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec des nanoparticules de 90 nm et une concentration de la suspension de 0,5 g/L.	79
Figure 3-17. Évolution de la constante vitesse K _{app} pour les films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np synthétisés avec des SiO ₂ -np de 20 et 90 nm en fonction de la concentration de la suspension.	81
Figure 4-1. Exemples de configuration des types d'incorporation possibles.....	87
Figure 4-2. Illustration des architectures des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation de SiO ₂ -np. (la hauteur des blocs est représentative du temps de dépôt, mais pas de l'épaisseurs des films.)	89
Figure 4-3. Propriétés structurales des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np architecturés suivants différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np : (a) diffractogrammes des rayons X ; (b) taille moyenne des cristallites de la matrice TiO ₂	90
Figure 4-4. Topographies des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.....	92
Figure 4-5. Fractographies des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.....	92
Figure 4-6. Distribution de la taille des protubérances dans les films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.	93
Figure 4-7. Épaisseurs et porosités des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.	94
Figure 4-8. Propriétés optiques des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np : (a) transmittance totale ; (b) réflectance diffuse.	95
Figure 4-9. Courbes de Tauc pour le calcul de la bande interdite (1) méthode Kubelka-Munk pour les films minces nanocomposites poreux (2) méthode standard pour les films minces non rugueux et non poreux.	96
Figure 4-10. Sélection d'images 3D (200 x 200 μm ²) de la surface de films nanocomposites obtenues par profilométrie : (a) échantillon A ; (b) échantillon B ; (c) échantillon F.....	98
Figure 4-11. Corrélation entre la réflectance diffuse (à 410 nm) avec la rugosité de surface S _q et la surface développée des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.....	99

Figure 4-12. Constante de vitesse apparente k_{app} pour les échantillons nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO_2 -np.	100
Figure 4-13. Photostabilité du film nanocomposite B après 4 cycles de dégradation photocatalytique.....	101
Figure 4-14. Illustration de l'architecture des films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 préparés avec différentes durées d'incorporation des SiO_2 -np. (La hauteur des blocs est représentative du temps de dépôt, mais pas de l'épaisseurs des films.)	102
Figure 4-15. Propriétés structurales des films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np : (a) diffractogrammes des rayons X en mode θ -2 θ ; (b) taille des cristallites estimée selon la méthode de Scherrer à partir des plans (101) de la matrice TiO_2	103
Figure 4-16. Topographies de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np d'épaisseur variable.	105
Figure 4-17. Topographies des films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np.	105
Figure 4-18. Fractographies des films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np.	106
Figure 4-19. Épaisseurs totales et porosités associées des films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np.	107
Figure 4-20. Propriétés optiques des films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np : (a) la transmittance totale ; (b) la réflectance diffuse.	108
Figure 4-21. La constante de vitesse apparente k_{app} pour les films bicouches nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np+ TiO_2 d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2 -np.	110
Figure 5-1. Spectres d'absorption UV-Vis de différents types de suspensions de nanoparticules : Au-np, SiO_2 -np, Bi_2O_3 -np, Cu_2O -np et P25-np.	116
Figure 5-2. Propriétés structurales des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules : (a) Diffractogrammes de rayons X et (b) analyse de la taille des cristallites.....	118
Figure 5-3. Topographies des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules.	119
Figure 5-4. Propriétés optiques (a) transmittance totale et (b) réflectance diffuse des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules.	120
Figure 5-5. Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules.....	121
Figure 5-6. Architectures des 3 séries de films nanocomposites préparés avec incorporation de différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO_2 avec trois configurations différentes d'incorporation des nanoparticules : introduction continue (A), introduction partielle (B), introduction partielle avec sous-couche rugueuse (C).....	123
Figure 5-7. Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites architecturés préparés avec différentes séquences d'incorporation et différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO_2 déposé à 2,5 Å (a) série A ; (b) zoom des diffractogrammes de rayons X des échantillons de la série A ; (c) série B ; (d) série C.	124
Figure 5-8. Topographies des films nanocomposites préparés en incorporation continue dans une matrice de TiO_2 déposé à 2,5 Å avec différents types de nanoparticules (série A).	126
Figure 5-9. Topographies des films nanocomposites préparés sur la surface d'une matrice de TiO_2 déposé à 2,5 Å avec différents types de nanoparticules (série B).	127

Figure 5-10. Topographies des films nanocomposites préparés sur une sous-couche rugueuse de TiO ₂ /SiO ₂ -np déposé à 2,5 Å avec différents types de nanoparticules (série C).	127
Figure 5-11. Propriétés optiques des films nanocomposites préparés avec différentes séquences d'incorporation et types de nanoparticules dans une matrice de TiO ₂ déposé à 2,5 Å des séries A (a), B (b) et C (c) : transmittance totale (gauche) et réflectance diffuse (droite).	129
Figure 5-12. Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites préparés avec différentes séquences d'incorporation et types de nanoparticules dans une matrice de TiO ₂ déposé à 2,5 Å des séries A (a), B (b) et C (c) et (d) résumé de l'effet des différents types de nanoparticules sur l'efficacité photocatalytique des trois séries d'échantillons.	131
Figure 5-13. Performances photocatalytiques de la dégradation du colorant Orange G des échantillons ATiO ₂ /Bi ₂ O ₃ -np et ATiO ₂ /Cu ₂ O-np avant/après traitement thermique à 425 °C pendant 2 h.....	132
Figure A-1. Schéma (a) de la colonne typique d'un microscope électronique à balayage (MEB) et (b) des interactions possibles entre l'échantillon et le faisceau à l'intérieur d'un MEB [A.1].	138
Figure A-2. Spectres obtenus à différentes tensions d'accélération des électrons primaires sur un même échantillon du TiO ₂ déposé sur un substrat en fer.	140
Figure A-3. Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg [A.2].	141
Figure A-4. Schéma du spectrophotomètre UV-Vis-NIR [A.5].	143
Figure A-5. Principe de base de l'interaction de la lumière incidente avec les interfaces air/film, film/verre et verre/air. Le faisceau incident se divise en transmittance, réflectance spéculaire, absorption et réflectance diffuse [A.6].	144
Figure A-6. Photographie de la profilométrie (Altisurf 500) de laboratoire.....	146
Figure A-7. Photographies de l'équipement de laboratoire utilisé pour mesurer les angles de contact (GBX Digidrop).	147
Figure A-8. (a) Schéma d'installation de notre réacteur photocatalytique à recirculation pour la dégradation du colorant en milieu liquide, (b) Photographie de notre réacteur photocatalytique utilisé et (c) Photographie de notre support d'échantillons.	148
Figure A-9. Le test de la photolyse pour les colorants Rhodamine B, Bleu Méthylène et Orange G pendant 60 min.	150
Figure A-10. L'impact du pH du colorant sur l'efficacité du test photocatalytique.....	151
Figure A-11. L'impact de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du test photocatalytique.	152

Liste de tableaux

Tableau 1-1. Synthèse des films nanocomposites à base du TiO ₂	18
Tableau 1-2. Comparaisons des différents procédés autorisant la déposition simultanée et indépendante des nanoparticules et de la matrice.	26
Tableau 2-1. Les conditions de pulvérisation et les données de dépôts de TiO ₂	50
Tableau 3-1. Conditions de dépôt des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np synthétisés selon différentes densités de courant électrique de décharge.....	61
Tableau 3-2. Taille moyenne des cristallites des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np élaborés avec différentes intensités électriques avant/après recuit de 2 h à 425 °C.....	63
Tableau 3-3. Épaisseurs des films nanocomposites TiO ₂ /Au-np pulvérisés à différentes intensités.	66
Tableau 3-4. Conditions utilisées pour déposer les films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np..	70
Tableau 3-5. Taille moyenne des cristallites des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes concentrations de nanoparticules en suspension pour deux tailles de nanoparticules (20 et 90 nm).....	71
Tableau 3-6. Mesures d'angles de contact dans l'obscurité d'une goutte d'eau distillée de 5 µL déposée à la surface des films nanocomposites de TiO ₂ /SiO ₂ -np synthétisés avec des SiO ₂ -np de 20 et 90 nm.	79
Tableau 4-1. Conditions de dépôt des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes façons d'incorporation des SiO ₂ -np.....	88
Tableau 4-2. Valeurs de microcontraintes et de densité de dislocations des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np architecturés suivants différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.....	91
Tableau 4-3. Valeurs de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach des films nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO ₂ -np.	97
Tableau 4-4. Valeurs des microcontraintes et de densité de dislocations dans les films bicouches nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np+TiO ₂ d'épaisseur variable de la sous-couche TiO ₂ /SiO ₂ -np.....	103
Tableau 4-5. Valeurs de la bande interdite des films bicouches nanocomposites TiO ₂ /SiO ₂ -np+TiO ₂ d'épaisseur variable de la sous-couche TiO ₂ /SiO ₂ -np.....	109
Tableau 5-1. Conditions de dépôt pour la synthèse des films nanocomposites préparés avec incorporation de différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO ₂ déposée à 1,0 A.....	117
Tableau 5-2. Conditions de dépôt pour la synthèse des films nanocomposites préparés avec incorporation de différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO ₂ déposée à 2,5 A avec trois configurations différentes d'incorporation des nanoparticules.....	123
Tableau 5-3. Estimation de la taille des cristallites des films nanocomposites préparés avec différentes séquences d'incorporation et types de nanoparticules dans une matrice de TiO ₂ déposé à 2,5 A des séries A, B et C.	125

Liste des abréviations

CVD :	<i>dépôt chimique en phase vapeur</i>
PECVD :	<i>dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma</i>
PVD :	<i>dépôt physique en phase vapeur</i>
SZD :	<i>diagramme de zones de structure</i>
UV :	<i>ultra violet</i>
Vis :	<i>visible</i>
IR :	<i>infrarouge</i>
LA :	<i>lentille aérodynamique</i>
DD :	<i>dernier diaphragme</i>
OC :	<i>orifice critique</i>
DO :	<i>densité optique</i>
DC :	<i>courant continu</i>
np :	<i>nanoparticule</i>
DRX :	<i>diffraction des rayons X</i>
FWHM :	<i>largeur à mi-hauteur</i>
MEB :	<i>microscopie électronique à balayage</i>
EDS :	<i>spectromètre à dispersion d'énergie des photons X</i>
AFM :	<i>microscopie à force atomique</i>
RhB :	<i>rhodamine B</i>
MB :	<i>bleu méthylène</i>

Introduction générale

Les matériaux nanocomposites sont fabriqués en incorporant des nanoparticules ou des nanostructures dans une matrice. Les nanostructures peuvent être de différentes tailles, formes et compositions, offrant ainsi des propriétés spécifiques au matériau composite. Un film mince constitué de différentes phases ou de différentes natures de matériau, où l'une est à l'échelle nanométrique est un film nanocomposite. La fabrication de films nanocomposites par l'incorporation de nanoparticules dans la matrice présente plusieurs avantages : premièrement, elle permet de moduler les propriétés de la matrice, comme la résistance, la dureté et la rigidité, ainsi que la conductivité électrique, thermique et optique du matériau ; deuxièmement, elle permet d'ajouter de nouvelles fonctionnalités au matériau du film, par exemple en ajoutant des nanoparticules magnétiques pour rendre le film magnétique, des nanoparticules fluorescentes pour rendre le film utilisable pour l'étiquetage fluorescent et la biodétection, ou pour améliorer les propriétés interfaciales.

Grâce à de nouvelles propriétés et fonctionnalités, les films nanocomposites ont trouvé des applications prometteuses, notamment en photocatalyse, qui est un processus utilisant la lumière pour accélérer les réactions chimiques. La photocatalyse est notamment considérée comme une technologie envisagée pour la minéralisation complète de la plupart des colorants organiques. Compléter la dégradation des colorants organiques par des processus photocatalytiques en utilisant des films nanocomposites aux propriétés photocatalytiques est devenu un sujet de recherche d'un intérêt majeur. Par exemple, les effluents de l'industrie textile contiennent une grande quantité de colorants organiques non fixés, avec une complexité variable de groupes atomiques, qui sont aisément solubles dans l'eau. Ces rejets d'eaux usées colorées dans l'écosystème sont une source de préoccupation en raison de la pollution esthétique, de l'eutrophisation et de la destruction de la vie aquatique.

Bien que les films nanocomposites présentent un grand potentiel dans un large domaine d'applications, la méthode utilisée pour leur fabrication reste toujours une première étape difficile à maîtriser du point de vue technologique surtout en vue de l'obtention d'un nanocomposite présentant une distribution uniforme de nanoparticules. Les techniques actuelles les plus courantes sont : le dépôt en phase vapeur (PVD), couramment utilisé pour fabriquer des films nanocomposites métalliques, des films d'oxyde et d'autres matériaux ; le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), généralement employé pour fabriquer des films nanocomposites tels que des films de semi-conducteurs, d'oxyde et de nitrure ; le *dip-coating* (méthode sol gel), une technique relativement simple qui peut être mise en œuvre pour fabriquer une variété de films nanocomposites. Enfin, le dépôt électrochimique est employé pour la réalisation de films nanocomposites métalliques. Toutefois, ces techniques présentent un certain nombre de limites, notamment en ce qui concerne le choix des matériaux (matrice ou nanoparticule). Par ailleurs, les propriétés des phases sont influencées par leur taille, leur forme et leur distribution. En outre, la plupart des techniques de préparation actuelles ne permettent pas de contrôler ces paramètres avec précision.

Le procédé original utilisé dans le cadre de cette étude doctorale repose sur la combinaison d'un jet divergent de nanoparticules avec la technologie de pulvérisation cathodique magnétron pour permettre un contrôle séparé de l'incorporation des nanoparticules et du

dépôt de la matrice en vue de la synthèse de films nanocomposites. Ce dispositif expérimental a été conçu pour essayer de contourner les limitations des technologies existantes. Dans ce procédé, des nanoparticules préparées à l'avance sont transportées à travers une lentille aérodynamique pour former un jet divergent de nanoparticules et déposées sur le substrat, tandis que la pulvérisation cathodique magnétron est utilisée pour le dépôt de la matrice. La combinaison de ces deux techniques est possible grâce à l'utilisation d'un pompage différentiel adéquat. Le contrôle séparé de la source de nanoparticules et du dépôt de la matrice permet un choix indépendant de la nature des nanoparticules par rapport à celle de la matrice.

Ce manuscrit explore les potentialités de ce procédé original pour la fabrication de films nanocomposites selon 3 approches principales : l'ajustement du ratio [nanoparticules]/[matrice], la flexibilité au niveau de l'incorporation des nanoparticules et la flexibilité des matériaux. Les films nanocomposites ont été développés pour envisager une application photocatalytique, i.e. la dégradation du colorant Orange G. Une matrice de dioxyde de titane (TiO_2), dans laquelle diverses nanoparticules ont été incorporées, a été choisie pour l'ensemble des études, en raison de ses propriétés photocatalytiques reconnues.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres, dont le premier vise à comprendre les avantages des films nanocomposites pour le processus photocatalytique ainsi qu'à résumer les méthodes existantes pour leur fabrication. Pour chacune des techniques présentées, les avantages ainsi que les inconvénients seront dressés. Le deuxième chapitre est une description détaillée du procédé mis en œuvre pour cette étude. Les résultats issus des expériences préliminaires nécessaires à la compréhension et à la maîtrise du procédé y sont également présentés. Le troisième chapitre compare deux méthodes utilisées pour ajuster la concentration de nanoparticules par rapport à la matrice (défini par le rapport de concentrations [nanoparticules]/[matrice]). La première est réalisée en ajustant la vitesse de dépôt de la matrice alors que la seconde correspond à la modification de la concentration de la suspension de nanoparticules. Le quatrième chapitre vérifie l'effet de la séquence d'incorporation et de la durée d'incorporation des nanoparticules sur la matrice de TiO_2 . Le dernier chapitre étudie la flexibilité de ce procédé en termes de sélection des matériaux en incorporant cinq types différents de nanoparticules dans une matrice de TiO_2 .

Chapitre I

1 Synthèse de film nanocomposite photocatalytique

La photocatalyse en tant que technologie verte et efficace est devenue un sujet d'intérêt ces dernières années. L'efficacité des réactions dépend notamment des performances du photocatalyseur. Bien que les films nanocomposites de dioxyde de titane (TiO_2) soient considérés comme des photocatalyseurs compétitifs en raison de leur excellente photostabilité, durabilité et propriétés exceptionnelles, il s'avère que l'introduction de phases supplémentaires permette d'améliorer son efficacité. Cependant, la synthèse de films nanocomposites reste relativement complexe à mettre en œuvre des points de vue économique, nocivité, rendement et flexibilité dans le choix des matériaux. Dans ce chapitre, après une brève introduction à la photocatalyse, l'intérêt des films nanocomposites à base de TiO_2 est discuté. Enfin, les procédés actuels de synthèse des films nanocomposites sont détaillés.

1.1 Photocatalyse

1.1.1 Principe et mécanisme

La photocatalyse est un processus qui utilise l'énergie lumineuse pour accélérer des réactions chimiques. Elle nécessite la présence d'un photocatalyseur, généralement un semi-conducteur. Selon la théorie des bandes, les électrons d'un atome isolé ne peuvent posséder que des orbitales atomiques ayant des valeurs d'énergie discrètes et bien définies. Dans un cristal contenant un grand nombre d'atomes, l'interaction des orbitales atomiques entraîne la formation de bandes d'énergie. Leur largeur dépend de la périodicité du cristal, c'est-à-dire de sa structure cristallographie. Les bandes d'énergie les plus élevées sont respectivement la bande de valence et la bande de conduction. L'énergie qui sépare ces deux types de bandes est appelée bande interdite (ou gap d'énergie). Un semi-conducteur est un matériau qui possède un gap d'énergie suffisamment faible pour que les électrons de la bande de valence puissent facilement passer à la bande de conduction par apport d'énergie thermique ou lumineuse.

Les principales étapes du processus photocatalytique utilisant un photocatalyseur supporté sont les suivantes (figure 1-1(a)) :

- Diffusion et adsorption : les polluants cibles ou les molécules réactives diffusent dans le milieu environnant (par exemple l'eau ou l'air) et s'adsorbent sur la surface du film. Cette étape est essentielle pour rapprocher les réactifs des porteurs de charge photogénérés à la surface du dioxyde de titane.
- Génération de porteurs de charge photogénérés : lorsque le photocatalyseur est irradié par une lumière dont l'énergie est supérieure à sa bande interdite, les électrons de la bande de valence sont excités dans la bande de conduction tout en laissant des

trous dans la bande de valence. Ces trous d'électrons photogénérés sont essentiels pour initier la réaction photocatalytique.

- Les porteurs de charge photogénérés migrent à l'intérieur du catalyseur sous l'effet du champ électrique créé par la présence d'espèces adsorbées.
- Réactions d'oxydoréduction : les électrons photogénérés peuvent être impliqués dans des réactions de réduction tandis que les trous peuvent être impliqués dans des réactions d'oxydation. Ces réactions impliquent le transfert d'électrons et/ou de protons vers ou depuis les molécules réactives adsorbées, les transformant ainsi en produits moins nocifs ou plus réactifs (formation de radicaux hydroxyles par exemple).
- Désorption et libération des produits : après la réaction, les produits résultants se désorbent de la surface du dioxyde de titane. Selon leur nature, les produits peuvent être rejetés dans l'environnement ou collectés en vue d'un traitement ultérieur ou encore réagir en solution avec les espèces à dégrader [1.1]-[1.5].

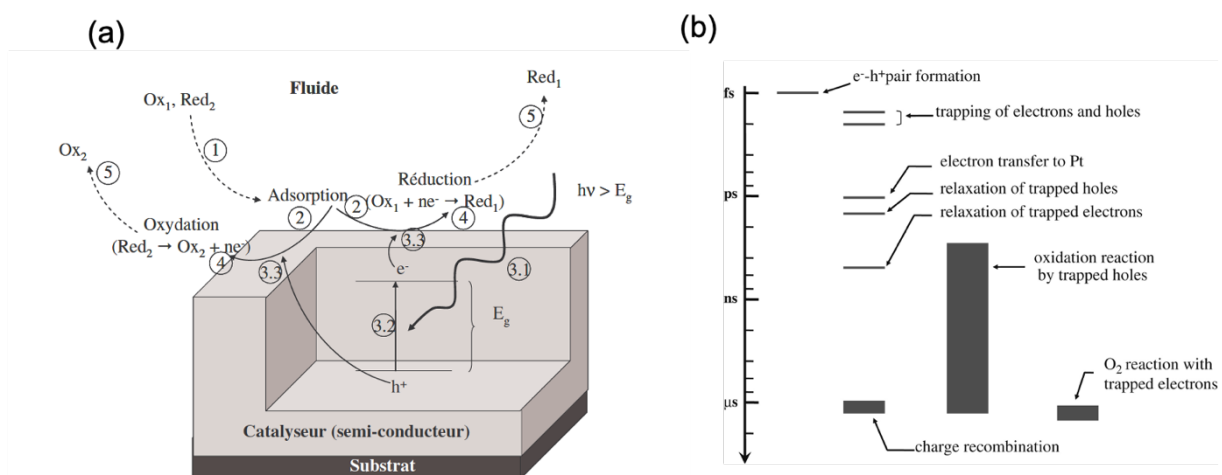


Figure 1-1. (a) Processus photocatalytique d'un photocatalyseur supporté [1.5] et (b) échelle de temps de la photocatalyse [1.2].

L'avantage de la photocatalyse réside dans le fait qu'elle est capable de favoriser très significativement la destruction d'une large gamme de composés complexes et nuisibles, qui sont difficiles à éliminer chimiquement, tout en conduisant à la formation de produits potentiellement utilisables et non polluants. Elle constitue une alternative intéressante aux méthodes traditionnelles de traitement consommatrice d'énergie, telles que l'adsorption sur du charbon actif ou l'ultrafiltration, sans pour autant générer de déchets secondaires. De plus, les conditions requises pour la photocatalyse sont relativement simples puisqu'elle nécessite a priori qu'une source de lumière, ce qui est à la fois économique et écologique [1.3]. Cependant, les étapes mises en jeu dans le processus photocatalytique sont très rapides ($< \mu s$) (figure 1-1 (b)) [1.2], ce qui restreint fortement l'efficacité photocatalytique.

1.1.2 Exemples d'applications potentielles de la photocatalyse

En raison de ses nombreux avantages, la photocatalyse est considérée comme une technologie verte prometteuse à un large éventail d'applications. Parmi celles-ci figurent les surfaces autonettoyantes ou anti-condensation, la production d'hydrogène par la séparation

de l'eau, la réduction du CO₂ ou encore l'assainissement de l'environnement, avec la purification de l'eau et de l'air [1.2][1.7][1.7].

1.1.2.1 Surfaces autonettoyantes

Les propriétés autonettoyantes peuvent être obtenues grâce à des revêtements photocatalytiques qui activent des processus chimiques sous l'exposition à une lumière pour décomposer les contaminants organiques et développer une superhydrophilicité nécessaire à l'évacuation des résidus. Cette technique présente une grande valeur, car elle permet d'utiliser gratuitement la lumière solaire disponible ou les émissions résiduelles d'ultraviolets provenant des lampes fluorescentes, ce qui permet de réduire les coûts de maintenance et de limiter l'utilisation de détergents [1.2].

1.1.2.2 Surfaces anti-condensation

La formation de buée sur les surfaces des miroirs et du verre se produit lorsque l'air humide se refroidit sur ces surfaces, entraînant la condensation de nombreuses gouttelettes d'eau. Ces gouttelettes ont tendance à diffuser la lumière ou à la réfracter de manière aléatoire, ce qui réduit considérablement la clarté visuelle. Or, il a été démontré qu'une surface de TiO₂-SiO₂ pouvait devenir extrêmement hydrophile sous éclairage UV [1.6]. Cette propriété permet à l'eau de se répandre uniformément sur la surface, car le TiO₂ présente des propriétés hydrophiles lorsqu'il est exposé aux rayons UV [1.2].

1.1.2.3 Production d'hydrogène

L'hydrogène produit à partir de l'eau ne génère pas de sous-produits indésirables lors du processus de conversion. Cependant, sa production nécessite de l'énergie provenant de sources externes. Si cette énergie peut être obtenue à partir de sources renouvelables, telles que l'énergie solaire, l'hydrogène peut être considéré comme un vecteur énergétique vert. Une application potentielle importante de la photocatalyse réside donc dans la séparation de l'eau en vue de la production d'hydrogène [1.4].

1.1.2.4 Réduction du CO₂

La réduction du CO₂ en produits chimiques et en combustibles à l'aide de photocatalyseurs, imitant le processus naturel de la photosynthèse, est considérée comme l'un des moyens les plus prometteurs de réduire les émissions de dioxyde de carbone dans l'atmosphère, une action qui contribuera à l'atténuation du changement climatique, tout en fournissant une source de combustibles renouvelables. Le processus de conversion photocatalytique du CO₂ à la lumière du soleil utilisant H₂O comme source d'électrons est confronté à deux limitations majeures : une faible efficacité et un manque de sélectivité des produits [1.7].

1.1.2.5 Dégradation de colorants

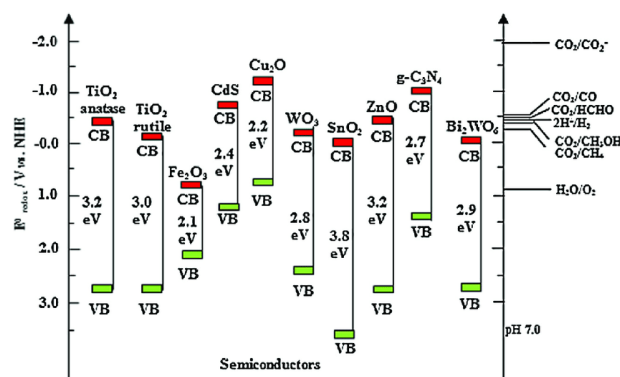
La dégradation des colorants constitue une catégorie importante de la purification de l'eau par la photocatalyse. La problématique des colorants attire beaucoup d'attention de nos jours, car environ 1000 tonnes/an de colorants textiles non biodégradables sont rejetées dans les cours d'eau et les plans d'eau naturels uniquement par les effluents textiles. Par conséquent, compte tenu de la préoccupation croissante pour l'environnement et de la sensibilisation environnementale, il est nécessaire de traiter efficacement et à moindre coût les effluents locaux d'eau et industriels pour éliminer ces colorants [1.7] [1.9]. La photocatalyse est l'une des bonnes solutions, car aucun intermédiaire toxique n'est produit pendant la décontamination photocatalytique, ce qui en fait une méthode très attrayante pour la dégradation des colorants dans le traitement des effluents industriels. Cependant, les paramètres du réacteur photocatalytique, notamment la nature du colorant, la concentration, la quantité du colorant à dégrader, la température de réaction et l'intensité de la lumière utilisée dans le réacteur, peuvent affecter l'efficacité photocatalytique [1.9][1.10].

1.1.3 Critères importants d'un catalyseur supporté

Dans le processus photocatalytique, le photocatalyseur joue un rôle décisif dans l'efficacité photocatalytique. Les catalyseurs peuvent être classés en deux catégories : catalyseurs mobilisés (sous forme de poudre) et catalyseurs immobilisés (sous forme de film). Pour faciliter le recyclage et éviter tout type de produits intermédiaires indésirables du processus photocatalytique, l'utilisation de photocatalyseurs supportés, sous forme de film, devrait être une meilleure option à long terme [1.11][1.12].

L'efficacité d'un photocatalyseur supporté dépend de plusieurs paramètres telles que sa nature, sa morphologie, sa surface spécifique, sa structure cristalline, etc. Plusieurs critères importants qu'il faut prendre en compte pour choisir le photocatalyseur sont listés ici :

- Un photocatalyseur ayant une position correcte des niveaux de la bande interdite de manière à faciliter le transfert d'électrons entre les bandes et les espèces adsorbées ; une valeur de bande interdite appropriée pour assurer une bonne capacité en absorption de la lumière solaire ; une bonne photostabilité pour maintenir ses propriétés et sa structure chimique lorsqu'il est exposé à la lumière [1.13]. La figure 1-2 présente la position des bandes de valence et de conduction des semi-conducteurs les plus couramment utilisés. Une bande interdite plus élevée peut contribuer à une plus grande photostabilité, car les réactions non désirées qui pourraient conduire à la dégradation du matériau sont limitées. La photostabilité est également liée aux potentiels redox des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur. Des potentiels élevés (en absolu) sont plus efficaces pour séparer les porteurs de charge



(électrons/trous) générés lors de l'absorption de la lumière, ce qui est essentiel pour les réactions photoélectrochimiques [1.14].

Figure 1-2. Positions des niveaux énergétiques de semi-conducteurs courants par rapport au couple redox oxydation/réduction de l'eau [1.14].

- La structure cristalline peut affecter les performances d'un photocatalyseur de trois manières différentes. Premièrement, l'efficacité photocatalytique d'un photocatalyseur est fortement liée à la phase cristalline de surface, car les différentes phases cristallines présentent des structures électroniques, des bandes interdites et des propriétés de surface distinctes qui influent sur leur capacité à absorber la lumière, à générer des porteurs de charge, à retarder leur recombinaison et à faciliter les réactions catalytiques [1.14]. Par exemple, il est bien connu que le TiO₂ anatase présente une meilleure activité photocatalytique que les phases rutile ou brookite [1.16][1.17]. Ensuite, les défauts structuraux tels que les lacunes et les dislocations en surface peuvent agir comme des sites de piégeage de charges et influencer la séparation et la mobilité des porteurs de charges. L'introduction contrôlée de défauts peut améliorer l'activité photocatalytique, en fonction de leurs effets sur la dynamique des porteurs de charge, mais un trop grand nombre agirait sur les centres de recombinaison des porteurs de charge [1.18]. L'orientation préférentielle des facettes a également un effet sur l'efficacité photocatalytique. Selon [1.19], l'activité photocatalytique globale des films de TiO₂ anatase peut être améliorée en augmentant la fraction des surfaces réactives exposées (001), qui sont autrement dominées par les surfaces (101).
- La surface spécifique est le rapport entre la surface réelle d'un objet et la quantité de matière contenue dans l'objet (généralement sa masse, parfois son volume de surface). Une grande surface spécifique permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption des réactifs et donc le nombre de sites de réaction, d'augmenter le taux d'absorption des photons et de permettre aux porteurs de charge d'atteindre plus facilement la surface des matériaux photocatalytiques et de participer aux réactions chimiques de surface, augmentant ainsi l'efficacité de la conversion quantique [1.19]-[1.21].

1.2 Film photocatalyseur nanocomposite à base de TiO₂

1.2.1 Propriétés du TiO₂

Parmi tous les catalyseurs, le dioxyde de titane (TiO₂) est le catalyseur le plus connu et utilisé en raison de sa nature non toxique, de sa photo-stabilité et de sa grande réactivité [1.22]. Le TiO₂ existe sous trois phases cristallines principales : brookite, anatase et rutile (figure 1-3), mais seules les structures anatase et, dans une moindre mesure, rutile présentent des propriétés photocatalytiques intéressantes. La structure brookite est rarement étudiée en tant que photocatalyseur en raison de sa difficulté de synthèse [1.23].

Le gap optique de l'anatase et du rutile est 3,23 et 3,02 eV, respectivement [1.24]. De ce fait, le TiO₂ est excité sous lumière ultra violette (UV) ($\lambda < 380$ nm). Toutefois, la lumière solaire qui arrive sur terre est constituée de radiations comprises entre 400 et 800 nm (≈ 48 %), d'infra-rouge (≈ 48 %) et de lumière UV représentant seulement 3-4 % ce qui limite considérablement son activité photocatalytique sous lumière solaire. Une autre limitation du

TiO₂ en photocatalyse est liée à la recombinaison rapide d'électron-trou qui peut être influencé par divers facteurs, tels que le type de TiO₂ (anatase, rutile ou phase mixte), la cristallinité, les défauts de surface. Il est essentiel de minimiser la vitesse de recombinaison électron-trou pour garantir un meilleur rendement des réactions photocatalytiques. Par ailleurs, le large gap optique de l'anatase voire du rutile est à l'origine des potentiels oxydant ou réducteur relativement élevés des porteurs de charges permettant de créer des espèces intermédiaires comme les radicaux libres.

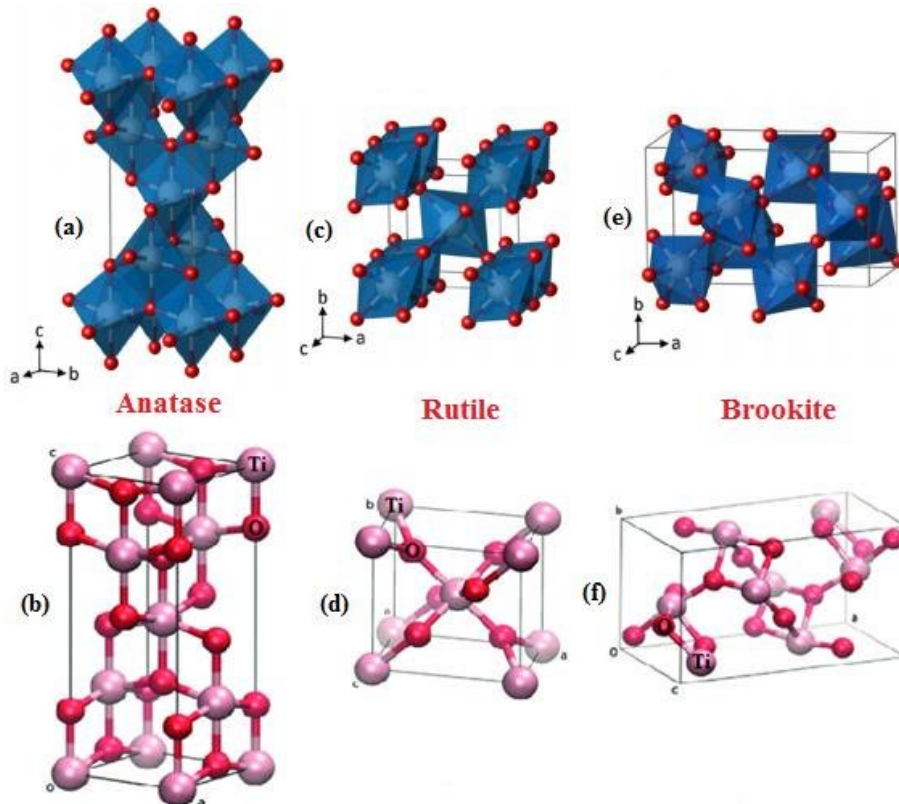


Figure 1-3. Cristallographie de différentes structures de TiO₂ : (a,b) anatase, (c,d) rutile, (e,f) brookite [1.25].

1.2.2 Formation et croissance de film à base de TiO₂ par PVD

Le revêtement ou film est utilisé pour modifier les propriétés physiques et chimiques et la morphologie de la surface des matériaux sans altérer les propriétés du matériau brut [1.26]. Son épaisseur peut varier de quelques nm à quelques µm. Il existe de nombreuses méthodes de synthèse de revêtement utilisées pour la fabrication de catalyseur supporté, tel que le sol-gel, la CVD (*Chemical Vapor Deposition*) et la PVD (*Physical Vapor Deposition*). Nous nous intéresserons ici uniquement au procédé PVD qui sera détaillée également dans la suite de ce chapitre (cf. paragraphe 1.3). Les propriétés de la couche résultant de sa formation, il est d'intérêt de détailler les mécanismes de croissance d'une couche mince. La croissance d'une couche par PVD peut être divisée en trois étapes : tout d'abord, les atomes incidents transfèrent leur énergie cinétique au réseau atomique du substrat et deviennent des "adatoms" faiblement liés ; le transfert d'énergie est efficace, même pour les atomes énergétiques pulvérisés. Ces atomes diffusent ensuite sur la surface en échangeant de

l'énergie avec le réseau atomique et d'autres espèces adsorbées, jusqu'à ce qu'ils soient piégés dans les sites du réseau voire désorbés par évaporation ou pulvérisation (faible proportion). Enfin, les atomes incorporés réajustent leur position dans le réseau par des processus de diffusion [1.27]-[1.29]. Dans le cas du dépôt par pulvérisation cathodique, l'étape de transport des particules pulvérisées de la cible au substrat est contrôlée par des paramètres tels que la géométrie du dispositif et la pression du gaz de travail, tandis que l'étape de diffusion des adatoms est principalement contrôlée par la température du substrat. L'étape de diffusion peut aussi être influencée de manière significative par le bombardement de particules énergétiques [1.28][1.29].

La morphologie et la microstructure de la surface peuvent être décrites à l'aide du diagramme de zones de structure (SZD). La morphologie du film est liée à la mobilité de l'atome pendant la croissance. La figure 1-4 détaille le diagramme proposé par Anders [1.30]. C'est un moyen pratique de réduire autant que possible de nombreux paramètres de dépôt et d'illustrer leur effet sur la morphologie du film. La morphologie du film dépend donc de ces deux paramètres qui sont le rapport entre la température globale du substrat et la température de fusion de la cible (T/T_m) et l'énergie cinétique des espèces incidentes. Le diagramme est divisé en quatre zones, dont la zone 1 représente la croissance à basse température et à basse énergie. Ici, la faible mobilité des « adatoms » favorise la croissance de films poreux texturés. La zone T est une région de transition entre la zone 1 et la zone 2, formée par des grains fibreux denses et mal définis en raison de la croissance compétitive des grains. Dans la zone 2, la diffusion de surface est élevée et non confinée par des joints de grains, ce qui entraîne une croissance uniforme des grains colonnaires. La zone 3 implique des températures élevées et des énergies élevées, permettant la diffusion en masse, la recristallisation et la densification de gros grains.

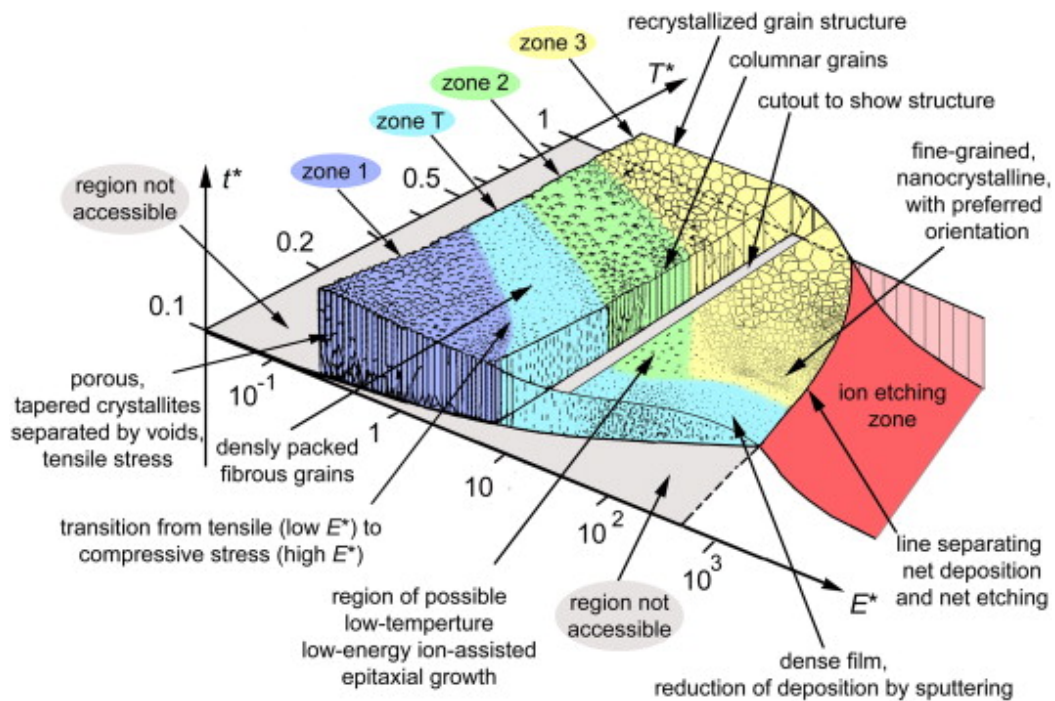


Figure 1-4. Diagramme de zones de structure proposé par Anders [1.30].

1.2.3 Incorporation de nanoparticules dans un film de TiO₂

Ainsi les conditions de dépôt décident la morphologie des films et donc les propriétés comme l'activité photocatalytique. Des études ont essayé d'améliorer l'efficacité photocatalytique du TiO₂ en modifiant la morphologie des films en fonction de certains paramètres, i.e., pression de travail, pression partielle d'oxygène, temps de pulvérisation et puissance DC [1.29]-[1.33]. Toutefois, ces optimisations conduisent qu'à une augmentation limitée de l'activité photocatalytique. Comme mentionnée auparavant, l'efficacité des films de TiO₂ est initialement limitée par la large bande interdite de TiO₂ qui absorbe que les rayons UV et la recombinaison rapide d'électron-trou. De plus, la surface spécifique d'un film de TiO₂ est souvent très faible ce qui est assez défavorable pour l'adsorption d'espèces réactives et l'absorption de la lumière. Toutefois, ces principaux facteurs limitants peuvent être surmontés par l'incorporation de nanoparticules dans le film de TiO₂ [1.34]. L'intérêt des nanoparticules réside dans le fait qu'à l'échelle nanométrique, les propriétés spécifiques des nanoparticules des métaux nobles ou des composés oxydes peuvent différer considérablement de leurs propriétés conventionnelles [1.35]. Les propriétés des nanocomposites formés sont en outre étroitement liées à la taille et la forme des particules, et aux propriétés de la matrice [1.36]. Les trois avantages principaux de l'incorporation des nanoparticules dans des systèmes semi-conducteurs photocatalytiques qui ont été rapportés sont :

- L'augmentation de la surface spécifique du TiO₂ pour permettre une plus grande surface disponible pour la réaction chimique [1.34];
- L'inhibition de la recombinaison en augmentant la séparation des charges et, par conséquent, l'efficacité du processus photocatalytique [1.34];
- L'extension de la gamme de longueurs d'onde de réponse [1.34].

1.2.3.1 Introduction de nanoparticules et génération de défaut de croissance

Dans la littérature sur la technique de dépôt PVD, le terme "défaut de croissance" est souvent mentionné. Les défauts de croissance sont des imperfections microscopiques dans la microstructure du revêtement qui proviennent du processus de croissance. Ils sont le plus souvent formés par la prolifération d'imperfections topographiques (piqûres, aspérités) à la surface du substrat ou de particules étrangères d'origines diverses (poussière, débris, etc.). En général, les défauts de croissance ne sont pas souhaités car ils dégradent les performances des couches minces [1.37]. Par ailleurs, les procédés PVD conventionnels déposent généralement des films denses, la rugosité de la surface des revêtements PVD provient principalement des défauts de croissance [1.38] ou de la morphologie du substrat sous-jacent. Les défauts nodulaires sont le type le plus courant de défauts de croissance, présentant une forme conique ou bombée à la surface du film. La formation de défauts nodulaires est causée par la présence de poussières qui agissent comme des germes. Les germes sont généralement de très petites particules (poussières, particules étrangères, particules éjectées de la source du matériau de revêtement) ou des protubérances du substrat. Les nodules peuvent se développer à partir de la surface du substrat ou à partir des germes qui atteignent le film durant sa croissance. Les nodules commencent à croître en forme de cône inversé, se propagent dans le film et forment une protubérance en forme de dôme sur la surface

extérieure du film. Le nodule lui-même est beaucoup plus grand que le germe qui lui a donné naissance (figure 1-5). La forme de la protubérance dépend principalement de la distribution du flux des atomes reçus lors du dépôt [1.39]. Selon un modèle basique (équation 1-1), la largeur d'un défaut de croissance nodulaire à la surface (W en nm) serait liée à la taille du germe (d en nm) et à l'épaisseur du film (t en nm), en supposant un dépôt uniforme sur un germe sphérique, une parabole définit la limite entre l'empilement parfait et le nodule [1.39].

Équation 1-1 $W = \sqrt{8dt}$

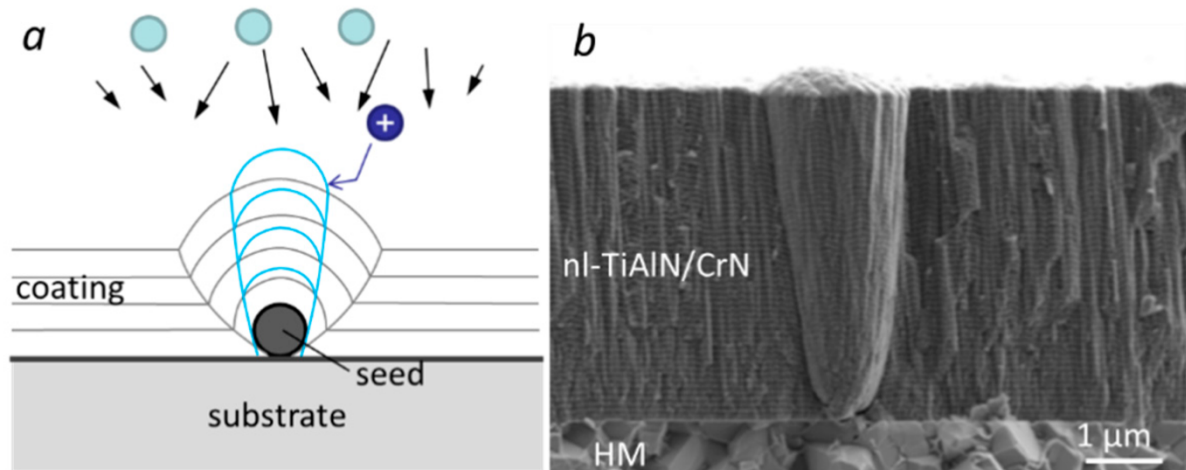


Figure 1-5. (a) Schéma de la formation d'un défaut nodulaire à partir d'un germe ; (b) section transversale d'une image SEM d'un défaut nodulaire typique avec des parois verticales plutôt droites dans un revêtement dur préparé par pulvérisation magnétron [1.37].

Ainsi les nanoparticules incorporées dans un film de TiO_2 durant sa croissance peuvent être considérées comme des particules étrangères (germes) et favoriser la formation de défauts de croissance et de protubérances sur la surface. En outre, des nanoparticules de tailles et de formes différentes formeront des défauts de croissance de formes et de tailles différentes à la surface de l'échantillon. Une augmentation active du nombre de défauts de croissance grâce aux nanoparticules incorporées pourrait conduire à la formation d'une surface rugueuse et poreuse favorable à une augmentation non négligeable de la surface des revêtements.

1.2.3.2 Nanoparticules de métaux nobles

Parmi les nanoparticules incorporées dans la matrice TiO_2 , les nanoparticules de métaux nobles sont souvent envisagées. Les avantages principaux d'introduire des nanoparticules de métaux nobles dans du TiO_2 sont :

- Formation de barrières Schottky à l'interface métal/ TiO_2 qui permet de piéger des électrons ;
- Génération d'électrons chauds par effet de résonance plasmonique et amélioration de l'absorption de la lumière [1.35][1.36].

Barrière de Schottky

L'incorporation de métaux nobles tels que l'or (Au), le platine (Pt) et l'argent (Ag) dans le TiO_2 peut modifier le processus photocatalytique en modifiant les propriétés de surface du semi-conducteur. Une faible quantité de métal ajoutée à la surface du semi-conducteur permet de maintenir une grande surface du semi-conducteur exposée tout en aidant à piéger les électrons excités et en réduisant le taux de recombinaison des paires électron-trou. En réalité, le métal altère la distribution des électrons, ce qui conduit à la formation d'une barrière énergétique à l'interface métal/semi-conducteur. Ce piégeage d'électrons retarde la recombinaison électron-trou dans le processus de photocatalyse (figure 1-6). En effet, la surface du métal acquiert un excès de charges négatives tandis que le semi-conducteur présente un excès de charges positives. Ainsi, lorsque le métal et le semi-conducteur sont en contact électrique, les électrons du semi-conducteur peuvent migrer vers le métal, laissant les trous libres de diffuser vers la surface du semi-conducteur où l'oxydation des espèces organiques peut se produire. Ce processus se poursuit jusqu'à ce que les niveaux de Fermi des deux matériaux soient alignés [1.1][1.35].

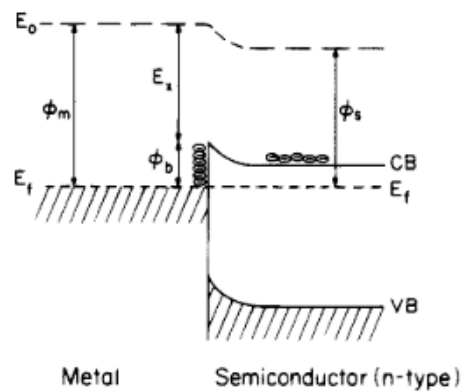


Figure 1-6. Illustration de la barrière de Schottky à l'interface métal-semi-conducteur [1.1].

Effet plasmonique

L'ajout de métaux nobles à la surface du semi-conducteur présente un autre avantage majeur, à savoir l'exploitation de l'effet de résonance plasmonique de surface. Cet effet se réfère à l'oscillation collective des électrons de surface lorsque des nanoparticules métalliques sont irradiées par la lumière, en raison de l'interaction intense entre les photons incidents et les électrons des nanoparticules (figure 1-7(a)) [1.40]. Pour les nanoparticules de métaux nobles, la résonance se produit dans la plage des longueurs d'onde visibles. Les nanoparticules de métaux nobles apportent deux effets importants à un photocatalyseur : une augmentation significative de la capacité d'absorption optique et la génération d'électrons chauds [1.40]. Lorsqu'un système couplé de nanoparticules de métal noble et de semi-conducteur est irradié, les nanoparticules métalliques absorbent un photon visible en faisant vibrer leur nuage électronique à une fréquence spécifique (résonance plasmonique). Cette absorption conduit soit à une réémission radiative d'un photon, soit à une réémission non radiative, qui génère des électrons chauds [1.41]. Ce processus se déroule en une durée de 1 à 100 femtosecondes [1.42]. Les électrons chauds sont des électrons ayant une énergie supérieure à celle des électrons excités thermiquement. Avec cette énergie élevée, les électrons chauds peuvent franchir la barrière Schottky et se transférer vers la bande de conduction du TiO_2 (figure 1-

7(b)). Cela améliore l'efficacité du transfert des charges et facilite les réactions chimiques qui se produisent à la surface du semi-conducteur.

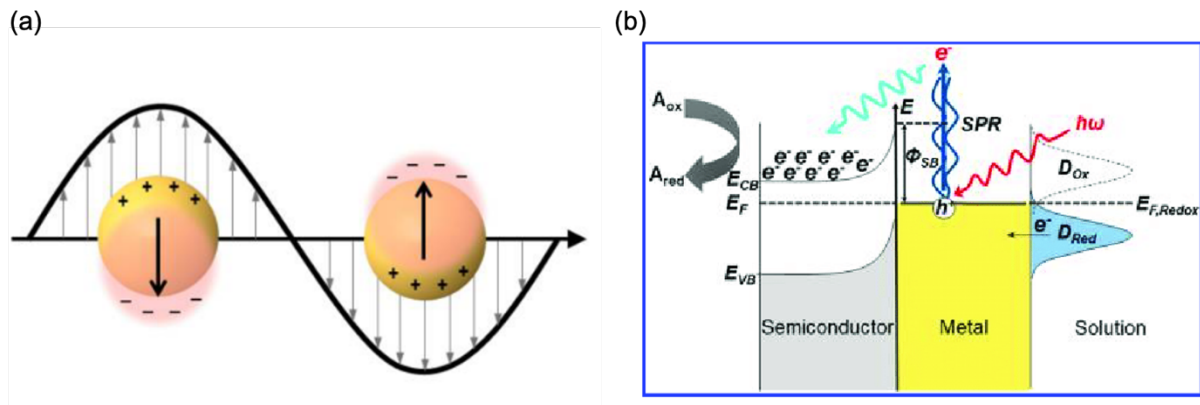


Figure 1-7. (a) Illustration des oscillations collectives des électrons dans des particules métalliques et (b) exemple d'une structure de bande d'une interface semi-conducteur/nanoparticule métallique sous irradiation [1.40].

1.2.3.3 Introduction de nanoparticules semiconductrices

L'incorporation de nanoparticules semiconductrices, telles que les nanoparticules de SiO_2 , Cu_2O , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , WO_3 , SnO_2 [1.6][1.43]-[1.47] dans la matrice de TiO_2 permet également de modifier les propriétés photocatalytiques du film. Ces nanoparticules ont un impact sur les propriétés de surface, les propriétés optiques et électroniques du film.

L'introduction d'un deuxième semi-conducteur dans la matrice TiO_2 est une approche intéressante pour améliorer l'efficacité des processus photocatalytiques en facilitant la séparation des porteurs de charge et en élargissant la gamme d'énergie de photo-excitation du système (réduction de la valeur de la bande interdite). Lorsqu'on combine deux semi-conducteurs différents avec des structures de bandes inégales, une hétérojonction se forme à leur interface.

Typiquement, on distingue trois types d'hétérojonctions photocatalytiques conventionnelles [1.34][1.48] (figure 1-8). Dans les hétérojonctions de type I, le semi-conducteur A présente une bande de conduction plus énergétique et une bande de valence moins énergétique que celles du semi-conducteur B. Par conséquent, les électrons et les trous sont transférés vers le semi-conducteur B. Dans les hétérojonctions de type II, la bande de valence du semi-conducteur A est plus énergétique que celle de B. De ce fait, les électrons générés sont transférés de A vers B, tandis que les trous sont transférés de B vers A. Ce type d'hétérojonction est très avantageux car il permet une séparation efficace des paires électron-trou. Les hétérojonctions de type III sont similaires aux hétérojonctions de type II, hormis que la différence entre les positions de la bande de valence et de la bande de conduction est plus importante, ce qui nécessite une force motrice considérable pour réaliser le transfert de charge. Cependant, l'association de deux semi-conducteurs de faible valeur de bande interdite présente certaines contraintes. Ces matériaux ont tendance à avoir une recombinaison électron-trou accrue, ce qui peut réduire l'efficacité des réactions photocatalytiques. De plus, ils peuvent être plus sensibles aux impuretés, moins stables chimiquement, et avoir une

mobilité des porteurs de charge limitée, ce qui peut affecter le transfert des charges [1.48][1.49].

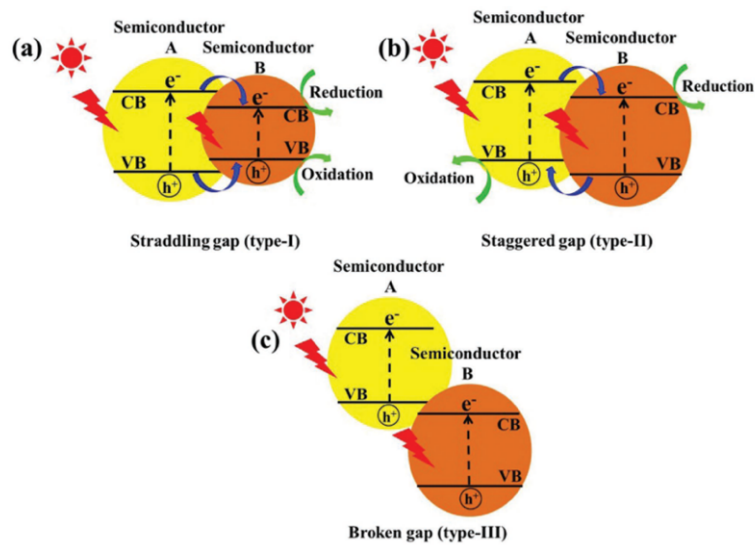


Figure 1-8. Schémas des structures de bandes interdites et des transferts de charges dans trois systèmes d'hétérojonction [1.48].

Li *et al.* [1.50] ont proposé un mécanisme photocatalytique pour les hétérojonctions $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ (figure 1-9), dans lequel un champ électrique est formé à l'interface $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$. Grâce au champ électrique, les paires électron-trou photogénérées peuvent être efficacement séparées. En dégradant le colorant bleu de méthylène sous la lumière visible, ils ont démontré que l'efficacité photocatalytique des films $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ est quatre fois plus élevée que celle des films TiO_2 .

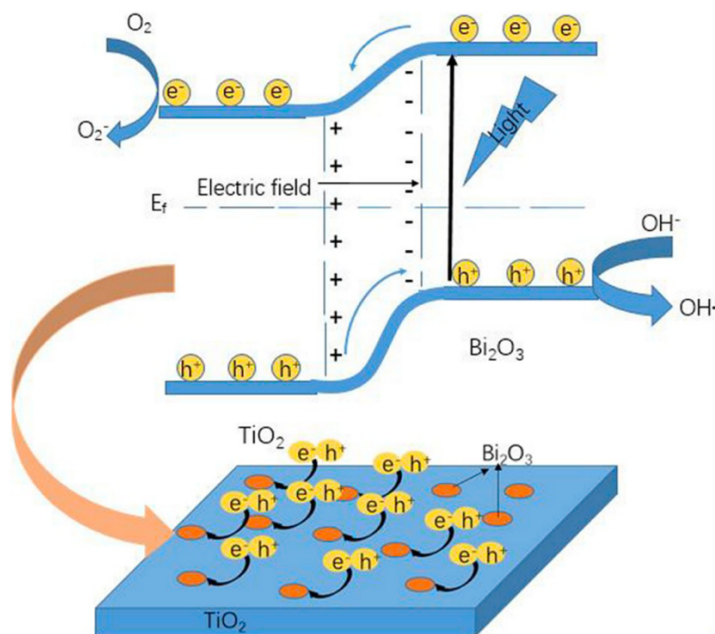


Figure 1-9. Mécanisme photocatalytique suggéré pour un matériau hétérostructuré $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ [1.50].

En outre, les systèmes ternaires de TiO₂, qui consistent à ajouter deux matériaux supplémentaires à une couche de TiO₂, tels que des nanoparticules métalliques et des céramiques, sont de plus en plus utilisés pour obtenir des effets synergiques.

1.2.4 Exemples de films nanocomposites de TiO₂

Comme les films nanocomposites de TiO₂ peuvent être obtenus par de nombreuses méthodes différentes et en ajoutant différentes nanoparticules pour obtenir les propriétés souhaitées, des exemples de films nanocomposites de TiO₂ qui ont été synthétisés avec succès sont donnés ci-dessous (tableau 1-1).

Nanoparticule métallique	Procédé utilisé	Rôle de nanoparticules	Propriété améliorée	Référence
Au-np	Évaporation par faisceaux d'électrons	Séparation des porteurs de charges	Activité photocatalytique	[1.51]
Au-np	PVD+PECVD	Résonance plasmonique de surface	Dégradation du bleu méthylène	[1.52]
Pt-np	PVD+PECVD	Piège à électrons	Dégradation des antibiotiques	[1.52]
Pt-np	Dépôt par laser pulsé	Création de la barrière Schottky	Absorption lumière visible	[1.53]
Ag-np	Sol-gel	Inactivation des protéines	Antimicrobienne	[1.54]
Ag-np	Sol-gel	Piège à électrons	Autonettoyage	[1.55]
Ag-np	Dépôt en phase liquide	Piège à électrons	Dégradation d'orange méthyle	[1.56]
Pd-np	Sol-gel	Séparation des porteurs de charges	Dégradation du bleu méthylène	[1.57]
Cu-np	Sol-gel	Piège à électrons	Réduction du CO ₂	[1.58]
Nanoparticule céramique	Procédé utilisé	Rôle de nanoparticules	Propriété avancée	Référence
SiO₂-np	Sol-gel	Augmenter l'acidité de la surface	Autonettoyage	[1.6]
Cu₂O-np	Électro-déposition	Absorption la lumière visible	Dégradation du Rhodamine B	[1.43]
Fe₂O₃-np	Hydrothermique	Réduire le gap	Activité photocatalytique	[1.44]
Bi₂O₃-np	Sol-gel	Hétérojonction	Activité photocatalytique	[1.45]
WO₃-np	CVD	Hétérojonction	Activité photocatalytique	[1.46]

SnO₂-np	Sol-gel	Séparation des porteurs de charges	Dégradation d'un colorant azoïque	[1.47]
Nanocomposite ternaire	Procédé utilisé	Rôle de nanoparticules	Propriété avancée	Référence
TiO₂/Cu₂O/Au-np	Dépôt électrochimique et photodéposition	Hétérojonction	Production hydrogène	[1.59]
TiO₂ /GO/Au-np	Hydrothermique	Séparation des porteurs de charges	Dégradation du bleu méthylène	[1.60]
TiO₂/SiO₂/Au-np	Sol-gel	Diminuer le bande gap	Dégradation du bleu méthylène	[1.61]
TiO₂/Au-np/ZnO-np	Méthode solvo-thermique	Hétérojonction et effet plasmon	Production hydrogène et antimicrobienne	[1.62]

Tableau 1-1. Synthèse des films nanocomposites à base du TiO₂.

Le tableau montre qu'au vu du nombre important de recherches, l'incorporation de nanoparticules dans la matrice de TiO₂ est un moyen efficace d'améliorer son activité photocatalytique. Cela montre qu'il existe une demande pour la préparation de films nanocomposites, notamment dans l'installation de dispositif industriel.

1.3 Procédés de synthèse de films nanocomposites

Nous nous intéressons ici aux films nanocomposites qui se présentent sous la forme de nanoparticules enrobées par une matrice d'un matériau différent. Les avantages généraux de l'incorporation de nanoparticules dans une matrice sont les suivants : (1) renforcer certaines propriétés de la matrice ; (2) apporter de nouvelles propriétés à la couche mince grâce à l'introduction des nanoparticules [1.63].

Comme illustré dans la figure 1-9, plusieurs techniques sont possibles pour synthétiser des films nanocomposites. Elles peuvent être classées en cinq voies distinctes.

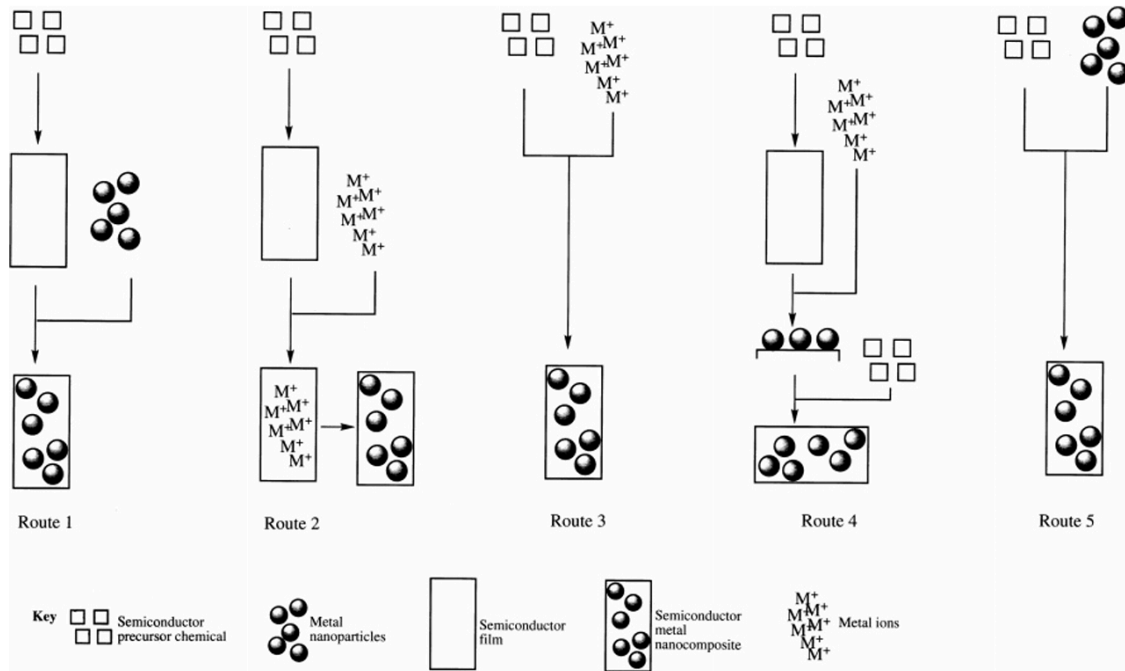


Figure 1-10. Schéma des voies de synthèse de film nanocomposite [1.64].

La première méthode consiste à synthétiser la matrice, puis à ajouter des nanoparticules préformées dans une deuxième étape. Les nanoparticules sont chimiquement liées à la surface ou piégées dans les pores de la matrice. Un exemple de cette stratégie est la méthode de sol gel. La deuxième méthode implique la synthèse de la matrice semi-conductrice, suivie de l'implantation d'ions métalliques dans un deuxième temps, ce qui conduit à la formation in situ de particules métalliques à l'intérieur du film lors d'un post-traitement thermique. La troisième méthode consiste à synthétiser le film nanocomposite en une seule étape, où les nanoparticules sont obtenues à partir d'un précurseur d'ions métalliques. La quatrième méthode correspond à un dépôt couche par couche des particules métalliques et du matériau semi-conducteur, par exemple par ablation laser en utilisant des cibles alternées de métal et de matrice. La cinquième méthode consiste à synthétiser la matrice et les particules métalliques simultanément [1.65]. Contrairement aux autres méthodes (voies 1 à 4), les méthodes de la voie 5 paraissent une stratégie plus pertinente car elles permettent de réaliser des films nanocomposites en une seule étape tout en offrant un choix plus large de matériaux, puisque les nanoparticules ne sont pas formées in situ dans la matrice. En se basant sur la figure 1-10, les procédés de synthèse des films nanocomposites correspondant à la voie 5 sont présentés et détaillés ci-dessous afin de les comparer.

1.3.1 Méthodes hybrides de synthèse de films nanocomposites

Les méthodes de synthèse de la voie 5 consiste en la déposition simultanée et indépendante des nanoparticules et de la matrice. Cela permet d'incorporer les nanoparticules pendant la croissance de la matrice. Ces procédés sont souvent une combinaison hybride de deux technologies, à condition que la compatibilité entre ces deux techniques soit assurée (pression de travail, vitesse de dépôt, température, etc.). Dans un système hybride combinant ces deux technologies, généralement, l'une est responsable de la création de la matrice et l'autre de

l'incorporation des nanoparticules, ce qui permet d'avoir un contrôle indépendant des nanoparticules et de la matrice. Les principes de plusieurs procédés de dépôt conventionnels de base tels que CVD, PVD et dépôt par faisceaux clusters sont détaillés ainsi que leur avantages et inconvénients. La méthode originale utilisée dans le cadre de ses travaux y est également détaillée et positionnée par rapport aux autres procédés.

1.3.1.1 Méthode CVD

La méthode du dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*) est un procédé de synthèse de matériaux dans lequel les constituants de la phase vapeur réagissent chimiquement à proximité ou sur la surface d'un substrat pour former un produit solide. Les matériaux en couches minces pouvant être préparés par CVD couvrent un large éventail d'éléments et de composés. Le dépôt en phase vapeur peut être utilisé pour déposer des couches minces à la pression atmosphérique normale ou sous vide, généralement dans ce dernier cas. Le dépôt en phase vapeur peut également être effectué sous ultravide (jusqu'à 10^{-5} Pa) [1.66][1.67]. La méthode CVD permet d'obtenir un dépôt uniforme sur des géométries complexes avec une vitesse de dépôt élevée. Cependant, les précurseurs gazeux utilisés par la méthode CVD peuvent poser des problèmes lors du dépôt en raison de leur risque d'incendie et de leur caractère corrosif et nocif [1.68]. La CVD classique nécessite de chauffer le substrat à une température élevée (800-1000 °C) pour initier les réactions chimiques. Par conséquent, différentes variantes de ce procédé ont été développées pour réduire la température de synthèse. L'une des plus connues est le procédé CVD assisté par plasma (PECVD). La PECVD implique l'introduction d'un réactif volatil dans une décharge lumineuse générée généralement par une source radiofréquence. Les gaz ou vapeurs du réactif sont décomposés par le plasma, principalement sur les surfaces (substrat, électrode, parois), laissant le produit de réaction souhaité sous la forme d'un mince film solide [1.69]. En général, sous l'aide d'un plasma, un dépôt peut être réalisé sans source de chaleur supplémentaire [1.70] et la pression de travail dans les systèmes PECVD varie de quelques Pa à quelques centaines de Pa [1.71][1.72]. Il est important de maintenir une plage de pression spécifique pour contrôler le plasma et garantir les propriétés de film souhaitées.

La figure 1-11 présente schématiquement le principe du CVD et du PECVD. En mélangeant préalablement deux précurseurs, la méthode CVD permet de synthétiser les films nanocomposites, ce qui nécessite souvent un post-traitement thermique sur les dépôts et former un film nanocomposite par séparation de phase.

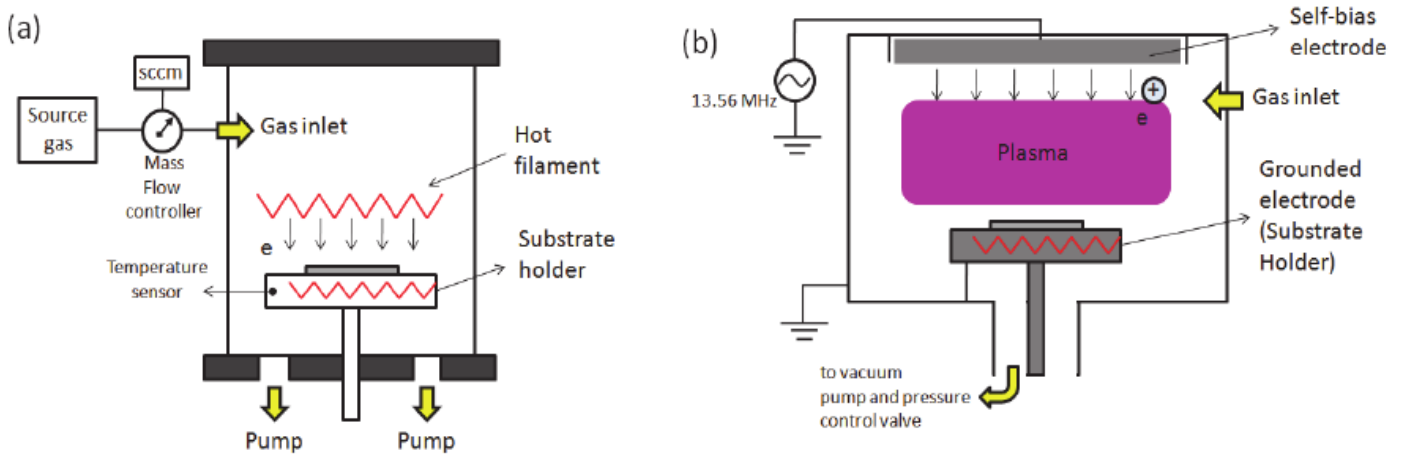


Figure 1-11. Schéma des systèmes (a) CVD et (b) PECVD [1.73].

1.3.1.2 Méthode PVD

Les procédés de dépôt en phase vapeur (PVD : *Physical Vapor Deposition*) constituent un ensemble de techniques de synthèse de revêtements sous vide. Ces techniques sont souvent utilisées pour synthétiser des revêtements métalliques ou céramiques. De manière générale, un procédé de PVD se déroule en trois étapes : (1) création d'une vapeur métallique à partir d'un solide (cible) ; (2) transport de la vapeur à l'intérieur du réacteur ; (3) condensation de la vapeur métallique sur un substrat à revêtir [1.74]. Les procédés PVD peuvent être classés en deux grandes catégories : l'évaporation et la pulvérisation.

L'évaporation consiste à générer une vapeur par ébullition ou sublimation d'un matériau source. La vapeur est ensuite transportée de la source vers le substrat où elle se condense pour former un film solide. Selon la méthode de chauffage de la source, on peut distinguer quatre variantes du procédé d'évaporation : évaporation thermique, évaporation résistive, évaporation par arc électrique et évaporation par canon à électrons. Parmi ces quatre variantes, le chauffage thermique est le plus couramment utilisé et convient à la majorité des matériaux métalliques [1.75].

La pulvérisation est un procédé de gravure, initialement observé par Grove en 1853 [1.76]. Son principe repose sur l'éjection d'atomes de la surface d'une cible par le bombardement de la surface par des ions qui transfèrent leur quantité de mouvement (figure 1-12(a)). Dans un réacteur de pulvérisation, un champ électrique est appliqué entre la cible, qui joue le rôle d'une cathode, et le reste de la surface du réacteur, qui joue le rôle d'anode. Un gaz porteur inerte, souvent de l'argon, est ionisé dans le réacteur sous vide grâce à la différence de potentiel appliquée entre la cible et les surfaces du réacteur, créant ainsi un plasma d'argon. Les ions Ar^+ sont accélérés en direction de la cible dans le champ électrique et atteignent la cible avec une grande énergie. Ces ions Ar^+ heurtent la cible, transférant leur énergie et éjectant les atomes de sa surface. Les atomes éjectés se condensent ensuite sur le substrat, revêtant ainsi le substrat d'une couche du matériau de la cible. Parallèlement à l'éjection des atomes, des électrons dits secondaires sont également émis. Ces électrons entrent en collision avec les atomes d'argon et les ionisent, maintenant ainsi la décharge. Il est également possible

d'introduire des gaz réactifs (O_2 , N_2 , C_2H_2) en même temps que l'argon. Cette méthode est appelée pulvérisation magnétron en mode réactif, ce qui permet la production de films céramiques.

Cependant, la pulvérisation classique présente un problème majeur : le taux d'ionisation est assez faible, ce qui entraîne également une faible vitesse de dépôt. Pour surmonter ce problème, la cible est généralement placée sur un dispositif magnétron (figure 1-12(b)). Un dispositif magnétron se compose généralement de deux aimants concentriques de polarité inversée. Une pièce polaire ferme le circuit magnétique d'un côté, tandis que la cible, non magnétique, laisse échapper les lignes de champ dans la phase gazeuse, ce qui a pour effet de piéger les électrons secondaires et d'augmenter leur probabilité de rencontrer un atome d'argon pour une interaction ionisante à proximité de la surface de la cible. Un plasma dense est alors généré près de l'entrefer des aimants, ce qui entraîne une augmentation du courant de décharge et, par conséquent, de la vitesse de dépôt malgré une érosion hétérogène de la cible [1.77]. Les films nanocomposites peuvent être obtenus par pulvérisation simultanée de deux cibles différentes ou, dans le cas de films nanocomposites multicouches, par pulvérisation séparée de deux cibles différentes.

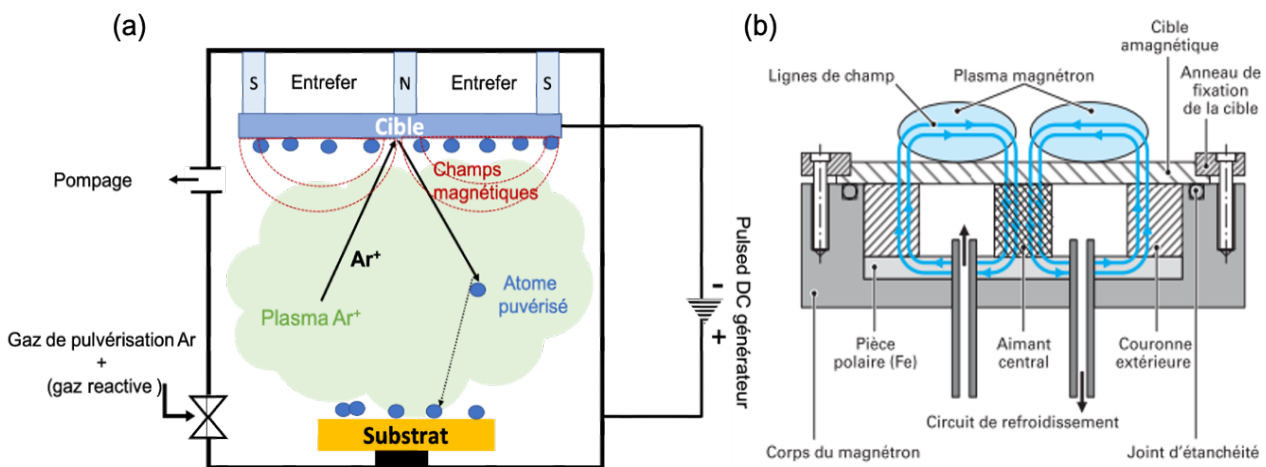


Figure 1-12. (a) Mécanisme de la pulvérisation cathodique magnétron et (b) schéma du principe du dispositif magnétron [1.77].

1.3.1.3 Méthode par dépôt par faisceau de clusters

Le dépôt par faisceau de clusters (*cluster beam deposition*) est l'une des techniques émergentes les plus récentes pour le dépôt de couches minces, offrant des capacités de contrôle de la croissance qui ne peuvent pas être atteintes par d'autres procédés [1.78]. Le matériau à déposer s'évapore dans la chambre sous vide à partir d'une source chaude, qui peut être un plasma, une ablation laser ou un effet Joule [1.78]. La chambre d'agrégation est contenue dans une chambre plus grande appelée chambre de condensation. La chambre d'agrégation est reliée à la chambre de condensation par un petit orifice, appelé buse, qui agit comme une barrière contre les fuites de gaz, séparant ainsi deux zones de pression (figure 1-13). La pression de la vapeur dans la chambre d'agrégation est supérieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de la chambre de condensation. La vapeur se refroidit rapidement grâce à l'expansion supersonique et du refroidissement par l'azote liquide. Ce refroidissement rapide

induit une sursaturation, suivie d'une nucléation uniforme et de la formation des premiers clusters de produits. Cette nucléation homogène conduit à la génération de clusters contenant jusqu'à plusieurs milliers d'atomes maintenus ensemble par de faibles forces interatomiques. Un écorceur, placé en aval de la chambre de nucléation, permet d'éliminer l'excès de gaz porteur, laissant uniquement la partie centrale du faisceau, riche en clusters, se déplacer sous la forme d'un faisceau de clusters sans collisions vers la chambre de dépôt [1.78][1.79]. Bien que cette méthode soit relativement flexible dans le choix des matériaux nanocomposites en jouant sur la nature des sources [1.80][1.81], la taille des nanoparticules dépend du matériau du bloc cible, de la pression de dépôt, de la puissance de décharge et du temps de séjour dans la chambre d'agrégation. De plus, il s'agit généralement de nanoparticules de petite taille, entre 5 et 15 nm [1.78][1.82].

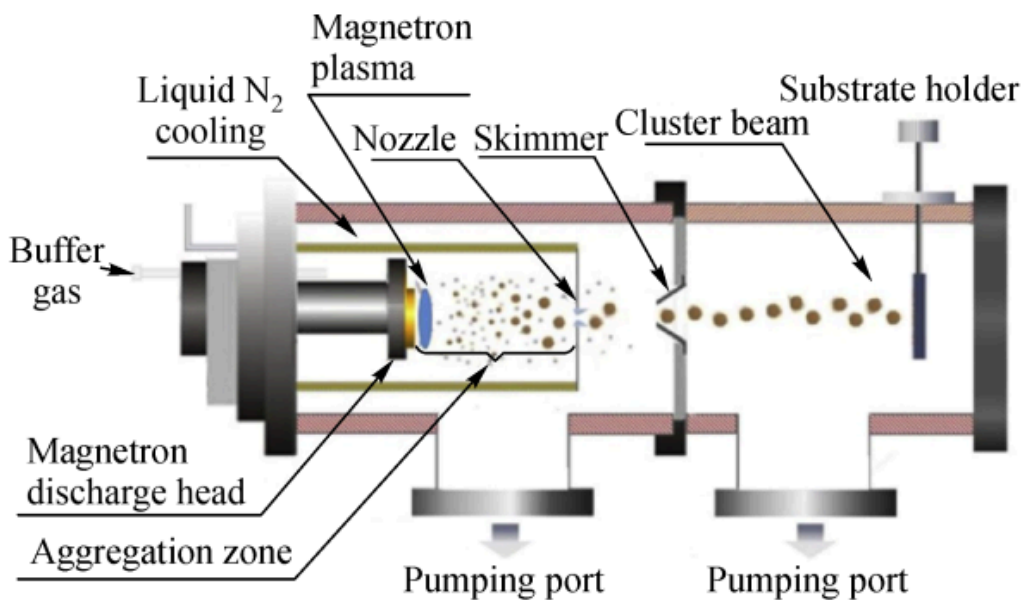


Figure 1-13. Exemple du dispositif du dépôt par faisceau de clusters [1.82].

1.3.1.4 Combinaison PECVD + PVD (évaporation)

La première méthode hybride présentée ici est un procédé couplant le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD) (figure 1-14). Un exemple de ce procédé est donné pour la synthèse d'un film nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{Ag-np}$. Le système utilisé se compose des trois éléments suivants : un réacteur CVD assisté par plasma pour générer la matrice TiO_2 , un dispositif PVD pour générer les nanoparticules d'Ag par évaporation, et une chambre de dépôt. Dans un premier temps, un précurseur métallique est vaporisé et transporté à l'intérieur du réacteur à plasma par un gaz d'argon. Ensuite, le TiO_2 est généré par le procédé CVD. Les nanoparticules d'argent sont produites par le procédé PVD, au cours duquel des granules d'Ag sont évaporés à l'intérieur d'un four tubulaire, puis la vapeur d'argent est condensée à l'aide d'un système de refroidissement par eau. Les nanoparticules de TiO_2 et d'Ag ainsi synthétisées sont ensuite

introduites en continu dans la chambre de dépôt en utilisant de l'argon comme gaz porteur. La taille des nanoparticules d'Ag est estimée à 13 nm et la concentration de nanoparticules d'Ag dans le film est contrôlée par le flux de gaz porteur. Cette combinaison de techniques permet d'avoir une liberté de choix des matériaux sans une agglomération significative des particules en phase gazeuse, ainsi qu'une vitesse de dépôt relativement élevée. Cependant, il convient de noter que pour l'évaporation, un chauffage à très haute température est nécessaire (1100 °C) [1.83].

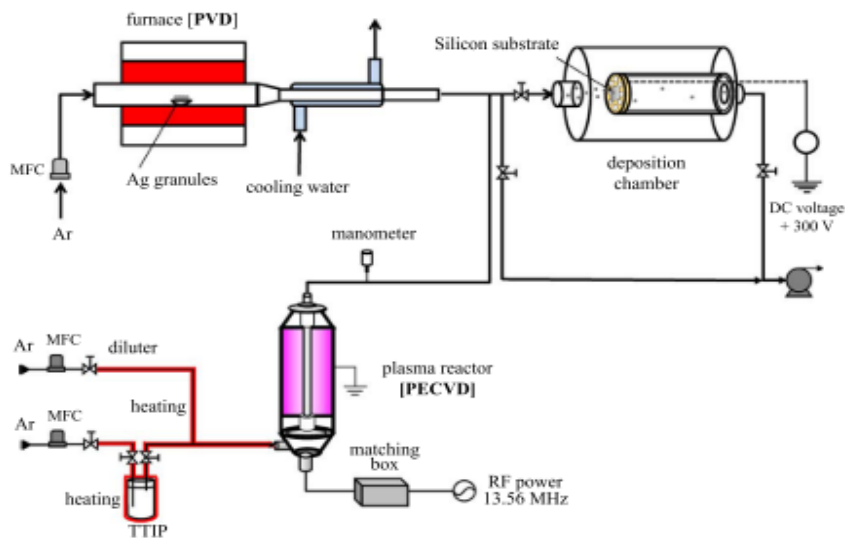


Figure 1-14. Exemple du dispositif du dépôt par PECVD+PVD [1.83].

1.3.1.5 Combinaison aérosol + CVD

Ce procédé utilise un aérosol pour transporter des précurseurs vers un substrat chauffé, ce qui est appelé CVD assisté par aérosol (figure 1-15). En effet, la technique CVD a une limitation dans le dépôt de matériaux volatils et thermiquement stables, car le substrat est souvent chauffé à une température élevée. Cependant, avec la CVD assistée par aérosol, il est possible de déposer des films nanocomposites à une température plus faible (à 450 °C) en une seule étape. Un mélange de deux composants à condition que les deux soient solubles (colloïdes de nanoparticules + précurseur pour la synthèse de la matrice) transportées dans un aérosol généré par ultrasons, permettant ainsi leur codépôt. Par exemple, un film nanocomposite (TiO₂/Au-np) a été réalisé avec ce procédé avec une taille de nanoparticules d'or estimée à 50 nm [1.64]. Mais selon les matériaux et conditions de dépôt, la taille de nanoparticules varie de quelques dizaines de nm jusqu'à quelques centaines de nm [1.65].

Ce procédé présente une vitesse de dépôt relativement élevée avec un coût relativement faible, et il est possible de contrôler précisément la concentration de chaque composant lors du mélange du précurseur. Cependant, il y a une perte importante de nanoparticules lors de la synthèse du film nanocomposite, et il est difficile de contrôler la distribution des gouttelettes d'aérosol, ce qui peut affecter l'homogénéité du dépôt.

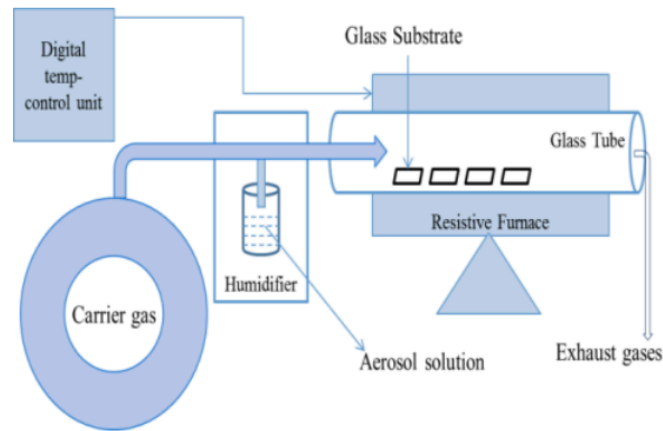


Figure 1-15. Exemple du dispositif du dépôt par CVD assisté par aérosol [1.84].

1.3.1.6 Combinaison PVD + faisceau de clusters

Ce procédé utilise la technique de dépôt par faisceau de clusters pour incorporer les nanoparticules dans une matrice synthétisée à l'aide d'une cathode magnétron localisée dans la chambre de dépôt (figure 1-16). La taille des nanoparticules est contrôlée par la pression dans la chambre d'agrégation, la tension de décharge et la distance entre les chambres. Ce procédé permet un dépôt à basse température par rapport à la technique CVD. Les nanoparticules sont synthétisées in situ par voie physique, ce qui présente l'avantage d'un procédé confiné présentant des risques très réduits par rapport à l'exposition des personnes aux nanomatériaux. De plus, ce procédé permet un contrôle de la composition élémentaire des nanoparticules. Cependant, la nature des nanoparticules est limitée aux matériaux pulvérisables, ce qui limite significativement la flexibilité dans le choix des matériaux.

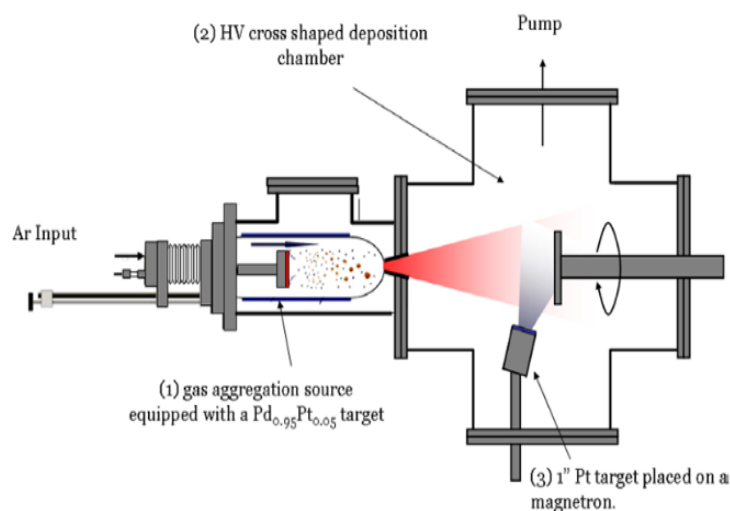


Figure 1-16. Exemple du dispositif du dépôt par faisceau de clusters + PVD [1.85].

1.3.2 Comparaisons

Les procédés précédemment mentionnés présentent leurs propres avantages et inconvénients, résumés dans le tableau 1-2 ci-dessous. Quelques exemples de films nanocomposites synthétisés par chaque procédé y sont également présentés.

Procédés	Avantages	Inconvénients	Exemples films nanocomposites	Références
CVD	Bonne reproductibilité, grande pureté et épaisseur uniforme, bonne adhérence et vitesse de dépôt élevée	Température de travail élevée et réservée aux matières volatiles, production de sous-produits potentiellement toxiques, législation complexe, choix restreint de matériaux	TiO ₂ /Au-np Al ₂ O ₃ /ZrO ₂ -np	[1.86]- [1.88]
PVD	Bonne reproductibilité, grande pureté, épaisseur uniforme, bonne adhérence, et flexibilité pour les matériaux	Coût relativement élevé, faible vide, choix restreint de matériaux, difficulté à contrôler la taille des nanoparticules	TiO ₂ /Ag-np Si ₃ N ₄ /Ag-np TiN/Si ₃ N ₄ -np	[1.86][1.89] -[1.91]
Dépôt par faisceau de clusters	Control précis de la taille, matériaux métalliques ou non, grande pureté	Difficile de traiter une grande surface, vitesse de dépôt faible	TiO ₂ /Ag-np Co/Ag-np	[1.82][1.92] [1.93]
PECVD + PVD	Une seule étape, large choix de dépôts	Toxicité des précurseurs, haute température	TiO ₂ /Ag-np	[1.83]
CVD + Aérosol	Une seule étape, contrôle précis de la composition	Solubilité des précurseur, toxicité, homogénéité	TiO ₂ /Au-np	[1.84]
PVD + Faisceau clusters	Une seule étape, large choix de dépôts, contrôle précis de la taille de nanoparticule	Coût relativement élevé, réservé aux matériaux pulvérisables, faible gamme de taille nanoparticule (5-15 nm)	Pd/Pt-np	[1.85]

Tableau 1-2. Comparaisons des différents procédés autorisant la déposition simultanée et indépendante des nanoparticules et de la matrice.

Le tableau 1-2 montre que la combinaison de deux techniques offre plus de possibilités de sélection des matériaux qu'une méthode de dépôt unique, et de contrôle du dépôt des nanoparticules et du substrat séparément. Néanmoins, le défi réside dans l'absence d'un processus vert (c'est-à-dire qui n'utilisent pas de produits toxiques présentant un risque pour l'homme ou l'environnement), capable de traiter de grandes surfaces et flexible dans le choix des matériaux pour la synthèse de films nanocomposites.

Dans ce premier chapitre, les principes et les applications de la photocatalyse ont d'abord été présentés afin d'illustrer l'intérêt croissant que suscite cette technologie. Les propriétés du matériau photocatalytique le plus couramment utilisé, TiO₂ anatase, ont également été rappelées ainsi que ses limitations. Il est montré que des solutions sont possibles par la formation de matériaux nanocomposites. L'introduction de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ est discutée, notamment au niveau des procédés permettant leur synthèse. La comparaison des méthodes actuelles montre qu'il n'existe pas vraiment de procédé permettant de traiter de grandes surfaces avec un large choix de matériaux. Afin d'y pallier, une méthode innovante est ainsi proposée, sa présentation fait l'objet du second chapitre.

1.4 Références

- [1.1] Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates Jr, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.*, **95(3)**, 735-758 (1995). <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- [1.2] Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, **63(12)**, 515-582 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- [1.3] Khan, M. M., Pradhan, D., & Sohn, Y. (Eds.). Nanocomposites for visible light-induced photocatalysis (Vol. **101**). Cham, Switzerland: Springer International Publishing (2017). https://doi.org/10.1007/978-3-319-62446-4_8
- [1.4] Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation. *Chem. Rev.*, **110(11)**, 6503-6570 (2010). <https://doi.org/10.1002/9781119283676.ch13>
- [1.5] Aubry É., Étude des relations entre les propriétés physicochimiques et photocatalytiques de revêtements nanostructurés de dioxyde de titane synthétisés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Institut National Polytechnique de Lorraine, (2007).
- [1.6] Zhang, M., Lei, E., Zhang, R., & Liu, Z. The effect of SiO₂ on TiO₂-SiO₂ composite film for self-cleaning application. *Surf. Interfaces*, **16**, 194-198 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.10.005>
- [1.7] Albero J, Peng Y, García H. Photocatalytic CO₂ reduction to C²⁺ products [J]. *ACS Catal.*, **10(10)**: 5734-5749 (2020). <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c00478>
- [1.8] Lum, P. T., Foo, K. Y., Zakaria, N. A., & Palaniandy, P. Ash based nanocomposites for photocatalytic degradation of textile dye pollutants: a review. *Mater. Chem. Phys.*, **241**, 122405 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122405>
- [1.9] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., & Nadeem, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *RSC Adv.*, **4(70)**, 37003-37026 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4ra06658h>
- [1.10] Reza, K. M., Kurny, A. S. W., & Gulshan, F. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review. *Appl. Water Sci.*, **7**, 1569-1578 (2017). <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>
- [1.11] Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **1(1)**, 1-21 (2000). [https://doi.org/10.1016/s1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/s1389-5567(00)00002-2)
- [1.12] Haenel, A., Moreń, P., Zaleska, A., & Hupka, J. Photocatalytic activity of TiO₂ immobilized on glass beads. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, **45**, 49-56 (2010).
- [1.13] Pirhashemi M, Habibi-Yangjeh A, Poursan S R. Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts [J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, **62**: 1-25 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.01.012>
- [1.14] Ola O, Maroto-Valer M M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction [J]. *J. Photochem. Photobiol. C*, **24**: 16-42 (2015).
- [1.15] Zhang J, Xu Q, Feng Z, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO₂ [J]. *Angew. Chem.*, **120(9)**: 1790-1793 (2008). <https://doi.org/10.1002/ange.200704788>
- [1.16] Ding Z, Lu G Q, Greenfield P F. Role of the crystallite phase of TiO₂ in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water. *J. Phys. Chem. B*, **104(19)**: 4815-4820 (2000). <https://doi.org/10.1021/jp993819b>
- [1.17] Kääriäinen M L, Kääriäinen T O, Cameron D C. Titanium dioxide thin films, their structure and its effect on their photoactivity and photocatalytic properties [J]. *Thin Solid Films*, **517(24)**: 6666-6670 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.05.001>
- [1.18] Bilmes, S. A., Mandelbaum, P., Alvarez, F., & Victoria, N. M. Surface and electronic structure of titanium dioxide photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.*, **104(42)**, 9851-9858 (2000). <https://doi.org/10.1021/jp0010132>
- [1.19] Stefanov B. Photocatalytic TiO₂ thin films for air cleaning: Effect of facet orientation, chemical functionalization, and reaction conditions [D]. Acta Universitatis Upsaliensis, (2015).

- [1.20] Natarajan, S., Bajaj, H. C., & Tayade, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *J. Environ. Sci.*, **65**, 201-222 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>
- [1.21] Matsukawa, Y., Hirata, S., Inada, M., Enomoto, N., Hojo, J., & Hayashi, K. Kinetic effects of polymorphs and surface areas on adsorption and photocatalytic decomposition of acetaldehyde on titania. *Chem. Eng. J.*, **397**, 125422 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125422>
- [1.22] Nakata, K., & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **13(3)**, 169-189 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>
- [1.23] Zhang, J., Zhou, P., Liu, J., & Yu, J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16(38)**, 20382-20386 (2014). <https://doi.org/10.1039/c4cp02201g>
- [1.24] Sumita T, Yamaki T, Yamamoto S, et al. Photo-induced surface charge separation of highly oriented TiO₂ anatase and rutile thin films [J]. *Appl. Surf. Sci.*, **200(1-4)**: 21-26 (2002). [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(02\)00614-1](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)00614-1)
- [1.25] Didi, Amira. Synthèses de composites à bases de nanoparticules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse (2019).
- [1.26] Abegunde O O, Akinlabi E T, Oladijo O P, et al. Overview of thin film deposition techniques [J]. *AIMS Mater. Sci.*, **6(2)**: 174-199 (2019).
- [1.27] Thornton J A. High rate thick film growth [J]. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **7(1)**: 239-260 (1977). <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.07.080177.001323>
- [1.28] Thornton, J. A. The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **4(6)**, 3059-3065 (1986).
- [1.29] S. H. Kim, Y. L. Choi, Y. S. Song, D. Y. Lee, S. J. Lee, Influence of sputtering parameters on microstructure and morphology of TiO₂ thin films. *Mater.*, **57(2)**, 343-348 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00788-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00788-7).
- [1.30] Anders A. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching [J]. *Thin Solid Films*, **518(15)**: 4087-4090 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.145>
- [1.31] Zhang, C., Wanyu, D. I. N. G., Hualin, W., Weiping, C., Dongying, J. U. Influences of working pressure on properties for TiO₂ films deposited by DC pulse magnetron sputtering. *J Environ Sci*, **21(6)**, 741-744 (2009). [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62334-7](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62334-7)
- [1.32] P. Zeman, S. Takabayashi, Effect of total and oxygen partial pressures on structure of photocatalytic TiO₂ films sputtered on unheated substrate, *Surf. Coat. Technol.* **153 93** (2002). [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(01\)01553-5](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(01)01553-5)
- [1.33] Ting C C, Chen S Y, Liu D M. Structural evolution and optical properties of TiO₂ thin films prepared by thermal oxidation of sputtered Ti films [J]. *J. Appl. Phys.*, **88(8)**: 4628-4633 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.1309039>
- [1.34] Humayun, M., Raziq, F., Khan, A., & Luo, W. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: a critical review. *Green Chem. Lett. Rev.*, **11(2)**, 86-102 (2018). <https://doi.org/10.1080/17518253.2018.1440324>
- [1.35] Prakash, J., Sun, S., Swart, H. C., & Gupta, R. K. Noble metals-TiO₂ nanocomposites: from fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications. *Appl. Mater. Today*, **11**, 82-135 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.02.002>
- [1.36] Roduner, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.*, **35(7)**, 583-592 (2006). <https://doi.org/10.1002/chin.200639226>
- [1.37] Panjan P, Drnovšek A, Gselman P, et al. Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques[J]. *Coatings*, **10(5)**: 447 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10050447>
- [1.38] Panjan P, Drnovšek A, Mahne N, et al. Surface topography of pvd hard coatings [J]. *Coatings*, **11(11)**: 1387 (2021). <https://doi.org/10.3390/coatings11111387>
- [1.39] Stolz C J, Genin F Y, Pistor T V. Electric-Field Enhancement by Nodular Defects in Multilayer Coatings Irradiated at Normal and 45 (degree) Incidence [R]. Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA (United States), (2003). <https://doi.org/10.1117/12.523453>

- [1.40] Zhang, Y., He, S., Guo, W., Hu, Y., Huang, J., Mulcahy, J. R., & Wei, W. D. Surface-plasmon-driven hot electron photochemistry. *Chem. Rev.*, **118**(6), 2927-2954 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00430>
- [1.41] Brongersma, M. L., Halas, N. J., & Nordlander, P. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nat. Nanotechnol.*, **10**(1), 25-34 (2015). <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>
- [1.42] Zhang, C., Jia, F., Li, Z., Huang, X., & Lu, G. Plasmon-generated hot holes for chemical reactions. *Nano Res*, **13**, 3183-3197 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3031-2>
- [1.43] Yu X, Kou S, Nie J, et al. Preparation and performance of Cu₂O/TiO₂ nanocomposite thin film and photocatalytic degradation of Rhodamine B [J]. *Water Sci. Technol.*, **78**(4): 913-924 (2018). <https://doi.org/10.2166/wst.2018.369>
- [1.44] Wannapop, S., Somdee, A., & Bovornratanaraks, T. Experimental study of thin film Fe₂O₃/TiO₂ for photocatalytic Rhodamine B degradation. *Inorg. Chem. Commun.*, **128**, 108585 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2021.108585>
- [1.45] Xu, J., Ao, Y., Fu, D., & Yuan, C. Synthesis of Bi₂O₃-TiO₂ composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, **255**(5), 2365-2369 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.095>
- [1.46] Sotelo-Vazquez, C., Quesada-Cabrera, R., Ling, M., Scanlon, D. O., Kafizas, A., Thakur, P. K., ... & Parkin, I. P. Evidence and effect of photogenerated charge transfer for enhanced photocatalysis in WO₃/TiO₂ heterojunction films: a computational and experimental study. *Adv. Funct. Mater.*, **27**(18), 1605413 (2017). <https://doi.org/10.1002/adfm.201770108>
- [1.47] Maver K, Arçon I, Fanetti M, et al. Improved photocatalytic activity of SnO₂-TiO₂ nanocomposite thin films prepared by low-temperature sol-gel method [J]. *Catal. Today*, **397**: 540-549 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.06.018>
- [1.48] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. Heterojunction photocatalysts. *Adv. Mater.*, **29**(20), 1601694 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
- [1.49] Zhang L, Jaroniec M. Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications [J]. *Applied Surface Science*, **430**: 2-17 (2018).
- [1.50] Li, J., Mao, N., Li, X., Chen, F., Li, Y., Jiang, K., ... & Chu, J. Controllable fabrication of Bi₂O₃ nanoparticles by atomic layer deposition on TiO₂ films and application in photodegradation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **204**, 110218 (2020).
- [1.51] Arabatzis, I. M., Stergiopoulos, T., Andreeva, D., Kitova, S., Neophytides, S. G., & Falaras, P. Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO₂ thin films for azo-dye degradation. *J. Catal.*, **220**(1), 127-135 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0021-9517\(03\)00241-0](https://doi.org/10.1016/s0021-9517(03)00241-0)
- [1.52] Baba K, Bulou S, Quesada-Gonzalez M, et al. Significance of a noble metal nanolayer on the UV and visible light photocatalytic activity of anatase TiO₂ thin films grown from a scalable PECVD/PVD approach [J]. *ACS Appl. Mater. interfaces*, **9**(47): 41200-41209 (2017). <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10904.s001>
- [1.53] Sasaki T, Koshizaki N, Yoon J W, et al. Preparation of Pt/TiO₂ nanocomposite thin films by pulsed laser deposition and their photoelectrochemical behaviors [J]. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **145**(1-2): 11-16 (2001). [https://doi.org/10.1016/s1010-6030\(01\)00558-5](https://doi.org/10.1016/s1010-6030(01)00558-5)
- [1.54] Yu, B., Leung, K. M., Guo, Q., Lau, W. M., & Yang, J. Synthesis of Ag-TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application. *Nanotechnology*, **22**(11), 115603 (2011). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/11/115603>
- [1.55] Razak, K. A., Halin, D. S. C., Abdullah, M. M. A. B., Azani, A., Mohd Salleh, M. A. A., Mahmed, N., & Chobpattana, V. Self-cleaning property of Ag/TiO₂ thin film. In *Materials Science Forum* (Vol. **1010**, pp. 397-404). *Trans. Tech. Publications. Ltd* (2020). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.1010.397>
- [1.56] Yu J, Xiong J, Cheng B, et al. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity [J]. *Appl. Catal. B.* **60**(3-4): 211-221 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.009>
- [1.57] Chan C C, Chang C C, Hsu W C, et al. Photocatalytic activities of Pd-loaded mesoporous TiO₂ thin films [J]. *Chem. Eng. J.*, **152**(2-3): 492-497 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.012>
- [1.58] Li Y, Wang W N, Zhan Z, et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on mesoporous silica supported Cu/TiO₂ catalysts [J]. *Appl. Catalysis B.*, **100**(1-2): 386-392 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.015>

- [1.59] Wang X, Dong H, Hu Z, et al. Fabrication of a Cu₂O/Au/TiO₂ composite film for efficient photocatalytic hydrogen production from aqueous solution of methanol and glucose [J]. *Mater. Sci. Eng. B*, **219**: 10-19 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.02.011>
- [1.60] Vasilaki, E., Georgaki, I., Vernardou, D., Vamvakaki, M., & Katsarakis, N. Ag-loaded TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Appl. Surf. Sci.*, **353**, 865-872 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.07.056>
- [1.61] Pakdel, E., Daoud, W. A., Sun, L., & Wang, X. Visible and UV functionality of TiO₂ ternary nanocomposites on cotton. *Appl. Surf. Sci.*, **321**, 447-456 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.018>
- [1.62] Liang, Y., Li, W., Wang, X., Zhou, R., & Ding, H. TiO₂-ZnO/Au ternary heterojunction nanocomposite: excellent antibacterial property and visible-light photocatalytic hydrogen production efficiency. *Ceram. Int.*, **48(2)**, 2826-2832 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.072>
- [1.63] Prakash J, Sun S, Swart H C, et al. Noble metals-TiO₂ nanocomposites: from fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications [J]. *Appl. Mater. Today*, **11**: 82-135 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.02.002>
- [1.64] Palgrave, R. G., & Parkin, I. P. Aerosol assisted chemical vapor deposition using nanoparticle precursors: a route to nanocomposite thin films. *J. Am. Chem. Soc.*, **128(5)**, 1587-1597 (2006). <https://doi.org/10.1021/ja055563v>
- [1.65] Binions, R., & Parkin, I. P. Novel chemical vapour deposition routes to nanocomposite thin films. In *Adv. Nanocompos. Synth., Charact. Ind. Appl.* IntechOpen (2011). <https://doi.org/10.5772/14095>
- [1.66] Kern W, Schnable G L. Low-pressure chemical vapor deposition for very large-scale integration processing—a review [J]. *IEEE Trans. Electron Devices*, **26(4)** : 647-657 (1979). <https://doi.org/10.1109/t-ed.1979.19473>
- [1.67] Kadoshima M, Akiyama K, Yamamoto K, et al. Improved C-V characteristics of metal-oxide-semiconductor capacitors with tantalum nitride gate electrodes grown by ultra-low-pressure chemical vapor deposition [J]. *J. Vac. Sci. Technol B*, **23(1)** : 42-47 (2005). <https://doi.org/10.1116/1.1835311>
- [1.68] Lukaszewicz, K. Review of nanocomposite thin films and coatings deposited by PVD and CVD technology. In *Nanomaterials* (pp. 145-162). InTech Rijeka, Croatia. (2011). <https://doi.org/10.5772/25799>
- [1.69] Hamedani, Y., Macha, P., Bunning, T. J., Naik, R. R., & Vasudev, M. C. Plasma-enhanced chemical vapor deposition: where we are and the outlook for the future. **4**, 243-280 (2016). <https://doi.org/10.5772/64654>
- [1.70] Yang W J, Choa Y H, Sekino T, et al. Structural characteristics of diamond-like nanocomposite films grown by PECVD[J]. *Mater. Lett.*, **57(21)** : 3305-3310 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0167-577x\(03\)00053-3](https://doi.org/10.1016/s0167-577x(03)00053-3)
- [1.71] Hao J, Xu T, Liu W. Effect of deposition pressure on microstructure and properties of hydrogenated carbon nitride films prepared by DC-RF-PECVD[J]. *J. Non-Cryst Solids*, **351(49-51)**: 3671-3676 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.013>
- [1.72] Li W, Xia D, Wang H, et al. Hydrogenated nanocrystalline silicon thin film prepared by RF-PECVD at high pressure[J]. *J. Non-Cryst Solids*, **356(44-49)**: 2552-2556 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2010.07.064>
- [1.73] Fraga, M. A., Pessoa, R. S., Maciel, H. S., & Massi, M. Recent developments on silicon carbide thin films for piezoresistive sensors applications. *Silicon Carbide—Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*; Mukherjee, M., Ed, 369-388 (2011). <https://doi.org/10.5772/20332>
- [1.74] Makhoulouf, A. S. H. Current and advanced coating technologies for industrial applications. In *Nanocoatings and ultra-thin films* (pp. 3-23). Woodhead Publishing. (2011). <https://doi.org/10.1533/9780857094902.1.3>
- [1.75] Seshan, K. *Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, second editon*. CRC Press. (2002).
- [1.76] W.R. Grove F.R.S. XXXIII. On some anomalous cases of electrical decomposition, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, **5:31**, 203-209 (1853). <https://doi.org/10.1080/14786445308647227>

- [1.77] Billard, A., & Perry, F. Pulvérisation cathodique magnétron. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques*, (M1654). (2005) <https://doi.org/10.51257/a-v1-m1654>
- [1.78] Wegner, K., Piseri, P., Tafreshi, H. V., & Milani, P. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. *J. Phys. D*, **39(22)**, R439 (2006). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/22/r02>
- [1.79] Sanzone, G., Yin, J., & Sun, H. Scaling up of cluster beam deposition technology for catalysis application. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 1-20. (2021).. <https://doi.org/10.1007/s11705-021-2101-7>
- [1.80] Palmer, R. E., Cai, R., & Vernieres, J. Synthesis without solvents: the cluster (nanoparticle) beam route to catalysts and sensors. *Acc. Chem. Res.*, **51(9)**, 2296-2304 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00287>
- [1.81] Yin, F., Wang, Z. W., & Palmer, R. E. Controlled formation of mass-selected Cu–Au core–shell cluster beams. *J. the Am. Chem. Soc.*, **133(27)**, 10325-10327 (2011).. <https://doi.org/10.1021/ja201218n>
- [1.82] Liu, C., Zhang, L., Zhang, S., Liu, F., Wang, G., & Han, M. Influence of discharge power on the size of the Pd cluster generated with a magnetron plasma gas aggregation cluster source. *Vacuum*, **179**, 109486 (2020).. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109486>
- [1.83] Kusdianto, K., Jiang, D., Kubo, M., & Shimada, M. Fabrication of TiO₂–Ag nanocomposite thin films via one-step gas-phase deposition. *Ceram. Int.*, **43(6)**, 5351-5355 (2017).. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.01.009>
- [1.84] Shujah, T., Butt, A., Ikram, M., Shabbir, S., & Ali, S. Effect of deposition temperature variation on thin films synthesis via AACVD. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*, **11(3)**, 891-898 (2016).
- [1.85] Caillard, A., Cuynet, S., Lecas, T., Andrezza, P., Mikikian, M., Thomann, A. L., & Brault, P. PdPt catalyst synthesized using a gas aggregation source and magnetron sputtering for fuel cell electrodes. *J. Phys. D*, **48(47)**, 475302 (2015). <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/47/475302>
- [1.86] Camargo, P. H. C., Satyanarayana, K. G., & Wypych, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.* **12(1)**, 1-39 (2009). <https://doi.org/10.1590/s1516-14392009000100002>
- [1.87] Avril, L., Bourgeois, S., de Lucas, M. M., Domenichini, B., Simon, P., Addou, F., ... & Imhoff, L. Thermal stability of Au–TiO₂ nanocomposite films prepared by direct liquid injection CVD. *Vacuum*, **122**, 314-320 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.06.018>
- [1.88] Ito, A., You, Y., Ichikawa, T., Tsuda, K., & Goto, T. Preparation of Al₂O₃–ZrO₂ nanocomposite films by laser chemical vapour deposition. *J. Eur. Ceram. Soc.* **34(1)**, 155-159 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.025>
- [1.89] Simonot, L. et al. In situ optical spectroscopy during deposition of Ag: Si₃N₄ nanocomposite films by magnetron sputtering. *Thin. Solid. Films.* **518(10)**, 2637-2643 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.08.005>
- [1.90] Adochite, R. C., Munteanu, D., Torrell, M., Cunha, L., Alves, E., Barradas, N. P., ... & Vaz, F. The influence of annealing treatments on the properties of Ag: TiO₂ nanocomposite films prepared by magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, **258(8)**, 4028-4034 (2012).. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.095>
- [1.91] Barshilia, H. C., Deepthi, B., Prabhu, A. A., & Rajam, K. S. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si₃N₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Tech.* **201(1-2)**, 329-337 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.124>
- [1.92] Cavaliere, E., Benetti, G., Van Bael, M., Winckelmans, N., Bals, S., & Gavioli, L. Exploring the optical and morphological properties of Ag and Ag/TiO₂ nanocomposites grown by supersonic cluster beam deposition. *Nanomaterials*, **7(12)**, 442 (2017). <https://doi.org/10.3390/nano7120442>
- [1.93] Parent, F., Tuillon, J., Stern, L. B., Dupuis, V., Prevel, B., Perez, A., ... & Fert, A. Giant magnetoresistance in Co-Ag granular films prepared by low-energy cluster beam deposition. *Phys. Rev. B*, **55(6)**, 3683 (1997). <https://doi.org/10.1103/physrevb.55.3683>

Chapitre II

2 Combinaison d'un procédé PVD avec un jet de nanoparticules : vers une maîtrise du procédé

Un procédé original de synthèse de revêtements nanocomposites, combinant un jet divergent de nanoparticules formé par une lentille aérodynamique et la technologie de pulvérisation cathodique magnétron (réactive), est présenté dans ce chapitre. Ce procédé de synthèse de films nanocomposites permet un dépôt indépendant des nanoparticules et de la matrice, tout en offrant une flexibilité dans la sélection des matériaux avec une incorporation de nanoparticules facilement ajustable. En outre, les études préliminaires portant sur l'optimisation et la maîtrise du dispositif expérimental sont également discutées.

2.1 Présentation du procédé

Plusieurs critères doivent être pris en compte pour la sélection d'une technologie de dépôt, tels que les conditions applicables, la compatibilité de chaque matériau ou encore l'opérabilité de la synthèse [2.1]. Par conséquent, la limitation technologique actuelle réside principalement dans l'absence d'une méthode simple et contrôlée pour synthétiser des films nanocomposites sur de grandes surfaces, tout en offrant plus de flexibilité dans la sélection des nanoparticules (nature, taille et forme) et des matériaux de la matrice. Le procédé étudié dans le cadre de cette thèse combine un jet divergent de nanoparticules formé par une lentille aérodynamique avec un procédé de pulvérisation cathodique magnétron, afin de synthétiser les films nanocomposites en une seule étape sur de grandes surfaces.

Des travaux antérieurs ont montré la possibilité de coupler ces deux technologies pour la synthèse de films nanocomposites [2.2]-[2.5]. Dans ces études, un jet collimaté de nanoparticules a été formé par un système de lentille aérodynamique classique autorisant le traitement de surfaces relativement petites. Cependant, Y. Rousseau [2.6] a démontré qu'un jet de nanoparticules plus divergent peut être formé par l'ajustement du diamètre du dernier diaphragme (DD) de la lentille aérodynamique, ce qui permet d'augmenter considérablement la surface traitée, donc de mieux répondre aux besoins du marché.

Un schéma de ce procédé est présenté ci-après (figure 2-1). Il consiste globalement en 3 parties : (1) une source de nanoparticules constituée d'une suspension de nanoparticules placée dans un générateur d'aérosol pour créer un aérosol de nanoparticules, dans notre cas ; (2) une lentille aérodynamique pour transporter les nanoparticules et former un jet divergent de nanoparticules à la sortie de la lentille ; (3) une chambre de dépôt avec cathodes magnétrons pour déposer la matrice sur le substrat en même temps que les nanoparticules arrivent sur le substrat. Ce processus sous vide se compose de trois secteurs avec des niveaux

différents de pression : la source de nanoparticules à la pression atmosphérique, la chambre d'expansion contenant la lentille aérodynamique de pression intermédiaire (≈ 5 Pa), et la chambre de pulvérisation équipée des cathodes magnétron et du porte-substrat ($\approx 0,1-1$ Pa). Grâce à l'utilisation d'un pompage différentiel adéquat, composé d'une pompe primaire Roots multicellulaire de $40 \text{ m}^3/\text{h}$ dans la chambre d'expansion et d'une pompe turbomoléculaire de 2000 L/s dans la chambre de dépôt, les niveaux de vide sont maintenus correctement et avec succès dans les deux chambres séparées.

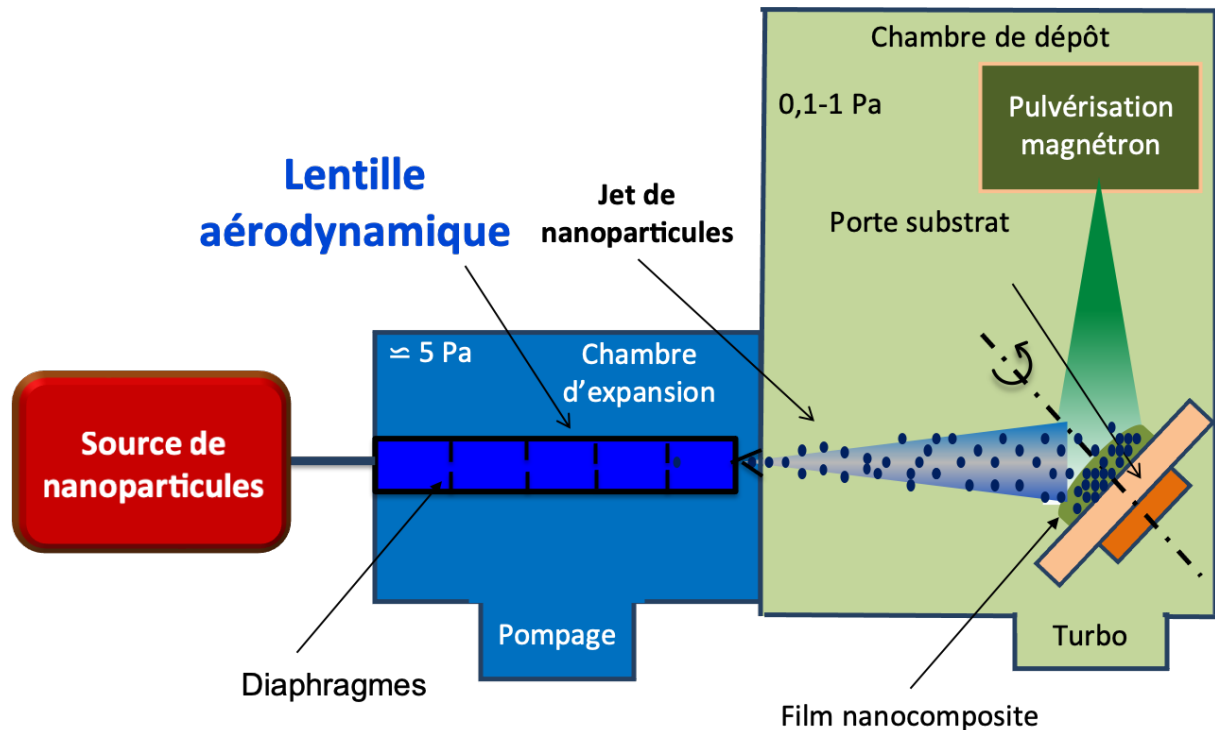


Figure 2-1. (a) Schéma du procédé de synthèse de couches minces nanocomposites constitué d'une source de nanoparticules reliées à une lentille aérodynamique permettant le transfert des nanoparticules vers le réacteur de pulvérisation.

2.1.1 La source de nanoparticules

La source de nanoparticules est constituée d'une suspension de nanoparticules connectée à un générateur d'aérosol pour créer un aérosol de nanoparticules. La suspension de nanoparticules est une solution colloïdale de nanoparticules préparée à partir d'une poudre dissoute dans un solvant (éthanol absolu à 99 %) à la concentration souhaitée. La suspension stable dans le temps, présente une bonne répartition des nanoparticules et permet un contrôle facile de la concentration. L'éthanol est choisi comme solvant pour les raisons suivantes : (1) il s'évapore facilement, ce qui évite de contaminer les échantillons ; (2) la plupart des matières peuvent se disperser facilement dans l'éthanol, ce qui assure une bonne dispersion des nanoparticules.

Ensuite, la suspension colloïdale de nanoparticules est atomisée par un générateur d'aérosol classique (AGK 2000, PALAS) qui produit de fines gouttelettes de tailles variées, de 1 à $10 \mu\text{m}$ de diamètre à partir de la suspension. La nébulisation s'effectue en introduisant la suspension

au niveau d'une buse d'injection par effet Venturi. La suspension est cisailée lors de son passage dans la buse. Un cyclone faisant partie intégrante du générateur d'aérosol laisse passer uniquement des gouttelettes d'une taille inférieure à 10 μm . Dans cette fourchette, la taille moyenne des gouttelettes est néanmoins déterminée par la pression du gaz porteur appliquée à l'entrée du générateur d'aérosol. Il est donc important de contrôler cette pression. Plus la pression est grande, plus les gouttelettes sont petites à la sortie du générateur (figure 2-2). Le générateur d'aérosol permet de déposer tout type de nanoparticules selon les besoins, il suffit de préparer la suspension de nanoparticules avec les nanoparticules préalablement synthétisées ou achetées commercialement.

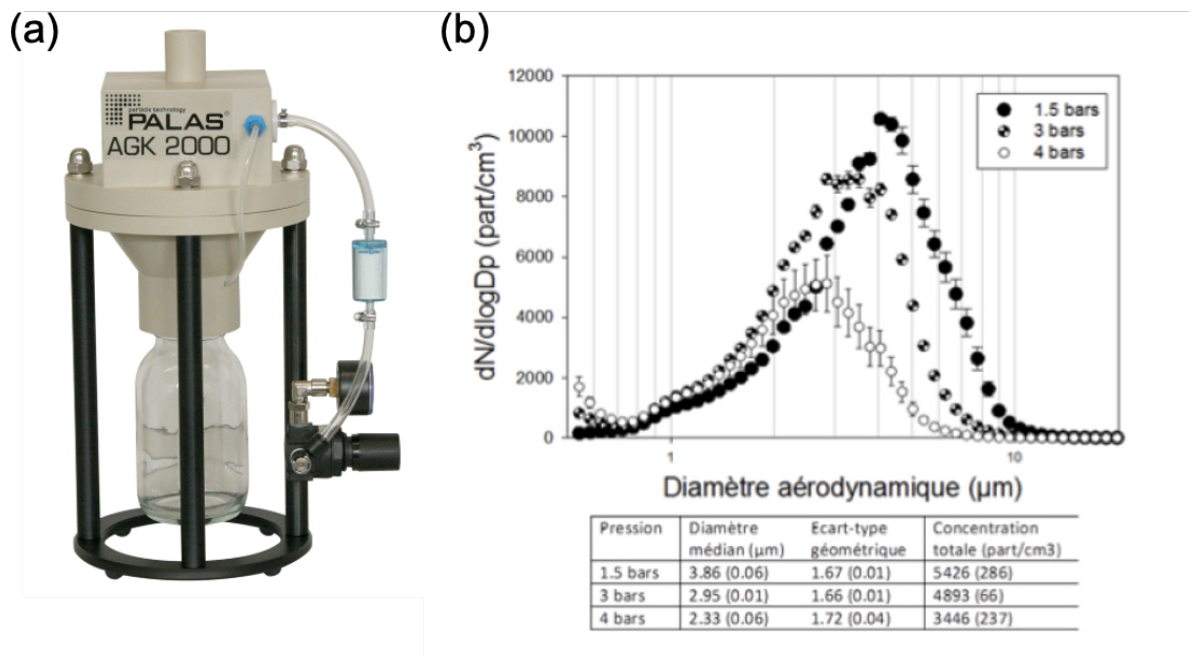


Figure 2-2. (a) Photo du générateur d'aérosol PALAS AGK 2000 et (b) distribution de la taille des gouttelettes d'éthanol produites par le générateur aérosol avec différentes pressions d'entrée du générateur aérosol [2.6].

2.1.2 La lentille aérodynamique : formation d'un jet divergent de nanoparticules

Depuis que les travaux pionniers de Liu et al. [2.7] ont démontré la faisabilité de manipuler des nanoparticules en utilisant uniquement les effets aérodynamiques induits par les buses [2.8], les lentilles aérodynamiques ont été largement mises en œuvre pour l'échantillonnage des aérosols en spectrométrie de masse [2.9] et, plus récemment, dans le cadre du dépôt par faisceau de clusters où les nanoparticules sont produites en phase gazeuse [2.10][2.11]. Ces lentilles sont conçues pour collimater ou focaliser efficacement un faisceau de particules ou de molécules avec un contrôle précis de leur trajectoire et une transmission de nanoparticules proche de 100 % [2.6]-[2.8].

La lentille aérodynamique (LA) utilisée pour ce procédé est une lentille à plusieurs étages (figure 2-3). Elle se compose d'un orifice critique (OC), de plusieurs diaphragmes successifs de diamètres de plus en plus petits (environ quelques millimètres), et d'un écorceur. L'approche

consiste à faire passer un gaz porteur chargé de particules par une série de compressions et d'élargissements axisymétriques pour former un jet collimaté de nanoparticules sous vide à la sortie. Lorsque le gaz traverse chaque diaphragme, il subit une expansion, qui accélère le gaz, abaisse sa pression, et entraîne son refroidissement. À chaque étape, les trajectoires de nanoparticules se rapprochent de l'axe de propagation par effet d'inertie. L'effet cumulatif de focalisation à travers les étages successifs produit finalement un faisceau de particules hautement collimaté ou focalisé. Ceci permet un contrôle et une mise en forme précis de la trajectoire. Pour les particules sphériques, la largeur minimale du faisceau est déterminée par le mouvement brownien des particules pendant l'expansion du gaz ; pour les particules non sphériques, la force de portance doit être prise en compte en plus du mouvement brownien. Lorsque la taille des particules est inférieure à 10 nm, le mouvement brownien des particules est si dominant qu'il n'est plus possible de former un jet concentré de particules par la lentille aérodynamique [2.7][2.8][2.12][2.13].

Dans ce procédé, la lentille aérodynamique est utilisée comme un outil efficace pour transporter des nanoparticules depuis la pression atmosphérique jusqu'à une pression d'environ 0,5 Pa [2.6]-[2.8], ce qui est attendu pour s'adapter à la pression de la chambre de dépôt de pulvérisation. Il assure un fonctionnement indépendant de la source de nanoparticules et du dépôt de la matrice, ce qui constitue la difficulté majeure lors de la synthèse de films composites. En effet, généralement, différentes techniques fonctionnent avec des conditions différentes (pression, température, etc.).

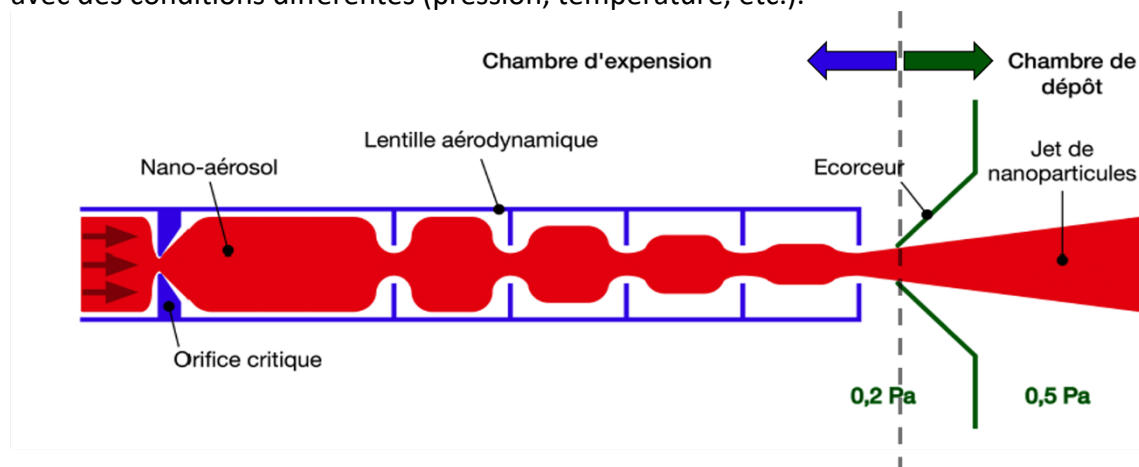


Figure 2-3. Schéma de fonctionnement d'une lentille aérodynamique [2.6].

Afin de rendre ce procédé de dépôt plus efficace au niveau de la surface traitée, un nouveau type de lentille aérodynamique permettant la production d'un jet de nanoparticules volontairement divergent a été développé par O. Sublemontier du laboratoire NIMBE. L'intérêt d'avoir un jet divergent est de pouvoir couvrir une surface de dépôt relativement grande de plusieurs cm². La divergence du jet de nanoparticules peut être contrôlée en ajustant uniquement le diamètre du dernier diaphragme (DD) de la lentille aérodynamique, tandis que le reste de la géométrie de la lentille reste inchangé. Ce contrôle de la divergence du jet de nanoparticules peut être réalisé pour une grande variété de nanoparticules (matériau, forme, etc.) et dans une large gamme de tailles. De plus, en ajustant avec précision le débit volumique dans la lentille à l'aide d'un orifice critique inséré à l'entrée de la lentille, il est possible d'obtenir un dépôt homogène de particules. Des calculs numériques réalisés à

l'aide du logiciel Flow EFD (Siemens) ont été comparés aux observations expérimentales par O. Sublemontier [2.14]. Un exemple des résultats de calculs numériques dans deux configurations est présenté. La figure 2-4(a) montre les trajectoires calculées de nanoparticules d'or de 15 nm dans les conditions d'un jet collimaté (en rouge). La figure 2-4(b) montre les trajectoires des nanoparticules dans des conditions de jet divergent. Les dépôts correspondants réalisés expérimentalement avec des nanoparticules similaires sur un substrat en papier placé à 260 mm de la sortie de la lentille aérodynamique sont également présentés dans chaque cas sur le côté droit. Avec un diamètre de DD de 4,0 mm, le dépôt observé est très net, avec seulement quelques dixièmes de millimètre de diamètre. En diminuant le diamètre du DD à 2,2 mm, un dépôt homogène de nanoparticules de plus de 30 mm de diamètre peut être réalisé. Les détails de l'angle de divergence en fonction du diamètre de DD pour différents types de particules sont fournis ailleurs [2.14][2.15].

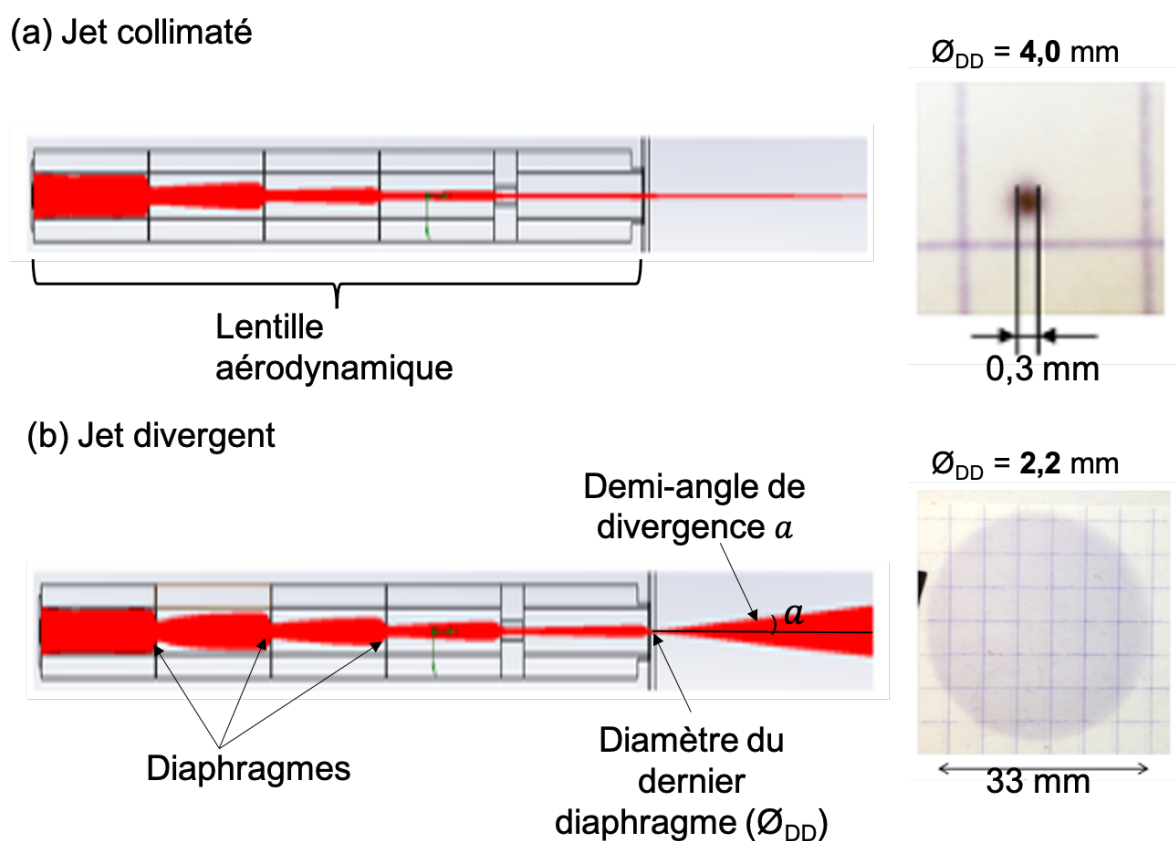


Figure 2-4. Simulations numériques des trajectoires de np d'or de 15 nm (en rouge) dans une lentille aérodynamique (à gauche) et résultats expérimentaux correspondants (à droite) de dépôts de np seules sur un substrat de papier pour deux diamètres différents du DD (a) 4 mm et (b) 2,2 mm [2.12].

2.1.3 La chambre de dépôt par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

Parmi les différentes technologies possibles pour réaliser le dépôt de la matrice, la technique de pulvérisation cathodique magnétron (cf. paragraphe 1.3.1.2) a été choisie pour sa

robustesse, son utilisation répandue dans l'industrie, un niveau de vide et une vitesse de dépôt compatibles avec celle de la lentille aérodynamique, la flexibilité dans le choix des matériaux de matrice et une température de synthèse modérée [2.16].

La pulvérisation cathodique magnétron en mode réactif est utilisée pour réaliser la matrice de des films nanocomposites dans ces travaux de thèse. Cela implique l'introduction d'un gaz réactif (azote (N_2), oxygène (O_2), etc.) dans la chambre de dépôt. Durant la pulvérisation de la cible, le gaz réagit continuellement avec les différentes surfaces de l'enceinte (matériau cible, parois et substrat) pour former un film mince oxydé ou nitruré. Cependant, la réaction du gaz avec la cible pulvérisée peut conduire à une instabilité du régime de pulvérisation (figure 2-5). Cette instabilité s'exprime par une variation plus ou moins brutale de la pression partielle de gaz réactif pour un débit de gaz réactif donné. Prenons l'exemple de la réalisation du revêtement de TiO_2 . De l'oxygène est ajouté au gaz neutre d'Ar nécessaire à la création et l'entretien d'une décharge (plasma). Lorsque le débit d'oxygène est faible, tout l'oxygène introduit est adsorbé par le métal pulvérisé sur les parois, le film et la cible. La pression partielle de O_2 n'augmente presque pas (phase 1-2). C'est le régime de pulvérisation métallique ou élémentaire. Ce n'est que lorsque le débit d'oxygène dans la chambre atteint une certaine valeur que l'augmentation du débit d'oxygène entraîne une augmentation soudaine de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt (phase 2-3) du fait de la saturation des sites d'adsorption. Ceci entraîne la formation de composé TiO_2 et une augmentation supplémentaire d'oxygène conduit à une augmentation linéaire de la pression partielle d'oxygène dans le réacteur (phase 3-4), ce qui est typique de la pulvérisation réactive. Le phénomène n'est pas réversible puisque la chute de pression partielle se produit pour des débits d'oxygène plus faible (phase 5-6). La baisse du débit d'oxygène s'accompagne d'une baisse de la pression partielle d'oxygène ((phase 4-5), mais le passage au mode métallique est retardé, d'où le phénomène d'hystérésis (phase 5-6). En effet, la pression partielle d'oxygène reste élevée jusqu'à ce que la couche composite soit complètement retirée de la surface de la cible pulvérisée et que le métal soit exposé [2.17]-[2.19]. La zone hachurée correspond au régime de pulvérisation de transition où le régime de pulvérisation est instable. Par conséquent, tous les mélanges de gaz d'Ar et d' O_2 ne remplissent pas les conditions stables de synthèse d'oxydes stœchiométriques. La synthèse reproductible et stable d'un oxyde stœchiométrique est réalisable pour un débit d' O_2 suffisant. L'origine de cette instabilité étant liée à une compétition entre la vitesse de libération et le nombre de sites d'absorption, et le débit de gaz réactif, le débit critique suffisant à la formation d'un oxyde stœchiométrique dépend de plusieurs paramètres comme la vitesse de pulvérisation et la vitesse de pompage. Il est donc nécessaire de connaître les conditions d'instabilité proprement liées au réacteur.

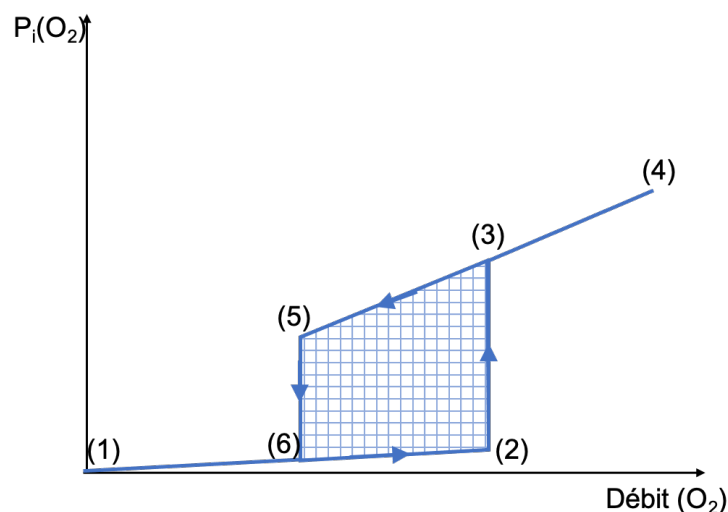


Figure 2-5. Courbe caractéristique pression partielle de O_2 en fonction du débit de gaz O_2 dans un système fortement réactif.

La chambre de dépôt comprend un porte-substrat qui peut se déplacer transversalement pour limiter la formation de gradients d'épaisseur ou de concentration. Des résistances chauffantes sont fixées à l'arrière du porte-substrat pour le chauffer si nécessaire. Deux cathodes magnétons assurant le dépôt de la matrice par la pulvérisation sont disposées symétriquement par rapport au centre du porte-substrat et du jet de nanoparticules. Il est également possible d'incliner les cathodes pour modifier l'angle d'incidence des atomes se condensant sur le substrat. Les cibles utilisées ont des dimensions de $200 \times 100 \text{ mm}^2$ correspondant à leur longueur et largeur, respectivement.

2.1.4 Spécificités du procédé

La mise en place d'un tel procédé nécessite des équipements spécifiques tels qu'un générateur d'aérosol, une lentille aérodynamique, des cathodes magnétons, des systèmes de pompage et divers accessoires périphériques pour maintenir le bon niveau du vide et le contrôle du procédé. Ce procédé présente néanmoins plusieurs avantages par rapport aux autres technologies hybrides présentées précédemment :

- (i) La grande flexibilité dans le choix des matériaux pour la matrice et les nanoparticules est un avantage significatif de ce procédé. Les nanoparticules utilisées peuvent être préalablement synthétisées, ce qui permet un contrôle précis de leur taille, de leur forme et de leur structure. De plus, la nature des nanoparticules est complètement indépendante de celle de la matrice, ce qui signifie que pratiquement toutes les compositions sont théoriquement possibles. La flexibilité de la matrice est déterminée par le choix du matériau cible (métal, alliage ou céramique) ou l'introduction éventuelle de gaz réactifs. En effet, en ajustant les paramètres électriques de la cathode [2.19][2.20], la chimie de la surface de la cible par la mise en œuvre d'impulsions de gaz réactif [2.21][2.22] ou le contrôle de l'émission du plasma [2.23], il est possible d'obtenir un contrôle assez précis de la stœchiométrie du film.

- (ii) Lors de la synthèse de films nanocomposites avec ce procédé, la concentration en nanoparticules, défini par le rapport de concentration [nanoparticules]/[matrice], peut être facilement ajustée sur une large échelle. Ce ratio peut être modifié en agissant sur la concentration de nanoparticules dans la source ou en faisant varier la vitesse de dépôt de la matrice. Cela offre une grande souplesse dans le contrôle de la quantité de nanoparticules incorporées dans la matrice, ce qui permet d'obtenir une large gamme de rapports [nanoparticules]/[matrice]. Cette capacité à ajuster le ratio de manière simple et évolutive est un avantage important pour la conception et la fabrication de films nanocomposites avec des propriétés spécifiques.
- (iii) La flexibilité en termes d'incorporation des nanoparticules est également un autre grand avantage de ce procédé. Ce procédé permet d'incorporer des nanoparticules de manière continue ou volontairement discontinue voire séquentielle. De plus, il donne la possibilité d'incorporer plusieurs types de nanoparticules. En mélangeant deux types de nanoparticules dans la source, ou en changeant la source de nanoparticules à tout moment du processus de dépôt, il est possible de fabriquer un film nanocomposite avec plusieurs types de nanoparticules au même endroit ou dans des épaisseurs différentes du film.

La figure 2-6 illustre des exemples concrets démontrant ces avantages. L'incorporation de nanoparticules céramiques ou métalliques dans une matrice métallique ou céramique est facilement réalisée avec un pourcentage atomique de l'élément principal constituant la nanoparticule aussi bas que 1,0 % at. ou jusqu'à 28,9 % at. grâce à la combinaison de jets divergents et de pulvérisation magnétron réactive.

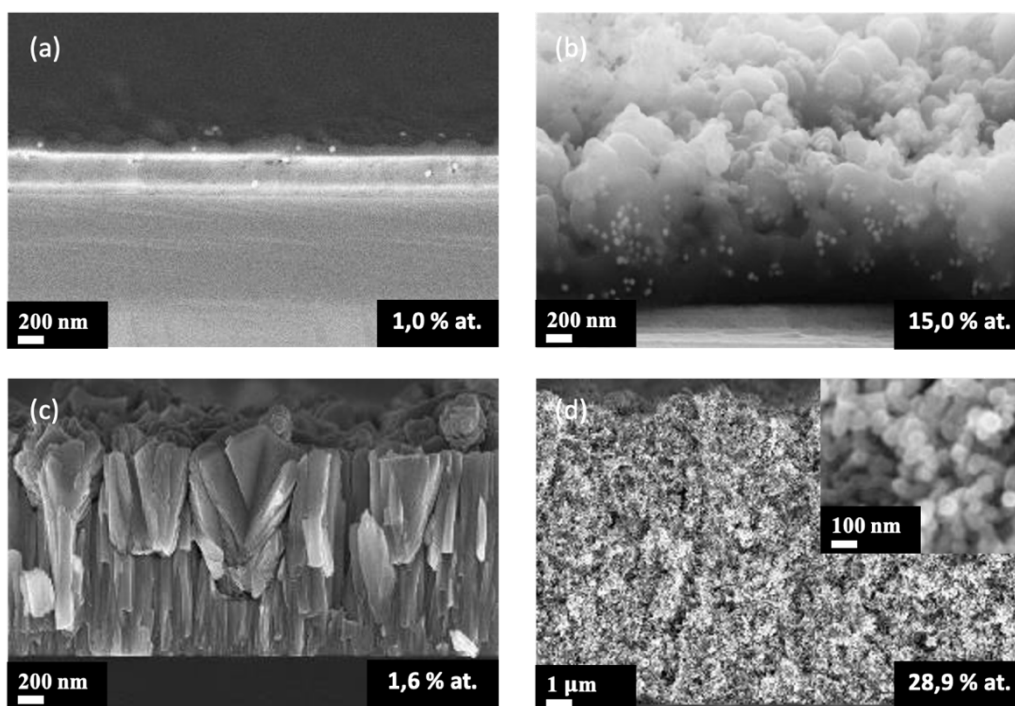


Figure 2-6. Fractographies de divers revêtements nanocomposites : nanoparticules métalliques dans une matrice céramique (Au-np dans une matrice SiO_2) avec (a) 1 % at. et (b) 15 % at. d'or ; nanoparticules céramiques dans une matrice métallique (Si-np dans une matrice Cr) avec (c) 1,6 % at. et (d) 28,9 % at. de Si [2.24].

La compatibilité en termes de pression de travail et de vitesse de dépôt offre la possibilité de combiner la lentille aérodynamique et la pulvérisation magnétron. Cette combinaison permet d'obtenir un processus sûr dès la conception, car il n'y a pas de manipulation directe des nano-objets. C'est un procédé de synthèse en une seule étape avec le dépôt simultané des nanoparticules et de la matrice, et polyvalent grâce au dépôt indépendant des nanoparticules et de la matrice.

2.2 Formation d'un jet homogène de nanoparticules

Comme mentionné auparavant, l'incorporation des nanoparticules est effectuée par une lentille aérodynamique en formant un jet divergent de nanoparticules. La qualité du film nanocomposite est fortement liée à la qualité de ce jet de nanoparticules. L'objectif est d'arriver à incorporer une quantité suffisante de nanoparticules de façon homogène spatialement et temporellement. Une partie de ces travaux est consacrée à la compréhension de la formation du jet de nanoparticules, à la recherche des paramètres permettant d'optimiser les jets et à la prise de connaissance des profils d'homogénéité des jets de nanoparticules.

2.2.1 Optimisation du jet de nanoparticules

La quantité de nanoparticules qui arrive au niveau du substrat dépend de leur masse, de leur taille, de leur concentration en solution, mais aussi du diamètre de l'orifice critique à l'entrée de la lentille aérodynamique. Afin d'assurer une quantité suffisante de nanoparticules dans la couche, il est donc important d'optimiser les conditions de transport des nanoparticules.

Des nanoparticules d'or (Au-np) de 15 nm enrobées d'une couche de SiO₂ (quelques nm d'épaisseur) synthétisées par nous-même selon la méthode Turkevich [2.25][2.26] sont utilisées pour l'optimisation du jet. L'enrobage de la couche SiO₂ permet d'éliminer les molécules de surfactant par centrifugation tout en conservant une suspension stable dans l'éthanol. Le spectre UV visible de la suspension colloïdale est montré sur la figure 5-1. Une détérioration de l'effet Schottky est ainsi possible du fait de la couche d'enrobage. Un DD de diamètre 2,2 mm dans la lentille est utilisé pour tous les tests présentés ci-dessous. Quatre différents paramètres ont été réglés pour cette optimisation :

- Durée du bain d'ultrason d'homogénéisation de la solution avant dépôt
- Pression d'entrée du générateur d'aérosol
- Diamètre de l'orifice critique (\varnothing_{oc}) à l'entrée de la lentille aérodynamique
- Concentration de la suspension d'Au-np, représentée par la densité optique de la suspension (DO).

2.2.2 Durée d'homogénéisation de la suspension de nanoparticules

L'intérêt de passer la suspension de nanoparticules dans un bain d'ultrason avant de commencer le dépôt est de diminuer le taux d'agglomération des Au-np qui se forme pendant et après la synthèse de nanoparticules. Les agglomérats d'Au-np avec une taille plus grande

(quelques centaines de nm) ont plus de difficultés à traverser la lentille aérodynamique. La figure 2-7(a) montre l'épaisseur optique d'un dépôt d'Au-np seules obtenu en fonction de la durée dans le bain d'ultrason ($DO = 0,5$, $\varnothing_{OC} = 230 \mu\text{m}$ et pression d'entrée du générateur = 2 bars). L'épaisseur optique du dépôt de nanoparticules est mesurée à partir de la transmittance de l'échantillon pour une longueur d'onde de 532 nm. Cette longueur d'onde a été choisie pour sa forte absorption par les Au-np [2.27]. Le principe est de mesurer l'extinction locale du faisceau laser en traversant le substrat en verre recouvert de nanoparticules seules sur toute son étendue. Dans un premier temps, l'intensité du laser au travers un substrat en verre propre a été mesurée (notée I_0 comme référence). Puis l'intensité I_i du laser à travers le substrat en verre recouvert de nanoparticules avec un pas de 1 mm tout le long du dépôt est mesurée.

La transmittance est obtenue grâce à l'expression de l'équation 2-1 :

$$\text{Équation 2-1} \quad T(\%) = \frac{I_i}{I_0} * 100$$

Ensuite, l'épaisseur optique relative est calculée par l'équation 2-2 :

$$\text{Équation 2-2} \quad d = -\ln(T)$$

Si le film de nanoparticules est optiquement mince, l'épaisseur optique mesurée est proportionnelle à la densité locale de nanoparticules déposées.

Une amélioration de l'épaisseur optique du dépôt de nanoparticules est observée dès 5 minutes de bain d'ultrasons (cf. figure 2-7(a)), soulignant l'importance du passage au bain à ultrason avant le dépôt. Au-delà, l'épaisseur optique est linéairement proportionnelle à la durée du bain d'ultrason jusqu'à une durée de 30 minutes. D'autres paramètres ont également été testés (figure 2-7(b)). L'augmentation de la pression d'entrée du générateur d'aérosol de 2 à 3 bars permet de réduire la taille des gouttelettes formées dans le générateur (figure 2-2(b)), favorisant la transmission des nanoparticules par la lentille aérodynamique. En revanche, l'augmentation de la concentration en nanoparticules de la suspension est préjudiciable à l'optimisation du jet. Ceci peut être dû au fait que des concentrations de suspension plus élevées ($DO > 0,5$) entraînent la formation d'un plus grand nombre d'agglomérats de grande taille, qui ne sont pas transmis par la lentille. Le dernier test est réalisé avec un OC de $275 \mu\text{m}$ au lieu de $230 \mu\text{m}$ et une durée de 60 minutes dans le bain d'ultrason. L'épaisseur optique du dépôt devient trois fois plus grande que celle avec un OC de $230 \mu\text{m}$ et un bain d'ultrason de 30 minutes. Un OC plus grand associé à un temps d'ultrason également plus long conduit à une augmentation du flux de nanoparticules à l'entrée de la lentille, ce qui explique l'amélioration significative du nombre de nanoparticules sorties de la lentille.

Sur la base de ces résultats, les conditions retenues pour l'injection optimisée de nanoparticules ont été les suivantes : bain ultrasonique pendant 1 heure avant le dépôt, pression d'entrée du générateur de 3 bars et OC de $275 \mu\text{m}$ et un DD inchangé de 2,2 mm.

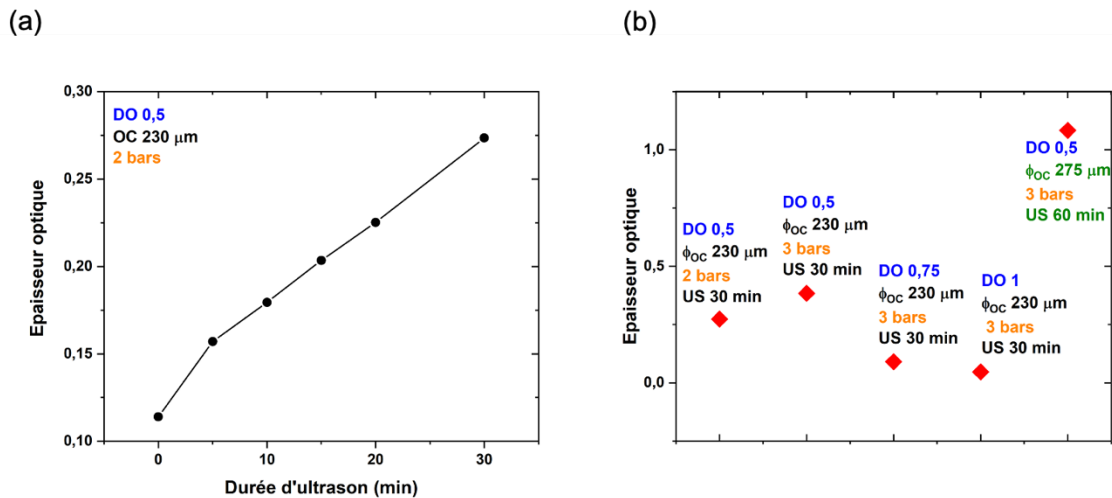


Figure 2-7. (a) Épaisseur optique de dépôt d' Au-np seules en fonction de la durée dans le bain d'ultrason et (b) épaisseur optique de dépôt d' Au-np seules pour différents paramètres (DO, ϕ_{OC} , pression d'entrée du générateur et US (temps d'ultrason)).

2.2.3 Homogénéité spatiale du jet de nanoparticules

Le deuxième critère pour assurer une bonne incorporation des nanoparticules est l'homogénéité spatiale du jet. L'homogénéité du faisceau de nanoparticules est approchée à partir de la mesure de la variation de la transmittance sur l'ensemble de la distribution spatiale du dépôt de nanoparticules seules.

À titre d'exemples, les distributions spatiales de plusieurs faisceaux de nanoparticules sont illustrées figure 2-8. Tous les dépôts sont réalisés avec des conditions optimisées (US = 60 min, $\phi_{OC} = 275 \mu m$, $P_{\text{entrée}} \text{ générateur} = 3 \text{ bars}$ et un $\phi_{DD} = 2,2 \text{ mm}$). Toutes les suspensions ont une concentration en np de 1,0 g/L, sauf celle de l'or qui est à une densité optique de 0,5. Les suspensions de nanoparticules de Cu_2O (Cu_2O -np, 30-50 nm) et de Bi_2O_3 (Bi_2O_3 -np, 20-30 nm) sont commercialisées par *Hongwu New Material*. Ici, l'épaisseur optique n'a pas été mesurée en raison de la variété de nanoparticules, seule la transmittance est présentée. Par ailleurs, la longueur d'onde du laser (532 nm pour un laser vert) est adaptée aux nanoparticules d'or mais pas aux autres nanoparticules. En effet, les Cu_2O -np avec une couleur jaune-marron absorbent vers 500-600 nm [2.28], et les Bi_2O_3 -np de couleur jaune clair absorbent vers 400-500 nm [2.29]. Selon les figures 2-8 (a) et (b), les faisceaux de nanoparticules sont relativement homogènes, hormis le fait qu'une chute de transmittance de plus de 10 % est observée au centre du dépôt, synonyme d'une quantité de nanoparticules plus grande au centre du faisceau. Cette surintensité du jet de nanoparticules en son centre pourrait être due à un excès partiel d'agglomérats de nanoparticules. Afin d'améliorer la distribution spatiale du faisceau de nanoparticules, un masque bloquant le centre du faisceau de nanoparticules est placé à la sortie de la lentille. Les figures 2-8 (c) et (d), correspondant aux dépôts d' Au-np et de Cu_2O -np effectués avec un masque montrent l'évolution de la distribution spatiale du faisceau. La transmittance atteint 100 % au centre car les nanoparticules sont bloquées par le masque. Par conséquent, l'homogénéité du jet d' Au-np est nettement améliorée, contrairement au faisceau de Cu_2O -np dont les conditions de transport au sein de la lentille ne sont pas

optimisées, notamment au niveau du diamètre du dernier diaphragme dont le diamètre est fixe dans le cadre des travaux de cette thèse.

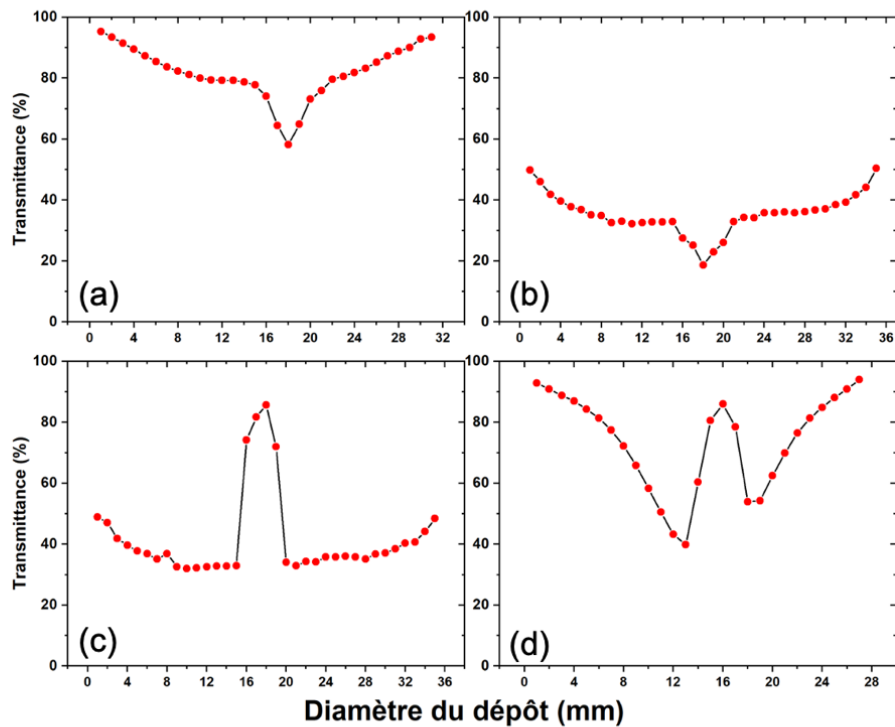


Figure 2-8. Distributions spatiales de différents faisceaux de nanoparticules avec et sans masque placé à la sortie de la lentille : (a) Bi_2O_3 -np sans masque ; (b) Au-np sans masque ; (c) Au-np avec masque ; (d) Cu_2O -np avec masque.

2.2.4 Homogénéité temporelle du jet de nanoparticules

Afin de vérifier si la distribution temporelle des nanoparticules est conservée, des dépôts d'Au-np d'une heure ont été réalisés successivement sans nettoyer l'orifice critique permettant ainsi de déterminer l'évolution de l'épaisseur optique avec le temps. La figure 2-9(a) montre l'évolution de l'épaisseur optique du dépôt de nanoparticules après chaque heure de dépôt. Il apparaît clairement qu'au-delà de 2 heures de dépôt, l'épaisseur optique chute considérablement. Cet effet est attribué à l'obstruction de l'orifice critique (OC) (cf. figure 2-9(b)). La lumière passe presque imperceptiblement au centre de celle-ci après 5 h d'utilisation. Les traitements longs sont donc à éviter pour s'assurer que la quantité de nanoparticules arrivant à la surface des substrats soit constante. La durée des traitements est limitée à 2 h de dépôt dans le cadre de ses travaux. De plus, l'OC est systématiquement nettoyé au bain à ultrasons après chaque dépôt.

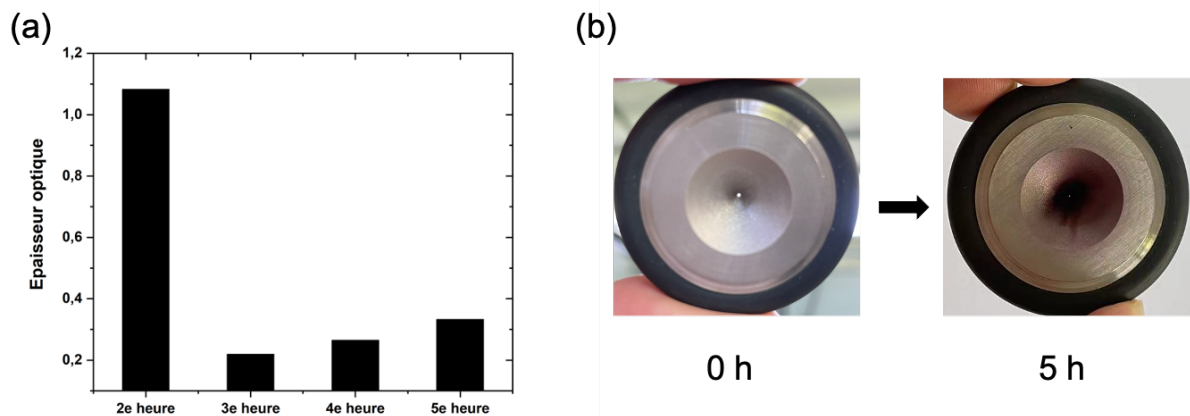


Figure 2-9. (a) Évolution de l'épaisseur optique du dépôt de nanoparticules après chaque heure de dépôt successive et (b) comparaison de l'orifice critique après 5 h dépôt d'Au-np par rapport à son état initial (0 h).

2.3 Dépôt de la matrice en TiO_2 par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive

Le TiO_2 sous sa forme anatase a été choisi comme matériau de matrice pour les films nanocomposites parce qu'il s'agit d'un matériau référent en tant que photocatalyseur, qu'il est peu coûteux et que sa synthèse par PVD est déjà très documentée et bien maîtrisée. Néanmoins, les conditions de dépôt sont relativement dépendantes du réacteur utilisé, c'est pourquoi les conditions de son dépôt sans introduction de nanoparticules sont étudiées.

2.3.1 Instabilité du régime de pulvérisation

Les courbes caractéristiques tension-débit O_2 liées à l'instabilité du régime de pulvérisation en présence de gaz réactif sont représentées sur la figure 2-10. Il apparaît nettement que la tension de décharge augmente brusquement au-delà d'un certain débit en O_2 , correspondant au régime de pulvérisation de composé et à la formation du composé TiO_2 (cf. paragraphe 2.1.3). La figure 2-10 (a) présente les courbes caractéristiques pour différentes vitesses de pompage avec une intensité électrique appliquée sur chaque cible de 1,5 A ($J = 75 \text{ A/m}^2$) et un débit d'Ar de 100 sccm. Plus la vitesse de pompage est élevée, plus l'instabilité du régime de pulvérisation est faible. À une vitesse de pompage de $0,71 \text{ m}^3/\text{s}$, le régime de pulvérisation de transition n'est plus visible. L'excès de gaz réactif est efficacement évacué par le groupe de pompage et limite l'emballement de l'instabilité du régime de pulvérisation. La figure 2-10 (b) présente les courbes caractéristiques tension de décharge-débit d'oxygène pour différentes intensités électriques appliquées aux cibles à $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$ avec 100 sccm d'Ar. Plus l'intensité électrique est grande, plus il est nécessaire d'introduire de l' O_2 afin d'oxyder la surface des cibles de Ti. Ceci est dû au fait que pour une intensité électrique de décharge plus élevée, la vitesse de pulvérisation augmente, il faut donc plus de O_2 pour former l'oxyde. L'absence de phénomène d'hystérésis est observée pour une faible intensité électrique exercée sur les cibles (0,5 A).

Pour un débit d'Ar de 100 sccm, un débit d'O₂ de 20 sccm est suffisant pour former un film d'oxyde quelle que soit la vitesse de pompage ou l'intensité électrique appliquée aux cibles. Cela correspond à une pression partielle en O₂ de 0,08 Pa pour une intensité électrique de la cible à 1,5 A (soit une densité de courant J de 75 A/m²).

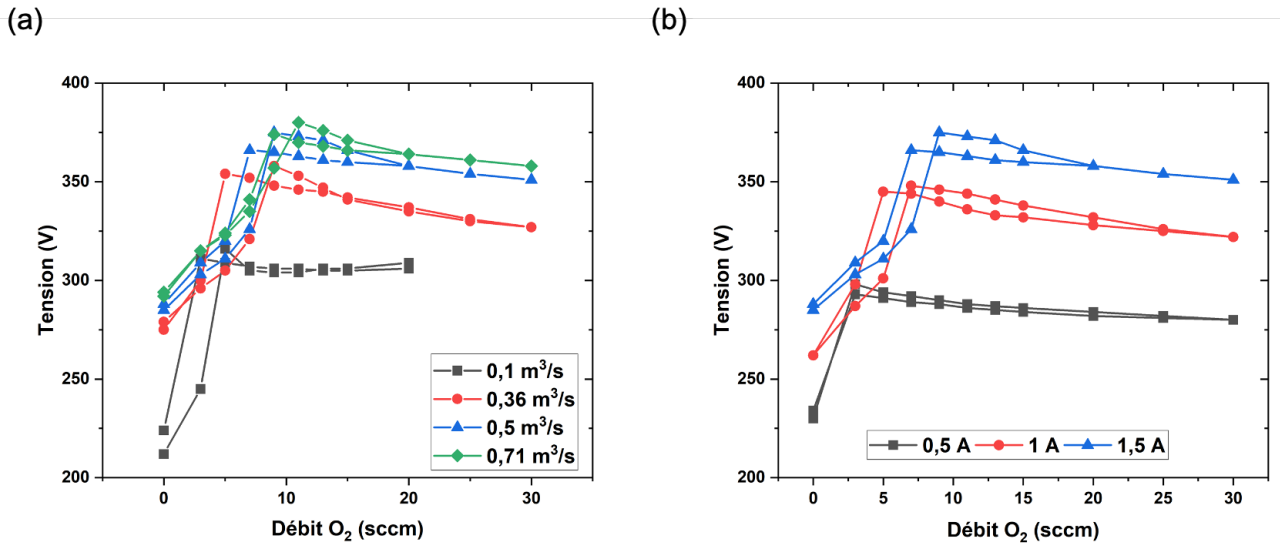


Figure 2-10. (a) Courbes caractéristiques pour différentes vitesses de pompage à 1,5 A et (b) courbes caractéristiques pour différentes intensités à une vitesse de pompage de 0,5 m³/s.

2.3.2 Propriétés structurales de la matrice TiO₂

Les propriétés photocatalytiques du TiO₂ étant fortement dépendantes de sa structure cristallographique, il est primordial de comprendre les conditions opératoires menant à la cristallisation de l'anatase. Par ailleurs, l'intensité électrique appliquée aux cibles permet notamment l'ajustement de la vitesse de dépôt de la matrice donc de la concentration de nanoparticules. Des films de TiO₂ sont réalisés avec 4 différentes intensités électriques (1, 2, 2,5 et 3 A) pour une durée de 1 et 2 h sur un substrat en verre sodo-calcique. Les conditions de synthèse sont résumées dans le tableau 2-1. La température du porte-substrat atteinte à la fin de chaque dépôt est mesurée avec un thermocouple fixé sur le porte-substrat à quelques cm du substrat. La température augmente systématiquement avec les intensités électriques appliquées sur les cibles. Elle est directement liée à l'énergie dissipée par les atomes se condensant sur le porte-substrat sans autre source de chaleur.

D'après le tableau 2-1, la température atteinte en fin de dépôt dépend davantage de l'intensité appliquée à la cible que de la durée du traitement. L'augmentation de température du porte-substrat est surtout significative pendant la 1^{ère} heure de dépôt. Cela signifie que l'augmentation rapide de la température se produit au début du dépôt et qu'elle se stabilise ensuite progressivement. Plus l'intensité est élevée, plus la température atteinte en fin de dépôt est élevée, car plus d'atomes d'énergies plus grandes sont pulvérisés.

Type de générateur	Fréquence (kHz)	Temps mort (μ s)	Débit Ar (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Pression totale (Pa)
DC pulsé	50	4,0	120	40	0,5
Intensité électrique appliquée (A)	Tension électrique (V)		Durée dépôt (h)	Température à la fin du dépôt (°C)	Structure
1,0	320		1	111	Amorphe
1,0	320		2	127	Amorphe
2,0	390		1	225	Amorphe
2,0	390		2	246	Anatase
2,5	400		1	288	Anatase
2,5	400		2	317	Anatase
3,0	410		1	340	Anatase
3,0	410		2	369	Anatase

Tableau 2-1. Les conditions de pulvérisation et les données de dépôts de TiO₂.

Les films de TiO₂ ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) (rayonnement Co K _{α 1+ α 2} en configuration θ -2 θ , pas de 0,02°) pour connaître leur propriété structurale (figure 2-11). Aucune phase de Magnéli Ti_nO_{2n-1} ($n \geq 1$) n'est observable et tous les films de TiO₂ restent transparents, preuve que le débit d'oxygène est suffisant même à 3 A. Les films cristallisent selon la structure anatase (tétraogonal I4₁/amd) dès 2 A et 2 h ou 2,5 A et 1 h. L'augmentation de l'intensité électrique semble être favorable à une meilleure cristallisation des revêtements au vu de la température plus élevée atteinte en fin de dépôt. La cristallisation *in situ* de l'anatase permet d'éviter un post traitement et garantit *a priori* une activité photocatalytique.

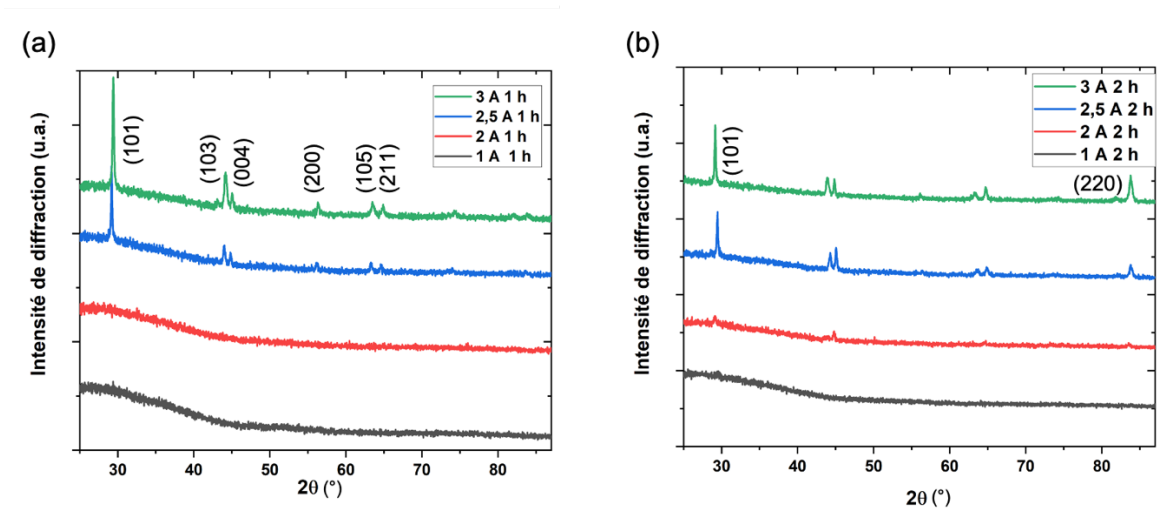


Figure 2-11. Diffractogrammes des rayons X de films de TiO₂ élaborés avec différentes intensités de décharge (a) 1 h et (b) 2 h de temps de dépôt.

Sur la figure 2-11, un changement d'orientation préférentielle ((101) \rightarrow (220)) se produit avec la durée du traitement. En effet, l'apparition d'un pic correspondant au plan (220)

accompagnée d'une diminution de l'intensité de diffraction du pic (101) est observée pour les dépôts de 2 h à 2,5 A et 3 A. Pour vérifier ce phénomène, plusieurs revêtements de TiO₂ déposés à 2,5 A selon différentes durées (1-5 h) ont été réalisés. Les épaisseurs de film correspondantes étaient de 680, 1362, 2111, 2803 et 3836 nm respectivement. Les diffractogrammes sont montrés dans la figure 2-12 (a) et la figure 2-12 (b) montre l'évolution du rapport d'intensités de diffraction ($I_{(220)}/I_{(101)}$) en fonction de la durée de traitement. Le rapport théorique étant de 0,06 pour un cliché de poudre, il est clair que le revêtement de TiO₂ croit selon la direction (220) avec l'augmentation de l'épaisseur du film.

Le film de TiO₂ anatase avec une orientation préférentielle a été observé par de nombreuses études. Dans la plupart des cas, le TiO₂ déposé à basse température tend à montrer une orientation préférentielle (101), car le plan (101) a l'énergie de surface la plus faible de 0,43 J.m⁻² et est la surface la plus stable [2.30]. Zhang et al a observé l'orientation préférentielle du plan (220) du film TiO₂ par la pulvérisation magnétron [2.31]. Cependant, il n'est pas facile d'expliquer la formation de cette orientation préférentielle du plan (220), car elle peut dépendre de plusieurs paramètres. Takahashi et al a observé qu'un changement de l'orientation préférentielle de (101) à (220) pour une distance plus petite entre la cible et le substrat [2.32], ils supposent que ceci est dû au différent degré d'exposition du substrat au plasma. Meng et al a observé qu'un changement de l'orientation préférentielle de (101) à (004) pour une augmentation de la température du substrat [2.33]. Bien que la présence d'une orientation puisse être intéressante pour améliorer les propriétés des films de TiO₂, le mécanisme de formation de l'orientation préférentielle n'est pas clairement défini.

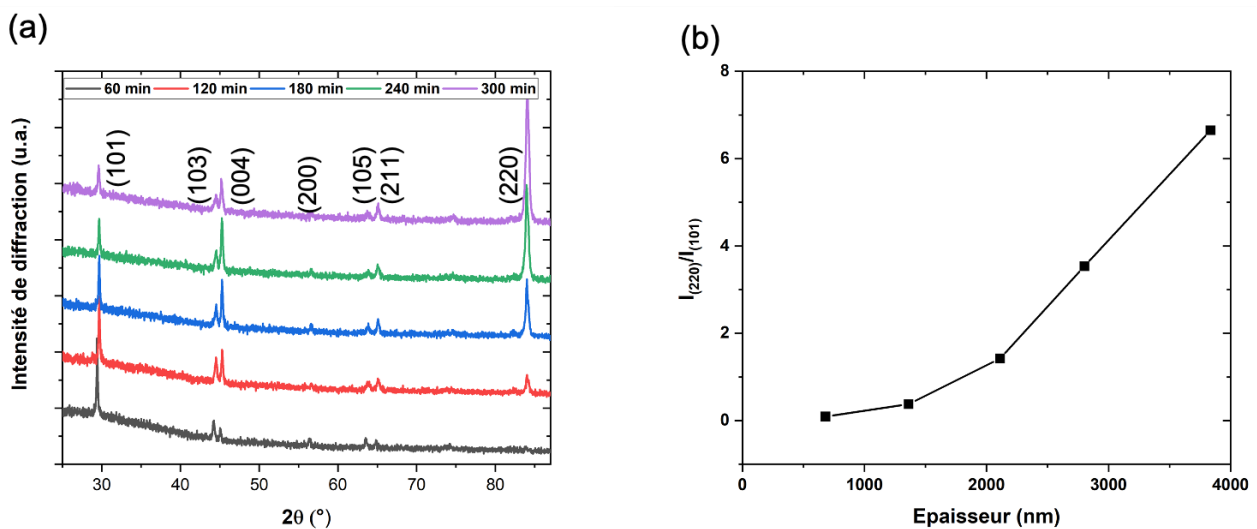


Figure 2-12. (a) Diffractogrammes des rayons X de revêtements de TiO₂ pulvérisés à 2,5 A pendant différentes durées de déposition (b) Évolution du rapport d'intensités de diffraction $I_{(220)}/I_{(101)}$ avec l'épaisseur du film.

2.3.3 Profil d'épaisseur de la matrice TiO₂

L'homogénéité de l'épaisseur du dépôt de TiO₂ pourrait être impactée par la géométrie de l'enceinte ou dans une moindre mesure par la tension de décharge qui a un effet sur la

distribution des atomes pulvérisés [2.34]. Par ailleurs, afin de centrer le dépôt de la matrice et le faisceau de nanoparticules pour garantir un dépôt de film nanocomposite le plus homogène et étendu possible, le profil d'épaisseur de la matrice TiO_2 doit être connu. En se basant sur l'alignement du jet de nanoparticules, un repère est marqué sur le porte-substrat afin que la position du substrat soit identique. Le positionnement du substrat sur le porte-substrat est présenté sur la figure 2-13 (a). Le substrat est centré par rapport au faisceau de nanoparticules, alors que le faisceau de nanoparticules est légèrement excentré par rapport au point central du porte-substrat. Un film de TiO_2 (2,5 A 1 h) déposé sur une lame de verre ($75 \times 25 \text{ mm}^2$) à ce repère est réalisé et coupé en 9 petits morceaux (figure 2-13(b)), d'où le centre du substrat correspondant au centre du faisceau de nanoparticules. La figure 2-13(c) montre les diffractogrammes de rayons X (DRX) de chaque échantillon. Ils sont similaires démontrant qu'il n'y a pas de gradient latéral microstructural. Le profil d'épaisseur correspondant est illustré à la figure 2-13(d)). L'épaisseur de revêtement a été calculée à l'aide du logiciel SCOUT par modélisation à partir de la transmittance totale de chaque morceau d'échantillon mesurée par spectrophotométrie. On constate qu'il y a une section plus épaisse (F+nx, $n>0$). Ceci est au fait que les cathodes ne sont pas tout à fait identiques. Cette section est plus proche de la cathode de plus forte puissance qui présente peut-être une différence d'intensité des champs magnétiques des magnétons. Grâce à la translation du porte-substrat, la différence d'épaisseur de dépôt entre les cathodes est fortement réduite. Les épaisseurs minimale et maximale sont comprises entre 620 et 690 nm soit une variation de $\pm 5 \%$, ce qui reste acceptable. Sur la base de ces résultats obtenus, l'homogénéité de notre échantillon TiO_2 en termes de cristallinité et d'épaisseur est démontrée.

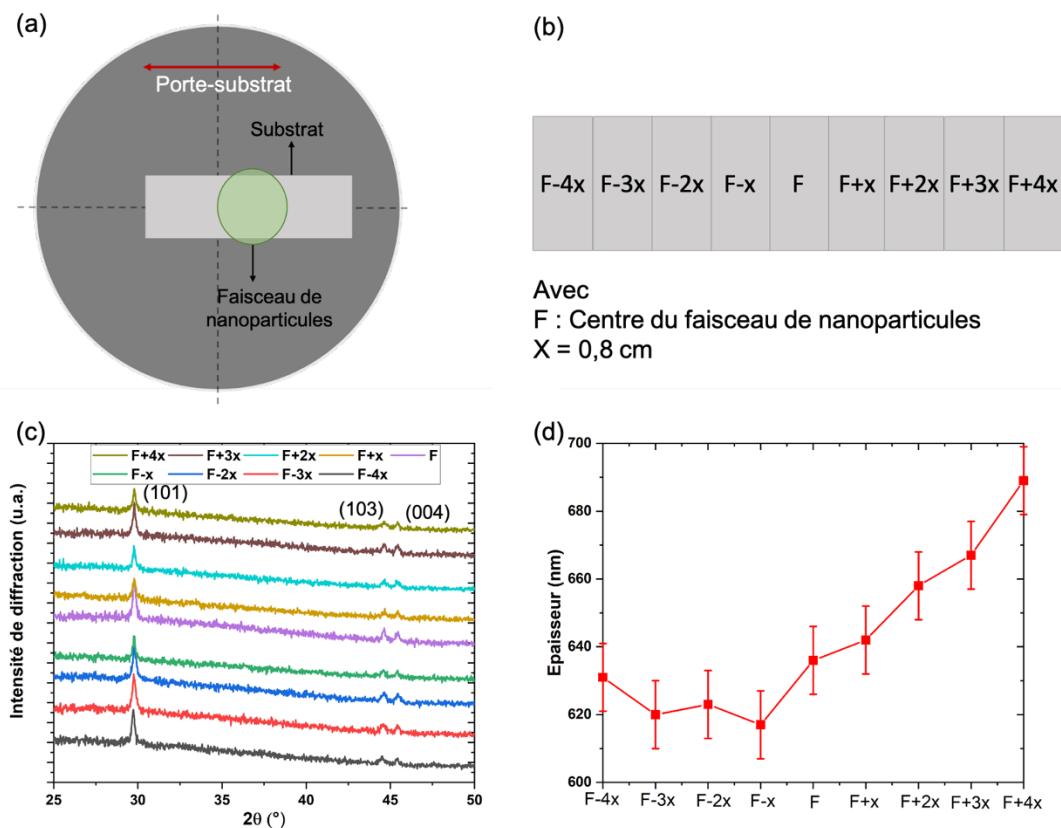


Figure 2-13. (a) Positionnement du jet de nanoparticules et du substrat par rapport au porte-substrat, (b) présentation de la découpe du substrat en 9 morceaux, (c) propriétés structurales du film TiO_2 (2,5 A) et (d) profil d'épaisseur de la matrice de TiO_2 .

Ce chapitre résume les principes du procédé combinant la pulvérisation cathodique magnétron réactive à une lentille aérodynamique pour la production de films nanocomposites. La lentille aérodynamique assure le transport des nanoparticules en créant un jet divergent de nanoparticules, tandis que la pulvérisation magnétron assure le dépôt de la matrice. Cette combinaison est rendue possible par le fait que les deux techniques fonctionnent à des pressions et des vitesses de dépôt compatibles. L'utilisation d'un diamètre plus petit du dernier diaphragme de la lentille aérodynamique est un point clé dans la formation d'un jet divergent de nanoparticules. En termes de dépôt de nanoparticules, l'utilisation d'un orifice critique plus grand a amélioré de façon significative la quantité de nanoparticules déposées en augmentant le flux d'entrée dans la lentille, tandis que l'utilisation d'un masque derrière la lentille améliore l'homogénéité spatiale du dépôt de nanoparticules en éliminant la surdensité qui se produit au centre du dépôt de nanoparticules. Cependant, l'obstruction de l'orifice critique limite le temps de dépôt à 2 heures. La matrice en TiO₂ anatase a été choisie en raison de ces propriétés photocatalytiques. D'après les résultats, le film de TiO₂ déposé à une intensité de 2,5 A pendant 1 h est cristallisé in situ et son homogénéité en épaisseur est confirmée avec une variation de ± 5 %. Étant donné qu'il cristallise in situ en 1 heure, un film de TiO₂ déposé à une intensité électrique de 2,5 A semble être un bon choix pour le dépôt futur de la matrice des films nanocomposites.

2.4 Références

- [2.1] Seshan, K. Handbook of thin film deposition techniques principles, methods, equipment and applications, second editon. CRC Press (2002). <https://doi.org/10.1201/9781482269680>
- [2.2] Kiesler, D., Bastuck, T., Kennedy, M. K., & Kruis, F. E. Development of a high flow rate aerodynamic lens system for inclusion of nanoparticles into growing PVD films to form nanocomposite thin films. *Aerosol. Sci. Tech.* **53(6)**, 630-646 (2019). <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1587149>
- [2.3] Tillmann, W., Kokalj, D., Stangier, D., Fu, Q., & Kruis, E. Combination of an atmospheric pressured arc reactor and a magnetron sputter device for the synthesis of novel nanostructured thin films. *Thin Solid Films*, **689**, 137528 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137528>
- [2.4] Tillmann, W., Kokalj, D., Stangier, D., Fu, Q., & Kruis, F. E. Influence of the PVD process conditions on the incorporation of TiN nanoparticles into magnetron sputtered CrN thin films. *Surf. Coat. Tech.* **409**, 126935 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126935>
- [2.5] Sublemontier, O., Kintz, H., & Leconte, Y. *U.S. Patent No. 9,925,557*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office (2018).
- [2.6] Rousseau, Y. *Hybridation des technologies de jets de nanoparticules et de PVD pour la réalisation d'architectures nanocomposites fonctionnelles* (Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay (ComUE)) (2016).
- [2.7] Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., & McMurry, P. H. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol. Sci. Tech.* **22(3)**, 293-313 (1995). <https://doi.org/10.1080/02786829408959748>
- [2.8] Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B., & McMurry, P. H. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol. Sci. Tech.* **22(3)**, 314-324 (1995). <https://doi.org/10.1080/02786829408959749>

- [2.9] Lee, K. S., Cho, S. W., & Lee, D. Development and experimental evaluation of aerodynamic lens as an aerosol inlet of single particle mass spectrometry. *J. Aerosol. Sci.* **39(4)**, 287-304 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.10.011>
- [2.10] Mazza, T. *et al.* Libraries of cluster-assembled titania films for chemical sensing. *Appl. Phys. Lett.* **87(10)**, 103108 (2005). <https://doi.org/10.1063/1.2035874>
- [2.11] Wegner, K., Piseri, P., Tafreshi, H. V., & Milani, P. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39(22)**, R439 (2006). <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/22/R02>
- [2.12] Zhang X, Smith K A, Worsnop D R, et al. A numerical characterization of particle beam collimation by an aerodynamic lens-nozzle system: Part I. An individual lens or nozzle[J]. *Aerosol. Sci. Tech.* **36(5)**: 617-631 (2002). <https://doi.org/10.1080/02786820252883856>
- [2.13] Zhang X, Smith K A, Worsnop D R, et al. Numerical characterization of particle beam collimation: Part II integrated aerodynamic-lens–nozzle system[J]. *Aerosol. Sci. Tech.*, **38(6)**: 619-638 (2004). <https://doi.org/10.1080/02786820490479833>
- [2.14] Sublemontier, O., & Rousseau, Y. *U.S. Patent No. 11,076,476*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office (2021).
- [2.15] O. Sublemontier et al., *soumission en cours*
- [2.16] Bräuer, G., Szyszka, B., Vergöhl, M., & Bandorf, R. Magnetron sputtering–Milestones of 30 years. *Vacuum.* **84(12)**, 1354-1359 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.014>
- [2.17] Musil, J., Baroch, P., Vlček, J., Nam, K. H., & Han, J. G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*, **475(1-2)**, 208-218 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.07.041>
- [2.18] Safi, I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surf. Coat. Tech.*, **127(2-3)**, 203-218 (2000). [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(00\)00566-1](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(00)00566-1)
- [2.19] Audronis M, Bellido-Gonzalez V. Hysteresis behaviour of reactive high power impulse magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, **518(8)**: 1962-1965 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.12.011>
- [2.20] Billard, A., Perry, F., & Frantz, C. Stable and unstable conditions of the sputtering mode by modulating at low frequency the current of a magnetron discharge. *Surf. Coat. Tech.* **94**, 345-351 (1997). [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(97\)00449-0](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(97)00449-0)
- [2.21] Aubry, E., Weber, S., Billard, A., & Martin, N. Silicon oxynitride thin films synthesised by the reactive gas pulsing process using rectangular pulses. *Appl. Surf. Sci.* **257 (23)**, 10065-10071 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.141>
- [2.22] Aubry, E., Weber, S., Billard, A., & Martin, N. Enhanced tunability of the composition in silicon oxynitride thin films by the reactive gas pulsing process. *Appl. Surf. Sci.* **290**, 148-153 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.018>
- [2.23] Aubry E. et al. Synthesis of iron oxide films by reactive magnetron sputtering assisted by plasma emission monitoring. *Mater. Chem. Phys.* **223**, 360-365 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.010>
- [2.24] Lai, S., Sublemontier, O., Aubry, E., Rousseau, Y., Billard, A., & Briois, P. Aerosol-based functional nanocomposite coating process for large surface areas. *Sci. Rep.*, **13(1)**, 4709 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31933-w>
- [2.25] Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., & Plech, A. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *J. Phys. Chem. B.* **110(32)**, 15700-15707 (2006) <https://doi.org/10.1021/jp061667w>
- [2.26] Dick, K., Dhanasekaran, T., Zhang, Z., & Meisel, D. Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, **124(10)**, 2312-2317. (2002). <https://doi.org/10.1021/ja017281a>
- [2.27] Pereira, A. C., Oliveira, A. E., Resende, M. A., & Ferreira, L. F. Investigation of the Gold Nanoparticles Synthesis, Mechanism and Characterization Using the Turkevich Method (2023). <https://doi.org/10.20944/preprints202305.1494.v1>
- [2.28] He P, Shen X, Gao H. Size-controlled preparation of Cu₂O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, **284(2)**: 510-515 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.060>

- [2.29] Gong S, Han Q, Wang X, et al. Controlled synthesis of bismuth-containing compounds (α -, β - and δ - Bi_2O_3 , $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{NO}_3$ and $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and their photocatalytic performance [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 17(47): 9185-9192 (2015). <https://doi.org/10.1039/c5ce01787d>
- [2.30] Liu G, Yang H G, Pan J, et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets [J]. *Chemical reviews*, 114(19): 9559-9612 (2014). <https://doi.org/10.1021/cr400621z>
- [2.31] Zhang, W., Li, Y., Zhu, S., & Wang, F. Influence of argon flow rate on TiO_2 photocatalyst film deposited by dc reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 182(2-3), 192-198 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.050>
- [2.32] Takahashi, T., & Nakabayashi, H. Dependence of working gas pressure and ratio of Ar to O_2 on properties of TiO_2 films deposited by facing targets sputtering. *Thin Solid Films*, 420, 433-437 (2002). [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(02\)00806-4](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(02)00806-4)
- [2.33] Meng, L. J., Andritschky, M., & Dos Santos, M. P. The effect of substrate temperature on the properties of dc reactive magnetron sputtered titanium oxide films. *Thin Solid Films*, 223(2), 242-247 (1993). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(93\)90528-w](https://doi.org/10.1016/0040-6090(93)90528-w)
- [2.34] Wu, J., Wu, B. H., Ma, D. L., Xie, D., Wu, Y. P., Chen, C. Z., ... & Leng, Y. X. Effects of magnetic field strength and deposition pressure on the properties of TiN films produced by high power pulsed magnetron sputtering (HPPMS). *Surf. Coat. Tech.*, 315, 258-267 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.051>

Chapitre III

3 Variation de la concentration de nanoparticules dans des films nanocomposites de TiO₂

Ce chapitre étudie deux façons différentes d'ajuster la concentration en nanoparticules dans les films nanocomposites. Ceci est évalué au travers du rapport de concentrations [nanoparticules]/[matrice]. Parmi les différentes voies possibles, deux ont été retenues : la vitesse de dépôt de la matrice et la concentration en nanoparticules dans la suspension. Des expériences ont été ainsi mises en œuvre pour ajuster la concentration en nanoparticules, d'une part, en ajustant la vitesse de pulvérisation pour des films de TiO₂/Au-np et, d'autre part, en changeant la concentration en nanoparticules de la suspension (films TiO₂/SiO₂-np). Les résultats expérimentaux sont utilisés pour comparer la praticité des deux approches et pour étudier l'effet du rapport de concentrations [nanoparticules]/[matrice] sur les propriétés des films nanocomposites.

3.1 Stratégies possibles

Dans un procédé de synthèse de films nanocomposites, c'est important d'avoir la possibilité de modifier la concentration en nanoparticules (ratio [nanoparticules]/[matrice]) de manière contrôlée. Ce chapitre présente les différentes façons pour faire varier le ratio [nanoparticules]/[matrice]. Comme indiqué sur la figure 3-1, deux grandes directions existent, soit par le changement direct de la quantité de nanoparticules à la sortie de la lentille par masquage partiel du flux de nanoparticules ou la variation de la concentration de la suspension en nanoparticules ; ou soit indirectement par la variation de la vitesse de dépôt de la matrice via l'intensité électrique exercée sur les cibles, ou par l'obstruction partiel du flux pulvérisé à l'aide de grilles.

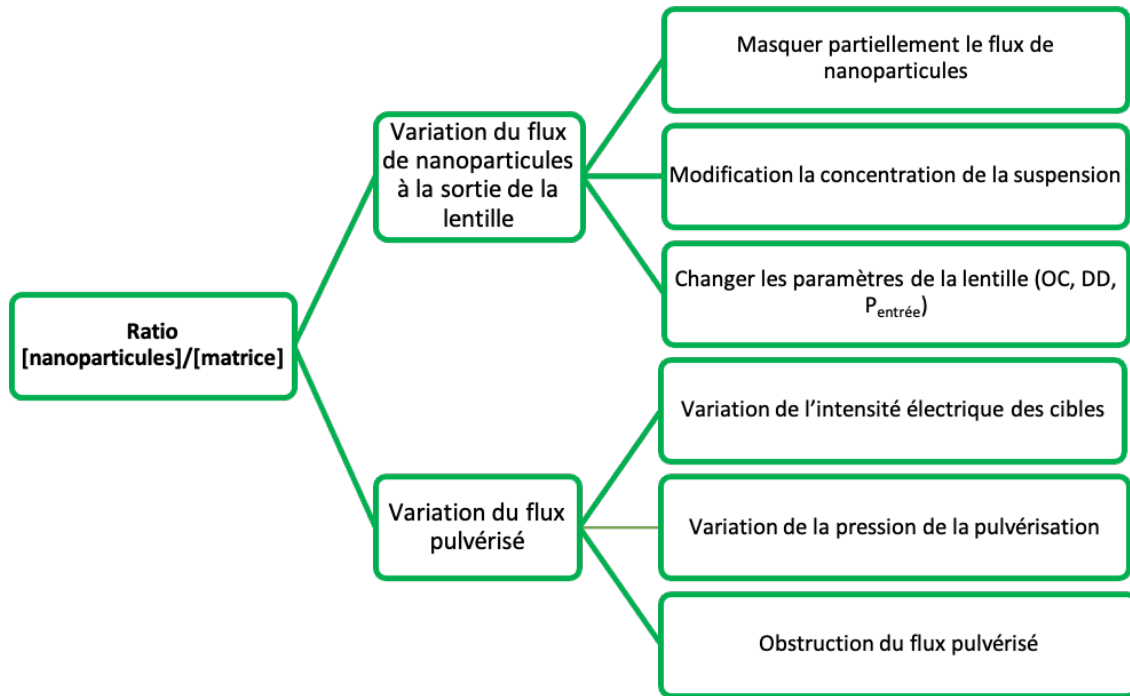


Figure 3-1. Méthodologie pour faire varier le ratio [nanoparticules]/[matrice].

Parmi les stratégies possibles, la variation de la concentration de nanoparticules dans la suspension et la variation de la vitesse de dépôt ont été retenues. Elles sont plus faciles à mettre en œuvre, bien qu'elles présentent certains inconvénients. En effet, augmenter la concentration en nanoparticules peut dans certains cas favoriser leur agglomération durant leur transport. En outre, l'utilisation de masques pour réduire le flux de nanoparticules ne s'applique que si leur flux est suffisant. C'est pourquoi pour les nanoparticules dont le flux est relativement limité, la variation de la vitesse de dépôt a été privilégiée. C'est le cas des nanoparticules d'or (Au-np) malgré sa taille faible.

Les propriétés des échantillons sont systématiquement caractérisées par DRX, MEB, spectrophotométrie et la performance photocatalytique. Certains échantillons ont également été caractérisés par d'autres techniques de caractérisation, telles que le microscope à force atomique (AFM), angle de contact et la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), afin d'obtenir des informations supplémentaires sur les propriétés. À partir des diffractogrammes des rayons X, la taille moyenne des cristallites a également été estimée à partir de la largeur maximale à mi-hauteur (FWHM). Plus d'informations concernant les techniques de caractérisation sont présentées dans l'annexe A.

3.2 Variation du rapport [nanoparticules]/[matrice] par la vitesse de dépôt de matrice

Cette stratégie a été privilégiée pour les Au-np qui ont tendance à s'agglomérer durant leur transport dans la lentille aérodynamique. Une série d'échantillons a ainsi été préparée en faisant varier l'intensité électrique appliquée aux cibles de titane de 1,75 à 3,25 A par incréments de 0,25 A. Les Au-np sont les mêmes que celles utilisées dans le chapitre 2 (cf.

paragraphe 2.2). Le diamètre moyen des Au-np est de 15 nm enrobée par une très fine couche de quelques nm de SiO₂. Les conditions de transport des nanoparticules dans la lentille sont fixées. Le temps de dépôt est de 1 h. Les conditions de génération des jets d'Au-np correspondent à un OC de 275 µm. Une pression d'entrée du générateur de 2 bars a été choisie au lieu de 3 bars afin de réduire la consommation de la suspension d'or. La suspension Au-np a été passée dans un bain ultrasonique pendant 1 heure avant le dépôt. Les substrats sont des lames de verre sodocalcique (75 x 25 mm²) qui ont été préalablement lavées à l'eau savonneuse puis rincées à l'eau chaude. Les conditions de travail sont résumées dans le tableau 3-1. L'introduction de nanoparticules est continue durant toute la durée du dépôt.

Une légère augmentation de la pression de travail dans l'enceinte de dépôt est observée après l'ouverture du jet de nanoparticules, due au fait qu'une partie du gaz porteur d'Au-np n'est pas complètement pompé hors de la chambre d'expansion. La température atteinte à la fin de chaque dépôt est également mesurée. En une heure, la température atteinte par le dépôt à 3,25 A a dépassé 350 °C. Entre 1,75 et 3,25 A, la différence de température atteinte en fin de dépôt est supérieure à 150 °C.

Paramètres de la lentille aérodynamique				Paramètres de pulvérisation de la matrice					
Pression d'entrée de générateur (bars)	[C] suspension d'or	Orifice critique (µm)	Dernier diaphragme (mm)	Fréquence (kHz)	Temps mort (µs)	Débit Ar (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Pression sans / avec jet (Pa)	Durée de dépôt (min)
2	DO*=0,5	275	2,2	50	4,0	120	40	≈ 0,5/0,75	60
			Intensités de dépôt (A)	Températures du substrat à la fin du dépôt (°C)					
			1,75	202					
			2,0	225					
			2,25	257					
			2,5	288					
			2,75	319					
			3,0	340					
			3,25	358					

Tableau 3-1. Conditions de dépôt des films nanocomposites TiO₂/Au-np synthétisés selon différentes densités de courant électrique de décharge.

*DO = Densité Optique

3.2.1 Propriétés structurales des revêtements nanocomposites TiO₂/Au-np

Les diffractogrammes des rayons X (figure 3-2(a)) des films nanocomposites TiO₂/Au-np montrent que les films élaborés avec des intensités électriques supérieures à 2,25 A cristallisent avec la structure anatase (tétraogonale I41/amd). Ce résultat est similaire à la cristallisation in situ des revêtements de TiO₂. L'introduction de nanoparticules ne perturbe

pas la température de cristallisation de la matrice. Par ailleurs, plus l'intensité électrique appliquée aux cibles est élevée, meilleure est la cristallisation de l'échantillon et plus l'orientation préférentielle en (101) est prononcée. Cette évolution est encore une fois similaire à celle observée pour les films fins de TiO₂ cristallisés in situ (cf. figure 2-12). Ceci peut être dû au fait que plus l'intensité électrique appliquée aux cibles est élevée, plus la température atteinte à la fin du dépôt est élevée. Une autre raison possible est que pour un même temps de dépôt, plus l'intensité électrique appliquée aux cibles est élevée, plus le film est épais et plus le volume diffracté est important. L'absence de pics détectés correspondant à Au-np peut être due à la faible quantité d'or dans l'échantillon.

Les films amorphes n'ayant pas d'activité photocatalytique, cette série d'échantillons a été recuite pendant 2 heures à 425 °C à la pression atmosphérique afin de permettre à tous les échantillons de devenir cristallin. La figure 3-2(b) montre les diffractogrammes de rayons X après recuit. Il est clair que la matrice de tous les films nanocomposites cristallisent après recuit selon la structure anatase.

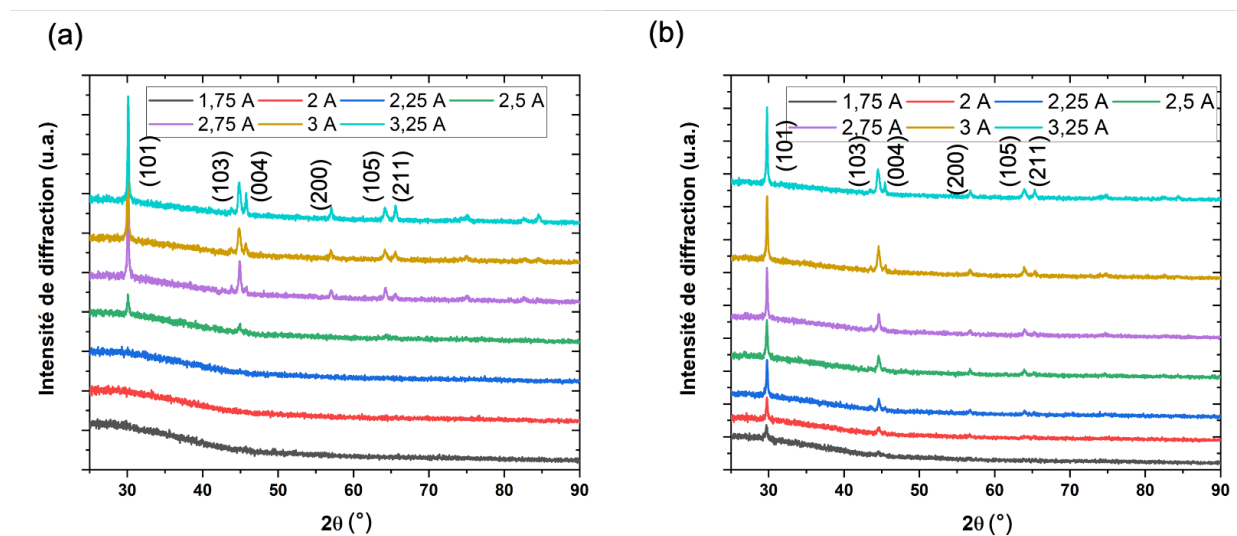


Figure 3-2. Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites TiO₂/Au-np élaborés avec différentes intensités électriques (a) brut d'élaboration ; (b) après traitement thermique (425 °C, 2 h, pression atmosphérique).

À partir des diffractogrammes de rayons X réalisés sur les films TiO₂/Au-np élaborés avec différentes intensités électriques avant et après recuit, la taille des cristallites a été calculée à partir des profils de la raie (101) (cf. tableau 3-2). Il est confirmé que les rayons X diffractent sur l'ensemble du revêtement, car la profondeur de diffraction est supérieure à l'épaisseur du film. Premièrement, pour les échantillons cristallisés avant traitement thermique (2,5-3,25 A), il existe une légère tendance à l'augmentation de la taille moyenne des cristallites à mesure que l'intensité électrique du dépôt augmente. Ceci pourrait être lié à la diminution de la concentration en np, à l'augmentation de la température du substrat ou encore à l'augmentation de l'épaisseur des films. Après traitement thermique, bien que la différence de taille des cristallites ne soit pas très importante entre ces échantillons, la taille moyenne des cristallites a toujours tendance à s'accroître lorsque l'intensité du dépôt augmente, surtout à partir de 2,75 A. Étrangement, il convient aussi de noter qu'il n'y a pas eu de changement significatif de la taille moyenne des cristallites durant le traitement thermique, contrairement aux observations de I. Sayah [3.1].

Taille moyenne de cristallites (nm)		
Intensités de dépôt (A)	Avant recuit	Après recuit
1,75	Amorphe	44 ± 2
2,0	Amorphe	43 ± 2
2,25	Amorphe	45 ± 2
2,5	40 ± 2	43 ± 2
2,75	48 ± 2	47 ± 2
3,0	45 ± 2	47 ± 2
3,25	48 ± 2	48 ± 2

Tableau 3-2. Taille moyenne des cristallites des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$ élaborés avec différentes intensités électriques avant/après recuit de 2 h à 425 °C.

3.2.2 Morphologie des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$

La morphologie des films après leur synthèse a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires (figure 3-3) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (figure 3-4). Tous les films nanocomposites présentent des protubérances plus ou moins importantes à la surface (figure 3-3). Comme attendu, l'introduction de np perturbe la croissance de la matrice et donc modifie sa morphologie (cf. paragraphe 1.2.3.1). Chaque Au-np sur la surface de TiO_2 peut être considérée comme un germe donnant naissance à un défaut de croissance, formant ainsi des excroissances à la surface du film. Les micrographies réalisées avec un détecteur à électrons rétrodiffusés, sensible au numéro atomique, permettent de révéler les Au-np qui apparaissent en blanc sur la figure 3-4. Comme attendu, le nombre de nanoparticules augmente avec la diminution de la vitesse de dépôt à flux de nanoparticules constant. L'ajustement de la vitesse de dépôt est donc un paramètre efficace afin de réguler le rapport [nanoparticules]/[matrice]. De plus, de larges agglomérats d'Au-np pouvant atteindre 500 nm de diamètre sont clairement visibles dans les revêtements ayant le rapport [nanoparticules]/[matrice] le plus élevé ($I = 1,75$ A). Cette agglomération pourrait expliquer la quantité très limitée d'Au-np issue de la lentille aérodynamique. Ces agglomérats se sont formés pendant le processus de synthèse des Au-np ou pendant le séchage des gouttelettes atomisées dans le générateur d'aérosol. D'une manière générale, la proportion en nanoparticules dans le film semble relativement faible. Pour des rapports [nanoparticules]/[matrice] faibles, il est attendu que la perturbation de la croissance du TiO_2 par les nanoparticules soit moins prononcée mais l'expérience montre que la situation réelle n'est pas si simple. En effet, la surface des films élaborés avec de faibles intensités électriques ($< 2,5$ A) est constituée de nodules de taille relativement petite (150-250 nm en moyenne), alors que ceux synthétisés avec des intensités électriques plus élevées ($> 2,5$ A) présentent des nodules de plus grande taille mais en moins grand nombre. Ce phénomène est directement lié au nombre de nanoparticules dans la couche et, probablement dans une moindre mesure à la vitesse de croissance. Par ailleurs, des zones non perturbées peuvent être distinguées sur les films synthétisés avec des intensités inférieures à 2,5 A. Il est probable que la formation d'agglomérats dans la suspension ou dans la lentille conduise à une plus densité de nanoparticules et donc à un nombre limité de défauts de croissance.

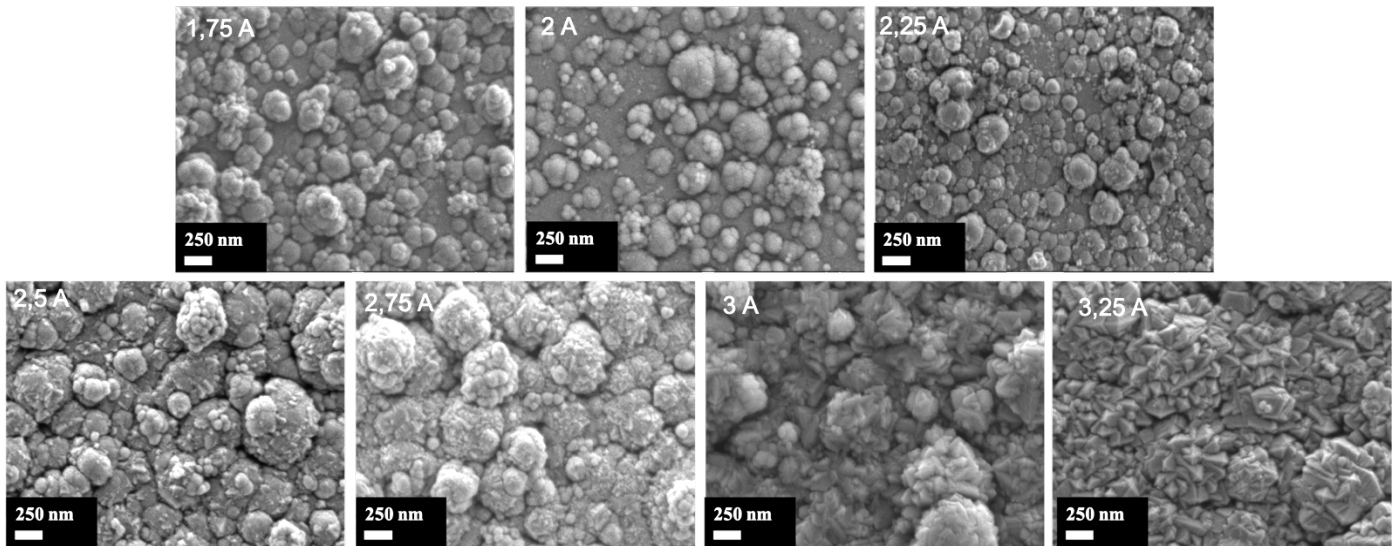


Figure 3-3. Morphologies de la surface des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$ synthétisés avec différentes intensités électriques appliquées sur les cibles de titane (mode d'imagerie : électrons secondaires).

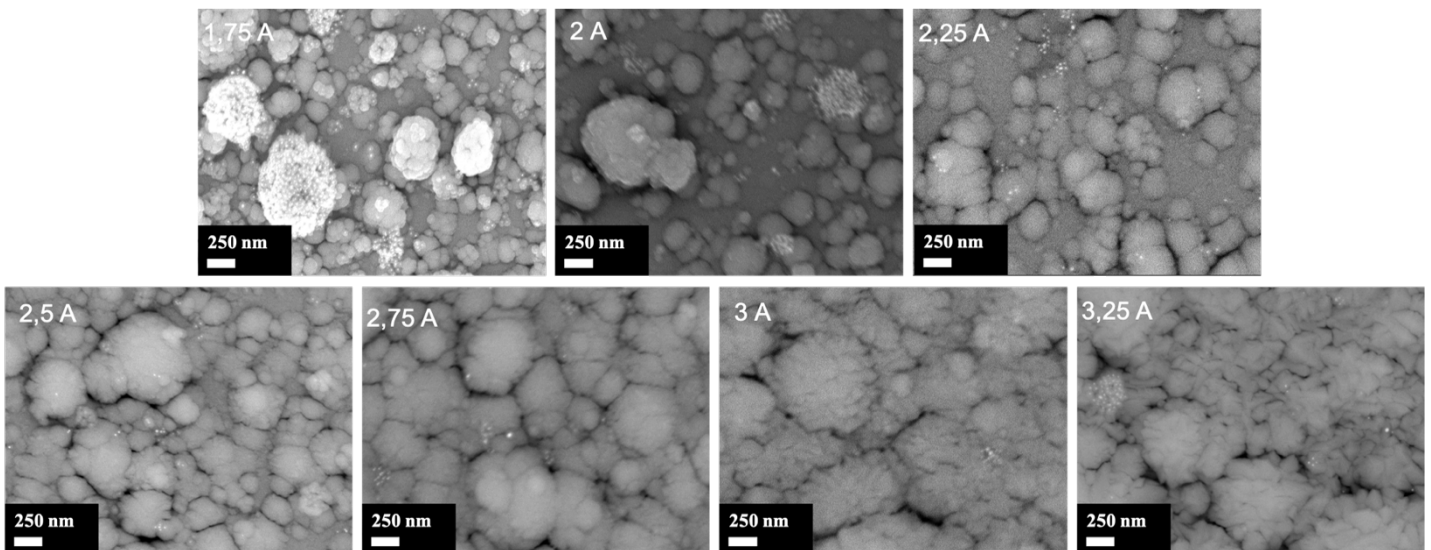


Figure 3-4. Morphologies de la surface des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$ synthétisés avec différentes intensités électriques appliquées sur les cibles de titane (mode d'imagerie : électrons rétrodiffusés).

3.2.3 Propriétés optiques des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$

Les propriétés optiques telles que la transmittance totale ou la réflectance diffuse des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$ sont étudiées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS-NIR. La figure 3-5 (a) montre leur transmittance totale. Les franges d'interférences de la transmittance sont dues aux multiples réflexions/transmissions partielles de la lumière à la surface du film et du substrat. Plus le nombre d'interférences est grande, plus le film est épais en accord avec la relation entre l'épaisseur du film (t), le nombre de franges (M) et l'indice de réfraction (n)

décrite dans l'équation 3-1 [3.2]. Comme attendu, plus l'intensité appliquée sur les cibles est élevée, plus le nombre de franges est grand, donc plus épais est le film. Le tableau 3-3 résume les épaisseurs, déterminées avec le logiciel SCOUT, des films nanocomposites TiO₂/Au-np déposés à différentes intensités. L'épaisseur du film nanocomposite augmente fortement avec l'intensité électrique pour un même temps de dépôt, et n'est pas a priori lié à la taille des défauts de croissance (pas le même ordre de grandeur). Par ailleurs, contrairement à la transmittance de films de TiO₂ déposé sur verre [3.3], la transmittance totale chute progressivement dans le domaine du visible. La figure 3-5(b) montre la réflectance diffuse des films nanocomposites. La réflectance diffuse augmente avec l'intensité appliquée sur les cibles de titane. La réflectance diffuse étant plus sensible à la diffusion de la lumière en surface, son augmentation peut être interprétée comme une augmentation de la surface de l'échantillon. De surcroît, une légère diminution de la réflectance diffuse (≈ 537 nm) dans un domaine où elle augmente fortement (400-1500 nm) est visible. Cet effet est lié à la présence des nanoparticules d'or et à leur effet plasmonique.

La transmittance ou la réflectance présente aussi une chute drastique pour des longueurs d'onde inférieure à 380 nm (< 340 nm pour le verre). Ce phénomène bien connu est relié à l'absorption interbande du TiO₂ et correspond à l'absorption de photons par excitation d'électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Équation 3-1
$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)}$$

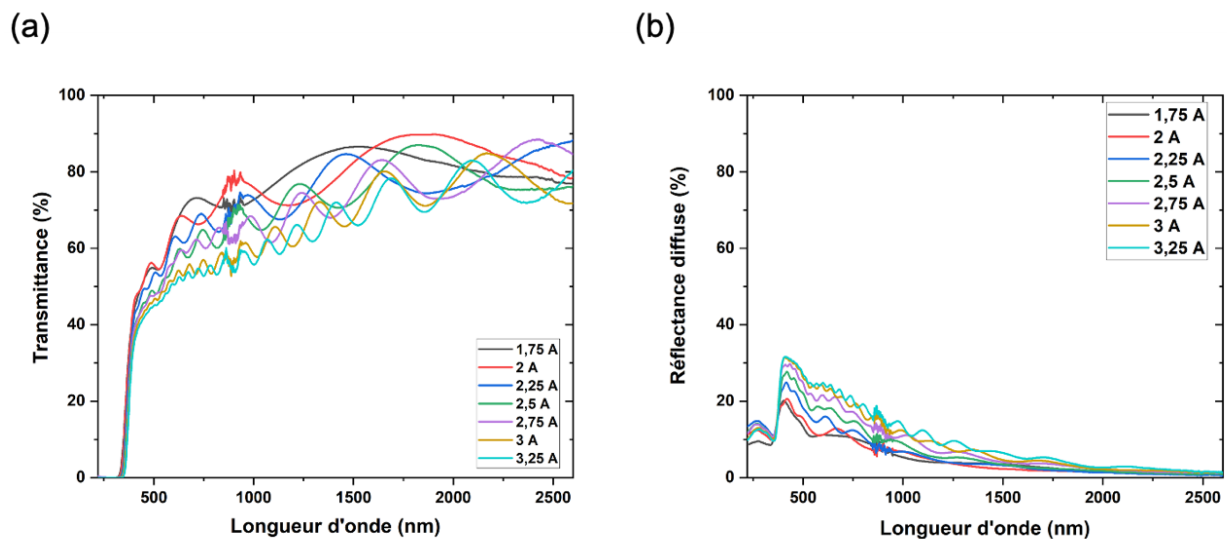


Figure 3-5. Transmittance totale (a) et réflectance diffuse (b) des films nanocomposites TiO₂/Au-np préparés en faisant varier l'intensité de courant électrique de la décharge.

Intensités de dépôt (A)	Épaisseur du dépôt (nm)
1,75	406 ± 10
2,0	456 ± 10
2,25	712 ± 10
2,5	943 ± 10
2,75	1229 ± 15
3,0	1695 ± 15
3,25	2209 ± 15

Tableau 3-3. Épaisseurs des films nanocomposites TiO₂/Au-np pulvérisés à différentes intensités.

3.2.4 Propriétés topographiques des films nanocomposites TiO₂/Au-np

L'analyse AFM (Microscopie à Force Atomique) des films nanocomposites TiO₂/Au-np déposés à différentes intensités de courant électrique appliquées sur les cibles en titane a été réalisée à l'institut Femto-ST (MN2S, équipe MOSAIC). L'analyse AFM a été mise en œuvre pour évaluer les potentialités de cette technique pour la détermination de la rugosité et de la surface spécifique des films nanocomposites. Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope AFM (Bruker Dimension Icon SPM system) en mode Tapping (cf. Annexe A). La zone d'analyse AFM pour chaque échantillon est de 10 x 10 μm². La rugosité surfacique Sq et la surface spécifique ont ensuite été calculées à l'aide du logiciel Gwyddion après un simple « flatten » des images AFM. La figure 3-6 montre la rugosité surfacique et la surface spécifique en fonction de l'intensité appliquée sur les cibles en titane et la corrélation avec la réflectance diffuse présentée précédemment (cf. paragraphe 3.2.3).

La rugosité surfacique maximale est obtenue pour l'échantillon déposé à 1,75 A, puis tous les autres échantillons ont des rugosités autour de 60-80 nm. La présence de quelques agglomérats de très grande taille (jusqu'à plusieurs centaines de nm) est probablement la raison pour laquelle la rugosité surfacique est très grande, contrairement à la surface développée de cet échantillon (cf. figure 3-6). À l'exception de cet échantillon (1,75 A), la rugosité et la surface spécifique évolue de manière assez similaire. Les films élaborés avec des intensités comprises entre 2,5 et 2,75 A présentent un maximum, et développent a priori les plus grandes surfaces spécifiques. L'évolution de la réflectance diffuse suit approximativement la même tendance que celle de la surface spécifique mesuré par l'AFM, sauf pour les films déposés à 3 et 3,25 A pour lesquelles la réflectance diffuse continue d'augmenter.

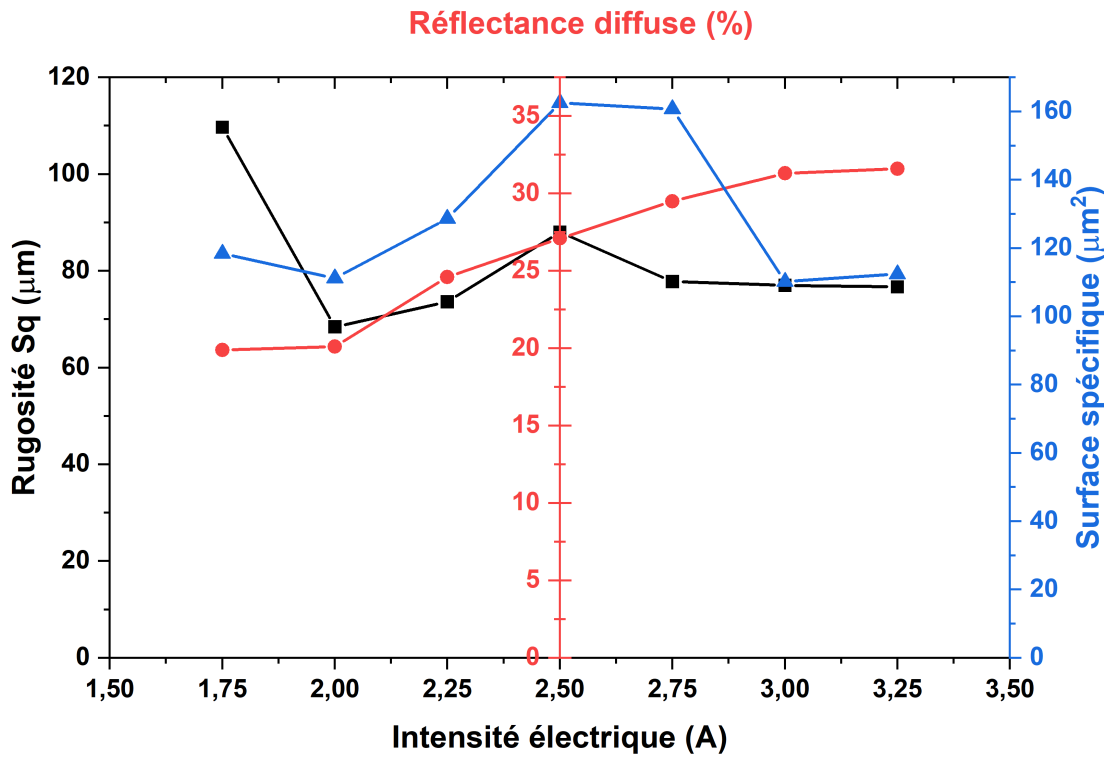


Figure 3-6. Rugosité surfacique S_q et surface spécifique des films nanocomposites $TiO_2/Au-np$ pulvérisés avec différentes intensités électriques (mesures AFM) et corrélation avec la réflectance diffuse mesurée à 410 nm.

La figure 3-7 montre les images 3D d'analyse AFM générées par le logiciel Gwyddion pour les échantillons déposés à 1,75, 2,5 et 3,25 A. Sur l'image de 1,75 et 3,25 A, de gros nodules (300-500 nm) sont observés. Par contre, les facettes observées au MEB ne sont pas visibles à l'AFM en raison de sa résolution liée au pas de mesure, la taille et la profondeur de la pointe. La surface spécifique estimée par AFM est donc probablement sous-estimée, ce qui peut expliquer la différence avec la réflectance diffuse.

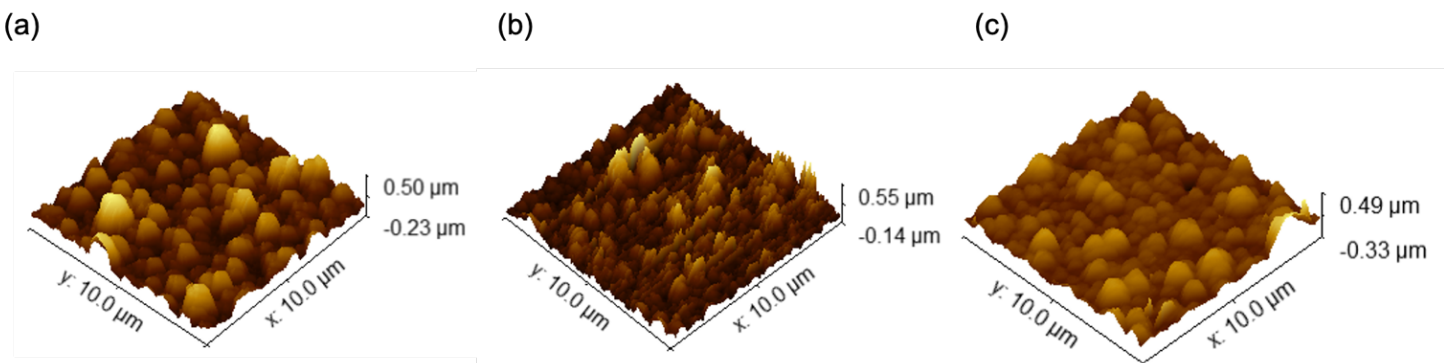


Figure 3-7. Images 3D des analyses AFM des films nanocomposites de $TiO_2/Au-np$ pulvérisés à différentes intensités électriques appliquées sur les cibles de titane (a) 1,75 A, (b) 2,5 A et (c) 3,25 A.

3.2.5 Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites TiO₂/Au-np

La figure 3-8 montre les résultats des tests photocatalytiques par la dégradation de l'Orange G. La constante de vitesse apparente (K_{app}) de ces échantillons avant et après recuit est présentée. L'activité photocatalytique respecte le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, correspondant à une réaction de pseudo-ordre un. L'erreur de mesure du K_{app} de $0,5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ est obtenue à partir de la différence d'efficacité photocatalytique entre plusieurs expériences photocatalytiques successives sur le même échantillon. Les résultats montrent que l'efficacité photocatalytique des échantillons avant recuit augmente avec l'intensité de pulvérisation jusqu'à 2,75 A, puis stagne. Ce comportement pourrait être attribué à la cristallisation de la matrice sous la structure anatase associée une grande surface spécifique (selon les mesures de réflectance diffuse). De plus, la présence d'agglomérats d'Au-np à la surface pourrait aussi réduire la surface spécifique liée à la matrice TiO₂ et donc diminuer le K_{app} . Il convient de noter que les échantillons non cristallins ($I < 2,5 \text{ A}$) présentent des propriétés photocatalytiques, même si le K_{app} de photocatalyse est particulièrement faible. En fait, le TiO₂ amorphe ou non cristallin peut également présenter une certaine activité photocatalytique, mais son efficacité photocatalytique est généralement inférieure à celle du dioxyde de titane cristallin. En effet, le dioxyde de titane amorphe présente un plus grand nombre de centres de recombinaison, ce qui limite considérablement la durée de vie des porteurs.

Les K_{app} des échantillons recuits ont tous respectivement augmenté. Comme présenté précédemment (paragraphe 3.2.1), la structure et la microstructure avant et après le recuit sont similaires pour les échantillons déposés à intensités de décharge élevées ($> 2,75 \text{ A}$). L'amélioration de l'efficacité photocatalytique peut être attribuée à l'ajustement des propriétés de surface et de l'état des défauts, facteurs qui agissent sur les propriétés de transport des porteurs de charges. Par ailleurs, le contact entre la nanoparticule et la matrice de TiO₂ peut s'être amélioré avec le post-traitement, et par conséquent renforce l'effet plasmonique lié aux nanoparticules d'or.

Pour les échantillons qui cristallisent après recuit, l'augmentation de l'efficacité photocatalytique est principalement due à la cristallisation du TiO₂ en anatase. Cependant, pour les films élaborés à 1,75 A, l'effet de la cristallisation après le recuit n'a pas entraîné d'augmentation significative du K_{app} contrairement à ceux déposés à 2 et 2,25 A. Enfin, au vu des températures appliquées lors du traitement thermique, la diffusion d'éléments du substrat dans la couche nanocomposite devrait être considérée. Afin de s'en prémunir, il est donc nécessaire d'appliquer une barrière à la diffusion du sodium [3.4]-[3.6]. Un dépôt de 400 nm de SiN_x est donc déposé sur le substrat en verre dans les essais suivants.

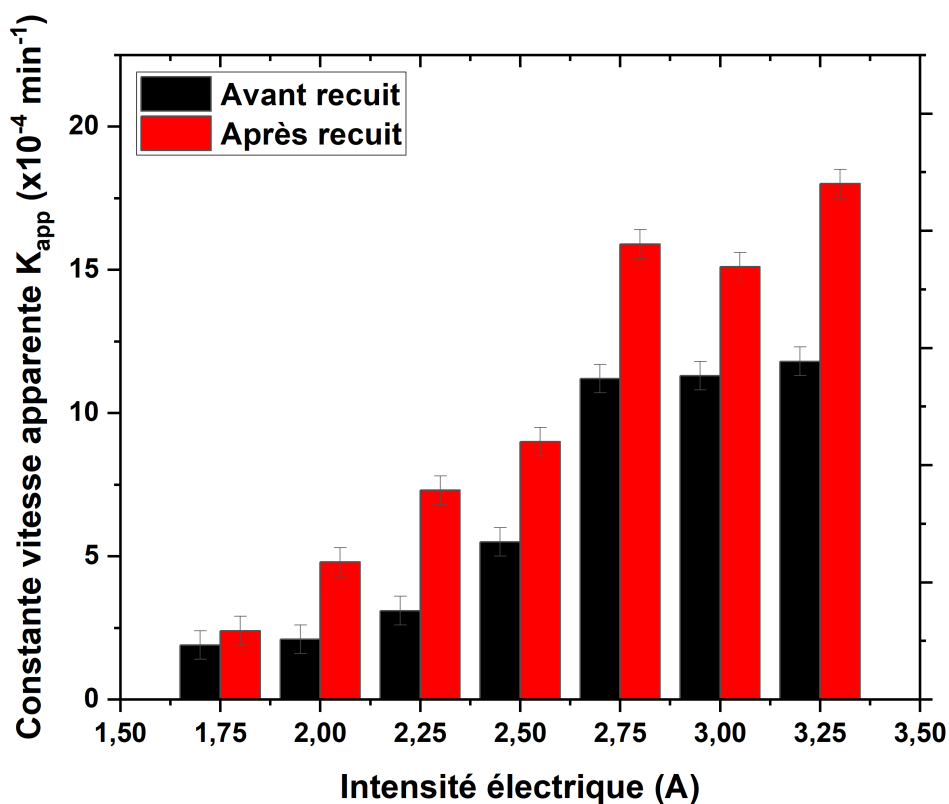


Figure 3-8. Comparaison de la constante vitesse apparente K_{app} pour les films nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{Au-np}$ synthétisés avec différentes intensités électriques avant et après recuit à 425°C pendant 2 h à pression atmosphérique sous air statique.

D'après les résultats de ces échantillons, la faible quantité d' Au-np et des agglomérats incorporés dans le film limite la contribution d' Au-np (effet plasmon) sur l'activité photocatalytique. La modification de l'intensité électrique appliquée sur les cibles de pulvérisation de la matrice modifie a priori que modérément les propriétés microstructurales de la matrice TiO_2 (faible réduction de taille des cristallites). La stratégie choisie pour faire varier le ratio [nanoparticules]/[matrice] par modification de l'intensité électrique appliquée sur les cibles de pulvérisation de la matrice n'est pas l'option la plus appropriée dans le cas de nanoparticules d'or. Dans ce cas bien spécifique, l'utilisation de masque à la sortie de la lentille serait plus adaptée car cette solution ne modifie pas l'état d'agglomération à la condition que le flux de nanoparticules soit suffisant.

3.3 Variation du rapport [nanoparticules]/[matrice] par modification de la concentration en nanoparticules dans la suspension

La seconde stratégie envisagée consiste à faire varier directement la concentration de nanoparticules dans la suspension. L'intensité appliquée sur les cibles de pulvérisation de la matrice est fixe (2,5 A). Cette méthode est plutôt réservée aux nanoparticules qui peuvent

être déposées en grandes quantités avec un taux d'agglomération relativement faible, ce qui permet une variation relativement importante du ratio [nanoparticules]/[matrice]. La capacité d'incorporer de grandes quantités de SiO₂-np dans la matrice TiO₂ a été démontrée lors d'essais préliminaires. C'est pourquoi les nanoparticules de SiO₂ ont été utilisées pour réaliser cette étude. De plus, le SiO₂ n'est pas photocatalytiquement actif (large bande interdite et chimiquement inerte [3.7][3.8]), et ne contribue pas à la performance photocatalytique des films TiO₂/SiO₂-np. Ainsi seuls les changements au niveau de la matrice dus à l'incorporation de différentes concentrations de nanoparticules de SiO₂ affectent les propriétés photocatalytiques. Cette étude permet de comprendre l'impact des changements induits par l'introduction des nanoparticules sur les propriétés photocatalytiques de la matrice des films nanocomposites.

Les suspensions de SiO₂-np sont préparées avec une poudre de nanoparticules de SiO₂ provenant de chez *EVONIK industrie* mélangée à de l'éthanol absolue de 99 %. La concentration en nanoparticules de cette suspension est variée de maximum 1,0 g/L à minimum 0,001 g/L par dilutions successives. Les conditions de travail sont résumées dans le tableau 3-4. Une pression d'entrée du générateur d'aérosol de 3 bars et un OC de 275 µm ont été choisis pour maximiser la quantité de SiO₂-np déposées. Un film de TiO₂ de référence est préparé en activant le jet sans nanoparticules et en alimentant une solution d'éthanol seule à partir du générateur d'aérosol, ceci afin de compenser la différence de pression causée par le jet de nanoparticules. Toutes les suspensions sont systématiquement agitées au bain d'ultrason pendant une heure avant le dépôt. La matrice de TiO₂ est déposée avec une intensité de 2,5 A pendant 1 h pour éviter un traitement de recuit après l'élaboration. Le même substrat en verre de la série précédente avec un prétraitement de 400 nm de SiN_x pour la barrière de diffusion du sodium a été utilisé.

Cette étude est répétée deux fois sur deux différentes tailles de SiO₂-np (20 et 90 nm) afin d'évaluer l'impact de la taille de nanoparticules sur la morphologie du film nanocomposite.

Paramètres de la lentille aérodynamique			Paramètres de pulvérisation de la matrice					
Pression d'entrée de générateur (bars)	Orifice critique (µm)	Dernier diaphragme (mm)	Intensité de dépôt (A)	Fréquence (kHz)	Temps mort (µs)	Débit Ar (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Pression de dépôt (Pa)
3	275	2,2	2,5	50	4,0	120	40	≈ 0,75

Tableau 3-4. Conditions utilisées pour déposer les films nanocomposites de TiO₂/SiO₂-np.

3.3.1 Propriétés structurales des films nanocomposites TiO₂/SiO₂-np

Les diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites de TiO₂/SiO₂-np après élaboration sont présentés sur la figure 3-9. Tous les films sont cristallisés en anatase (structure tétragonal I4₁/amd). Aucun pic correspondant au SiO₂-np n'est observé car les nanoparticules sont amorphes. Contre toute attente, l'augmentation de la proportion de SiO₂ dans la suspension n'impacte pas significativement la structure et la microstructure de la matrice en TiO₂. L'effet de la taille des SiO₂-np sur la cristallisation n'est pas évident non plus.

Les mesures de la taille moyenne des cristallites sont présentées dans le tableau 3-5. Là encore, la concentration ou la taille des nanoparticules ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la taille des cristallites. En corollaire, l'augmentation de taille de cristallites observée avec l'introduction d'Au-np (cf. paragraphe 3.2.1) serait plutôt liée à l'augmentation de température de dépôt ou de l'épaisseur des films, plutôt qu'aux nanoparticules. L'intensité des pics de diffraction étant relativement faible, l'analyse plus approfondie de la microstructure est trop délicate au vu des incertitudes de mesures.

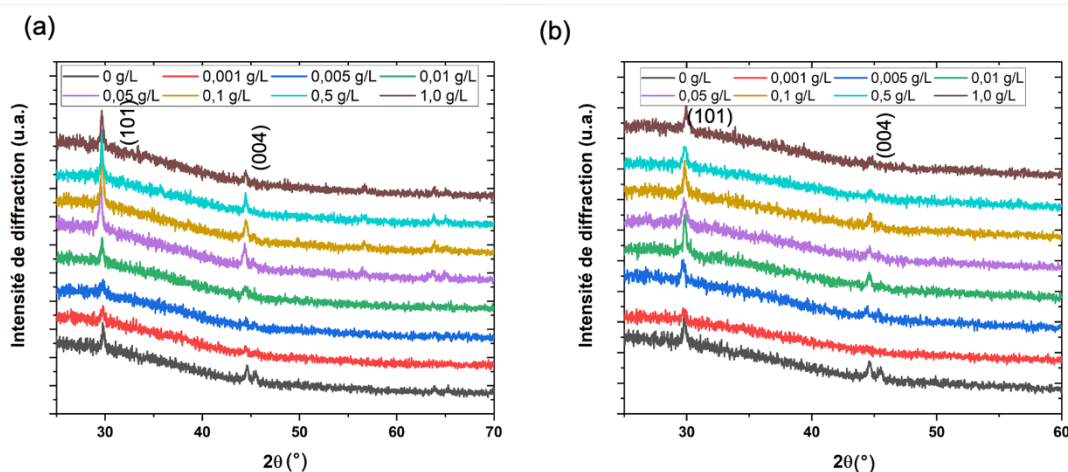


Figure 3-9. Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np préparés avec différentes concentrations de nanoparticules en suspension (a) taille de SiO_2 -np de 20 nm ; (b) taille de SiO_2 -np de 90 nm.

Taille moyenne de cristallites (nm)		
Concentrations de la suspension (g/L)	SiO_2 -np de 20 nm	SiO_2 -np de 90 nm
0,0	38 ± 2	38 ± 2
0,001	28 ± 5	29 ± 5
0,005	31 ± 5	32 ± 5
0,01	35 ± 2	41 ± 2
0,05	35 ± 2	27 ± 2
0,1	36 ± 2	41 ± 2
0,5	39 ± 2	30 ± 5
1,0	34 ± 2	39 ± 2

Tableau 3-5. Taille moyenne des cristallites des films nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np préparés avec différentes concentrations de nanoparticules en suspension pour deux tailles de nanoparticules (20 et 90 nm).

3.3.2 Morphologie des films nanocomposites de TiO_2/SiO_2 -np

Les figures 3-10 et 3-11 montrent l'analyse morphologique des films nanocomposites préparés respectivement avec des SiO_2 -np de 20 et 90 nm. Le film de TiO_2 seul est un film mince, d'environ 579 nm, relativement dense avec des grains colonnaires uniformes (cf. figures 3-12

et 13) formant des facettes à la surface en cohérence avec les conditions de dépôt (300 °C, 0,75 Pa). Les caractéristiques morphologiques correspondent à la zone 2 du diagramme de zones de structure (cf. paragraphe 1.2.2). En effet, dès 0,001 g/L la formation de protrusions ou nodules est perceptible. L'introduction d'une petite quantité de nanoparticules dans le film de la matrice (4,8 % de SiO₂ dans le cas de 90nm) fait une différence significative dans la morphologie du film. Avec une taille de 90 nm, il est clair que le diamètre des protrusions est plus faible mais le nombre de protubérances est plus élevé, à concentration identique. Cet effet est également visible avec l'augmentation de la concentration de la suspension en nanoparticules. Les caractéristiques des protubérances comme leur largeur moyenne ont été estimées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images (Image J) pour les revêtements synthétisés avec une suspension de SiO₂-np de 0,001, 0,01, 0,1 et 1,0 g/L (diamètre 90 nm). La figure 3-14(a) montre que plus la concentration de la suspension est élevée, plus le diamètre moyen des protubérances est faible et plus l'écart type de la taille des protubérances est faible, ce qui indique que plus la concentration de la suspension est élevée, plus les nodules sont fins et uniformes. Il est mis en évidence dans les zones entourées de rouge de la figure 3-11.

Avec l'augmentation de la concentration en nanoparticules dans la matrice, la probabilité qu'une nanoparticule se condense à proximité d'une zone de défaut de croissance devient plus grande, ce qui limite la croissance nodulaire du défaut en raison de la formation d'une nouvelle croissance nodulaire. La croissance du film de matrice est constamment limitée de sorte que la morphologie tend vers une morphologie pulvérulente. Ceci est d'autant plus vrai avec l'augmentation de la taille des particules. Similairement, un défaut de croissance causé par une particule de 90 nm a un diamètre plus grand que celui engendré avec une np de 20 nm (cf. paragraphe 1.2.3.1). Ainsi il est plausible que la probabilité de capture d'une autre np par le défaut de croissance augmente. Une explication possible pourrait être liée à leur nombre. En effet, pour une même concentration de suspension, le nombre de SiO₂-np de taille 20 nm est \approx 100 fois plus grande par rapport à celle de 90 nm en les considérant comme sphériques. La probabilité de former des agglomérats augmente et limite la quantité de SiO₂-np déposé sur le substrat. De plus, les nanoparticules de 20 nm précipitent beaucoup plus rapidement au fond de la suspension et appauvrissent cette dernière.

La concentration de nanoparticules de SiO₂ est approchée (à quelques %) en estimant le pourcentage atomique (% at.) en Si dans les films nanocomposites déposés sur des substrats en Fe ne contenant ni Si ni Ti, qui est mesuré à une tension d'accélération de 15 kV par la technique de EDS (annexe A). Le modèle de correction de matrice Phi (RhoZ) a été utilisé, bien que les conditions de mesures soient perturbées par la rugosité, la porosité, et l'inhomogénéité chimique. Comme le montre la figure 3-11, lorsque la concentration de la suspension de SiO₂-np passe de 1,0 à 0,5 g/L, la concentration de SiO₂-np dans le film est réduit de moitié environ. Lorsque la concentration des suspensions de SiO₂-np varie de 0,1 à 0,005 g/L, il n'y a pas de changement significatif dans le pourcentage de SiO₂-np dans des films. L'agglomération des SiO₂-np devenant plus sévère aux faibles concentrations de suspension, le nombre de nanoparticules déposées dans cette gamme de concentration (0,1 à 0,005 g/L) évolue peu. Cela n'exclut pas la possibilité que la zone mesurée ne soit pas représentative du film dans son ensemble. Par ailleurs, la concentration de la suspension de SiO₂-np passe de 1,0 à 0,001 g/L, la concentration de silicium dans la suspension a été réduite d'un facteur d'environ 1000 alors que la concentration de SiO₂-np est seulement réduite de 39,6 à 4,8 %, soit d'un facteur 10 environ.

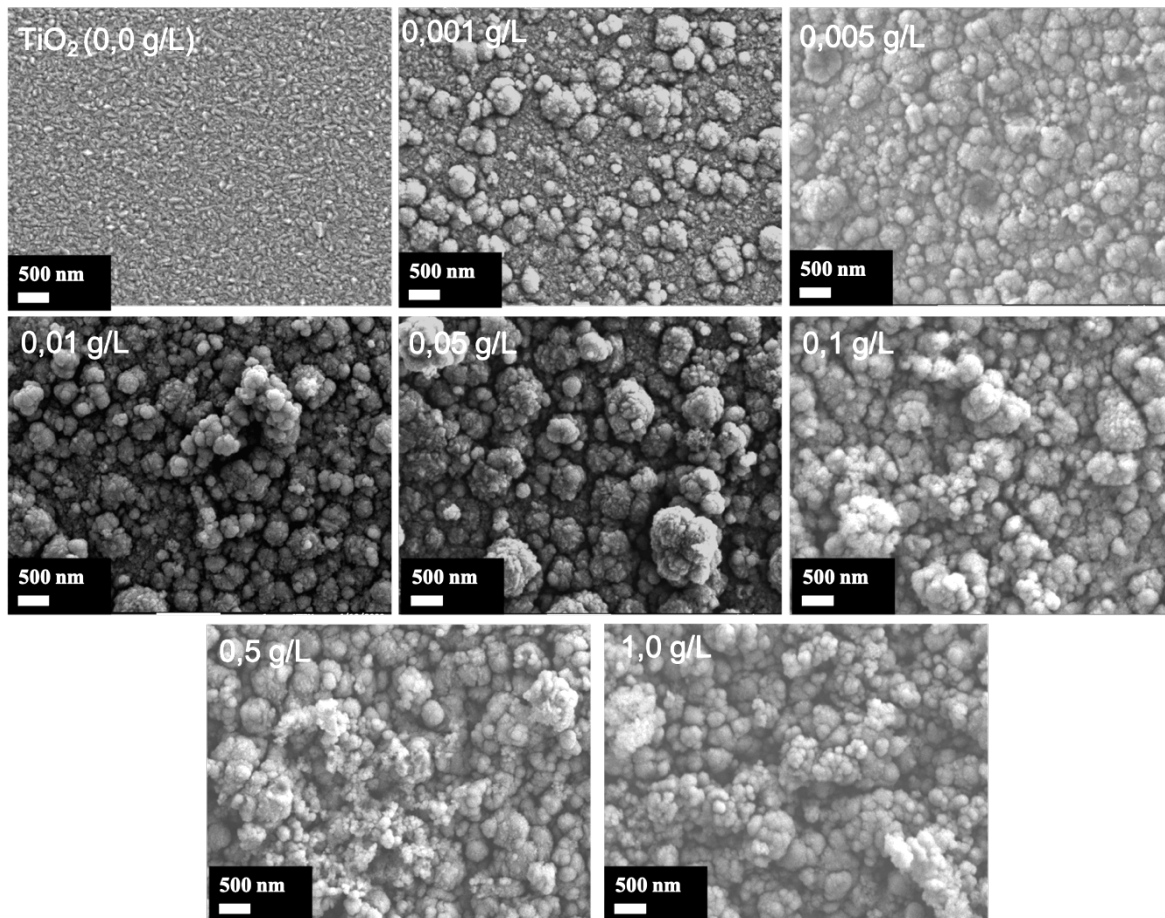


Figure 3-10. Topographies des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparées à partir de suspensions ayant différentes concentrations de $\text{SiO}_2\text{-np}$ de la taille 20 nm.

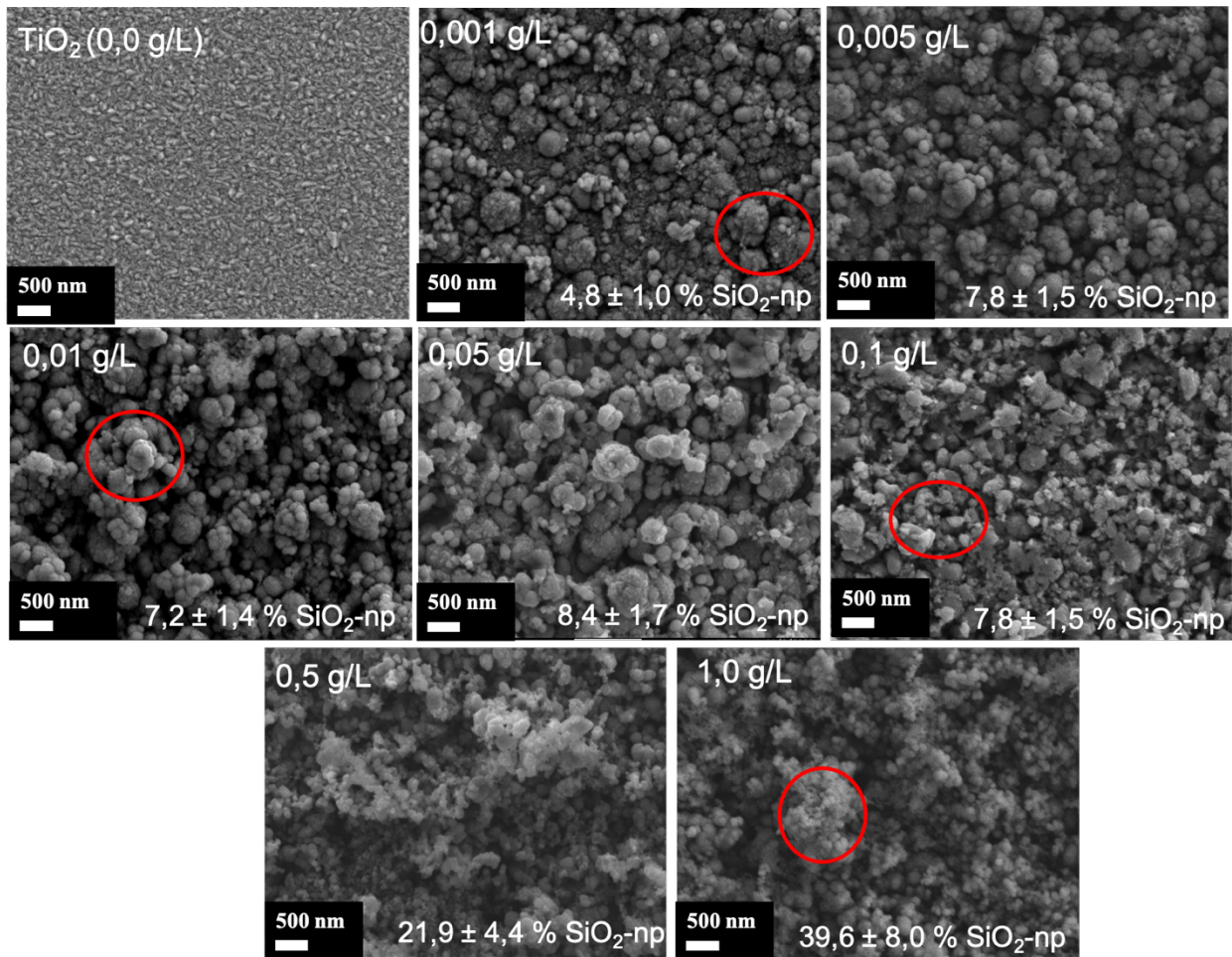


Figure 3-11. Topographies des films nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np préparées à partir de suspensions ayant différentes concentrations de SiO_2 -np de la taille 90 nm.

Les figure 3-12 et figure 3-13 révèlent les fractographies des films TiO_2/SiO_2 -np préparés respectivement avec des SiO_2 -np de 20 et 90 nm. Les épaisseurs des films estimées à partir des fractographies sont également indiquées dans les figures 3-12 et 3-13. Il a été constaté que les films contenant des nanoparticules de 90 nm étaient plus épais que les films contenant des nanoparticules de 20 nm à la même concentration de nanoparticules dans la suspension, et cette différence d'épaisseur a été due au fait que l'introduction des nanoparticules de 90 nm perturbait davantage de la croissance du TiO_2 , ce qui a entraîné une plus grande porosité interne des films. En effet, dès 0,005 g/L (cf. figure 3-13), la croissance colonnaire laisse place à une croissance plutôt nodulaire dont la hauteur de certains nodules est aussi grande que l'épaisseur du film, contrairement aux films préparés avec des nanoparticules de 20 nm où la croissance colonnaire est visible au-delà de 0,1 g/L. Au-delà de 0,5 g/L, la morphologie colonnaire disparaît complètement pour les films synthétisés avec des SiO_2 -np de 90 nm, seuls des nodules de hauteur très inférieure à celle du film sont formés. À 1,0 g/L, le film nanocomposite est constitué de nodules sphériques très fins faiblement reliés entre eux, ressemblant à de la poudre. Ce phénomène n'est pas observé dans les films préparés avec des SiO_2 -np de 20 nm, comme le montre la figure 3-12. La taille latérale de la protubérance atteint au minimum quelques centaines de nm pour des épaisseurs de films d'environ 1,0 μm . Pour résumer, la morphologie des films nanocomposites est formée d'une zone interfaciale

relativement dense plus ou moins épaisse à partir de laquelle des protubérances croissent. Cela conduit à la formation d'un film poreux et rugueux. L'estimation de la rugosité est impossible avec des techniques telles que la microscopie à force atomique.

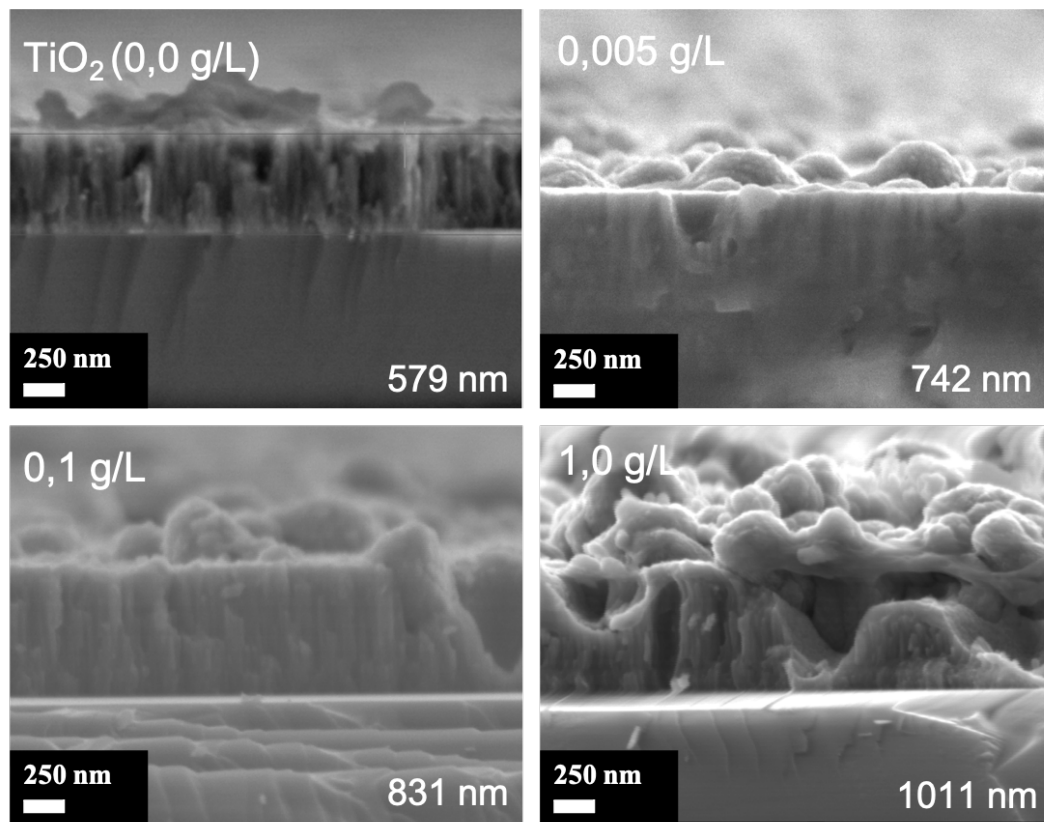


Figure 3-12. Fractographies de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ films nanocomposites avec différentes concentrations de suspension de $\text{SiO}_2\text{-np}$ de la taille 20 nm.

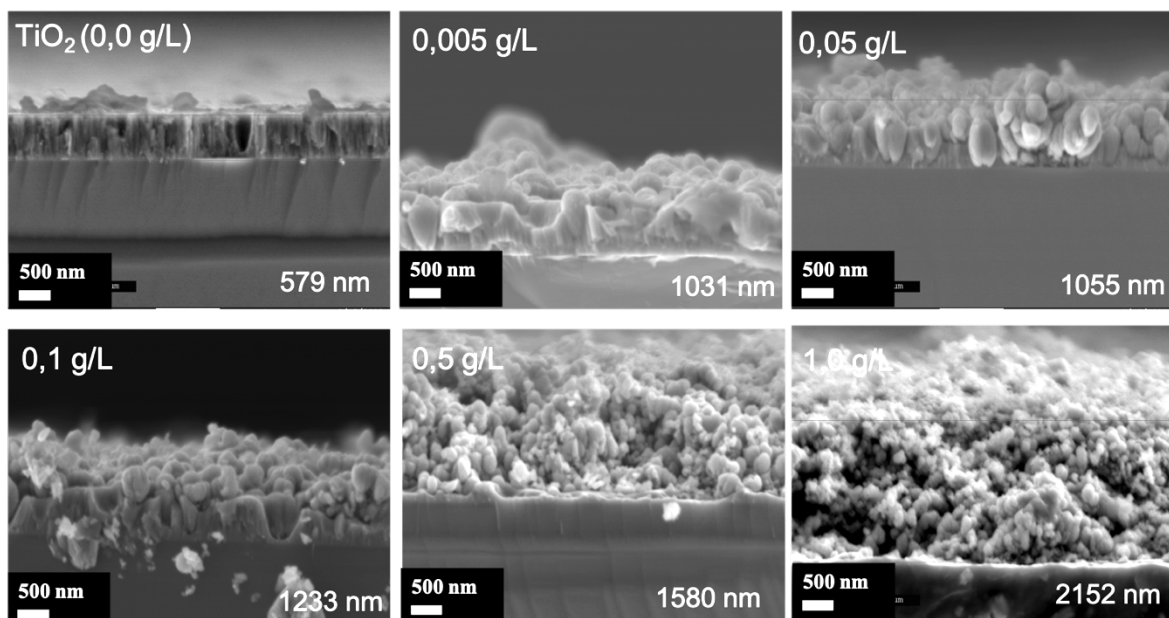


Figure 3-13. Fractographies de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ films nanocomposites avec différentes concentrations de suspension de $\text{SiO}_2\text{-np}$ de la taille 90 nm.

La figure 3-14(b) présente l'évolution de la porosité et du rapport en % at. [Ti]/[Si] pour les revêtements synthétisés avec une suspension de SiO₂-np de 90 nm. Comme attendu, la teneur relative en Si augmente bien au détriment du Ti avec l'augmentation de la concentration de la suspension en nanoparticules. Comme le montre la figure 3-14(b), le ratio [Ti]/[Si] dans le film diminue lorsque la concentration de la suspension augmente, ce qui indique que le nombre d'atomes de Si dans le film augmente, ce qui signifie que davantage de SiO₂-np sont déposées dans le film lorsque la concentration de la suspension augmente.

Sur la figure 3-13, il peut être observé que l'épaisseur des films augmente avec la concentration de la suspension en nanoparticules, alors que le temps de dépôt a été fixé à 1 heure pour tous les revêtements. L'épaisseur du film de TiO₂ pur est d'environ 579 nm. L'épaisseur du revêtement nanocomposite synthétisé avec 1,0 g/L de suspension de SiO₂-np est de plus de 2 µm. Seule la hauteur de la protubérance ne peut expliquer une telle variation d'épaisseur, d'autant plus que la taille des nodules diminue avec l'augmentation de la concentration de la suspension en nanoparticules. De même, l'introduction des nanoparticules en de telle proportion (max 39,6 % de SiO₂-np) n'explique pas l'augmentation de l'épaisseur. En considérant un flux constant de particules pulvérisées se condensant sur le substrat (temps de dépôt fixe, puissance de pulvérisation et position du substrat en fonction des cibles et du flux de nanoparticules), la porosité induite par la formation de la protubérance pourrait contribuer à ce comportement. En comparant l'épaisseur du film nanocomposite avec celle du film de TiO₂ seul, une approximation de la porosité volumique peut être estimée selon l'équation 3-2 (figure 3-14(b)). Ainsi, il apparaît que l'introduction de nanoparticules de SiO₂ dans les films de TiO₂ induit la formation de pores liés au changement morphologique des couches.

$$\text{Équation 3-2} \quad \text{Porosité} = \frac{\text{Épaisseur}_{\text{échantillon}} - \text{Épaisseur}_{\text{TiO}_2}}{\text{Épaisseur}_{\text{échantillon}}}$$

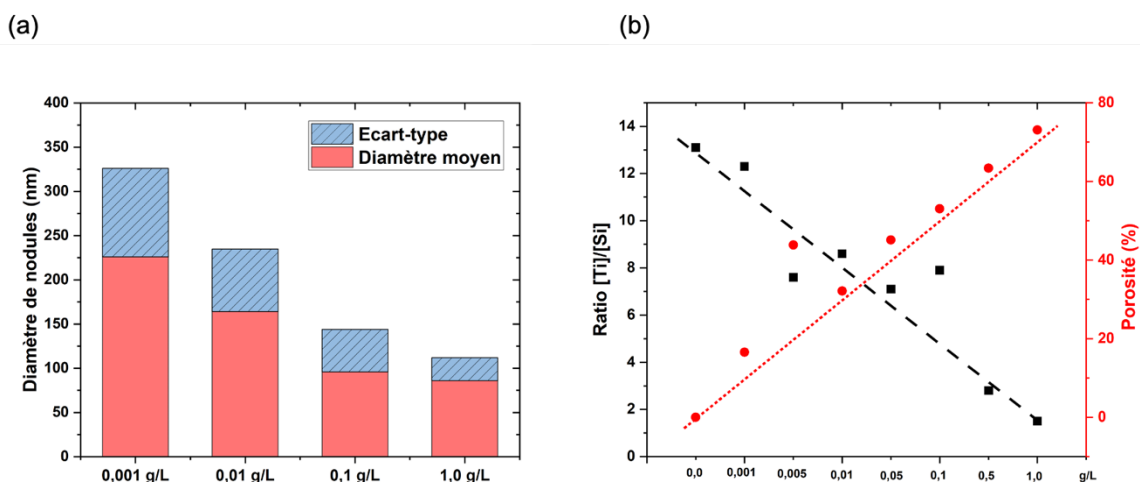


Figure 3-14. Données des films nanocomposites de TiO₂/SiO₂-np préparées à partir de différentes concentrations de nanoparticules dans la suspension (diamètre 90 nm) (a) évolution du diamètre moyen des nodules et (b) rapport de concentration [Ti]/[Si] et taux de porosité dans les films.

3.3.3 Propriétés optiques des films nanocomposites de TiO₂/SiO₂-np

La figure 3-15 montre les courbes de transmittance totale et de réflectance diffuse pour les films nanocomposites synthétisés avec des nanoparticules de SiO₂ de 20 et 90 nm. Le film de TiO₂ seul présente une courbe de transmittance typique pour un film mince diélectrique dense déposé sur verre avec une couche de SiN_x. L'intercalation de la barrière ne génère pas de franges d'interférence pour des longueurs d'onde supérieures à 1500 nm. L'introduction des nanoparticules détériore la transmittance principalement dans le domaine du visible et de l'infrarouge proche (400-2000 nm). Ce comportement est principalement attribué à la diffusion de la lumière en surface et en masse par les nombreuses interfaces générées par l'introduction des nanoparticules et les défauts de croissance. En outre, l'indice de réfraction n diminuerait en raison du mélange du film de TiO₂ avec les nanoparticules de SiO₂ ou les pores ayant des indices de réfraction plus faibles ($n(\text{TiO}_2) \approx 2,5$, $n(\text{SiO}_2) \approx 1,5$ et $n(\text{air}) \approx 1$). Les théories bien connues sur les milieux effectifs prédisant un indice de réfraction effectif dans les milieux hétérogènes ne sont pas valables en raison de la diffusion non négligeable de la lumière par les pores et de la densité trop élevée des pores [3.9]. La diffusion de la lumière se produit à l'interface entre deux régions d'indice de réfraction différent (pore ou seconde phase telle que les nanoparticules) [3.10]. L'effet de la diffusion de la lumière sur la transmittance du film dépend de la taille du défaut par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente. Trois comportements peuvent être distingués : (i) pour une taille du défaut inférieure à la longueur d'onde, la diffusion de Rayleigh bien connue se produit, (ii) pour une taille de défaut supérieure à la longueur d'onde, la diffraction de la lumière prévaut, et (iii) pour une taille de défaut d'un ordre de grandeur de la longueur d'onde, l'approximation de van de Hulst dérivée de la théorie de Mie s'appliquerait. Selon la taille de la protubérance, la diffusion de la lumière proviendrait d'une large gamme de défauts [3.11]-[3.13].

Les courbes de transmittance obtenue pour les films nanocomposites synthétisé avec deux différentes tailles de nanoparticules se ressemblent beaucoup, bien que la dégradation de la transmittance soit légèrement plus marquée avec des tailles de nanoparticules plus larges. Ce comportement est principalement attribué à la diffusion de la lumière en surface et dans la masse du revêtement par les nombreuses interfaces générées par l'introduction des nanoparticules et la formation de défauts de croissance. Au fur et à mesure que la concentration de la suspension augmente, l'opacité des revêtements nanocomposites augmentent passant d'un film transparent de TiO₂ à une couleur de plus en plus blanche, synonyme de diffusion de la lumière visible. L'évolution de la détérioration de la transmittance est cohérente avec les changements observés dans la morphologie et la porosité.

Ce phénomène se traduit également par une augmentation de la réflectance diffuse des films nanocomposites. Il est remarquable que, pour une concentration donnée de la suspension en nanoparticules, la réflectance diffuse des films synthétisés avec des nanoparticules de 90 nm est plus élevée que celle des films réalisés avec un diamètre de 20 nm. Bien que ces résultats ne soient que qualitatifs, ils sont très sensibles aux moindres défauts et permettent de comparer la surface développée des films, qu'il est difficile d'estimer autrement au vu des perturbations générées.

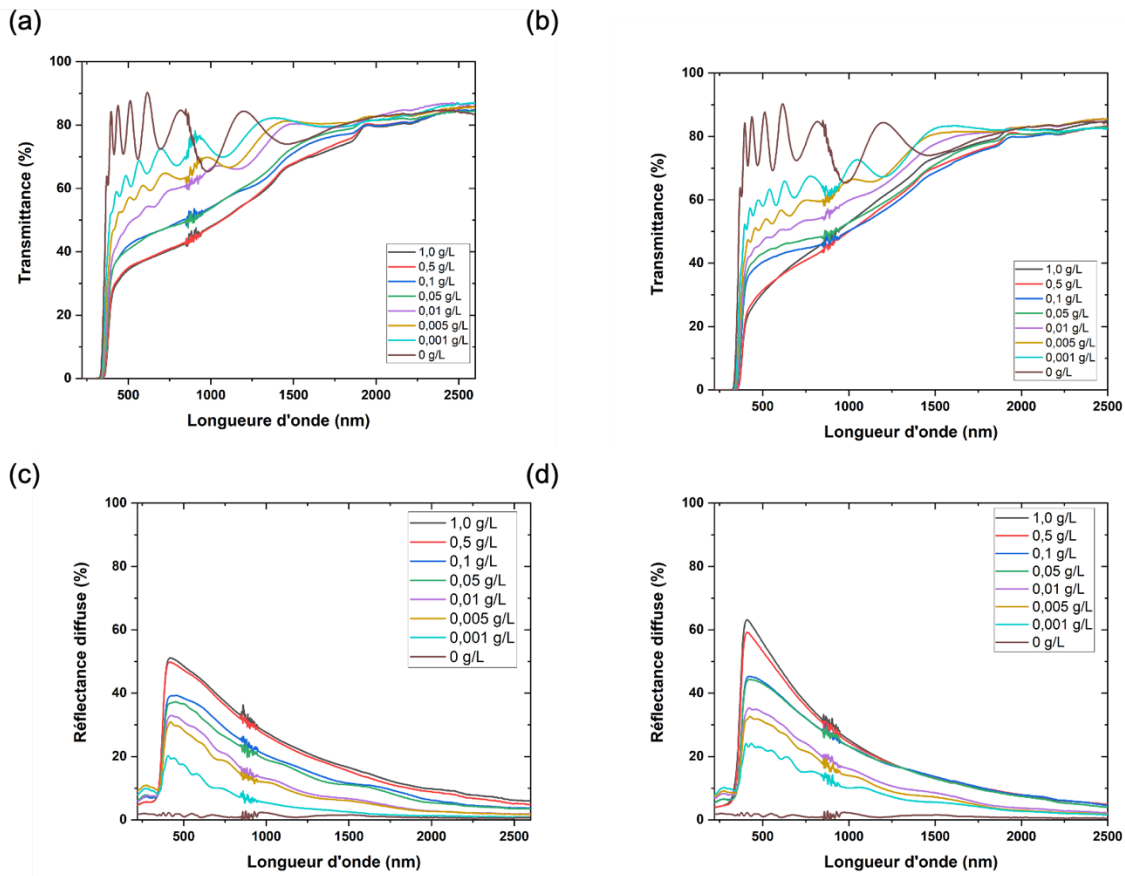


Figure 3-15. Analyses optiques des films nanocomposites de TiO_2/SiO_2-np avec (a) transmittance totale de la série avec SiO_2-np de 20 nm ; (b) Transmittance totale de la série avec SiO_2-np de 90 nm ; (c) réflectance diffuse de la série avec SiO_2-np de 20 nm et (d) réflectance diffuse de la série avec SiO_2-np de 90 nm.

3.3.4 Propriétés de surface : angle de contact avec l'eau

La propriété d'hydrophilie d'une surface permet à l'eau de se répandre complètement sur celle-ci, plutôt que de rester sous forme de gouttelettes. La condition de base pour qu'une surface matérielle soit classée comme super hydrophile est que l'eau s'étale complètement (entre 0 et 10° d'angle de contact avec la surface) [3.14]. Les films super hydrophiles ont un fort potentiel pour des applications pratiques comme les revêtements anti-condensation et autonettoyants [3.15][3.16]. La condition préalable pour développer une telle propriété est que les films de TiO_2 soient exposés à la lumière UV [3.17]. Par la suite, des tentatives ont été faites pour améliorer ces propriétés en ajoutant divers additifs au TiO_2 comme de la silice. Des études ont déjà montré que l'angle de contact avec l'eau reste faible même dans l'obscurité [3.15][3.16][3.18][3.19]. Ceci serait induit par la formation de liaisons de Ti-O-Si [3.15]. De plus, la construction de structures poreuses de surface peut considérablement améliorer leur hydrophilie [3.16]. La figure 3-16 montre simplement une mesure d'angle de contact effectué sur un film nanocomposite de TiO_2/SiO_2-np . Des mesures d'angle de contact avec une goutte d'eau de 5 μL ont été répétées plusieurs fois pour chaque échantillon, la moyenne et l'écart-type des angles de contact obtenus sont résumées dans le tableau 3-6. L'angle de contact pour le film TiO_2 seul est de base hydrophile (29°). L'ajout de nanoparticules de SiO_2 de 20 nm tend

à diminuer l'angle de contact avec l'eau. Lorsque la concentration de la suspension en nanoparticules est supérieure à 0,5 g/L, l'angle de contact entre la surface de l'échantillon et l'eau est d'environ 11°, ce qui correspond à la définition des propriétés super hydrophiles. L'évolution de l'angle de contact avec des films nanocomposites préparés avec des nanoparticules de 90 nm est similaire, et devient même inférieure à 10°. Ce comportement doit s'expliquer d'une part par l'augmentation du nombre de SiO₂-np introduites et l'augmentation de la rugosité de la surface des échantillons.

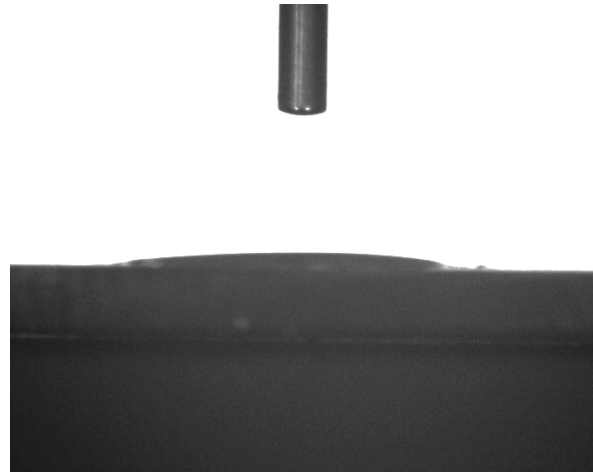


Figure 3-16. Image de la mesure d'angle de contact pour un film nanocomposite de TiO₂/SiO₂-np préparés avec des nanoparticules de 90 nm et une concentration de la suspension de 0,5 g/L.

Concentrations de la suspension en nanoparticules (g/L)	Angle de contact (°) SiO ₂ -np de 20 nm		Angle de contact (°) SiO ₂ -np de 90 nm	
	Valeur moyenne	Écart-type	Valeur moyenne	Écart-type
0,000	29	6	29	6
0,001	26	7	47	5
0,005	24	7	28	4
0,01	21	7	31	4
0,05	19	7	45	5
0,1	18	4	14	2
0,5	11	4	10	3
1,0	11	2	8	1

Tableau 3-6. Mesures d'angles de contact d'une goutte d'eau distillée de 5 µL déposée à la surface des films nanocomposites de TiO₂/SiO₂-np synthétisés avec des SiO₂-np de 20 et 90 nm.

3.3.5 Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$

La performance photocatalytique des films nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ a été évaluée en suivant la dégradation du colorant Orange G. La figure 3-17 montre l'évolution de la constante de vitesse apparente K_{app} pour des films de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ synthétisés avec des diamètres de nanoparticules de 20 et 90 nm en fonction de la concentration de la suspension. Les comportements photocatalytiques sont similaires à savoir : la constante de vitesse apparente augmente avec la concentration jusqu'à 0,1 g/L, alors qu'elle décroît pour des concentrations supérieures. Pour les deux tailles de nanoparticules, les couches les plus efficaces sont obtenues avec une suspension concentrée à 0,1 g/L. De plus, l'efficacité photocatalytique des échantillons préparés avec des nanoparticules de 20 nm est trois fois plus élevée que celle des films de TiO_2 sans nanoparticules, tandis qu'elle est seulement deux fois plus élevée avec l'utilisation de nanoparticules de 90 nm.

Aux faibles concentrations de suspension ($< 0,01$ g/L), les revêtements préparés avec des nanoparticules de 90 nm dévoilent une performance photocatalytique plus grande que ceux préparés avec des nanoparticules de 20 nm, ce qui est supposé être dû à une plus grande surface spécifique. Cependant, aux concentrations de suspension supérieures à 0,05 g/L, les films préparés avec des nanoparticules de 20 nm sont plus performants, malgré une surface spécifique a priori plus faible comparée aux films synthétisés avec des nanoparticules de 90 nm, en accord avec les résultats de réflectance diffuse. La performance photocatalytique des revêtements préparés à partir d'une suspension à une concentration de 1,0 g/L est faible, même si la surface du revêtement est la plus grande (figure 3-15(c) et (d)). Selon Zhou et al. [3.20], lorsque trop de $\text{SiO}_2\text{-np}$ est ajouté au film de TiO_2 , l'activité photocatalytique est réduite en raison d'une diminution du nombre de sites d'acidité de surface et de centres actifs photocatalytiques. Il existe une quantité optimum de $\text{SiO}_2\text{-np}$ pour améliorer l'activité photocatalytique du film. Par ailleurs, l'effet de piégeage de la lumière par les $\text{SiO}_2\text{-np}$ se réfère à la capacité de ces particules à piéger et à concentrer la lumière dans leur environnement. Cela peut améliorer l'efficacité de la photocatalyse. En concentrant la lumière, les nanoparticules de silice peuvent augmenter la réactivité des catalyseurs associés, favorisant ainsi l'effet photocatalytique global.

D'après ces résultats, il existe une concentration optimale de la suspension pour trouver un compromis entre augmentation de surface et la réduction du nombre de centres actifs afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique. Dans notre cas, une concentration de 0,1 g/L de la suspension $\text{SiO}_2\text{-np}$ est la concentration la plus appropriée pour la préparation de films nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ à haute efficacité photocatalytique. La réduction de taille des np est aussi une voie d'optimisation du compromis entre surface spécifique et sites actifs.

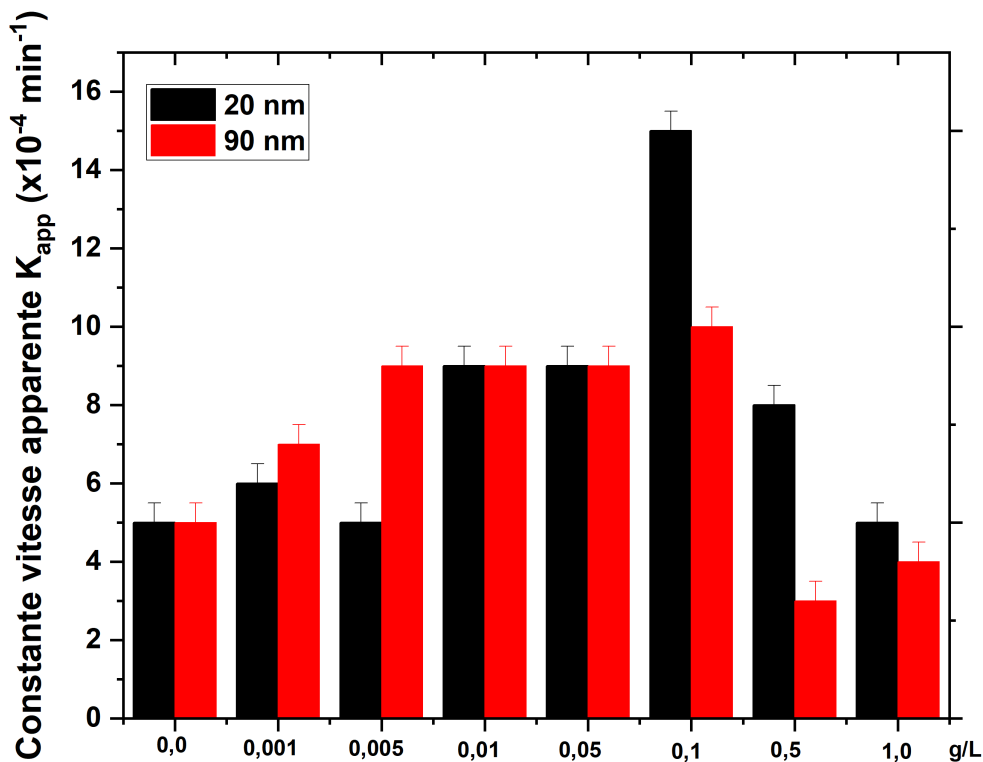


Figure 3-17. Évolution de la constante vitesse K_{app} pour les films nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ synthétisés avec des $\text{SiO}_2\text{-np}$ de 20 et 90 nm en fonction de la concentration de la suspension.

Dans ce chapitre, deux différentes façons pour ajuster la concentration en nanoparticules dans le film nanocomposite ont été étudiées. La première façon a considéré l'ajustement de la vitesse de dépôt de la matrice via l'intensité électrique de pulvérisation. Cette façon agissant aussi indirectement sur les propriétés de la matrice comme la taille des cristallites, il est difficile de conclure quant à l'effet direct de l'incorporation des Au-np sur les propriétés photocatalytiques des films nanocomposites. La 2^{ème} voie considérée est l'ajustement de la concentration de la suspension de nanoparticules. L'introduction de nanoparticules n'agit pas sur la cristallisation in situ de l'anatase, seulement de manière modérée sur la croissance des cristallites. Elle permet une augmentation de la surface développée tout en limitant son nombre de sites actifs. La taille des np permet d'optimiser ce compromis.

3.4 Références

- [3.1] Sayah I. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive[D]. Belfort-Montbéliard, (2014).
- [3.2] Devi, K. P., Goswami, P., Chaturvedi, H. Fabrication of nanocrystalline TiO₂ thin films using Sol-Gel spin coating technology and investigation of its structural, morphology and optical characteristics. *Appl. Surf. Sci.*, **591**, 153226 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153226>
- [3.3] Mardare D, Tasca M, Delibas M, et al. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ rf sputtered thin films[J]. *Appl. Surf. Sci.*, **156(1-4)**: 200-206 (2000). [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(99\)00508-5](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(99)00508-5)
- [3.4] Aubry, E., Ghazzal, M. N., Demange, V., Chaoui, N., Robert, D., Billard, A. Poisoning prevention of TiO₂ photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiN_x diffusion barriers. *Surf. Coat. Technol.*, **201(18)**, 7706-7712 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.03.003>
- [3.5] Ghazzal, M. N., Aubry, E., Chaoui, N., Robert, D. Effect of SiN_x diffusion barrier thickness on the structural properties and photocatalytic activity of TiO₂ films obtained by sol-gel dip coating and reactive magnetron sputtering. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6(1)**, 2039-2045 (2015). <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.207>
- [3.6] Aubry, E., Lambert, J., Demange, V., Billard, A. Effect of Na diffusion from glass substrate on the microstructural and photocatalytic properties of post-annealed TiO₂ films synthesised by reactive sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, **206(23)**, 4999-5005 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.012>
- [3.7] Huang C, Bai H, Huang Y, Liu S, Yen S, Tseng Y. Synthesis of neutral SiO₂/TiO₂ Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film. *Int. J. Photoenergy*, (2012). <https://doi.org/10.1155/2012/620764>
- [3.8] Güler, E. M. R. E., Uğur, G. Ö. K. A. Y., Uğur, Ş. U. L. E., Güler, M. E. L. E. K. A theoretical study for the band gap energies of the most common silica polymorphs. *Chin. J. Phys.*, **65**, 472-480 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2020.03.014>
- [3.9] Galy, T., Marszewski, M., King, S., Yan, Y., Tolbert, S. H., Pilon, L. Comparing methods for measuring thickness, refractive index, and porosity of mesoporous thin films. *Microporous Mesoporous Mater.*, **291**, 109677 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109677>
- [3.10] Peelen, J. G. J. Light transmission of sintered alumina. *Philips Tech. Rev*, **36**, 47-52 (1976).
- [3.11] Hulst, H. C., van de Hulst, H. C. Light scattering by small particles. Courier Corporation (1981).
- [3.12] Hříbalová, S., Pabst, W. The van de Hulst approximation for light scattering and its use for transmittance predictions in transparent ceramics. *J. Eur. Ceram.*, **40(5)**, 2141-2150 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.044>
- [3.13] Hříbalová, S., Pabst, W. Modeling light scattering by spherical pores for calculating the transmittance of transparent ceramics—All you need to know. *J. Eur. Ceram.*, **41(4)**, 2169-2192 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.046>
- [3.14] Drelich, J., & Chibowski, E. Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control. *Langmuir*, **26(24)**, 18621-18623 (2010). <https://doi.org/10.1021/la1039893>
- [3.15] Guan, K., Lu, B., & Yin, Y. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films. *Surf. Coat. Technol.*, **173(2-3)**, 219-223 (2003). [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(03\)00521-8](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(03)00521-8)
- [3.16] Huang, T., Huang, W., Zhou, C., Situ, Y., & Huang, H. Superhydrophilicity of TiO₂/SiO₂ thin films: synergistic effect of SiO₂ and phase-separation-induced porous structure. *Surf. Coat. Technol.*, **213**, 126-132 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.033>
- [3.17] Wang, R., Hashimoto, K., & Fujishima, A. M chikuni, E Kojima, A Kitamura, M Shimohigoshi, T Watanabe. *Nature*, **388**, 434 (1997).

- [3.18] Yu, J., Zhao, X., Yu, J. C., Zhong, G., Han, J., & Zhao, Q. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 1745-1748 (2001).
- [3.19] Machida, M., Norimoto, K., Watanabe, T. E., Hashimoto, K., & Fujishima, A. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *J. Mater. Sci.*, **34**, 2569-2574 (1999).
- [3.20] Zhou, L., Yan, S., Tian, B., Zhang, J., & Anpo, M. Preparation of TiO₂-SiO₂ film with high photocatalytic activity on PET substrate. *Mater. Lett.*, **60(3)**, 396-399 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.08.065>

Chapitre IV

4 Étude de l'incorporation des nanoparticules de SiO₂ dans les films de TiO₂

Dans ce chapitre, les flexibilités du moment et du temps d'incorporation des nanoparticules sont étudiées. À ces fins, les incorporations de nanoparticules de SiO₂ à différents moments du dépôt et durant différentes durées sont mises en œuvre. Leurs effets sur les propriétés structurales, morphologiques, optiques et photocatalytiques des films nanocomposites sont étudiés.

4.1 Généralités sur l'incorporation de nanoparticules

La flexibilité au niveau de l'incorporation des nanoparticules est une des particularités du procédé employé dans cette étude doctorale, puisque l'incorporation des nanoparticules peut se faire de façon continue ou séquentielle, tout en choisissant d'ajouter un seul ou plusieurs types de nanoparticule. La figure 4-1 illustre différents scénarios d'incorporation : - un seul type de nanoparticule en mode continu ; - un seul type de nanoparticule en mode séquentiel ; - plusieurs types de nanoparticule en mode continu ; - l'incorporation de plusieurs types de nanoparticule en mode séquentiel.



Figure 4-1. Exemples de configuration des types d'incorporation possibles.

En se basant sur les résultats du chapitre 3, il est clair que l'échantillon ayant l'efficacité photocatalytique la plus élevée n'est pas celui ayant le plus de nanoparticules ajoutées ou la plus grande surface. En outre, l'incorporation continue de nanoparticules perturbe de façon importante la croissance du TiO₂, il est donc raisonnable de supposer que cela peut également perturber la croissance des cristaux de TiO₂, bien que cela ne soit pas encore bien établi d'après les résultats préalablement obtenus. Afin d'approfondir la compréhension des effets induits par l'introduction de nanoparticules, différentes séquences d'introduction sont mises en œuvre. Deux études concernant la flexibilité des types d'incorporation sont présentées dans ce chapitre : l'incorporation des SiO₂-np (90 nm) à différents moments du dépôt et l'incorporation des SiO₂-np avec différentes durées pendant le dépôt.

Pour les échantillons de ces études, le substrat utilisé est une lame de verre sodocalcique de taille 25 x 75 mm² avec un prétraitement de 400 nm de SiN_x comme barrière de diffusion du sodium. Les principales conditions de dépôt de la matrice de TiO₂ et de jet de nanoparticules sont résumées dans le tableau 4-1. Les compléments d'informations concernant les techniques de caractérisation des films nanocomposites sont présentés dans l'annexe A.

Paramètres de la lentille aérodynamique				Paramètres de pulvérisation de la matrice							
Pression d'entrée de générateur (bars)	Orifice critique (μm)	[C] suspension SiO ₂ -np (g/L)	Dernier diaphragme (mm)	Intensité de dépôt (A)	Fréquence (kHz)	Temps mort (μs)	Débit Ar (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Durée du dépôt (min)	Pression de dépôt (Pa)	Température du substrat (°C)
3	275	1,0	2,2	2,5	50	4,0	120	40	60	≈ 0,5	≈ 300

Tableau 4-1. Conditions de dépôt des films nanocomposites TiO₂/SiO₂-np préparés avec différentes façons d'incorporation des SiO₂-np.

4.2 Études du moment d'incorporation des nanoparticules de SiO₂ dans la matrice de TiO₂

Dans un premier temps, il s'agit d'étudier le moment où sont introduits les nanoparticules et leur influence sur la matrice. Les différentes architectures des films nanocomposites sont illustrées sur la figure 4-2. L'échantillon A correspond au film de TiO₂ seul synthétisé avec le jet fermé qui peut être considéré comme une référence. Cette condition de synthèse diffère de celle du chapitre 3 mais se rapproche de celle utilisée pour la synthèse du TiO₂ dans les films B, C, D et E où le jet de nanoparticules est simplement fermé. En revanche, l'échantillon F correspond à une incorporation continue de nanoparticules pour former un film mince nanocomposite TiO₂/SiO₂-np. Le pourcentage de SiO₂-np dans ce revêtement, mesuré par EDS, est estimé à 39,6 %. Ce film peut être considéré comme une deuxième référence. Les échantillons B, C et D sont synthétisés avec une incorporation de SiO₂-np pendant 20 minutes à différents moments du dépôt du film nanocomposite : l'échantillon B avec l'incorporation de SiO₂-np pendant les 20 premières minutes de dépôt, l'échantillon C avec l'incorporation de SiO₂-np pendant la deuxième période de 20 minutes de dépôt, et l'échantillon D avec l'incorporation de SiO₂-np pendant les 20 dernières minutes de dépôt. L'échantillon E est presque identique à l'échantillon D à la seule différence que l'échantillon E est terminé par une fine couche de TiO₂ (≈ 20 nm) sur la surface.

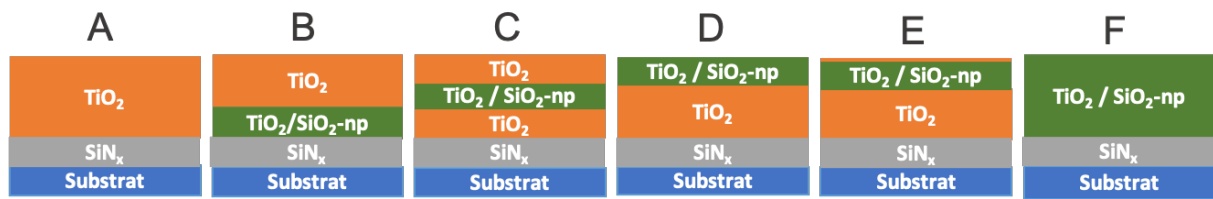


Figure 4-2. Illustration des architectures des films nanocomposites TiO_2/SiO_2-np préparés avec différentes séquences d'incorporation de SiO_2-np (la hauteur des blocs est représentative du temps de dépôt, mais pas de l'épaisseurs des films).

4.2.1 Analyses structurales des films nanocomposites TiO_2/SiO_2-np élaborés avec différentes séquences d'incorporation des nanoparticules

Les diffractogrammes des rayons X présentés dans la figure 4-3(a) révèlent que les films minces sont tous cristallisés dans la phase anatase (groupe spatial I41/amd), ce qui est cohérent avec la température du substrat atteinte à la fin du dépôt ($\approx 300\text{ }^\circ\text{C}$). Aucun pic de diffraction correspondant aux phases rutile ou brookite du TiO_2 n'est détecté. Tous les films cristallisent suivant l'orientation préférentielle (101). Les intensités des pics de diffraction des films nanocomposites sont inférieures à ceux du film de TiO_2 seul, probablement à cause de l'augmentation de pression lié au jet de nanoparticules. En effet, le film de TiO_2 a été synthétisé sans prendre en compte l'augmentation de pression engendrée par le jet de nanoparticules. Cette réduction de pression d'environ 0,25 Pa diminue le nombre de collisions des atomes pulvérisés durant leur trajet. Par conséquent, ils se condensent avec une énergie plus élevée, ce qui peut expliquer une meilleure cristallinité et une intensité des pics de diffraction plus grande.

Sur la figure 4-3 (b), les différentes architectures ont un impact assez modéré sur la taille des cristallites de la matrice de TiO_2 , en cohérence avec les observations préalables du chapitre 3, section 3.3. En effet, les variations de taille de cristallites restent du même ordre de grandeur que celles observées dans la 3^{ème} section du chapitre 3 (34 et 36 nm, respectivement). L'échantillon A (film de TiO_2) présente la plus grande taille de cristallites (48 nm), ce qui est logique au vu de la plus faible pression de pulvérisation lors de sa synthèse. En effet, plus la pression de travail est grande, plus la taille des cristallites est petite et la vitesse de pulvérisation diminue [4.1]. Il est à préciser qu'une épaisseur d'au moins 2 μm est diffractée. En effet, l'analyse DRX des films de TiO_2/SiO_2-np déposés sur Fe (cf. paragraphe 3.2) ont permis de vérifier la diffraction du substrat (non montré). La mesure des tailles de cristallites ne tient donc pas compte a priori de la présence d'éventuel gradient microstructural provoqué par l'insertion du film nanocomposite. Les films nanocomposites étant constitués de film TiO_2 synthétisé à 0,5 Pa avec une taille de cristallites plus larges (~ 48 nm) et d'un film nanocomposite synthétisé à 0,75 Pa avec une taille de cristallites plus fine (~ 37 nm), la taille moyenne des cristallites des films B, C, D, E et F est donc logiquement inférieure à celles du film A (27 à 41 nm). Par contre, la chute de la taille moyenne des cristallites est légèrement plus importante pour les films D et E (moyenne pondérée entre la taille des cristallites des films A et F, soit 44 nm). L'hypothèse possible est que, au début du dépôt de TiO_2 , le TiO_2 est amorphe, et l'ajout de nanoparticules au début du dépôt n'affecte que la croissance du TiO_2 .

Mais vers la fin du dépôt, le TiO₂ déposé est à l'état cristallin sachant que la température de dépôt augmente progressivement au cours du dépôt. L'ajout de nanoparticules à ce moment-là a un effet direct sur les propriétés cristallines du TiO₂.

L'échantillon E affiche une taille de cristallites assez fine, probablement en raison du film de TiO₂ à son extrémité d'une épaisseur estimée à 20 nm environ. En accord avec les observations du chapitre 3, section 3, l'introduction des nanoparticules impactent très faiblement la croissance des cristallites d'anatase (de quelques nm).

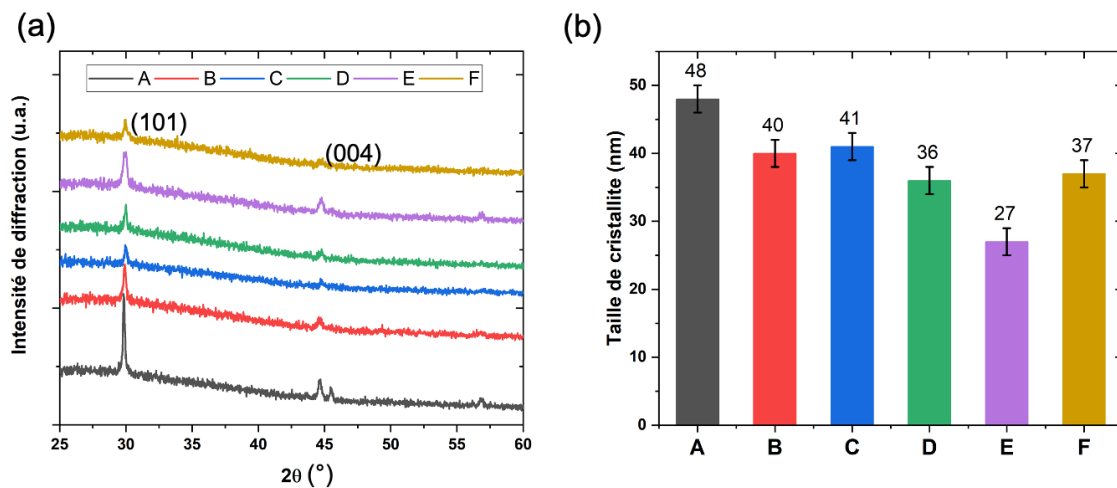


Figure 4-3. Propriétés structurales des films nanocomposites TiO₂/SiO₂-np architecturés suivants différentes séquences d'incorporation des SiO₂-np : (a) diffractogrammes des rayons X ; (b) taille moyenne des cristallites de la matrice TiO₂.

Des microcontraintes (ϵ) liées aux perturbations élastiques du réseau cristallin associées aux défauts cristallographiques (dislocations, défauts ponctuels, plan, etc.) et considérées comme des contraintes du 3^{ème} ordre peuvent se développer. Ces contraintes microscopiques induisent un élargissement des profils des raies de diffraction qui peuvent être estimées à partir de l'équation 4-1 [4.2], où β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic de diffraction (101) et θ son angle de Bragg. Au vu du faible nombre de pics diffractants et de leur qualité, cette méthode a été privilégiée à d'autres méthodes (Williamson & Hall, Warren Averbach).

$$\text{Équation 4-1} \quad \epsilon = \frac{\beta}{4 \tan(\theta)}$$

La densité de dislocation (δ) est définie comme la longueur des lignes de dislocation par unité de volume. Elle peut être approchée à l'aide de l'équation 4-2 [4.2], où D est la taille moyenne des cristallites et n est le facteur qui est égal à l'unité pour une densité de dislocation minimale.

$$\text{Équation 4-2} \quad \delta = \frac{n}{D^2}$$

Les valeurs calculées des microcontraintes et de la densité de dislocation sont indiquées dans le tableau 4-2. La densité de dislocations est inversement proportionnelle à la taille moyenne des cristallites. Cela signifie, dans cette approche simpliste, que la concentration de

dislocations dans le réseau augmente avec la diminution de la taille moyenne des cristallites. Au regard de ces résultats, l'échantillon A aurait la plus faible concentration de défauts, alors que les films nanocomposites ont une concentration de défauts légèrement plus élevée, notamment le film E.

Échantillon	Microcontraintes (ϵ) ($\times 10^{-2}$) (nm)	Densités de dislocations (δ) ($\times 10^{-3}$) (lignes/nm ²)
A	20 \pm 2	4 \pm 1
B	23 \pm 2	6 \pm 1
C	23 \pm 2	6 \pm 1
D	26 \pm 3	8 \pm 1
E	35 \pm 4	14 \pm 1
F	25 \pm 3	7 \pm 1

Tableau 4-2. Valeurs de microcontraintes et de densité de dislocations des films nanocomposites TiO₂/SiO₂-np architecturés suivants différentes séquences d'incorporation des SiO₂-np.

4.2.2 Morphologie des films nanocomposites TiO₂/SiO₂-np architecturés suivants différentes séquences d'incorporation des SiO₂-np

Les micrographies de la topographie et de la fractographie des films nanocomposites ayant différentes architectures sont présentées dans les figures 4-4 et 4-5, respectivement. Comme attendu, l'introduction de nanoparticules dans le film matrice modifie considérablement cette morphologie, et ce quel que soit le moment de l'incorporation des nanoparticules. Dans la figure 4-5, il est possible d'observer que les protubérances commencent à l'interface film/substrat pour le film B, vers le milieu du revêtement dans le film C et seulement à proximité de la surface pour les films D et E. En ce qui concerne le film F, en raison de l'incorporation continue, toute l'épaisseur du film est affectée. Les protubérances commencent à se développer lorsque les nanoparticules sont introduites dans le film, comme prévu. En outre, les films B et C présentent des densités de protubérances plus élevées que celles des films D et E. Les films D et E synthétisés avec l'introduction de nanoparticules pendant les 20 dernières minutes présentent une densité de protubérances plus faible, certaines parties de la surface n'étant pas affectées. Lorsqu'une introduction continue de nanoparticules est utilisée (échantillon F), la morphologie se rapproche d'une morphologie nodulaire ou pulvérulente. Les grains colonnaires ne sont plus observables et la morphologie

consiste en des nodules d'environ 20 nm de diamètre. La probabilité qu'une nanoparticule se condense à proximité d'une zone de défaut de croissance devient élevée. La croissance du film de matrice est constamment limitée de sorte que la morphologie tend vers une morphologie spongieuse ou nodulaire. La principale conclusion de ses observations est que plus la croissance des protubérances commence tôt, plus la protubérance à la surface est importante, à condition que sa croissance ne soit pas beaucoup perturbée par d'autres défauts de croissance.

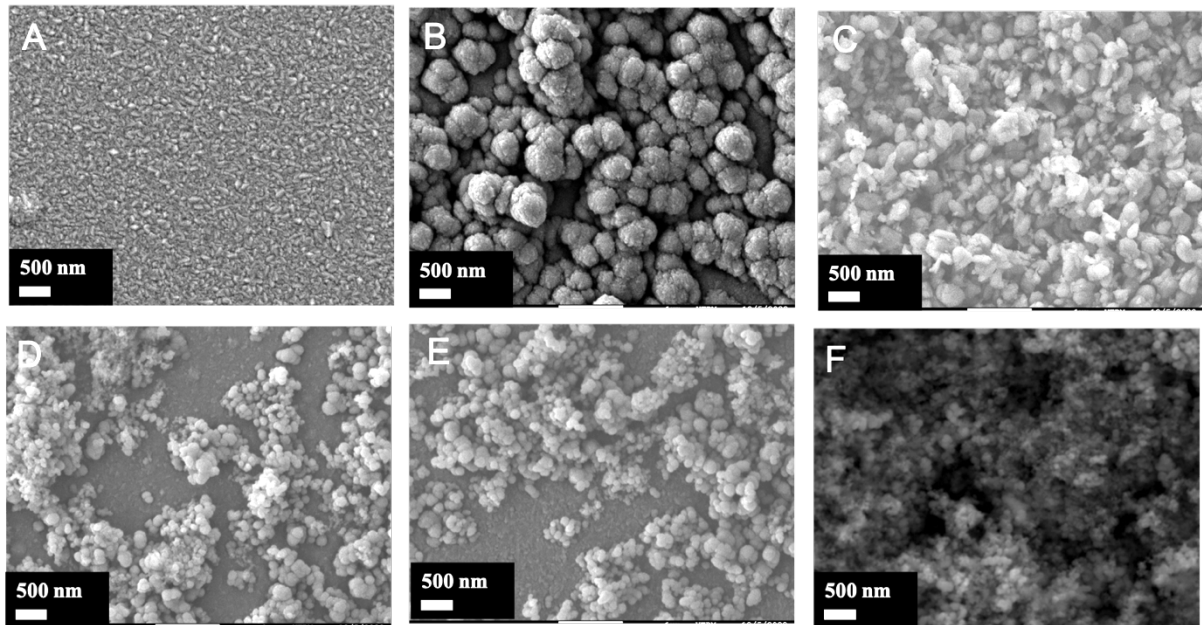


Figure 4-4. Topographies des films nanocomposites TiO_2/SiO_2-np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO_2-np .

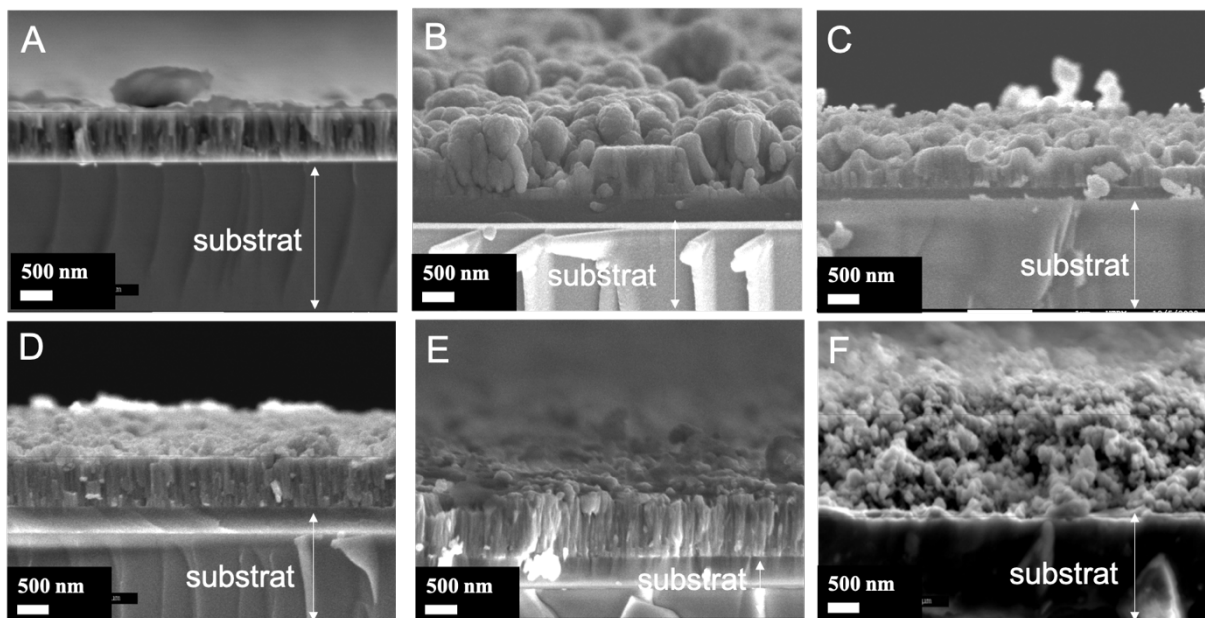


Figure 4-5. Fractographies des films nanocomposites TiO_2/SiO_2-np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO_2-np .

Les caractéristiques des excroissances ont été estimées à l'aide d'un logiciel d'analyse d'images, Image J (cf. figure 4-6). Il est clair que le diamètre des excroissances est le plus petit et leur nombre le plus élevé dans le film F (fortement perturbé par le flux continu de nanoparticules). Logiquement, les caractéristiques des excroissances dans les films D et E sont proches. Plus les nanoparticules sont introduites tôt, plus la taille des excroissances est importante, mais leur nombre diminue (films B et C). Les variations en taille du nodule peuvent être dues à la perturbation du développement de la protubérance par d'autres défauts de croissance dans le voisinage. La largeur de l'excroissance à la surface est proportionnelle à sa hauteur (distance entre sa surface et le sommet de la nanoparticule). Selon le modèle de base (cf. paragraphe 1.2.3.1 et équation 1-1), le diamètre du défaut de croissance nodulaire à la surface est lié à la taille de la graine ou nanoparticule qui lui a donné naissance et à l'épaisseur du film déposé au-dessus. En faisant l'hypothèse que le dépôt sur les graines sphériques est homogène, le diamètre de nodule serait d'environ 536 nm pour l'échantillon B, d'environ 379 nm pour l'échantillon C et de 120 nm pour l'échantillon D. Cela donne une approximation grossière de la taille latérale attendue et est en général en accord avec ce qui est observé dans les images MEB. La taille réelle du nodule est légèrement inférieure à celle calculée, probablement parce que la croissance de la protubérance est perturbée par d'autres défauts de croissance à proximité, et surtout aussi car le facteur de forme retenu n'est certainement pas le plus adapté à notre étude.

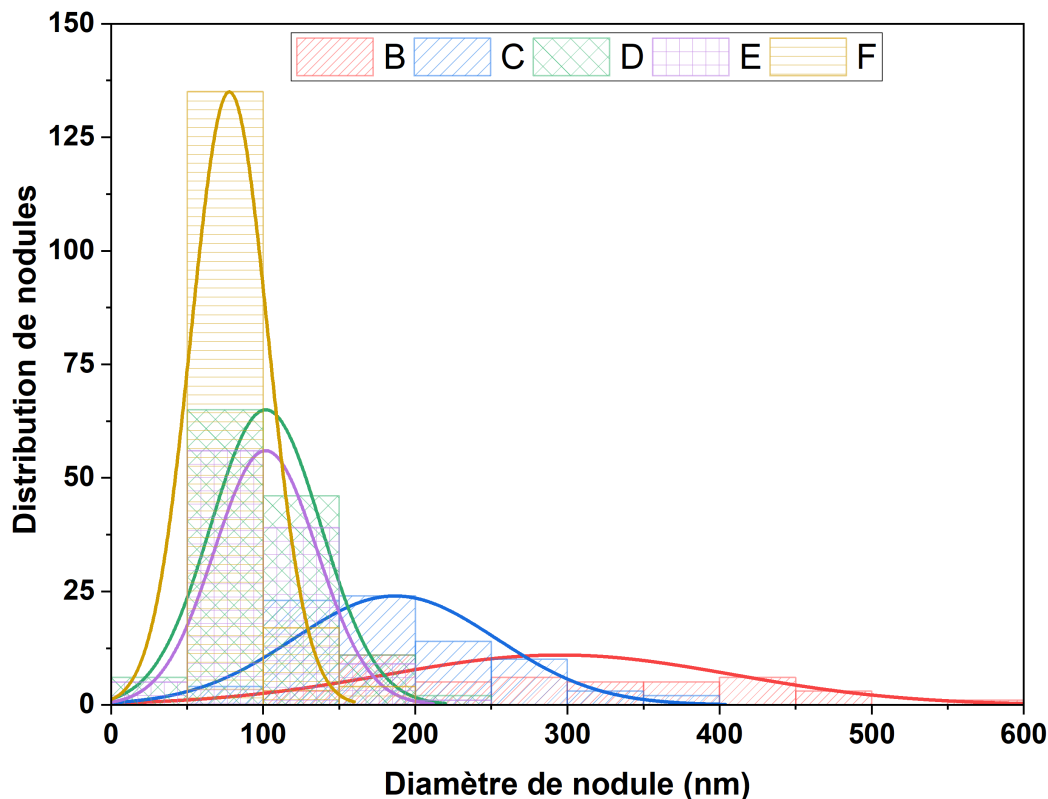


Figure 4-6. Distribution de la taille des protubérances dans les films nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO_2 -np.

Alors que le temps de dépôt a été fixé à 1 h pour tous les revêtements, les micrographies du faciès de rupture révèlent également de fortes disparités dans les épaisseurs des films comme déjà montrés dans le chapitre 3. La figure 4-7 présente l'évolution de l'épaisseur des films nanocomposites synthétisés selon les différentes architectures. L'épaisseur du film de TiO_2 pur est d'environ 680 nm. Plus les défauts de croissance sont importants et élevés, c'est-à-dire plus les nanoparticules sont introduites tôt, plus l'épaisseur est grande jusqu'à atteindre le double de celle du film de TiO_2 (film B). En outre, l'épaisseur du film F triple par rapport à celle du film de TiO_2 . En comparant l'épaisseur du film nanocomposite avec celle du film de TiO_2 , une approximation de la porosité volumique a pu être estimée (figure 4-7).

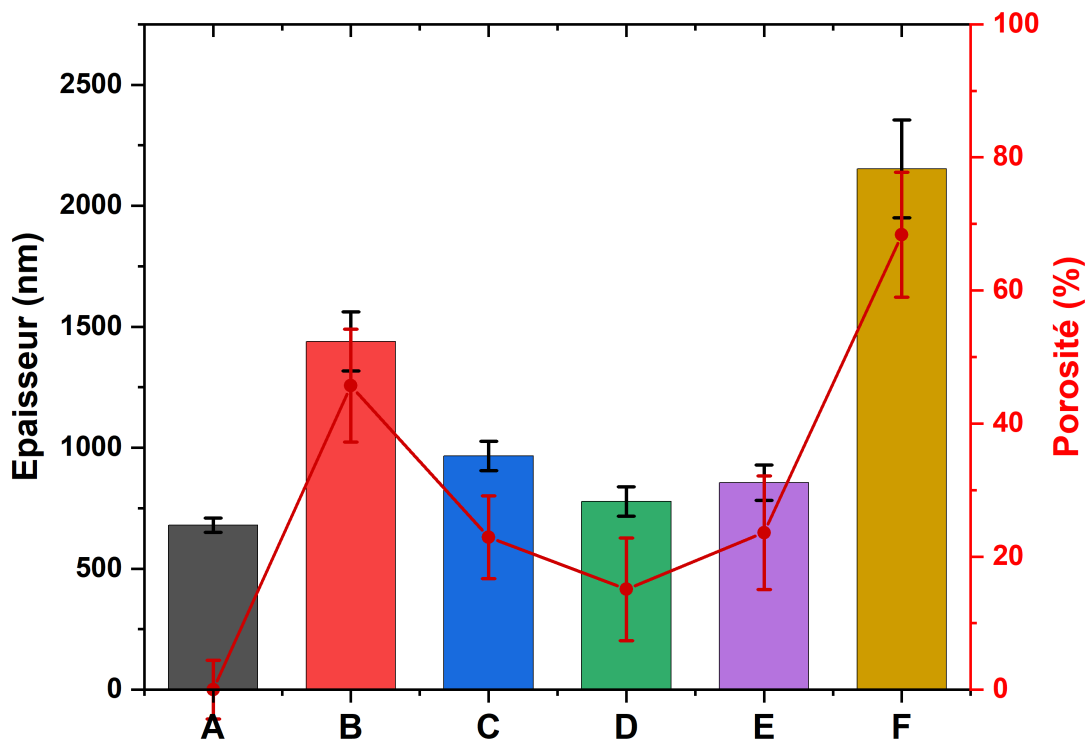


Figure 4-7. Épaisseurs et porosités des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparés avec différentes séquences d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$.

4.2.3 Propriétés optiques des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ architecturés selon différentes séquences d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$

Les propriétés optiques comme la transmittance totale et la réflectance diffuse sont présentées figure 4-8 (a) et (b). Comme déjà observé préalablement, l'introduction des nanoparticules, les défauts de croissance générés et la porosité induite détériorent la transmittance des films. La dégradation de la transmittance est d'autant plus importante que les nanoparticules sont introduites dès les premiers stades de la croissance de la matrice ou si

l'insertion des nanoparticules est continue. L'évolution de la détérioration de la transmittance semble cohérente avec les changements observés au niveau morphologique et de la porosité. La disparition des oscillations, observable pour les échantillons les plus poreux (B, C et F), est causée par l'interférence de la lumière avec les multiples pores à l'intérieur des films. La chute de transmittance plus modérée des échantillons D et F démontre que les changements morphologiques à la surface contribuent partiellement à la détérioration de la transmittance par rapport à la diffusion globale. La figure 4-8 (b) montre la réflectance diffuse des films nanocomposites. Conformément aux attentes, ces films nanocomposites démontrent une réflectance diffuse significative, indiquant que la surface de l'échantillon est relativement grande, ce qui est cohérent avec l'observation des images MEB. Ainsi, la morphologie nodulaire ou spongieuse de l'échantillon F, résultant d'une incorporation continue de nanoparticules, présente la surface la plus diffuse. Les échantillons B et C constitués de grandes protubérances présentent une réflectance diffuse plus faible, ce qui signifie une rugosité de surface plus faible comparé au film F. Cependant, la diffusion de la lumière dans l'infrarouge est plus élevée que celle du film F, probablement en raison de la présence de grands défauts de croissance (voir figure 4-6). Les surfaces des échantillons D et E étant moins perturbées (présence de zones non affectées par des défauts de croissance), la réflectance diffuse est alors plus faible. Bien que ces résultats ne soient que qualitatifs, il a été démontré dans le chapitre précédent (section 2) qu'ils pouvaient permettre de comparer la surface développée par les films qui est un paramètre important pour la photocatalyse.

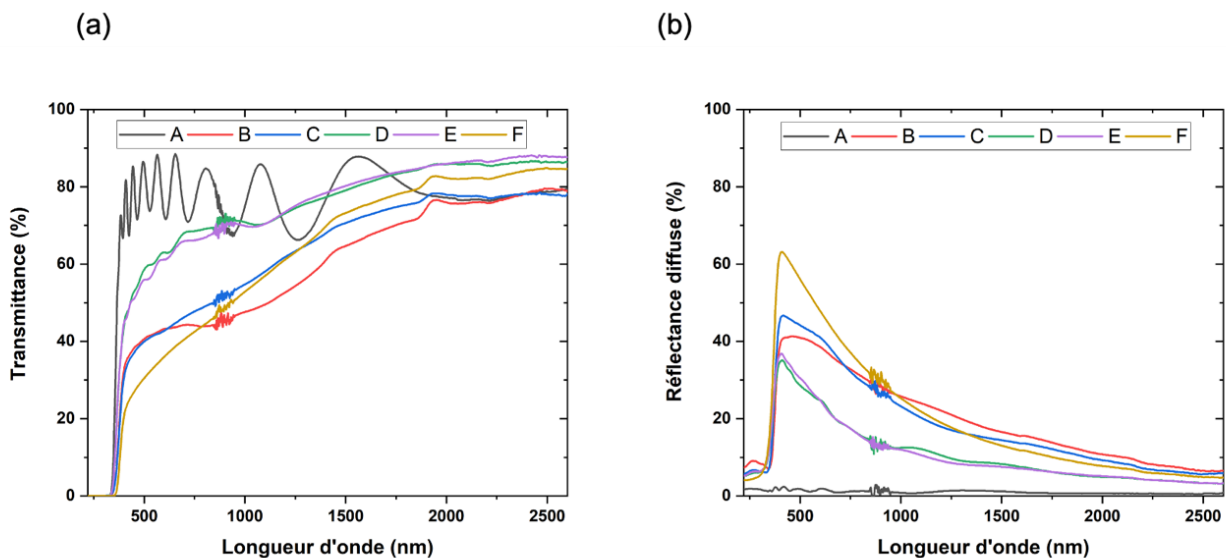


Figure 4-8. Propriétés optiques des films nanocomposites TiO_2/SiO_2 -np préparés avec différentes séquences d'incorporation des SiO_2 -np : (a) transmittance totale ; (b) réflectance diffuse.

La valeur de la bande interdite du film est estimée à partir de l'absorption calculée par la fonction de Kubelka-Munk qui est relativement bien adaptée aux échantillons de poudre ou de film mince poreux et rugueux [4.3]. En considérant une transition indirecte pour le TiO₂ anatase, selon la méthode Tauc [4.4], $\alpha h\nu^{0.5}$ est tracé en fonction de l'énergie ($h\nu$) (cf. figure 4-9 (1)) (cf. annexe A). Le point d'intersection avec l'axe x de l'extrapolation de la partie linéaire

du tracé de Tauc donne une estimation de l'énergie de la bande interdite. Cependant, comme indiqué dans [4.5], pour un film constitué de 2 composants, une autre méthode est plus précise pour estimer la valeur de la bande interdite (cf. figure 4-9 (1)). En plus d'un ajustement linéaire du diagramme de Tauc, un ajustement linéaire comme marqueur a également été utilisé pour la pente en dessous de l'absorption fondamentale. La valeur de l'axe x de l'intersection des deux lignes d'ajustement donne l'estimation de l'énergie de la bande interdite. La valeur de la bande interdite est donc obtenue par cette méthode au lieu de la simple extrapolation décrite par la méthode Tauc. Alors que la bande interdite du film TiO₂ seul (figure 4-9 (2)) est calculée à partir de la réflectance et de la transmittance totales du film (annexe A). Les valeurs de bande interdite sont indiquées dans le tableau 4-3. La valeur de la bande interdite du TiO₂ est de 3,26 eV, ce qui est comparable à la valeur de la bande interdite théorique qui est de 3,20-3,30 eV pour les films minces de TiO₂ anatase [4.6][4.7]. Pour les films nanocomposites, la variation des valeurs de la bande interdite est presque négligeable si l'on tient compte de l'erreur de mesure. L'introduction de SiO₂-np n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de bande interdite des films. Cela peut être dû à l'absence de contact étroit entre SiO₂-np et TiO₂, et à l'impact très modérée de l'introduction des nanoparticules sur la microstructure de l'anatase.

En outre, l'énergie d'Urbach, associée au désordre structural lié aux imperfections cristallines, a été estimée en traçant la courbe $\ln(\alpha) = f(h\nu)$ [4.8]. Les valeurs sont présentées également dans le tableau 4-3. Les valeurs sont cohérentes avec les valeurs rapportées précédemment pour les films minces de delafossite déposés par pulvérisation à 380 °C [4.9] ou dans le TiO₂ [4.10]. Il est démontré que les valeurs de désordre augmentent lorsque les nanoparticules sont introduites à proximité de la surface, en accord relatif avec les évolutions des micro-contraintes et des taux de dislocations. De manière surprenante, la valeur de désordre est la plus faible pour l'introduction continue des nanoparticules.

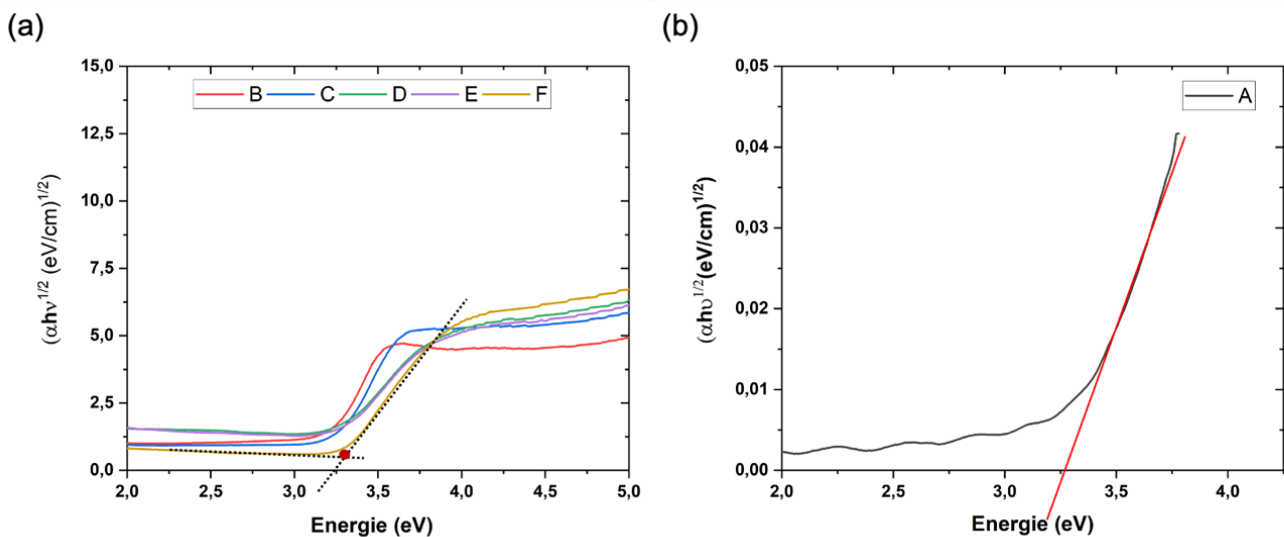


Figure 4-9. Courbes de Tauc pour le calcul de la bande interdite (a) méthode Kubelka-Munk pour les films minces nanocomposites poreux (b) méthode standard pour les films minces non rugueux et non poreux.

Échantillon	Bande interdite (eV)	Energie Urbach (meV)
A	$3,26 \pm 0,02$	137 ± 15
B	$3,21 \pm 0,02$	141 ± 15
C	$3,25 \pm 0,02$	140 ± 15
D	$3,27 \pm 0,02$	214 ± 15
E	$3,27 \pm 0,02$	214 ± 15
F	$3,30 \pm 0,02$	118 ± 15

Tableau 4-3. Valeurs de la bande interdite et de l'énergie d'Urbach des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparés avec différentes séquences d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$.

4.2.4 Propriétés topographiques de la surface des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ en fonction du moment d'introduction des nanoparticules

Afin d'étudier plus avant les propriétés de surface des films nanocomposites, la rugosité surfacique et la surface développée des échantillons ont été estimées par surfométrie (cf. annexe A) sur une surface de balayage de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 500 nm. Comme la taille minimale du pas limite la précision de la mesure, elle donne qu'un résultat approximatif de la rugosité et de la surface développée. La figure 4-10 montre une sélection des images 3D des échantillons A, B et F traitées par le programme modulaire Gwyddion. L'image 3D de l'échantillon A est clairement la plus lisse des trois échantillons, tandis que l'échantillon B est formé de nodules denses et étroits (les protubérances), montrant une surface rugueuse et inégale. L'échantillon F présente également une surface rugueuse, mais sa surface est plus homogène que celle de l'échantillon B. La hauteur maximale est de l'ordre de $2 \mu\text{m}$ au lieu de $3,9 \mu\text{m}$ pour le film B. La précision du profilomètre ne permet pas de distinguer les nodules (pas de mesure élevé et rayon de courbure de la pointe trop large).

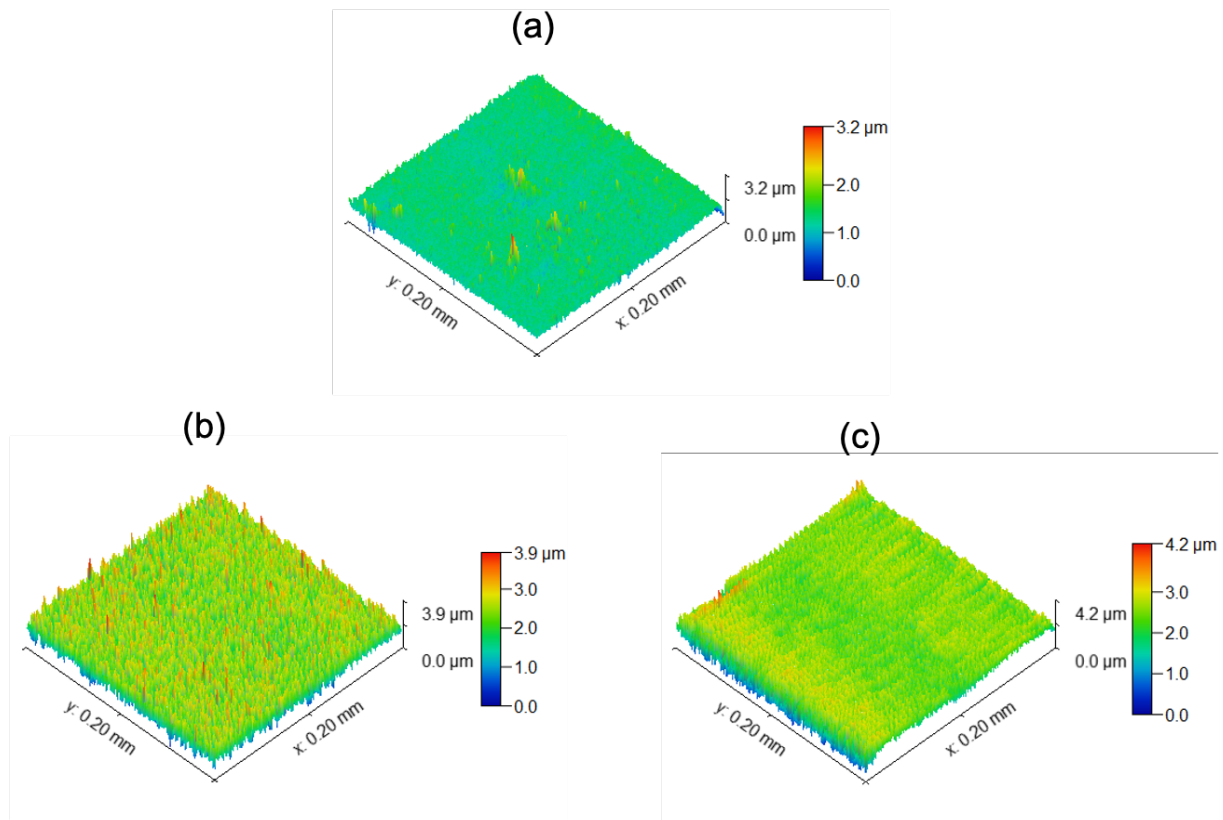


Figure 4-10. Sélection d'images 3D ($200 \times 200 \mu\text{m}^2$) de la surface de films nanocomposites obtenues par profilométrie : (a) échantillon A ; (b) échantillon B ; (c) échantillon F.

La figure 4-11 montre l'évolution de la rugosité S_q et de la surface développée, ainsi que leur corrélation avec la réflectance diffuse. Malgré la résolution du profilomètre, les valeurs de la rugosité S_q augmente bien avec la taille du défaut de croissance, au fur et à mesure que l'épaisseur du film évolue (échantillon D à B). En outre, la rugosité est assez bien corrélée avec la réflectance diffuse, à l'exception d'une légère déviation pour l'échantillon B. À ce stade, il semble raisonnable de croire que la réflectance diffuse reflète qualitativement la rugosité de la surface du film. La surface développée de l'échantillon B est presque le double de celle de l'échantillon F, tandis que la rugosité de l'échantillon F est légèrement supérieure à celle de l'échantillon B. Cela explique pourquoi l'échantillon F semble plus lisse que l'échantillon B d'après leurs images 3D. Cependant, comme le montre l'image MEB de l'échantillon F, celui-ci est composé de nombreuses petites protubérances, qui peuvent dépasser la précision de la mesure du contour et ainsi assimiler ces contours fins à de plus gros ensembles réduisant la surface développée calculée. La profondeur en z est aussi certainement sous-estimée. Il est donc nécessaire de considérer les résultats de mesure de l'échantillon F d'un point de vue critique. De plus, les zones analysées en spectrophotométrie et en surfométrie sont peut-être pas tout à fait identiques, malgré les efforts pour s'en prévenir.

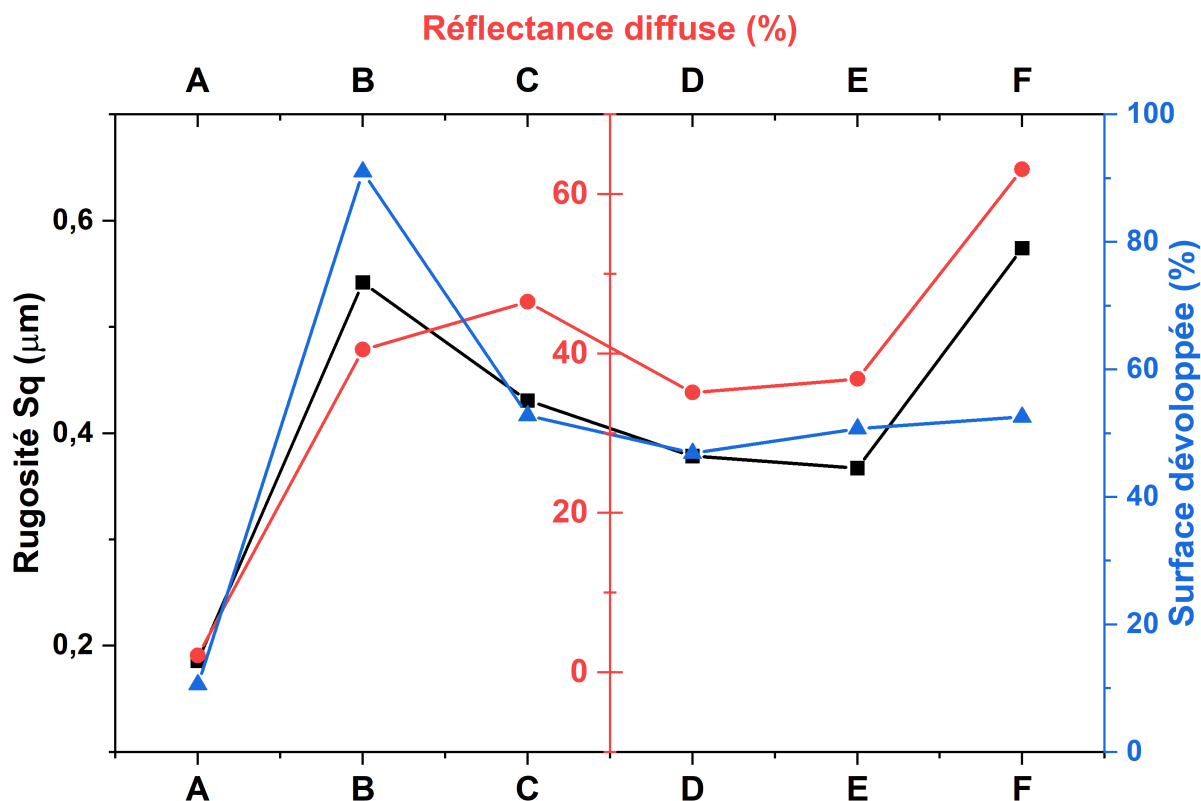


Figure 4-11. Corrélation entre la réflectance diffuse (à 410 nm) avec la rugosité de surface Sq et la surface développée des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparés avec différentes séquences d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$.

4.2.5 Propriétés photocatalytiques et photostabilité des films $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparés selon différentes séquences d'incorporation des nanoparticules

La performance photocatalytique a été évaluée en suivant la dégradation du colorant Orange G. La figure 4-12 présente la constante de vitesse K_{app} mesurée pour les films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparés à différents moments d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$.

Le classement des performances photocatalytiques, de la plus grande à la plus petite, est le suivant : échantillon B \approx échantillon C > échantillon A \approx échantillon E > échantillon F \approx échantillon D. Tous les échantillons présentant un mélange de TiO_2 et de SiO_2 à la surface, c'est-à-dire les échantillons D et F, présentent une activité photocatalytique plutôt médiocre. La présence de la phase SiO_2 non photoactive réduit la couverture de la phase anatase photoactive conformément aux observations précédentes du chapitre 3, section 3. En effet, les conditions opératoires utilisées correspondent à une concentration de $\text{SiO}_2\text{-np}$ dans la matrice de TiO_2 de 39,6 %. Ceci est cohérent avec l'activité plus faible de l'échantillon D par rapport à l'échantillon E qui est recouvert de TiO_2 . Par ailleurs, il ne peut pas être tout à fait exclu que les modifications mineures engendrées par l'introduction des nanoparticules sur la

microstructure de la phase photoactive n'aient pas aussi un impact négatif sur l'activité photocatalytique.

L'augmentation de la surface développée conduit à l'amélioration de l'activité photocatalytique des films dont la surface est uniquement constituée de TiO_2 . C'est pourquoi, les K_{app} des échantillons B et C comparés à ceux de l'échantillon A et de l'échantillon E sont plus élevés. Cependant, l'échantillon E montre une performance photocatalytique du même ordre de grandeur que l'échantillon A alors que l'échantillon E a une rugosité de surface plus favorable. Ceci souligne le fait qu'un autre facteur doit être pris en compte, en plus de la surface développée et de la couverture en phase photoactive TiO_2 . En effet, la qualité cristalline de cette phase (défauts cristallins, contraintes) peut également contribuer à l'amélioration de l'activité photocatalytique au travers le temps de vie des porteurs et de leur migration [4.11][4.12]. D'après les tableaux IV-2 et 3, la qualité cristalline de l'échantillon E pourrait être moins bonne que celle de l'échantillon A en raison de la présence d'un plus grand nombre de dislocations et de micro-contraintes. D'un autre point de vue, la mouillabilité de la nanostructure devrait être considérée. En effet, l'augmentation de la surface développée se fait en générant des défauts de croissance ayant un rapport de forme variable [4.13]. Cependant, les changements dans les rapports de forme pourraient affecter la mouillabilité de la surface, et donc la bonne pénétration du colorant et/ou du liquide servant à la création de radicaux libres. Il s'agit d'un problème bien connu, par exemple dans l'industrie de la microélectronique.

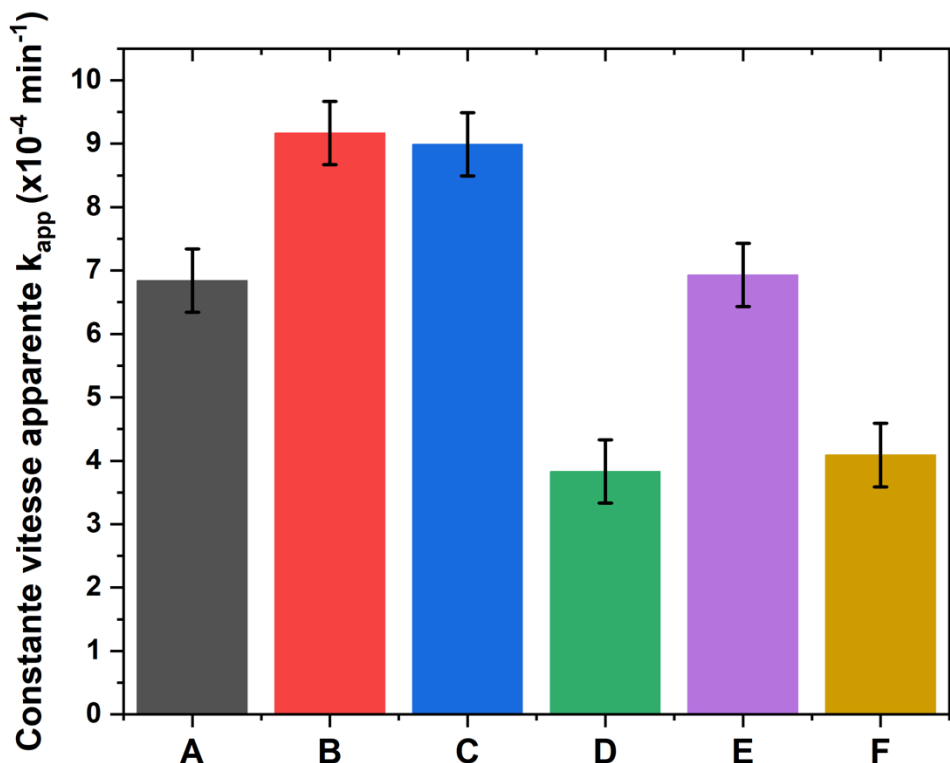


Figure 4-12. Constante de vitesse apparente k_{app} pour les échantillons nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ préparés avec différentes séquences d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$.

Comme indiqué précédemment, l'un des avantages des photocatalyseurs immobilisés est leur bonne photostabilité par rapport aux photocatalyseurs mobilisés. Afin de tester la photostabilité des échantillons, l'échantillon B a été sélectionné pour répéter le test photocatalytique plusieurs fois. Comme le montre la figure 4-13, après 4 cycles, il n'y a pas de diminution significative de l'efficacité photocatalytique, car la constante de vitesse apparente k_{app} est restée presque identique au cours des quatre cycles, ce qui indique que l'échantillon B est un photocatalyseur efficace et stable.

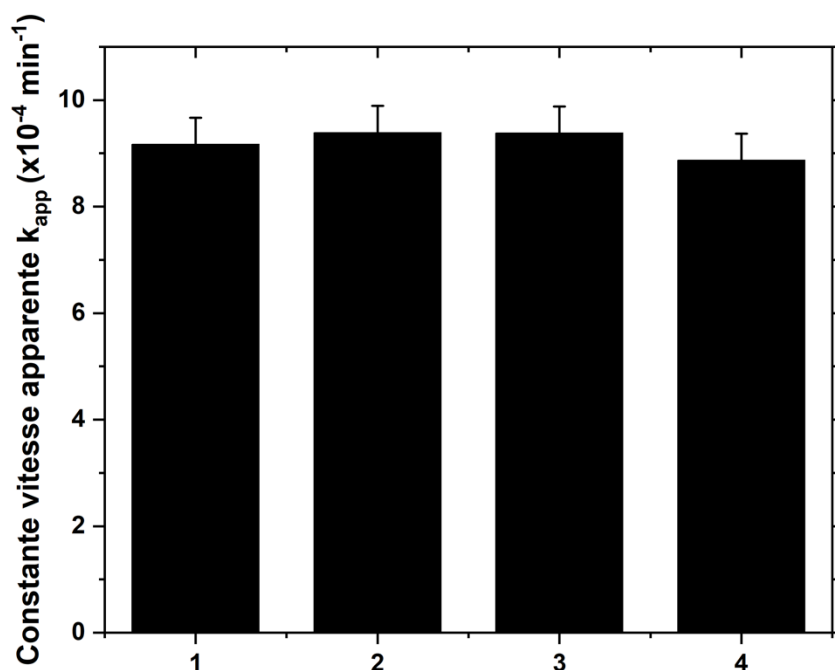


Figure 4-13. Photostabilité du film nanocomposite B après 4 cycles de dégradation photocatalytique.

En résumé, dans le cas spécifique des films $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$, il est démontré que l'introduction de nanoparticules de quelques dizaines de nm au début de la croissance du film photoactif est plus efficace qu'une introduction continue de nanoparticules. Ceci permet d'augmenter la surface spécifique sans pour autant l'obstruer en y ajoutant des nanoparticules d'efficacité moindre. Sans optimisation, une amélioration de 30 % a été obtenue. De plus, plusieurs éléments déterminant au niveau de l'activité photocatalytique sont mis en évidence, soulignant le fait que la photocatalyse est largement conditionnée par la surface de la phase photoactive et sa qualité.

4.3 Variation du temps d'incorporation des nanoparticules de SiO₂ dans la matrice de TiO₂

Sur la base des résultats précédents, il est évident que pour améliorer l'efficacité photocatalytique des films nanocomposites, il est nécessaire d'augmenter la surface de l'échantillon tout en privilégiant la structure anatase du TiO₂. Dans cet objectif, les architectures présentées dans la figure 4-14 sont proposées. L'idée est de produire une sous-couche rugueuse nanocomposite recouverte par une phase photoactive. Le temps de dépôt de la couche de TiO₂ supérieure est ajusté de manière à ce que le temps de dépôt total et surtout la température finale du substrat totale soit la même (couche nanocomposite TiO₂/SiO₂-np + couche TiO₂ = 1 h). Le temps de dépôt de la couche nanocomposite TiO₂/SiO₂-np a été augmenté séquentiellement par intervalles de 10 minutes, de 0 min (film TiO₂ pur, appelé S0T60) à 60 min (film nanocomposite TiO₂/SiO₂-np pur, appelé S60T0).

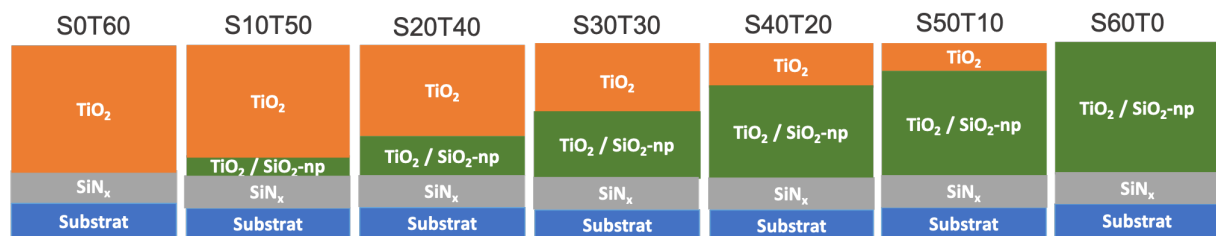


Figure 4-14. Illustration de l'architecture des films bicouches nanocomposites TiO₂/SiO₂-np+TiO₂ préparés avec différentes durées d'incorporation des SiO₂-np. (La hauteur des blocs est représentative du temps de dépôt, mais pas de l'épaisseurs des films.)

4.3.1 Propriétés structurales des films bicouches nanocomposites de TiO₂/ SiO₂-np +TiO₂

Les diffractogrammes de rayons X présentés dans la figure 4-15(a) révèlent que tous les films cristallisent dans la phase anatase du TiO₂ (groupe spatial I41/amd), ce qui est cohérent avec la température du substrat atteinte à la fin du dépôt (≈ 300 °C) et les résultats précédents. Aucun autre pic de diffraction correspondant aux phases rutile ou brookite est détecté. Tous les films cristallisent avec une orientation préférentielle selon la direction (101). La référence de TiO₂ est identique à la section précédente et affiche donc une intensité des raies de diffraction supérieure à celle des films nanocomposites, en accord avec la pression de pulvérisation inférieure pour la synthèse du TiO₂ seul. C'est également pour cette raison qu'il affiche une taille de cristallites de l'ordre de 48 nm, au lieu de 38 nm à plus haute pression. Comme le montre la figure 4-15 (b), les films nanocomposites, du fait de la présence de la couche nanocomposite synthétisée à plus haute pression, ont en général une taille de cristallite inférieure à celle du TiO₂. Au vu de l'architecture des films, il est attendu que la taille des cristallites décroisse progressivement du film ayant la proportion la plus grande de TiO₂ vers celui qui en a la proportion la plus faible, à savoir du S0T60 au S60T0. Cependant, la plupart des films a une taille de cristallites du même ordre de grandeur, aux erreurs de mesures près, à l'exception du film S30T30, dont la taille des cristallites est largement inférieure à celle des autres films nanocomposites.

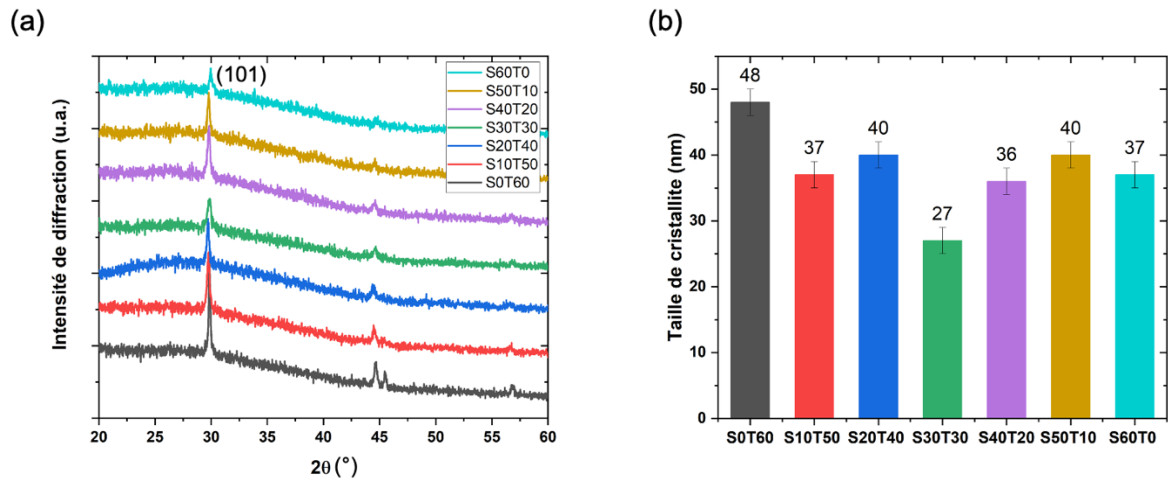


Figure 4-15. Propriétés structurales des films bicouches nanocomposites $TiO_2/SiO_2-np+TiO_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2-np : (a) diffractogrammes des rayons X en mode $\theta-2\theta$; (b) taille des cristallites estimée selon la méthode de Scherrer à partir des plans (101) de la matrice TiO_2 .

Le niveau de microcontraintes et la densité de dislocations de ces échantillons ont aussi été calculées (cf. tableau 4-4). Au regard de ces résultats, le film de TiO_2 synthétisé sans sous-couche rugueuse aurait la plus faible concentration de défauts, et celui qui en présenterait le plus grand nombre serait l'échantillon S30T30. Les autres films nanocomposites ont un niveau de microcontraintes et une densité de dislocations du même ordre de grandeur comprise entre ceux du film TiO_2 seul et le film S30T30.

Échantillons	Microcontraintes (ϵ) ($\times 10^{-2}$) (nm)	Densités de dislocations (δ) ($\times 10^{-3}$) (lignes/nm ²)
S0T60	20 ± 2	4 ± 1
S10T50	25 ± 3	7 ± 1
S20T40	23 ± 2	6 ± 1
S30T30	34 ± 3	13 ± 1
S40T20	26 ± 3	8 ± 1
S50T10	24 ± 2	6 ± 1
S60T0	25 ± 3	7 ± 1

Tableau 4-4. Valeurs des microcontraintes et de densité de dislocations dans les films bicouches nanocomposites $TiO_2/SiO_2-np+TiO_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2-np .

4.3.2 Morphologie des films bicouches nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$

Tout d'abord, la figure 4-16 montre la morphologie des sous-couches de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ de différentes durées (10-50 min). Plus le temps de dépôt de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ est long, plus les défauts de croissance sont présentés à la surface. À partir de 40 min de dépôt, toute la surface est couverte de nodules de différentes tailles. Les micrographies de la topographie et fractographie des films bicouches nanocomposites sont présentées dans les figures 4-17 et 4-18, respectivement. D'après la figure 4-17, la topographie des films de TiO_2 change avec l'insertion d'une sous-couche rugueuse nanocomposite même pour de courtes durées d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$ (S10T50). Les films réalisés avec 10 et 20 min d'incorporation de nanoparticules (S10T50 et S20T40) présentent de larges protubérances bien définies à la surface, tandis que les films S40T20, S50T10 et S60T0 présentent de plus petites protubérances à la surface. En résumé, plus le temps d'introduction des nanoparticules est long, plus la sous-couche est épaisse, plus les protubérances à la surface du TiO_2 sont nombreuses et fines. Les échantillons S10T50 et S20T40 forment ces larges protubérances car, d'une part, le temps de dépôt des $\text{SiO}_2\text{-np}$ est relativement court, ainsi la rugosité de l'interface nanocomposite/ TiO_2 est relativement faible et, d'autre part, le temps de croissance du TiO_2 est suffisamment long pour que celui-ci ait le temps de former des protubérances de grande taille. Au contraire, l'interface nanocomposite/ TiO_2 rugueuse et le temps de dépôt assez court du TiO_2 ne permettent pas de développer de larges protubérances dans les films de TiO_2 pour les échantillons S40T20 et S50T10. Les fractographies des films nanocomposites sont présentées sur la figure 4-18. Les faciès de rupture des échantillons S10T50 et S20T40 sont toutes deux composées de larges protubérances de dioxyde de titane. Sur les fractographies des échantillons S40T20 et S50T10, l'interface nanocomposite/ TiO_2 peut être distinguée ainsi que la couche supérieure de TiO_2 avec des nodules légèrement plus larges que ceux de la sous-couche nanocomposite. Il est remarquable que l'échantillon S30T30 affiche les 2 types de morphologie à savoir la présence de larges protubérances et de nodules très fins. La compétition entre ces 2 morphologies pourrait expliquer les valeurs de microcontraintes et de défauts plus élevés pour cet échantillon.

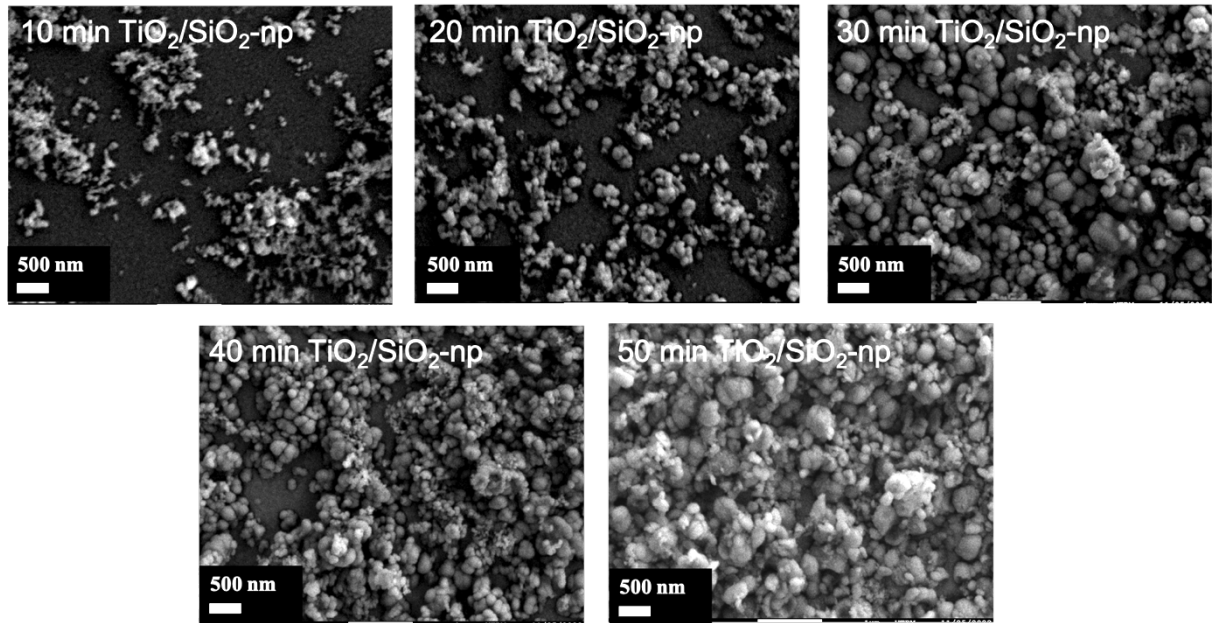


Figure 4-16. Topographies de la sous-couche $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ d'épaisseur variable.

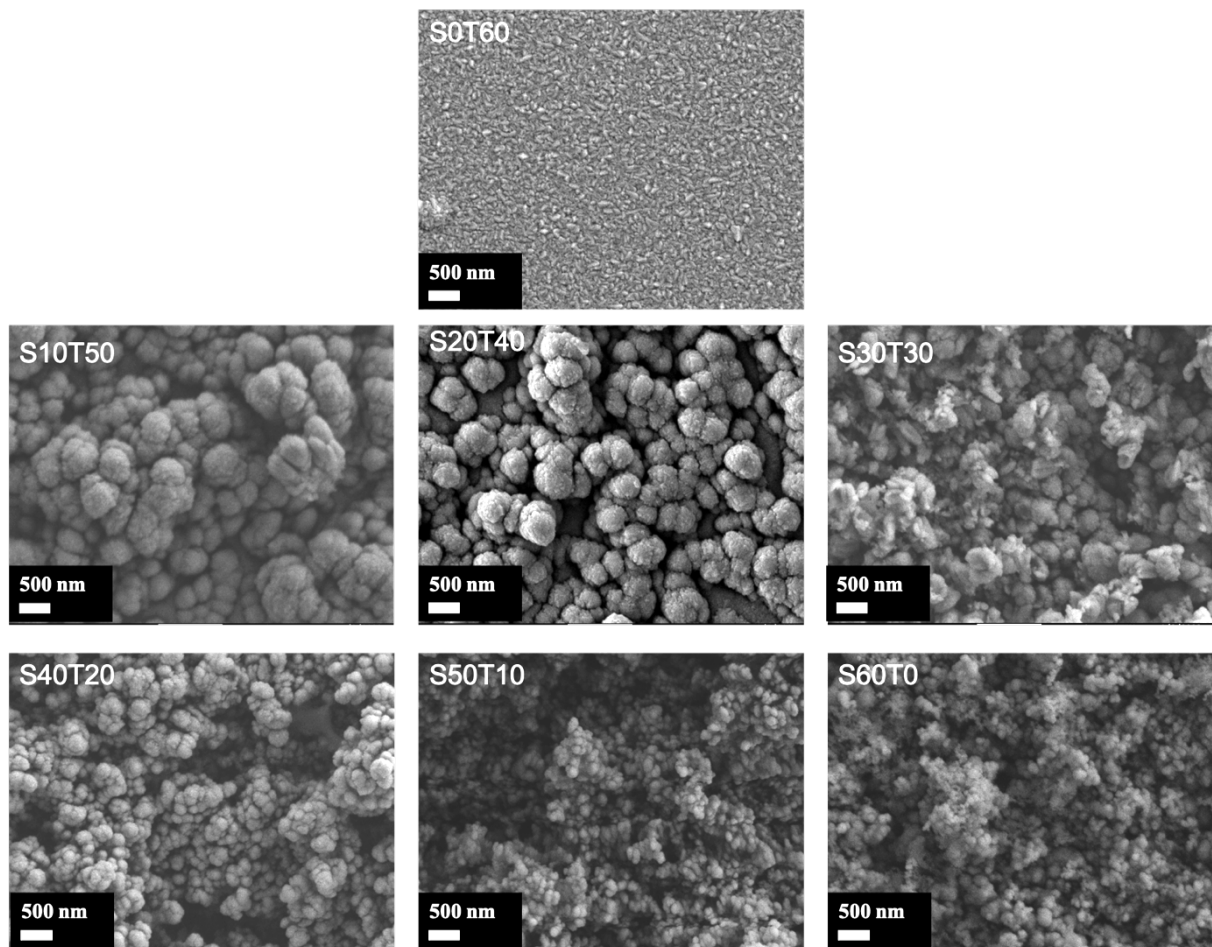


Figure 4-17. Topographies des films bicouche nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$.

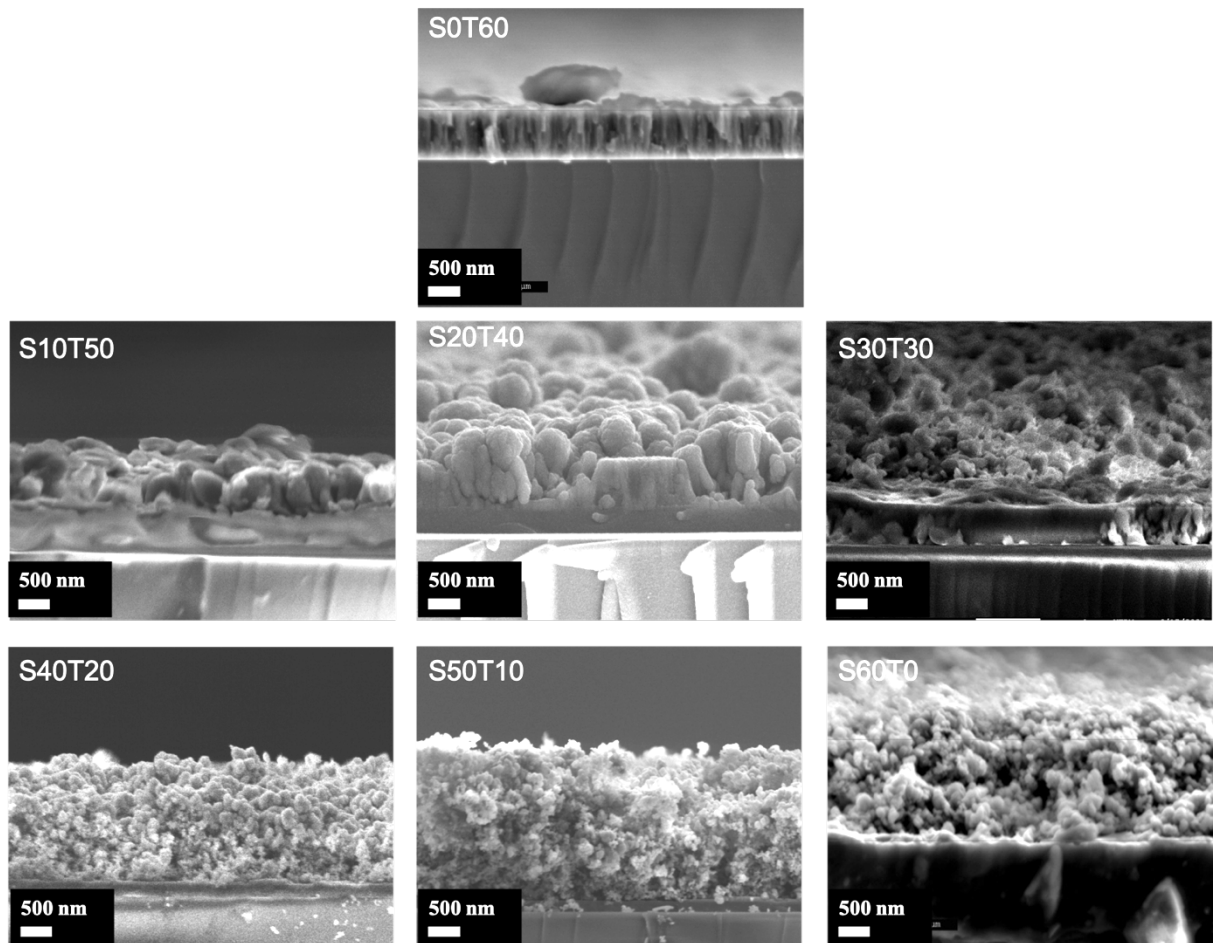


Figure 4-18. Fractographies des films bicouches nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$.

La figure 4-19 montre les épaisseurs totales des films et les porosités déduites. Malgré un temps de dépôt total fixé à 1 h, des variations importantes de l'épaisseur sont notées. Les épaisseurs totales des films ont été mesurées à partir des fractographies. Il est intéressant de noter que l'épaisseur de l'échantillon S10T50 est deux fois plus grande que celle du film de TiO_2 (S0T60). L'augmentation du temps d'introduction de la sous-couche de 10 à 30 min n'impacte pas l'épaisseur finale et donc la porosité des films. Les échantillons S40T20 et S50T10 montrent une augmentation significative de l'épaisseur. L'accroissement de l'épaisseur de la sous-couche privilégie la formation d'une morphologie nodulaire très poreuse, pour des temps de dépôt du nanocomposite supérieures à 40 min (cf. figure 4-18). Cette morphologie n'est pas observable sur les faciès de rupture des revêtements nanocomposites plus fins. La formation de cette morphologie serait à l'origine de l'augmentation significative de l'épaisseur totale des films.

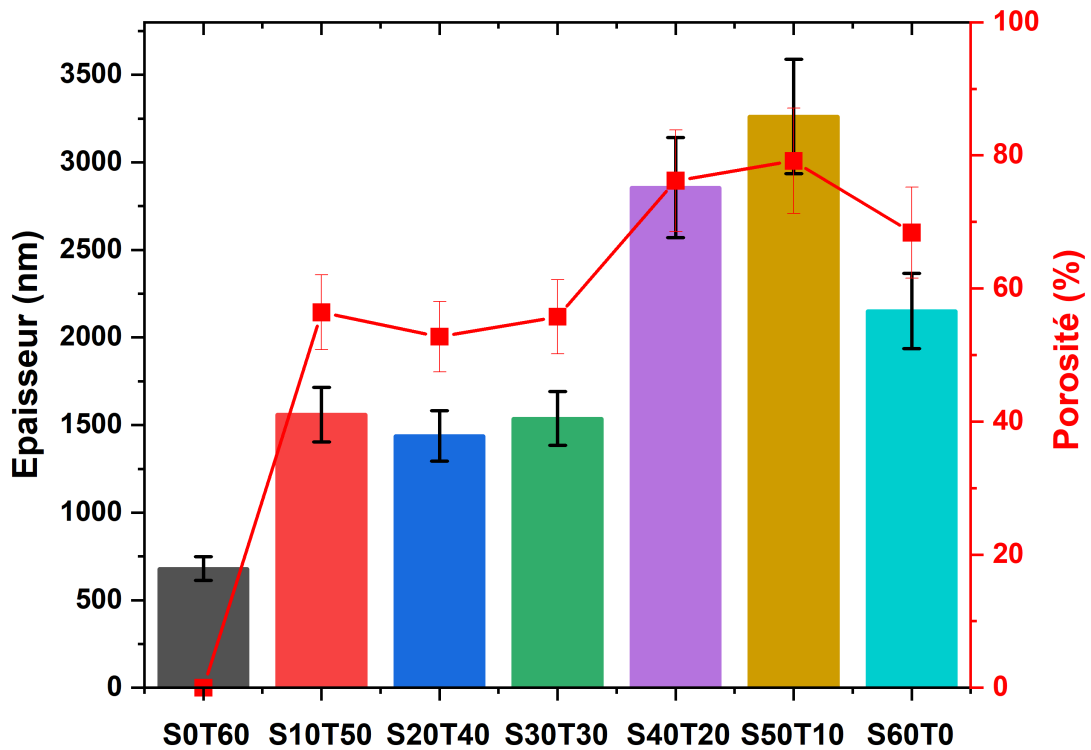


Figure 4-19. Épaisseurs totales et porosités associées des films bicouches nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$.

4.3.3 Propriétés optiques des films bicouches nanocomposites de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$

La figure 4-20 (a) montre la transmittance totale des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$ préparés avec différentes durées d'incorporation des $\text{SiO}_2\text{-np}$ en sous-couche. Comme préalablement décrit, l'échantillon S0T60 présente une courbe de transmittance typique pour un film mince diélectrique dense déposé sur du verre avec une couche de SiN_x .

Il est de nouveau vérifié que la formation de protubérances détériore la transmittance de la lumière visible, principalement à cause de sa diffusion par le grand nombre d'interfaces générées, et que la formation d'une porosité interne affecte l'indice de réfraction moyen du revêtement à l'origine de la disparition des franges d'interférences.

La figure 4-20 (b) montre la réflectance diffuse des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$. Il a été démontré préalablement que la réflectance diffuse est fortement liée à la surface développée de l'échantillon (cf. paragraphe 4.1.4). D'après la figure 4-20 (b), les échantillons S40T20 et S50T10 développeraient une surface développée plus grande que celle des autres échantillons. Ensuite, l'échantillon S30T30 présenterait une surface spécifique intermédiaire et enfin l'échantillon S20T40 aurait la surface la plus petite, mais significativement plus grande que celle du film TiO_2 (S0T60).

Une analyse plus fine montre que les films S50T10 et S40T20 transmettent moins de lumière pour des longueurs d'ondes inférieures à 750 nm, contrairement aux films S10T50 et S20T40. De plus, les films S10T50 et S20T40 transmettent moins de lumière pour des longueurs d'onde de l'ordre de 1000 nm, contrairement aux autres films. La diffusion de la lumière est liée à la taille des objets diffractants. Ainsi, les échantillons S10T50 et S20T40, ayant des larges protubérances, réfléchissent mieux la lumière vers les 1000 nm, alors que les films avec une morphologie plutôt nodulaire (S50T10, et S40T20) affichent une réflectance plus grande pour de plus petites longueurs d'onde ($\lambda \approx 500$ nm).

(a)

(b)

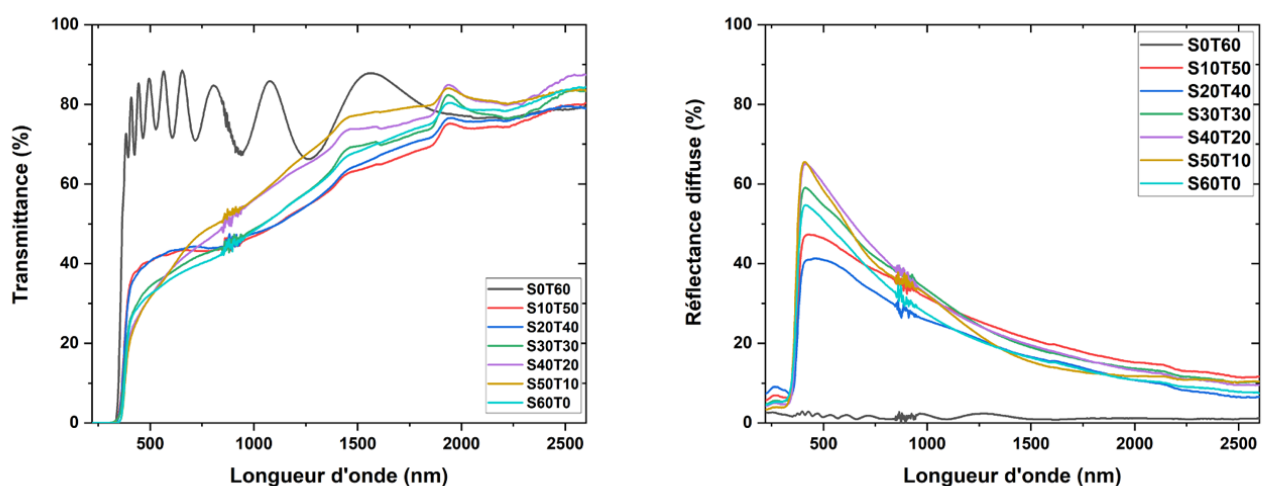


Figure 4-20. Propriétés optiques des films bicouches nanocomposites $TiO_2/SiO_2-np+TiO_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2-np : (a) la transmittance totale ; (b) la réflectance diffuse.

Les valeurs de bande interdite sont indiquées dans le tableau 4-5. Par rapport au film de TiO_2 pur, les valeurs de la bande interdite sont comparables. L'introduction d'une sous-couche rugueuse nanocomposite et la formation de protubérances n'a pas d'effet significatif sur les valeurs de bande interdite des films. Cela peut être dû à l'absence de contact étroit entre SiO_2-np et TiO_2 , mais aussi à l'impact modérée des nanoparticules sur la microstructure de la matrice.

Architecture de l'échantillon	Bande interdite (eV)
S0T60	3,26 ± 0,02
S10T50	3,23 ± 0,02
S20T40	3,21 ± 0,02
S30T30	3,25 ± 0,02
S40T20	3,27 ± 0,02
S50T10	3,29 ± 0,02
S60T0	3,30 ± 0,02

Tableau 4-5. Valeurs de la bande interdite des films bicouches nanocomposites $TiO_2/SiO_2-np+TiO_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche TiO_2/SiO_2-np .

4.3.4 Propriétés photocatalytiques des films bicouches nanocomposites de $TiO_2/SiO_2-np+TiO_2$

La figure 4-21 présente la constante de vitesse apparente K_{app} calculée à partir de la dégradation du colorant Orange G. D'une manière générale les échantillons bicouches (film nanocomposite en sous-couche + film de TiO_2) montrent une meilleure performance photocatalytique que les échantillons monocouches (film de TiO_2 pur S0T60 et film nanocomposite pur S60T0). Ceci est principalement lié à la plus grande surface spécifique des films bicouches mais aussi à la meilleure cristallinité et couverture en TiO_2 par comparaison au film nanocomposite pur S60T0.

Parmi les échantillons bicouches n'ayant pas de sous-couche avec morphologie nodulaire (S40T20 et S50T10), l'échantillon S30T30 est le plus médiocre d'un point de vue photocatalytique, très probablement en raison d'une moins bonne qualité cristalline, comme le montre le tableau 4-4, en dépit du fait qu'il aurait la plus grande surface spécifique (échantillon S10T50, S20T40 et S30T30). Par ailleurs, l'échantillon S10T50 présente une meilleure activité photocatalytique que l'échantillon S20T40 en raison de sa plus grande surface. Les échantillons ayant une sous-couche nodulaire (S40T20 et S50T10) auraient donc une plus grande surface spécifique que les autres échantillons. L'échantillon S40T20 présente la plus grande efficacité photocatalytique du fait d'une grande surface spécifique associée à un réseau cristallin ayant moins de défauts. Par contre, l'échantillon S50T10 a la même surface spécifique et la même qualité cristalline que l'échantillon S40T20, mais sa performance photocatalytique n'est pas aussi bonne que celle de l'échantillon S40T20. Cela pourrait s'expliquer par le fait que le temps de croissance du TiO_2 (10 min) pour l'échantillon S50T10 n'est pas suffisant pour garantir une bonne cristallinité et couverture de la surface de la sous-couche nanocomposite.

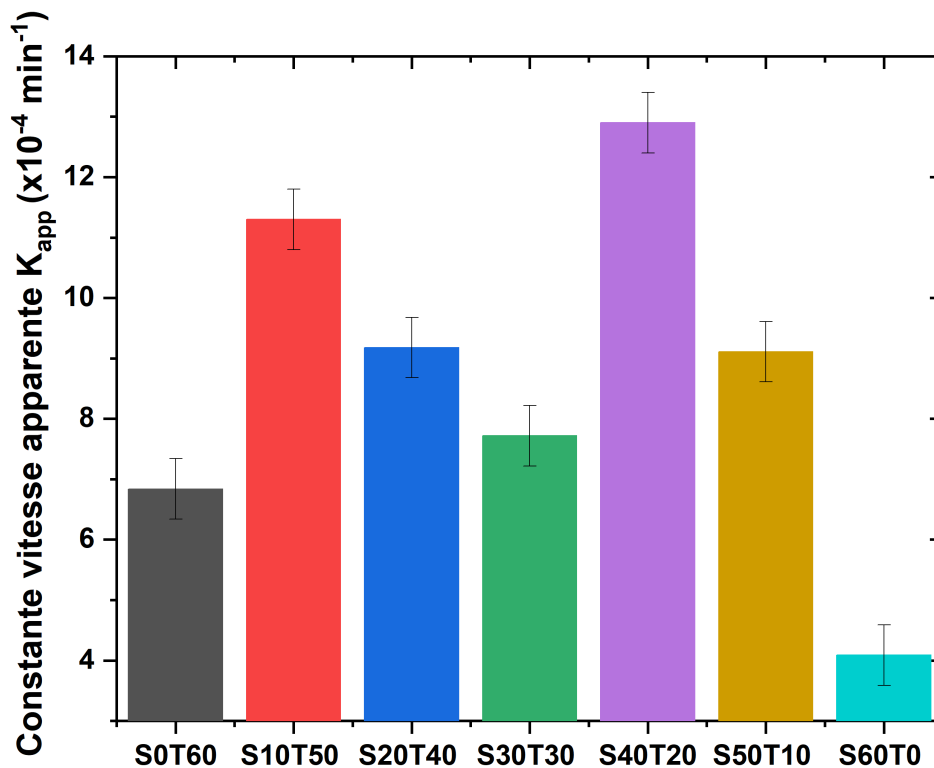


Figure 4-21. La constante de vitesse apparente k_{app} pour les films bicouches nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}+\text{TiO}_2$ d'épaisseur variable de la sous-couche $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$.

Dans ce chapitre, la flexibilité du procédé au niveau de l'incorporation des nanoparticules a été mise en œuvre afin d'architecturer des films nanocomposites dans le but d'approfondir l'influence de l'introduction des nanoparticules sur la matrice et de proposer des couches optimisées. L'incorporation de $\text{SiO}_2\text{-np}$ génère des défauts de croissance de la matrice conduisant au développement de sa surface développée, tout en ayant une influence modérée sur sa microstructure. De plus, la croissance du film supérieure en TiO_2 doit être suffisante pour assurer la couverture de la phase photoactive d'autant plus que la sous-couche est rugueuse. Dans le cas spécifique des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$, il est démontré que l'introduction des nanoparticules de façon séquentielle est plus efficace qu'une incorporation continue. Ce résultat suggère que ce procédé original permet d'utiliser une stratégie pertinente pour l'introduction des nanoparticules en fonction de la fonctionnalité recherchée. Il s'agit donc d'une étape préliminaire à la synthèse de films nanocomposites plus complexes avec des nanoparticules actives d'un point de vue photocatalytique.

4.4 Références

- [4.1] Nair P B, Justinivictor V B, Daniel G P, et al. Effect of RF power and sputtering pressure on the structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by RF magnetron sputtering [J]. *Appl. Surf. Sci.*, **257(24)**: 10869-10875 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.125>
- [4.2] Devi, K. P., Goswami, P., Chaturvedi, H. Fabrication of nanocrystalline TiO₂ thin films using Sol-Gel spin coating technology and investigation of its structural, morphology and optical characteristics. *Appl. Surf. Sci.*, **591**, 153226 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153226>
- [4.3] Vargas W E, Niklasson G A. Applicability conditions of the Kubelka–Munk theory [J]. *Appl. Opt.*, **36(22)**: 5580-5586 (1997). <https://doi.org/10.1364/ao.36.005580>
- [4.4] Viezbicke B D, Patel S, Davis B E, et al. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system [J]. *Phys. Status Solidi B*, **252(8)**: 1700-1710 (2015). <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>
- [4.5] Makuła, P., Pacia, M., Macyk, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *J. Phys. Chem.*, **9(23)**, 6814-6817 (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>
- [4.6] Sen, S., Mahanty, S., Roy, S., Heintz, O., Bourgeois, S., Chaumont, D. Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films. *Thin Solid Films*, **474(1-2)**, 245-249 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.04.004>
- [4.7] Wang, Z., Helmersson, U., Käll, P. O. Optical properties of anatase TiO₂ thin films prepared by aqueous sol–gel process at low temperature. *Thin Solid Films*, **405(1-2)**, 50-54 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01767-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01767-9)
- [4.8] Norouzzadeh P, Mabhouti K, Golzan M M, et al. Investigation of structural, morphological and optical characteristics of Mn substituted Al-doped ZnO NPs: a Urbach energy and Kramers-Kronig study [J]. *Optik*, **204**: 164227 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164227>
- [4.9] Ziani, N., Aubry, E., Martin, N., Hirsinger, L., Billard, A., Briois, P., Belkaid, M.S. Yazdi, M. A. P. Influence of substrate temperature on delafossite CuFeO₂ films synthesized by reactive magnetron sputtering. *J. Alloys Compd.* **876**, 160169 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160169>
- [4.10] Mishra, V., Warshi, M. K., Sati, A., Kumar, A., Mishra, V., Kumar, R., Sagdeo, P. R. Investigation of temperature-dependent optical properties of TiO₂ using diffuse reflectance spectroscopy. *SN Appl. Sci.*, **1**, 1-8 (2019). | <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0253-6>
- [4.11] Aubry, E., Miska, P., Gignoux, L., Mézin, A., Demange, V., Billard, A. Microstructural and photocatalytic properties distribution of TiO₂ coatings reactively sputtered as a function of the substrate position relatively to the Ti target. *Surf. Coat. Tech.*, **202(20)**, 4980-4985 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.04.097>
- [4.12] Aubry, E., Demange, V., Billard, A. Effect of the internal stress relaxation during the post-annealing on the photo-induced properties of TiO₂ coatings reactively sputtered. *Surf. Coat. Tech.*, **202(24)**, 6120-6126 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.07.016>
- [4.13] Wang, X., Fu, C., Zhang, C., Qiu, Z., Wang, B. A comprehensive review of wetting transition mechanism on the surfaces of microstructures from theory and testing methods. *Mater.*, **15(14)**, 4747 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15144747>

Chapitre V

5 Étude de la nature des nanoparticules

Dans ce chapitre, la flexibilité dans le choix de la nature des nanoparticules est étudiée par l'incorporation de cinq types de nanoparticules distinctes dans la matrice de TiO₂. De surcroît, les résultats issus du chapitre précédent portant sur l'architecture des films sont mis en œuvre afin d'étudier plusieurs solutions. Deux sous-couches sont d'abord implémentées ayant chacune pour fonction de bloquer la diffusion d'éléments chimiques du substrat, et de créer de la surface spécifique. Ensuite une couche nanocomposite photoactive est déposée. La matrice reste en TiO₂ anatase, alors que la nature de la nanoparticule est systématiquement étudiée.

5.1 Sélection des nanoparticules : spectres d'absorption

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la flexibilité du procédé dans le choix des matériaux. Bien qu'il soit possible de changer aisément la nature de la matrice, il a été privilégié d'étudier plutôt la nature des nanoparticules au sein d'une matrice de TiO₂. Les 5 différents types de nanoparticules utilisés dans cette étude sont : Au-np (15 nm), SiO₂-np (90 nm), γ -Bi₂O₃-np (20-30 nm), Cu₂O-np (30-50 nm) et P25-np (25-100 nm). Les Au-np et SiO₂-np sont les mêmes que ceux utilisés et présentés précédemment. Les poudres de Bi₂O₃-np et Cu₂O-np proviennent de chez Hongwu New Material. Ces matériaux semi-conducteurs sont connus pour leur propriété photocatalytique, tout comme la poudre commerciale Degussa P25 dont les grains sont un mélange de phases anatase et rutile du TiO₂, avec un rapport d'anatase et rutile typiquement entre 70 : 30 et 80 : 20. C'est le matériau photocatalytique de référence et il est largement utilisé en raison de son activité relativement élevée [5.1]. Toutes les nanoparticules initialement sous forme de poudre ont été préparées sous forme de suspension de nanoparticules à base d'éthanol absolu. Les spectres d'absorption des cinq suspensions de nanoparticules ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre. La figure 5-1 montre les spectres d'absorption de chaque type de nanoparticules pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 900 nm. Pour les Au-np, un pic d'absorption à 537 nm est observé dans le spectre d'absorption, correspondant à la longueur d'onde de la résonance plasmonique des Au-np [5.2]. Cela signifie bien que les Au-np absorbent dans le visible. Les nanoparticules de SiO₂ ne présentent pas d'absorption significative, en accord avec son grand gap optique. Les nanoparticules de Bi₂O₃-np absorbent très légèrement en-deçà de 437 nm correspondant à la bande interdite théorique de 3,35 eV [5.3]. Le spectre d'absorption de la suspension de Cu₂O-np montre un large pic d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde 450-550 nm. Le large pic d'absorption peut être dû au fait que les Cu₂O-np en suspension ne sont pas de taille unique et que les valeurs de la bande interdite ne sont pas uniformes pour différentes tailles de Cu₂O-np [5.4]. Par ailleurs, le bord d'absorption commence à environ 610 nm, ce qui suggère que certaines des Cu₂O-np en suspension exposée à l'air ont pu être oxydées en surface [5.5]. Les nanoparticules de Degussa P25 sont les TiO₂-np connues pour leur capacité à absorber uniquement la lumière UV ($\lambda < 390$ nm) commencent à absorber la lumière pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm. Les spectres d'absorption de ces cinq types de

nanoparticules nous permettent d'obtenir des informations de base sur les nanoparticules utilisées avant de les incorporer dans la matrice de TiO₂.

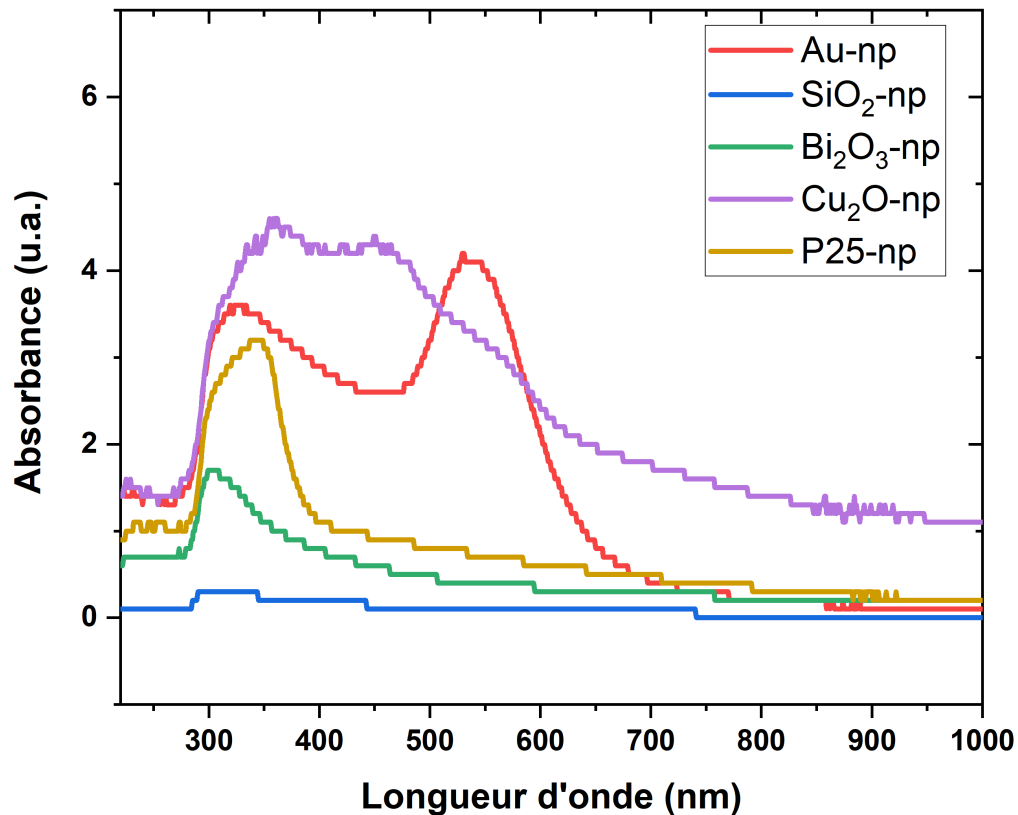


Figure 5-1. Spectres d'absorption UV-Vis de différents types de suspensions de nanoparticules : Au-np, SiO₂-np, Bi₂O₃-np, Cu₂O-np et P25-np.

5.2 Étude de l'introduction de nanoparticules de différentes natures dans les films nanocomposites continus à base de TiO₂

La première série de films nanocomposites de TiO₂ a été préparée à partir de ces cinq types de nanoparticules incorporées de façon continue dans une matrice de TiO₂ pulvérisée avec une intensité de 1,0 A. La concentration des suspensions de nanoparticules est fixée à 1,0 g/L et à une densité optique de 0,5 pour le cas spécifique des Au-np. Avec une telle densité de pulvérisation, la vitesse de dépôt du TiO₂ est relativement faible, ce qui devrait permettre une incorporation maximale des nanoparticules dans la matrice de TiO₂. Dans ce cas, le TiO₂ agirait essentiellement comme un liant entre nanoparticules et pour assurer leur adhérence au substrat. Les temps de dépôt sont fixés à une heure avec des conditions opératoires au niveau de la lentille aérodynamique identique au chapitre précédent. Les conditions de synthèse sont répertoriées dans le tableau 5-1. Le film TiO₂ référence est préparé avec une suspension ne contenant pas de nanoparticules, garantissant une pression de pulvérisation identique à celle

des films nanocomposites. L'épaisseur du TiO₂ pur préparé par pulvérisation à une intensité de 1 A pendant 1 h est d'environ 100 nm et la température à la fin du dépôt est de 113 °C. De ce fait, les films ne sont pas cristallisés, c'est pourquoi ils ont été soumis à un post-traitement de recuit sous air à 425 °C pendant 2 h. Pour cette série, le substrat utilisé est silice fondue ce qui permet de s'affranchir de la synthèse de SiNx.

Paramètres de la lentille aérodynamique			Paramètres de la pulvérisation de la matrice							
Pression d'entrée de générateur (bars)	Orifice critique (μm)	Dernier diaphragme (mm)	Intensité de dépôt (A)	Fréquence (kHz)	Temps mort (μs)	Débit Ar (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Durée du dépôt (min)	Pression de dépôt (Pa)	Température du substrat (°C)
3	275	2,2	1,0	50	4,0	120	40	60	≈ 0,75	≈ 100

Tableau 5-1. Conditions de dépôt pour la synthèse des films nanocomposites préparés avec incorporation de différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ déposée à 1,0 A.

5.2.1 Propriétés structurales de films nanocomposites à base de TiO₂

Les diffractogrammes des rayons X présentés figure 5-2(a) révèlent que les films minces déposés sur silice fondue sont tous cristallisés après recuit en anatase (groupe spatial I41/amd). Aucun pic de diffraction correspondant aux phases rutile ou brookite n'est détecté en cohérence avec la température de recuit et de dépôt. Tous les films cristallisent avec une orientation préférentielle suivant la direction [101]. Parmi les cinq types de nanoparticules, les SiO₂-np ne diffractent pas car elles sont amorphes. Les P25-np sont cristallisées mais de nature TiO₂, il est par conséquent impossible de les différencier de la matrice. Les Au-np, Cu₂O-np et Bi₂O₃-np sont également cristallisées, mais ne sont pas détectées à cause de leur concentration ou volume diffractant trop faible. En raison de la faible épaisseur du film, la large bosse autour de 25° lié au caractère amorphe du substrat est très visible. La figure 5-2(b) révèle la taille de cristallites mesurée selon le plan cristallographique (110). Dans ces conditions opératoires (1,0 A, 0,75 Pa, 1h, recuit 425 °C pendant 2 h), la taille des cristallites de la matrice de TiO₂ est d'environ 45 nm. L'introduction de nanoparticules limite, ici, significativement la croissance des cristallites de TiO₂. Les différentes nanoparticules agissent différemment sur la croissance des cristallites de TiO₂. La taille et la masse des nanoparticules définissent les conditions de transport au travers de la lentille, et par conséquent leur nombre à la sortie de la lentille. Ainsi la taille et le nombre de nanoparticules qui se condensent sur le substrat agissent directement sur la croissance de la matrice. Il peut être observé que plus la taille moyenne de la nanoparticule est grande, plus le diamètre moyen des cristallites est petit, à l'exception des Au-np qui doivent probablement s'agglomérer et avoir une taille moyenne d'agglomérats supérieure à 100 nm.

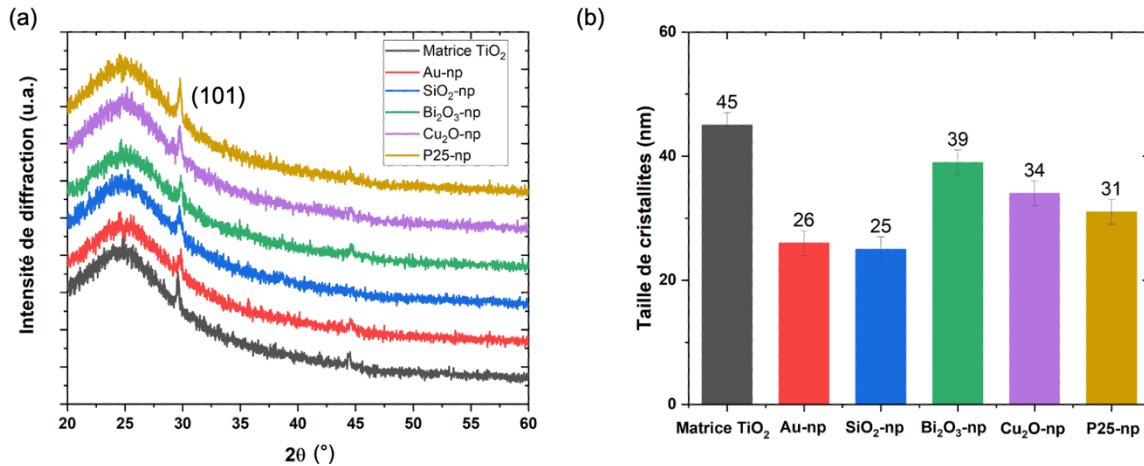


Figure 5-2. Propriétés structurales des films nanocomposites à base de TiO₂ préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules : (a) Diffractogrammes de rayons X et (b) analyse de la taille des cristallites.

5.2.2 Morphologie des films nanocomposites à base de TiO₂

La figure 5-3 montre la topographie des films nanocomposites à base de TiO₂ incorporés avec différents types de nanoparticules après recuit. Le pourcentage atomique des nanoparticules dans le film a également été mesuré à l'aide de la technique EDS sur substrat en Fe. Les concentrations de nanoparticules (à quelques %) estimées à partir du rapport de concentrations [np]/([Ti]+[np]) sont indiquées sur chaque micrographies de la figure 5-3. Il apparaît que les concentrations en nanoparticules sont proportionnelles à la taille des nanoparticules. Il est aussi attendu que l'ampleur des changements morphologiques est soit liée au nombre et/ou à la taille des nanoparticules. Pour des concentrations de suspension et des conditions identiques de transport au sein de la lentille, il apparaît que le meilleur rendement est obtenu avec les nanoparticules de SiO₂, puis par ordre décroissant Cu₂O et Bi₂O₃. Le nombre d'Au-np incorporées est faible, seulement 1,8 % du fait d'une assez faible concentration en suspension pour limiter l'agglomération des nanoparticules. Cette faible concentration de nanoparticules se traduit par un faible nombre de défauts de croissance, dont la taille maximale est de 250 nm environ. À l'opposée, la morphologie est très bouleversée dans le film nanocomposite TiO₂/SiO₂-np. Le diamètre moyen des protubérances est du même ordre de grandeur (100-150 nm) que la taille des nanoparticules de SiO₂. En effet, la très faible épaisseur limite la croissance des protubérances. Par ailleurs, la composition chimique du film doit également refléter celle de la surface en supposant les flux constants de nanoparticules et d'atomes pulvérisés pendant le dépôt. Les changements morphologiques dans les films TiO₂/Cu₂O-np et TiO₂/Bi₂O₃-np confirment bien le rôle du nombre et de la taille des nanoparticules sur la formation de défauts de croissance. La détermination de la concentration en nanoparticules P25 n'étant pas possible, leur concentration est estimée à partir de l'observation des changements morphologiques. La taille moyenne de ces nanoparticules est de 60 nm et est comprise entre les nanoparticules de SiO₂ (90 nm) et de Cu₂O (40 nm). Les changements morphologiques, définis par une taille moyenne et un nombre de protubérances, se situent entre ceux induits par la SiO₂ (54 %) et le Cu₂O (12 %). Il est donc raisonnable de supposer que leur concentration serait proche de 20-30 %.

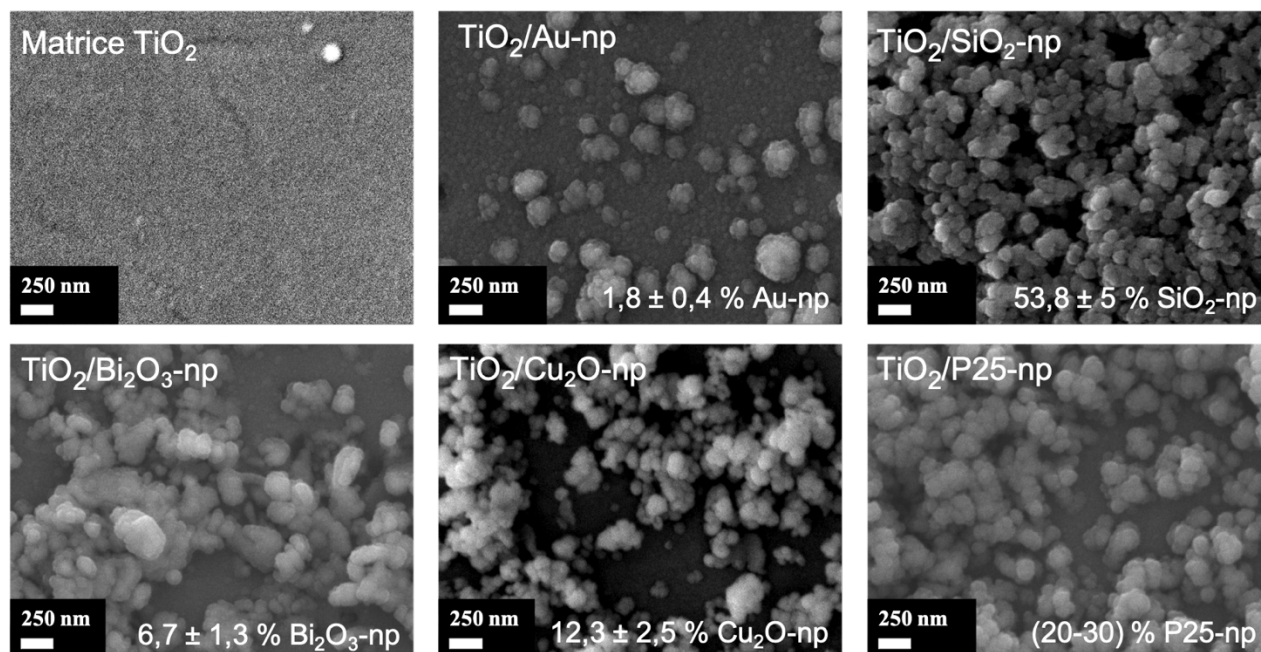


Figure 5-3. Topographies des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules.

5.2.3 Propriétés optiques des films nanocomposites à base de TiO_2

La figure 5-4(a) montre la transmittance totale des films nanocomposites préparés avec différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO_2 déposée à 1,0 Å. Il n'y a seulement que 1 ou 2 franges d'interférences visibles du fait de la très faible épaisseur des films (≈ 100 nm pour la matrice TiO_2 seule). L'augmentation de la transmittance à 500 nm est liée à la présence d'une frange. En accord avec les résultats précédents, la transmittance de la matrice est peu affectée par l'introduction des nanoparticules d'or, contrairement aux autres nanoparticules dont les protubérances entraînent une dégradation principalement entre 500 et 1000 nm. La réflectance diffuse (figure 5-4(b)) des films $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ est de 35 %. Contrairement à la large réflectance diffuse des films plus épais, la réflectance est plus centrée vers 450 nm. La plus faible distribution en taille des défauts dans les films fins (taille comparable des nanoparticules et protubérances) résulte en un pic de réflectance plus centrée. Étonnamment, une diminution de la réflectance diffuse des films $\text{TiO}_2/\text{Au-np}$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O-np}$, et $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ peut être observée vers les 500 nm. Cet effet est corrélé aux bandes d'absorption des nanoparticules à savoir la résonance plasmonique des nanoparticules d'or à 537 nm, la large bande qui commence à 550 nm pour le Cu_2O , et une bande beaucoup moins intense qui opère pour des longueurs d'onde inférieures à 500 nm environ pour le Bi_2O_3 . En raison de la proximité de ces bandes d'absorption avec le pic de réflectance diffuse, ces bandes ont également pour effet de réduire l'amplitude de la réflectance diffuse.

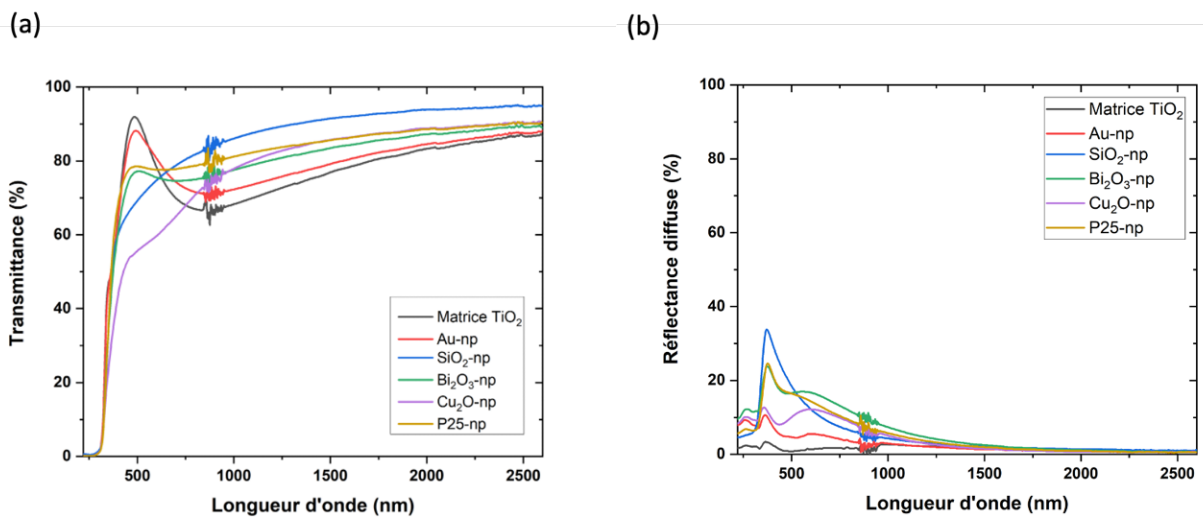


Figure 5-4. Propriétés optiques (a) transmittance totale et (b) réflectance diffuse des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules.

5.2.4 Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites à base de TiO_2

La figure 5-5 présente l'efficacité photocatalytique de la dégradation de l'Orange G par les films nanocomposites préparés avec différents types de nanoparticules. D'une manière générale, l'introduction de nanoparticules dans des films fins de TiO_2 améliore la performance photocatalytique. La meilleure performance est obtenue avec le film contenant des nanoparticules de P25, dont l'activité est trois fois supérieure à celle des films de TiO_2 pur. Ce résultat est attribué à l'augmentation de la surface spécifique photoactive puisque les nanoparticules P25 contribuent également à l'activité photocatalytique sous irradiation ultraviolette. Les films incorporant des Au-np, des SiO_2 -np et des Bi_2O_3 -np montrent des performances photocatalytiques similaires, deux fois supérieures à celles des films de TiO_2 pur. Le résultat obtenu à partir du film $\text{TiO}_2/\text{Au-np}$ est toutefois remarquable au vu de la faible quantité de nanoparticules d'Or déposées. En effet l'activité est multipliée d'un facteur de 2 avec seulement 1,8 % d'Or. Étonnamment, l'amélioration relativement modérée de la surface du film nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -np a un effet assez positif sur l'activité photocatalytique malgré une surface spécifique recouverte à moitié par des nanoparticules de SiO_2 . De plus, les modifications microstructurales de la matrice, comme la taille de cristallites, engendrées par l'incorporation des nanoparticules peuvent aussi impacter la performance photocatalytique de la phase photoactive. Il est à noter que son activité est légèrement plus grande que celles des films nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -np épais. L'amélioration des performances photocatalytiques des films avec l'ajout de Bi_2O_3 -np ou de Cu_2O -np sont aussi liés d'une part à l'augmentation de la surface active de l'échantillon par l'incorporation des nanoparticules, et d'autre part probablement aussi à la qualité cristalline de la phase active de TiO_2 . À ce stade, il n'est pas certain que les nanoparticules contribuent directement à l'activité photocatalytique, d'autant plus que leur activité réelle est inconnue. Il est aussi possible que les nanoparticules de Cu_2O ont pu être oxydées en nanoparticules de CuO après le traitement

de recuit effectué sous air [5.6][5.7]. Enfin, il est remarquable que l'activité photocatalytique des films fins soient presque du même ordre de grandeur que les celles des films plus épais. Concernant les films nanocomposites, il n'est donc pas certain, contrairement au film de TiO_2 seul, que l'épaisseur soit un critère pour développer de la surface surtout dans le cas d'une incorporation continue.

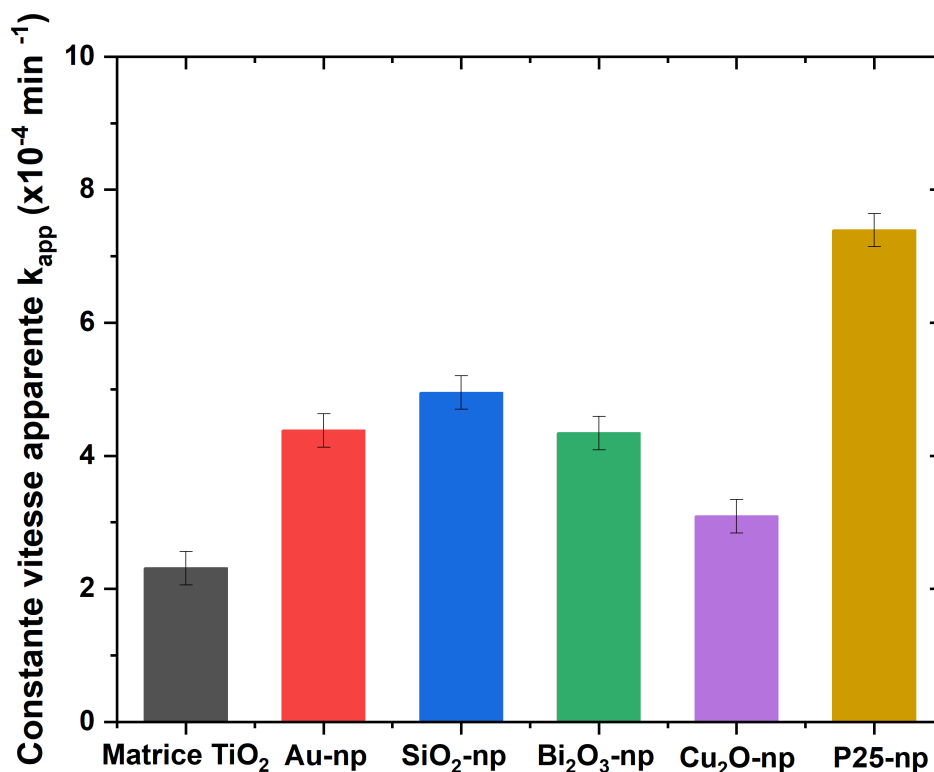


Figure 5-5. Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites à base de TiO_2 préparés avec une introduction continue de différents types de nanoparticules.

Dans cette première section, une première comparaison de l'activité photocatalytique de film nanocomposite à base de TiO_2 a pu être réalisée. Il s'avère que pour des concentrations en suspension initiales identiques, hormis pour les nanoparticules d'Or, la concentration dans les films varie beaucoup en raison des propriétés différentes de transport dans la lentille, principalement liées à la taille de la nanoparticule. Plus la nanoparticule est grande, plus la concentration dans les films l'est. Malgré une concentration très faible et donc une surface active peu développée, les nanoparticules d'Or sont très efficaces. Le Cu_2O ne semble pas très actif. Ces 2 comportements semblent être liés au recuit.

5.3 Étude de l'architecture de films nanocomposites à base de TiO₂

Dans l'objectif d'optimiser les films nanocomposites, différentes architectures sont proposées (figure 5-6). Une 1^{ère} série d'échantillons a été synthétisée avec une incorporation continue des différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ déposée à 2,5 A (série A). Les différences dans le nombre de nanoparticules incorporées conduisent à de grandes différences de la topographie de surface et donc à impacter les propriétés photocatalytiques des films de la série A. Afin de minimiser les différences morphologiques et les effets induits sur la matrice (moins de disparités de la taille des cristallites de TiO₂), les échantillons de la série B ont donc été conçus avec l'idée de réduire le temps d'incorporation des nanoparticules dans le dépôt, en optant pour une incorporation à la fin du dépôt pendant 20 min, puis une fine couche de TiO₂ (\approx 20 nm) a été déposée à la surface de la couche nanocomposite pour créer plus de contacts entre le TiO₂ et les nanoparticules. L'architecture de la série B permet ainsi une meilleure comparaison de la nature des nanoparticules entre elles.

Bien que la différence de morphologie entre les échantillons de la série B soit effectivement plus faible, la surface des échantillons a également diminué ce qui est indésirable. Par conséquent, les échantillons de la série C ont été conçus sur la base des échantillons de la série B, dans le but d'augmenter la surface des échantillons. L'idée est de remplacer la sous-couche de TiO₂ par une couche rugueuse nanocomposite de TiO₂/SiO₂-np.

Les conditions de travail sont récapitulées dans le tableau 5-2. Le substrat est en verre recouvert par une couche de SiN_x d'épaisseur 400 nm environ. L'intensité de pulvérisation est de 2,5 A, ce qui garantit une température finale de dépôt élevée, évitant un post-traitement de cristallisation. Le temps de dépôt est fixé à 1 h et la température atteinte à la fin du dépôt est d'environ 300 °C.

La concentration de la suspension de nanoparticules d'or est fixée à une densité optique (DO) de 1, et 1,0 g/L pour les autres suspensions de nanoparticules. Toutes les suspensions de nanoparticules à base d'éthanol absolu sont passées au bain ultrason pendant 1 h avant de faire les dépôts. Dans cette étude, la même méthode de synthèse de nanoparticules d'or a été mise en oeuvre. Cette fois, la suspension a été traitée par des ultrasons très puissants après la synthèse, et l'agglomération des nanoparticules d'or a été fortement réduite dans la suspension. Par conséquent, cette suspension de nanoparticules d'or peut être déposée à DO = 1. La suspension d'Au-np n'est donc pas la même que celle utilisée pour les études précédentes et devrait présenter moins d'agglomérats.

Pour ces trois séries, les échantillons de référence ont été ajustés en conséquence, à savoir que la référence de la série A est réalisée avec un jet sans nanoparticules afin de simuler l'augmentation de pression dans la chambre de dépôt. Au lieu d'une suspension, seul de l'éthanol absolu est utilisé. La référence de la série B est réalisée sans jet donc le TiO₂ est synthétisé à plus basse pression et celle de la série C est l'échantillon S40T20 du chapitre précédent. Afin d'éviter toute confusion, les TiO₂/Au-np des séries A, B, C seront nommés respectivement **ATiO₂/Au-np**, **BTiO₂/Au-np** et **CTiO₂/Au-np**.



Figure 5-6. Architectures des 3 séries de films nanocomposites préparés avec incorporation de différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ avec trois configurations différentes d'incorporation des nanoparticules : introduction continue (A), introduction partielle (B), introduction partielle avec sous-couche rugueuse (C).

Paramètres de la lentille aérodynamique			Paramètres de la pulvérisation de la matrice							
Pression d'entrée de générateur (bars)	Orifice critique (μm)	Diamètre du dernier diaphragme (mm)	Intensité de dépôt (A)	Fréquence (kHz)	Temps mort (μs)	Débit Ar (sccm)	Débit O ₂ (sccm)	Durée du dépôt (min)	Pression de dépôt (Pa)	Température du substrat (°C)
3	275	2,2	2,5	50	4,0	120	40	60	≈ 0,75	≈ 300

Tableau 5-2. Conditions de dépôt pour la synthèse des films nanocomposites préparés avec incorporation de différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ déposée à 2,5 A avec trois configurations différentes d'incorporation des nanoparticules.

5.3.1 Analyse structurale des films nanocomposites architecturés

La figure 5-7(a) révèle les diffractogrammes de rayons X des films nanocomposites de la série A. D'une manière générale, tous les films cristallisent en anatase (groupe spatial I41/amd) avec une orientation préférentielle selon la direction (101). Aucune autre phase n'est détectée, hormis la présence des nanoparticules de Bi₂O₃ dans le film nanocomposite élaboré avec une introduction continue de nanoparticules (ATiO₂/Bi₂O₃-np) (cf. figure 5-7(b)). Les nanoparticules n'ont pas été détectées précédemment car le volume diffractant est trop faible devant le volume du substrat (cf. figure 5-2). La figure 5-7(c) révèle les diffractogrammes de rayons X des films nanocomposites de la série B. Les échantillons de la série B présentant des pics de diffraction plus intenses, en particulier le plan (200), ce qui est probablement dû au fait que les nanoparticules ont été ajoutées à la fin du dépôt pendant seulement 20 minutes sans perturber le dioxyde de titane sous-jacent. C'est aussi la raison pour laquelle les diffractogrammes sont similaires. D'ailleurs, l'incorporation de nanoparticules durant une courte durée fait que le pic correspondant au γ-Bi₂O₃ n'est plus détectable. Les diffractogrammes de rayons X des films nanocomposites de la série C sont présentés sur la figure 5-7(d). Les intensités des pics de diffraction du groupe C sont les moins intenses des

trois séries, probablement à cause de l'introduction de nanoparticules de SiO₂ durant la croissance TiO₂/SiO₂-np de la couche sous-jacente. Parmi les échantillons de la série C, l'échantillon de référence S40T20 est logiquement le mieux cristallisé, tandis que l'échantillon CTiO₂/Cu₂O-np cristallise à peine.

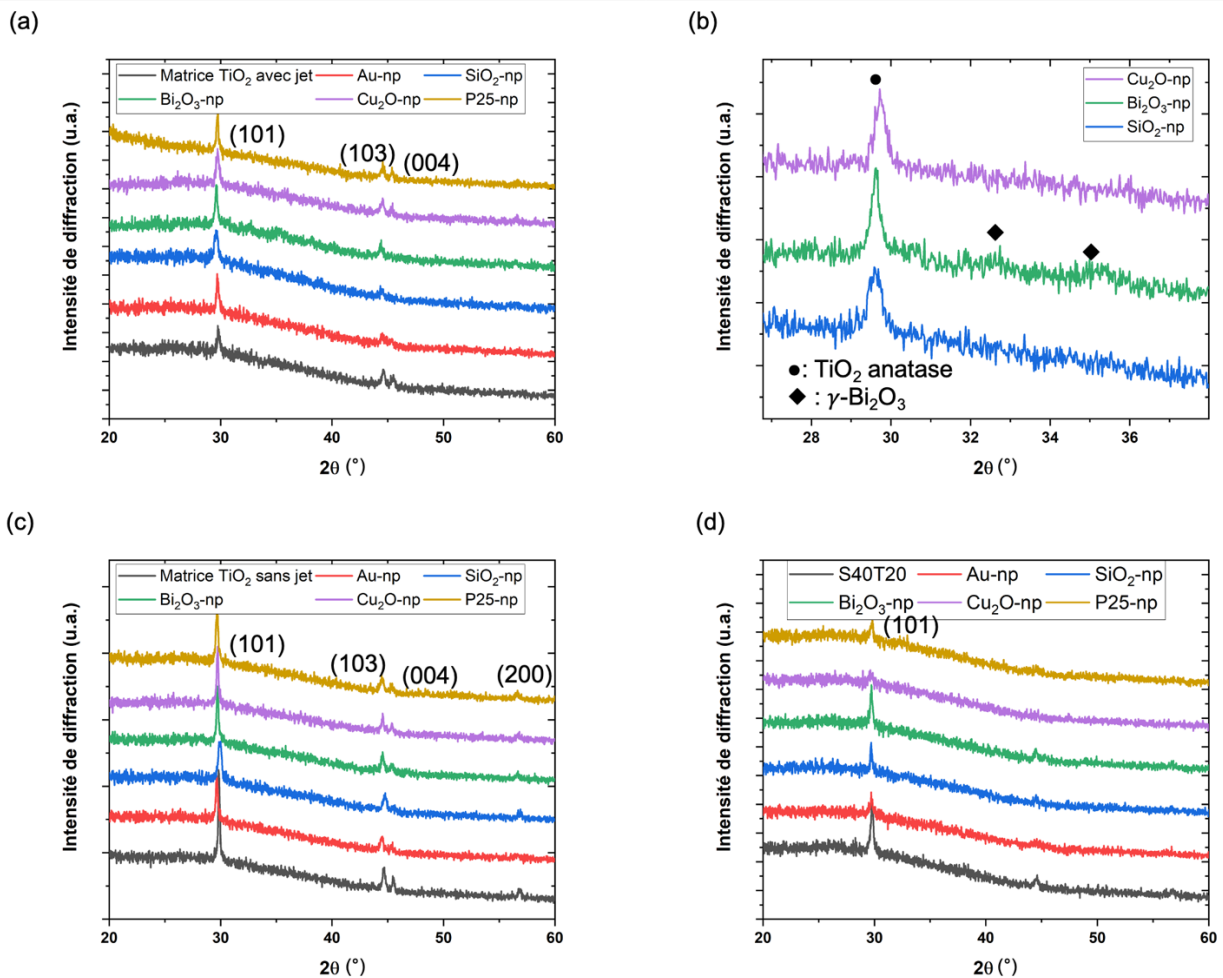


Figure 5-7. Diffractogrammes des rayons X des films nanocomposites architecturés préparés avec différentes séquences d'incorporation et différents types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ déposé à 2,5 Å (a) série A ; (b) zoom des diffractogrammes de rayons X des échantillons de la série A ; (c) série B ; (d) série C.

Sur la base des diffractogrammes de rayons X des trois séries d'échantillons, la taille des cristallites ont été calculées à partir des profils de la raie (101) (cf. tableau 5-3). Pour les séries d'échantillons A et B, la limitation de la croissance des cristallites par l'introduction de nanoparticules est vérifiée, mais l'effet est moins net par comparaison avec la section précédente. De même que dans les films fins nanocomposites TiO₂/SiO₂-np, la réduction est la plus sévère. De plus, la réduction en taille est logiquement moins marquée dans la série B que dans la série A à cause de la sous-couche de TiO₂. Il est à noter que les films TiO₂/P25-np ne se comportent pas tout à fait comme les autres films. Les P25-np sont composées de TiO₂. Il est raisonnable de supposer que leur cristallite diffracte et contribue au profil de la raie (101), raison pour laquelle la taille de cristallites dans ces films serait plus grande qu'attendue à

condition que la taille des cristallites des nanoparticules de P25 soient supérieures à celles de la matrice de TiO₂. Étonnamment, la taille des cristallites des matrices de la série C augmente avec l'introduction de nanoparticules par comparaison avec la référence, contrairement aux deux premières séries. Il s'avère que la taille de cristallites de l'échantillon de référence est inférieure à celle des échantillons de référence A et B, probablement en raison de la sous-couche nanocomposite qui agit sur la croissance du TiO₂. Les échantillons de la série C ne sont pas aussi cristallins que ceux des séries A et B, la mesure de la FWHM et la position des pics sont plus incertains.

Taille de cristallite (nm)	Série A	Série B	Série C
Référence	42 ± 2	48 ± 2	36 ± 2
TiO ₂ /Au-np	33 ± 2	42 ± 2	45 ± 4
TiO ₂ /SiO ₂ -np	24 ± 2	27 ± 2	47 ± 4
TiO ₂ /Bi ₂ O ₃ -np	38 ± 2	44 ± 2	41 ± 2
TiO ₂ /Cu ₂ O-np	32 ± 2	45 ± 2	/
TiO ₂ /P25-np	44 ± 2	39 ± 2	34 ± 4

Tableau 5-3. Estimation de la taille des cristallites des films nanocomposites préparés avec différentes séquences d'incorporation et types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ déposé à 2,5 Å des séries A, B et C.

5.3.2 Morphologie des films nanocomposites architecturés

Les figures, 5-8, 5-9 et 5-10 montrent la topographie des séries d'échantillons A, B et C, respectivement. Les résultats morphologiques de chaque série seront d'abord discutés séparément.

Sans surprise, en accord avec les résultats présentés ci-dessus pour la série préparée à une intensité de 1,0 A, le comportement des différents types de nanoparticules varie en fonction de leur masse, de leur concentration dans la suspension et de leur taille, dans les mêmes conditions aérodynamiques de transport dans la lentille, ce qui se traduit par un nombre différent de nanoparticules déposées. Parmi tous les échantillons de la série A, la morphologie du film incorporé des SiO₂-np est la plus pulvérulente (morphologie nodulaire), il apparaît que les SiO₂-np sont déposées en plus grande quantité (39,6 % SiO₂-np). Le nombre d'Au-np déposées est le moins élevé, seulement de 0,4 %, par conséquent, les protubérances ne sont pas très développées menant à une surface légèrement plus rugueuse que celle de l'échantillon de référence en TiO₂ (cf. figure 5-8). Pour les échantillons ATiO₂/Bi₂O₃-np et ATiO₂/Cu₂O-np, même si le pourcentage de Cu₂O-np est presque deux fois plus élevé que celui de Bi₂O₃-np, leurs morphologies sont assez similaires, bien que les protubérances à la surface soient plus grandes pour ATiO₂/Bi₂O₃-np que pour ATiO₂/Cu₂O-np, et qu'elles n'aient pas toujours une forme circulaire. Ce résultat est contradictoire avec l'évolution morphologique observée avec les films fins (cf. paragraphe 5.1.2). Les poudres commerciales de Bi₂O₃-np n'ont a priori pas une forme unique avec peut-être la présence d'impuretés [5.8]. À en juger par la morphologie des échantillons ATiO₂/Bi₂O₃-np et ATiO₂/Cu₂O-np, les Bi₂O₃-np et les Cu₂O-np ont été déposées en moins grandes quantités que les SiO₂-np, car des zones de TiO₂ non

perturbées sont visibles à la surface. La morphologie de l'échantillon **ATiO₂/P25-np** est intermédiaire entre celle de l'échantillon **ATiO₂/Cu₂O-np** et celle de l'échantillon **ATiO₂/SiO₂-np**, ce qui suggère une quantité moindre de P25-np comparé à celle des nanoparticules de SiO₂. La concentration en nanoparticules de P25 estimées à partir de l'évolution morphologique du film serait autour 15-24 % TiO₂-np.

Les différences morphologiques entre les échantillons de la série B sont significativement plus faibles que celles entre les échantillons de la série A (cf. figure 5-9). Ceci s'explique par la minimisation de l'impact lié à l'incorporation des nanoparticules seulement à la fin du dépôt. En même temps, cela permet un dénombrement plus précis des nanoparticules déposées. Il est clair que la forme des protubérances dans le **BTiO₂/Bi₂O₃-np** est variable renforçant l'hypothèse d'impuretés dans la poudre de Bi₂O₃ ou de différentes formes de nanoparticules.

La morphologie des échantillons de la série C (cf. figure 5-10) est presque identique et très rugueuse du fait de l'insertion de la sous-couche rugueuse TiO₂/SiO₂-np. La présence d'une couche supérieure nanocomposite sur la sous-couche rugueuse TiO₂/SiO₂-np ne modifie pas significativement la topographie des films. L'échantillon **CTiO₂/SiO₂-np** est probablement le plus pulvérulent (présence de nodules très fins qui recouvrent les protubérances plus larges).

En résumé, seuls les échantillons de la série A présentent des disparités topographiques significatives liées à l'introduction de nanoparticules variées.

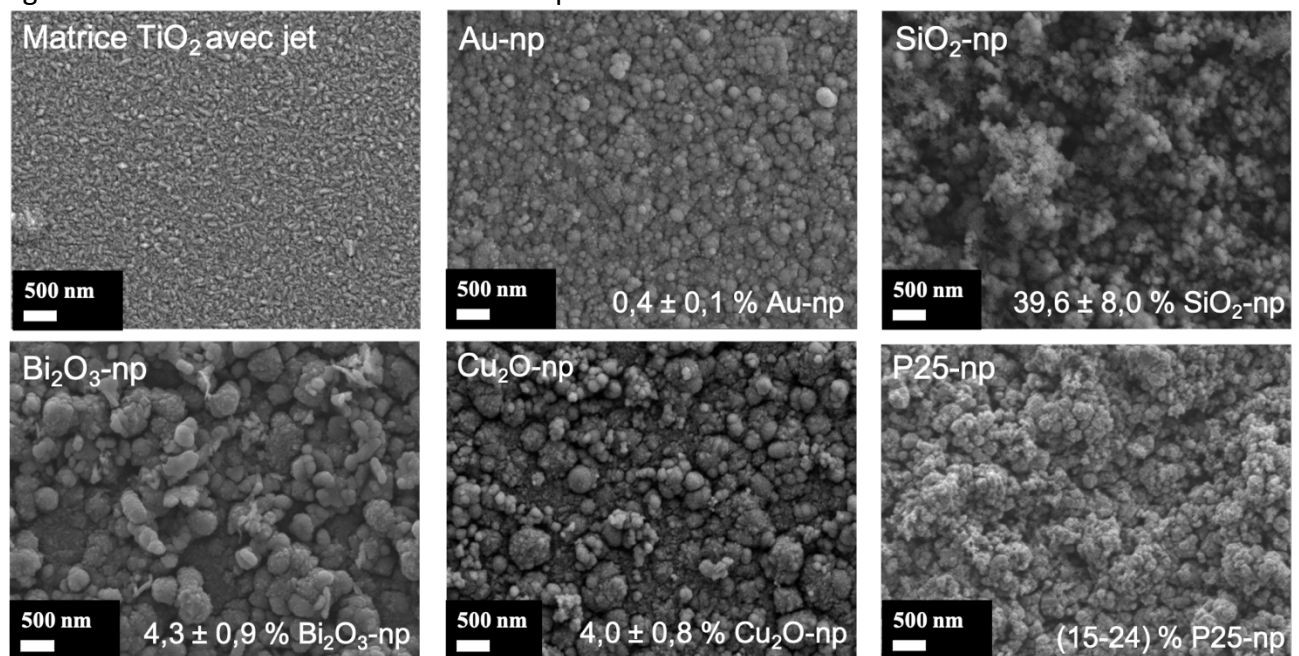


Figure 5-8. Topographies des films nanocomposites préparés en incorporation continue dans une matrice de TiO₂ déposée à 2,5 A avec différents types de nanoparticules (série A).

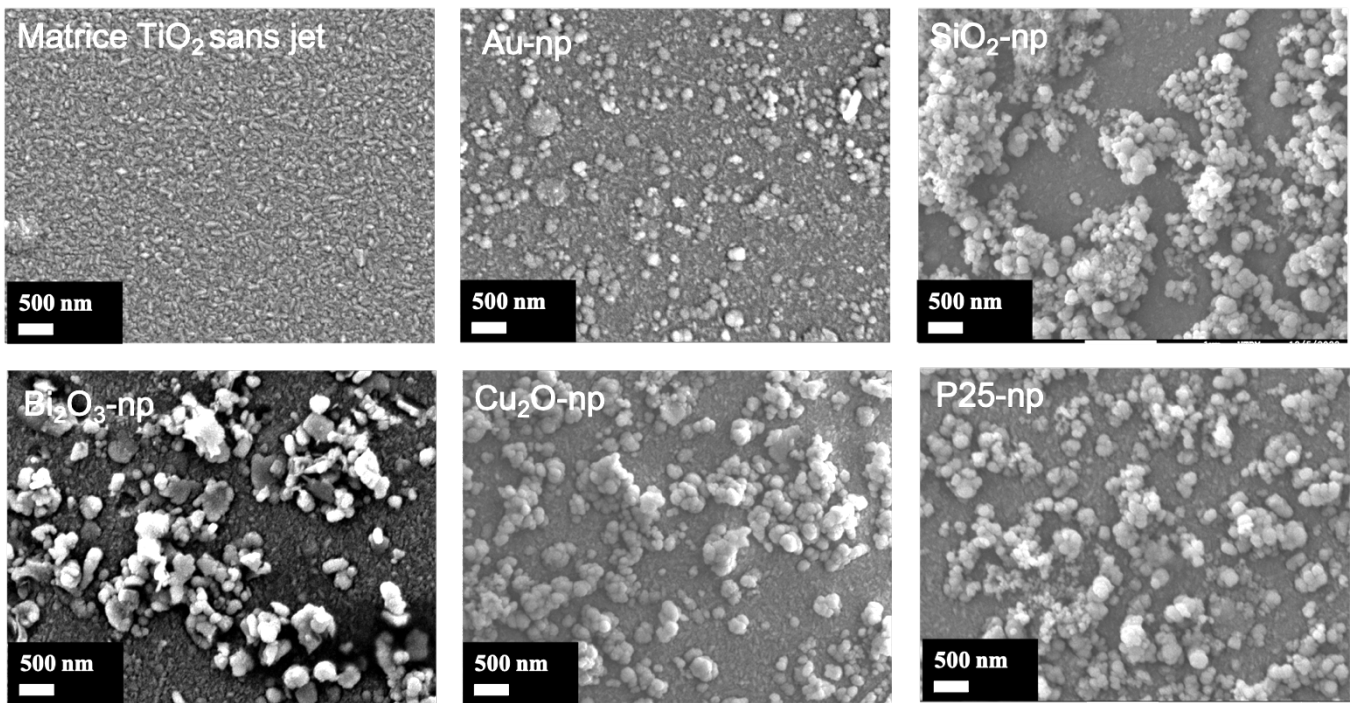


Figure 5-9. Topographies des films nanocomposites préparés sur la surface d'une matrice de TiO_2 déposée à 2,5 A avec différents types de nanoparticules (série B).

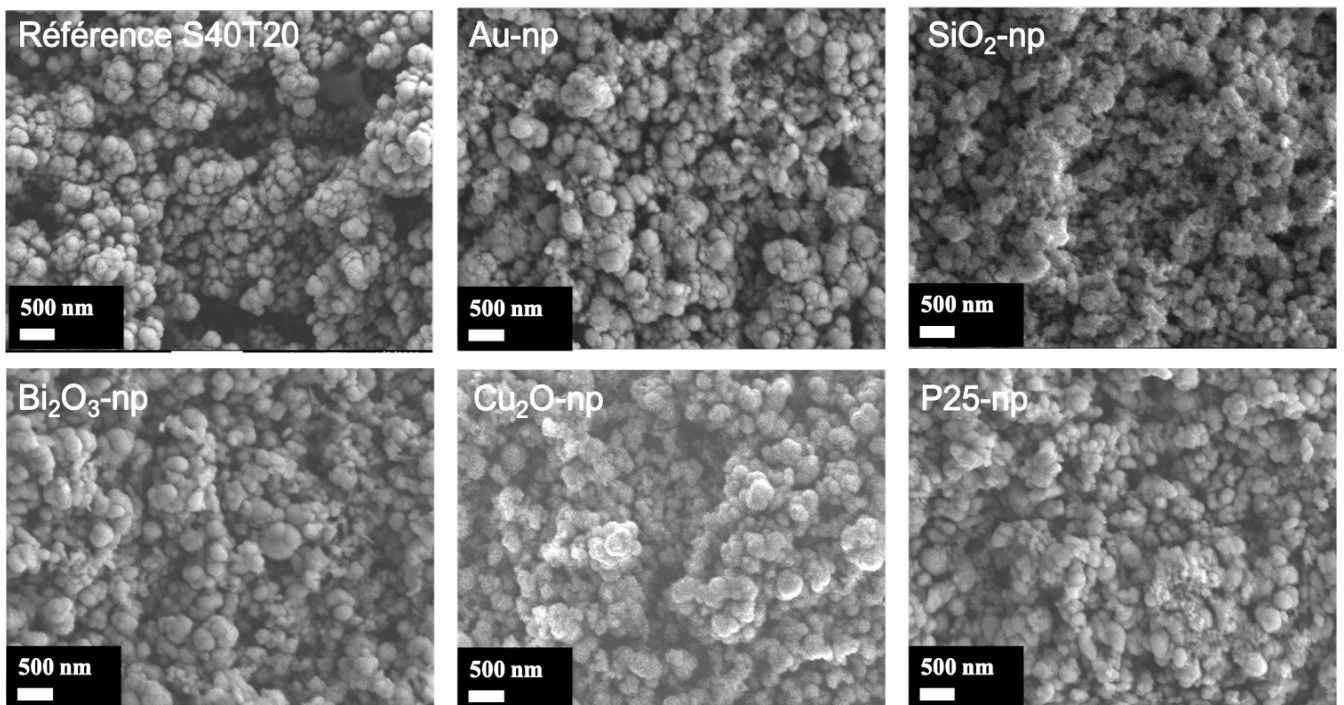


Figure 5-10. Topographies des films nanocomposites préparés sur une sous-couche rugueuse de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ déposé à 2,5 A avec différents types de nanoparticules (série C).

5.3.3 Propriétés optiques des films nanocomposites architecturés

Les courbes de transmittance et de réflectance diffuse pour les échantillons des séries A, B et C sont présentées dans les figures 5-11(a), (b) et (c) respectivement. En accord avec sa topographie, la réflectance diffuse du revêtement $\text{ATiO}_2/\text{Au-np}$ est assez faible. Une légère bande d'absorption est détectée vers 540 nm, malgré une concentration en Au très faible (0,4 %). Pour les autres films, les franges d'interférences ne sont plus observées à cause de la porosité interne trop grande. L'amplitude des oscillations, dépendante de l'indice de réfraction (n) moyen du film, dépend de la matrice, du taux de porosité, et de la quantité de nanoparticules présente dans les films. L'indice de réfraction moyen du film diminue car l'indice de réfraction de l'air ($n(\text{air}) \approx 1$), et celui des nanoparticules ($n(\text{SiO}_2) \approx 1,5$, $n(\text{Bi}_2\text{O}_3) \approx 2$, $n(\text{Cu}_2\text{O}) \approx 2,3$) sont plus petit que l'indice de réfraction du TiO_2 ($n(\text{TiO}_2) \approx 2,5$). Logiquement, les films $\text{ATiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ ont une forte réflectance diffuse, ce qui est directement liée au nombre d'interfaces $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, TiO_2/air et SiO_2/air . La présence des bandes d'absorption du Cu_2O et de l'Au est clairement visible et explique la diminution de la réflectance diffuse pour des longueurs d'onde inférieures à 550 et 540 nm.

Les courbes de transmittance des films de la série B (cf. figure 5-11(b)) sont assez proches les unes des autres et révèlent des franges d'interférences prononcées caractéristiques de la sous-couche en TiO_2 . Avec la minimisation de l'impact sur la matrice de TiO_2 lié à l'introduction des nanoparticules, la réflectance diffuse est plus faible (< 40 %) comparée à celle des échantillons de la série A (< 65 %). Les différences de variations sont également plus faibles. L'incorporation des nanoparticules à la fin du dépôt réduit bien la différence de surface spécifique induit par leur introduction. L'amplitude de la réflectance diffuse est bien proportionnelle à la concentration en nanoparticules dans la couche nanocomposite, en prenant en compte la chute de réflectance diffuse liée à l'absorption par les $\text{Cu}_2\text{O-np}$.

De même, les courbes de transmittance de tous les films de la série C sont pratiquement identiques du fait d'une sous-couche commune rugueuse (cf. figure 5-11(c)) à base de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2\text{-np}$ qui ne génère pas de franges d'interférence (indice de réfraction moyen très faible) et qui est très rugueuse provoquant une large réflectance diffuse. Contrairement aux films de la série A, la différence de réflectance diffuse est moindre (40 à 65 % au lieu de 5 à 65 %, en toute logique eu égard à la concentration en np et à leur bande d'absorption).

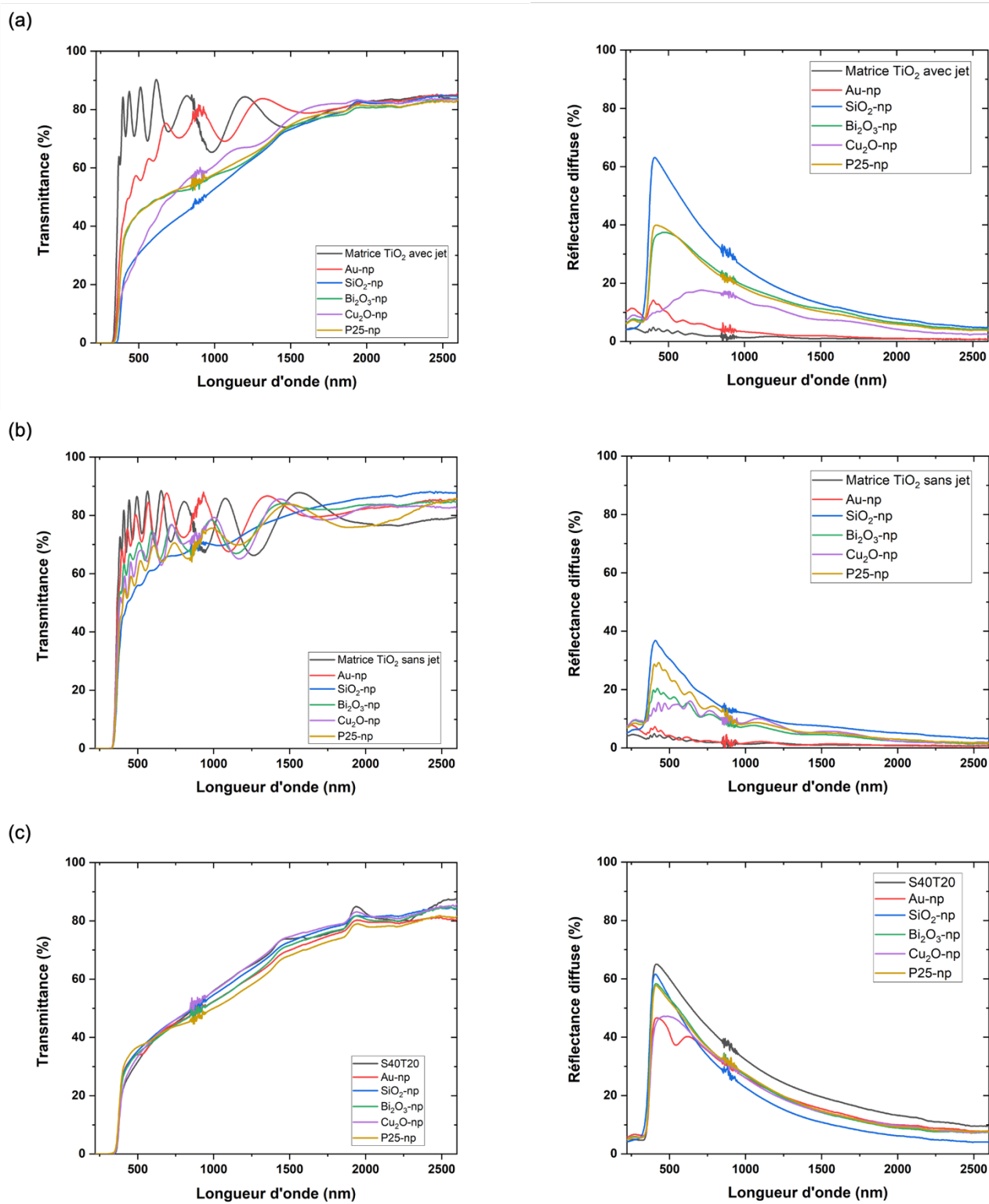


Figure 5-11. Propriétés optiques des films nanocomposites préparés avec différentes séquences d'incorporation et types de nanoparticules dans une matrice de TiO_2 déposée à 2,5 Å des séries A (a), B (b) et C (c) : transmittance totale (gauche) et réflectance diffuse (droite).

5.3.4 Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites architecturés

La figure 5-12 présente la performance photocatalytique des échantillons des trois séries A, B et C. La figure 5-12(a) correspond à la performance photocatalytique des échantillons de la série A. Les résultats sont assez différents de ceux obtenus pour les échantillons préparés à l'intensité 1,0 A (films nanocomposites fins). Premièrement, l'amélioration la plus significative de l'efficacité photocatalytique est observée pour l'échantillon incorporant des Cu_2O -np (augmentation d'un facteur de 3,5 par rapport à la référence), tandis que le film fin ne montre pas d'amélioration significative de son efficacité photocatalytique. Il est vraisemblable que le traitement de recuit des films fins ait entraîné l'oxydation, au moins en surface, des Cu_2O -np en CuO -np détériorant leur efficacité photocatalytique. Pour vérifier cette hypothèse, les échantillons $\text{ATiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -np et $\text{ATiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -np ont été soumis à un traitement de recuit de 425 °C pendant 2 h (figure 5-13). L'efficacité photocatalytique du revêtement $\text{ATiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -np n'est pas affectée par le recuit, contrairement à celle du film de $\text{ATiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -np qui dévoile une dégradation significative suite au recuit. Cet essai vérifie l'hypothèse selon laquelle la faible activité du film fin $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -np est relative à l'oxydation des nanoparticules de Cu_2O (cf. paragraphe 5.1.4). Deuxièmement, l'efficacité photocatalytique de certains films nanocomposites a diminué par rapport à l'échantillon de référence. La qualité cristalline de la matrice de TiO_2 est probablement plus affectée par l'incorporation des nanoparticules. L'activité photocatalytique du film $\text{ATiO}_2/\text{SiO}_2$ -np est cohérente avec les observations du chapitre 3 section 3, figure 3-17. Le revêtement ATiO_2/Au n'est pas aussi efficace qu'à la section précédente, probablement à cause d'un mauvais contact entre nanoparticules et matrice. Au cours du chapitre 3 (cf. figure 3-8), il a été montré qu'un recuit améliorerait l'activité de ce type d'échantillon. L'échantillon $\text{ATiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -np et l'échantillon $\text{ATiO}_2/\text{P25}$ -np ont des efficacités photocatalytiques similaires, malgré une teneur en Bi_2O_3 très inférieure à celle du P25. Les relatives bonnes performances photocatalytiques des revêtements $\text{ATiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ -np et $\text{ATiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -np pourraient suggérer que les nanoparticules présentent quand-même une certaine efficacité dans le visible.

La figure 5-12(b) correspond à la performance photocatalytique des échantillons de la série B et devrait permettre une comparaison des performances photocatalytiques entre elles. Les résultats de l'effet photocatalytique des échantillons de la série B affichent une tendance à peu près similaire à ceux des échantillons de la série A. L'amélioration de l'efficacité photocatalytique est plus faible car la surface spécifique des échantillons est plus faible comparée aux échantillons de la série A et la concentration en np photoactive diminue également (12,3 à 4,0 % pour le Cu_2O ou de 6,7 à 4,2 % pour le Bi_2O_3) (cf. 5.2.3).

La figure 5-12(c) correspond à la performance photocatalytique de la série C où une sous-couche rugueuse a été introduite au lieu d'une sous-couche de TiO_2 . L'évolution de la performance photocatalytique de la série C diffère sensiblement des performances photocatalytiques des deux séries précédentes. Tout d'abord, les efficacités photocatalytiques de tous les échantillons incorporant des nanoparticules présentent une tendance à la baisse par rapport à la performance photocatalytique de l'échantillon de référence de la série C. Au vu de la rugosité de surface induite par la sous-couche rugueuse, la très fine couche supérieure de TiO_2 estimée à une vingtaine de nm n'est certainement pas suffisante pour couvrir de manière homogène la surface et assurer un contact efficace avec les nanoparticules. Par

ailleurs, la médiocre cristallisation de la phase photoactive anatase est sans doute dans cette série la raison principale pour laquelle l'activité est si faible.

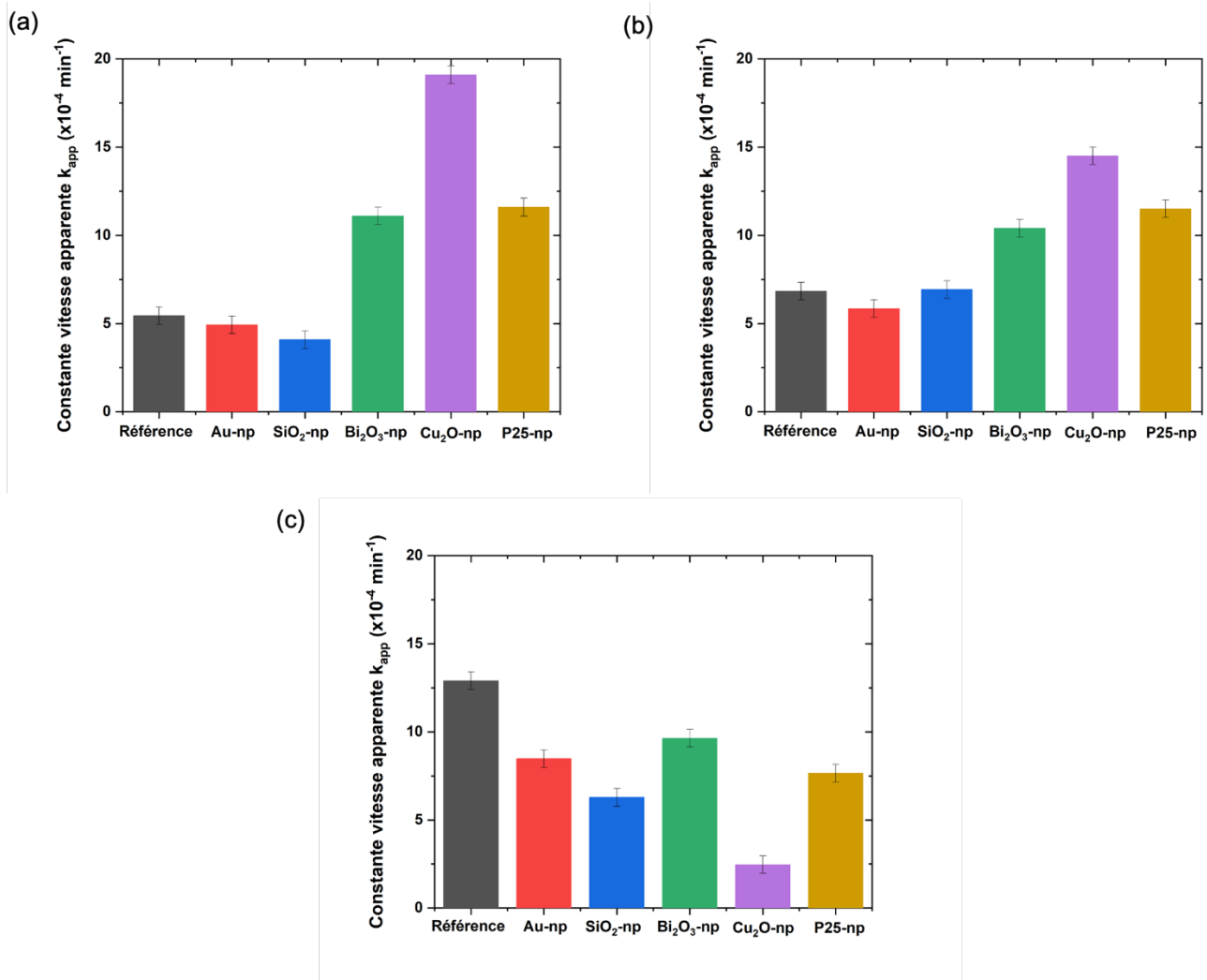


Figure 5-12. Propriétés photocatalytiques des films nanocomposites préparés avec différentes séquences d'incorporation et types de nanoparticules dans une matrice de TiO₂ déposée à 2,5 Å des séries A (a), B (b) et C (c) et (d) résumé de l'effet des différents types de nanoparticules sur l'efficacité photocatalytique des trois séries d'échantillons.

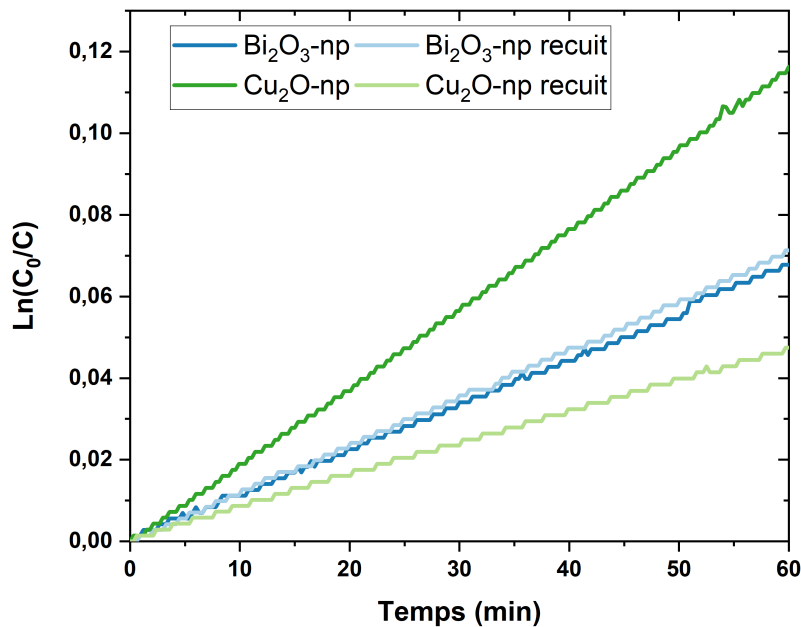


Figure 5-13. Performances photocatalytiques de la dégradation du colorant Orange G des échantillons $\text{ATiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ et $\text{ATiO}_2/\text{Cu}_2\text{O-np}$ avant/après traitement thermique à 425 °C pendant 2 h.

En résumé de ce chapitre, la préparation et l'étude de films nanocomposites réalisés à partir de cinq natures de nanoparticules différentes ont été réalisées avec différentes architectures de dépôt. Les résultats expérimentaux permettent de conclure que le comportement aérodynamique diffère principalement en fonction de la taille de la nanoparticule et que les conditions de fonctionnement de la lentille aérodynamique doivent être ajustées en fonction. Des nanoparticules de $\text{Cu}_2\text{O-np}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ et P25-np contribuent à l'amélioration de l'efficacité photocatalytique des films par rapport aux échantillons de référence en raison de l'effet synergique du $\text{Cu}_2\text{O-np}$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-np}$ et P25-np sur la photocatalyse et aussi par l'augmentation de la surface. Les $\text{SiO}_2\text{-np}$ ne contribuent pas directement à l'efficacité photocatalytique, tandis qu' Au-np a un effet photocatalytique une fois recuit malgré une quantité déposée et une surface développée très faible.

Enfin, la cristallisation de la phase photoactive et la création de jonctions sont plus difficiles à réaliser sur une surface trop rugueuse et poreuse, ce qui ne permet pas de bénéficier de l'effet synergique des nanoparticules pour améliorer l'efficacité photocatalytique.

5.4 Références

- [5.1] Ohtani B, Prieto-Mahaney O O, Li D, et al. What is Degussa (Evonik) P25 Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test [J]. *J. Photochem. Photobiol. A*, **216(2-3)**: 179-182 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.07.024>
- [5.2] Bhatia P, Verma S S. Enhancement of LSPR properties of temperature-dependent gold nanoparticles [J]. *Mater. Today: Proc.*, **78**: 871-876 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.020>
- [5.3] Masula, K., Sreedhar, P., Kumar, P. V., Bhongiri, Y., Pola, S., & Basude, M.. Synthesis and characterization of NiO–Bi₂O₃ nanocomposite material for effective photodegradation of the dyes and agricultural soil pollutants. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **160**, 107432 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.107432>
- [5.4] Banerjee S, Chakravorty D. Optical absorption by nanoparticles of Cu₂O [J]. *Europhys. Lett.*, **52(4)**: 468 (2000).
- [5.5] Sawant S S, Bhagwat A D, Mahajan C M. Synthesis of cuprous oxide (Cu₂O) nanoparticles—a review [J]. *Журнал нано-та електронної фізики*, (**8**, N°1): 01035-1-01035-5 (2016).
- [5.6] Serin N, Serin T, Horzum Ş, et al. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition [J]. *Semicon. Sci. Technol.*, **20(5)**: 398 (2005). <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/5/012>
- [5.7] Murali D S, Kumar S, Choudhary R J, et al. Synthesis of Cu₂O from CuO thin films: Optical and electrical properties [J]. *AIP advances*, **5(4)** (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4919323>
- [5.8] Panjan P, Drnovšek A, Gselman P, et al. Review of growth defects in thin films prepared by PVD techniques [J]. *Coatings*, **10(5)**: 447 (2020). <https://doi.org/10.3390/coatings10050447>

Conclusions

Ces travaux de thèse ont eu pour objectif d'explorer les potentialités d'un procédé hybride original de synthèse de film nanocomposite qui combine un jet divergent de nanoparticules avec la technologie de pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. Le contrôle séparé de la source de nanoparticules et du dépôt de la matrice permet un choix indépendant de la nature des nanoparticules par rapport à celle de la matrice. De plus, les nanoparticules agissent comme des germes et provoquent la formation de défauts de croissance, ce qui a pour conséquence d'accroître la surface développée. Il a été proposé d'appliquer ces facultés à la synthèse de films nanocomposites aux propriétés photocatalytiques, suivant trois approches principales.

Après avoir donné les éléments essentiels à une compréhension basique de la photocatalyse et de ses problématiques dans le chapitre 1, le procédé mis en œuvre dans cette étude est détaillé dans le chapitre 2. Ce procédé combine un jet divergent de nanoparticules transportés par une lentille aérodynamique et la technique classique de pulvérisation cathodique magnétron. La formation du jet divergent est obtenue par la modification du diamètre du dernier diaphragme de la lentille aérodynamique. Des études préliminaires ont également été présentées dans ce chapitre, et des conditions expérimentales appropriées ont pu être trouvées pour les dépôts de nanoparticules et de la matrice. Ces études ont par ailleurs permis de mettre au jour certaines limitations du dispositif, comme le temps de dépôt ou encore l'adaptation de l'orifice critique.

Le chapitre 3 de ce manuscrit décrit la première approche qui est l'ajustement du ratio [nanoparticules]/[matrice] dans la préparation de films minces nanocomposites selon deux voies différentes. Ce ratio a d'abord été ajusté via la vitesse de dépôt de la matrice de TiO₂. Ce ratio a ensuite été modifié en changeant directement la concentration de la suspension de nanoparticules. Bien qu'elle permette d'éviter des changements de taille des agglomérats, le réglage de la vitesse de pulvérisation influence également les propriétés de la matrice photoactive en TiO₂, comme sa structure. Ce comportement complique l'interprétation de l'impact seul de l'introduction des nanoparticules d'Or sur les propriétés des revêtements nanocomposites. La modification directe de la concentration de la suspension de nanoparticules permet d'ajuster le ratio [nanoparticules]/[matrice] de manière plus radicale que le changement de la vitesse de pulvérisation. L'introduction de nanoparticules ne modifie pas la cristallisation de la phase active mais plutôt impacte légèrement la croissance de ses cristallites. Il a été démontré qu'il est possible d'améliorer l'activité photocatalytique des revêtements en générant des défauts de croissance et donc en augmentant la surface développée. Par contre, la présence de nanoparticules non actives, comme le SiO₂-np, empoisonne la surface et limite le nombre de sites actifs. La taille des nanoparticules peut être ajustée afin d'optimiser ce compromis surface développée/surface active.

La deuxième approche porte sur la séquence d'incorporation des nanoparticules lors de la préparation des films nanocomposites. La séquence d'incorporation du SiO₂-np a des effets significatifs sur la morphologie du film. Les nanoparticules de SiO₂ incorporées au début du

dépôt perturbent la croissance du TiO_2 à un stade précoce, et finit par former de larges défauts de croissance à la surface de la phase photoactive. Par conséquent, le revêtement qui incorpore préférentiellement les SiO_2 -np au début du dépôt se distingue par son efficacité photocatalytique supérieure. Cette amélioration découle de la création de défauts de croissance substantiels à la surface de l'échantillon, d'une adhérence efficace à la matrice de TiO_2 , ainsi que d'une cristallinité satisfaisante de la phase photoactive. Il s'avère qu'une introduction judicieuse de nanoparticules à l'interface est plus pertinente qu'une introduction continue pour accroître la surface développée de la phase active.

La troisième approche traite de la nature des nanoparticules dans la préparation des films nanocomposites. Différents types de nanoparticules ont été étudiés : Au-np, Bi_2O_3 -np, Cu_2O -np, et P25-np. Leur comportement aérodynamique diffère principalement en fonction de la taille de la nanoparticule, nécessitant une adaptation des conditions de fonctionnement de la lentille pour contrôler leur concentration. Toutes les nanoparticules testées (Bi_2O_3 , Cu_2O , P25 et Au) agissent positivement sur l'activité photocatalytique des films nanocomposites à base de TiO_2 , à l'exception de la SiO_2 qui empoisonne la surface active. Le P25-np et le Bi_2O_3 -np sont les plus faciles d'emplois étant donné que leur incorporation ne nécessite aucune précaution particulière, contrairement au Cu_2O qui est sensible à l'oxydation. Les nanoparticules d'Or requièrent un traitement thermique pour être efficace afin d'assurer probablement le contact entre les nanoparticules et la matrice. Les nanoparticules d'Or sont très efficaces au vu des concentrations introduites (< 2 %) et aussi de la faible surface développée. Des essais d'architecturation des revêtements ont également été mis en œuvre. Les échantillons sont composés d'une première couche faisant office de barrière de diffusion, puis une seconde couche nanocomposite $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -np est déposée afin de créer de la surface, puis une troisième couche photoactive est réalisée. La cristallisation de cette dernière couche semble être fortement perturbée par rapport à celle sur substrat lisse ne permettant pas de gain d'activité photocatalytique.

Les potentialités de ce procédé ont ainsi été démontrées. Non seulement les propriétés de la nanoparticule peuvent être ajustées indépendamment de celles de la matrice, mais leur incorporation peut aussi être variée, offrant la possibilité d'architecturer à volonté le revêtement nanocomposite. Toutefois, les défauts de croissance générés par l'incorporation de ces nanoparticules doivent être pris en compte selon les applications visées. Pour la photocatalyse, cette faculté est plutôt favorable à l'augmentation de la surface développée photoactive. L'optimisation de l'architecture des films nanocomposites devrait ainsi donner des pistes sérieuses de recherche pour les applications photocatalytiques.

Annexe A

Annexe A : Techniques de caractérisation

L'annexe A présente la conception et le principe des instruments utilisés pour la caractérisation des échantillons. Pour caractériser les échantillons expérimentaux, un microscope électronique à balayage (MEB, Jeol JSM-7800 F) couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a été utilisé pour étudier les micrographies de la surface supérieure, de la section transversale et pour mesurer la composition chimique de chaque élément des films minces préparés. Un diffractomètre de rayons X (DRX) (Bruker D8 Focus équipé d'un détecteur LynxEye, rayonnement $\text{Co K}\alpha_1+\alpha_2$ en configuration $\theta-2\theta$, avec un pas de $0,02^\circ$) a été utilisé pour étudier la structure cristalline des revêtements. Les propriétés optiques, comme la transmittance totale et la réflectance diffuse des films ont été mesurées à l'aide d'un spectrophotomètre ultraviolet-visible-proche infrarouge (Shimadzu UV-3600). Un microscope à force atomique (AFM) et un profilomètre (Altisurf 500) ont été également utilisés pour étudier les propriétés de surface des échantillons. L'angle de contact est estimé par un appareil de mouillabilité et d'énergie de surface (GBX Digidrop). Un réacteur photocatalytique basé sur le suivi temporel de la dégradation du colorant Orange G a été mis en place pour tester les propriétés photocatalytiques des échantillons. Certains résultats expérimentaux déterminant les conditions des tests photocatalytiques sont également présentés.

A.1 Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) est un instrument à grande échelle qui permet d'évaluer la morphologie de la surface d'un échantillon. Le faisceau d'électrons émis par un canon à électrons est focalisé par une lentille électromagnétique et accéléré par un champ électrique dans la colonne du microscope. Le faisceau d'électrons interagit avec les atomes de l'échantillon de diverses manières générant ainsi une variété de signaux reflétant les caractéristiques de l'échantillon. Ces signaux comprennent les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, les rayons X, etc. Ces signaux sont caractéristiques de certaines propriétés physiques ou chimiques de l'échantillon.

Trois types de détecteurs possibles :

- Des électrons secondaires (morphologie et contraste topographique)
 - Interaction entre électrons primaires et atomes de l'échantillon. La désexcitation de l'atome se produit en émettant un électron secondaire. La quantité d'électrons secondaires dépend de l'angle incident du faisceau d'électrons. Plus l'angle est grand, plus la surface de contact est grande et donc la quantité d'électrons secondaires.
- Des électrons rétrodiffusés (contraste en composition chimique)

- Les électrons rétrodiffusés résultent de l'interaction quasi élastique des atomes avec les électrons primaires. La quantité d'électrons rétrodiffusés dépend de la composition chimique de l'échantillon : plus les éléments rencontrés sont lourds, plus la chance de produire des électrons rétrodiffusés est grande.
- Des rayons X (analyse chimique)
 - L'interaction électron/matière lors d'un choc inélastique peut provoquer l'excitation de l'atome après l'éjection d'un électron. La désexcitation de l'atome pour revenir à son état fondamental entraîne l'émission d'un photon X. Les rayons X émis lors de la désexcitation des électrons de l'échantillon permettent de réaliser des analyses quantitatives sur sa composition.

Un MEB se compose de :

- Une colonne optique électronique montée sur la chambre échantillon (un canon à électrons crée un faisceau d'électrons primaires qui est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques)
- Un groupe de pompage pour l'obtention d'un vide secondaire
- Des détecteurs permettant de capter les différents signaux émis par l'échantillon
- Un écran vidéo pour l'observation des images
- Une bobine de déflexion pour contrôler le balayage du faisceau
- Une électronique pour gérer l'ensemble des fonctions

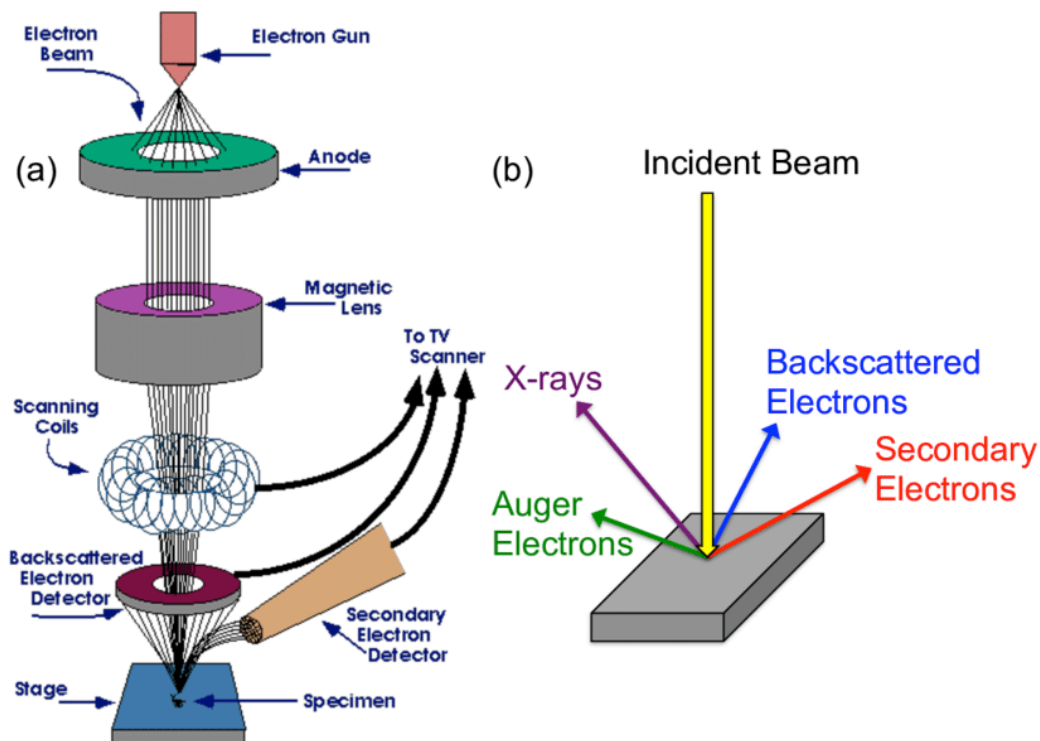


Figure A-1. Schéma (a) de la colonne typique d'un microscope électronique à balayage (MEB) et (b) des interactions possibles entre l'échantillon et le faisceau à l'intérieur d'un MEB [A.1]

En microscopie électronique à balayage, l'image se forme point par point par balayage du faisceau électronique focalisé. Le balayage du faisceau est obtenu à l'aide de 2 jeux de bobines défectrices électromagnétiques alimentées par des tensions en dents de scie, de fréquence rapide pour balayer une ligne et de fréquence lente pour déplacer progressivement la ligne et balayer ainsi une certaine surface. En chaque point de la cible, les interactions du faisceau électronique avec celle-ci conduisent à un certain nombre d'émissions caractéristiques de la topographie ou de la composition que l'on peut détecter et qui serviront à la formation de l'image sur l'écran d'observation.

A.2 Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) est une technique analytique utilisée pour l'identification des compositions de différents éléments dans un échantillon spécifique. Elle repose sur une interaction entre une source d'excitation d'électrons et un échantillon. L'EDS peut être utilisé pour déterminer quels éléments chimiques sont présents dans un échantillon (analyse qualitative) et pour estimer leur abondance relative (analyse quantitative). Dans l'analyse quantitative, la concentration d'un élément spécifique présent dans un échantillon est mesurée par l'intensité des pics. Étant donné que chaque élément possède une structure atomique unique permettant un ensemble unique de pics sur son spectre d'émission électromagnétique, dans l'analyse qualitative, différents pics de photons X avec des positions spécifiques dans un spectre sont identifiés. L'EDS a une capacité d'analyse qui peut être couplée à plusieurs applications, notamment le MEB, et la microscopie électronique à transmission (TEM). Lorsque l'EDS est couplé au SEM et au TEM, des rayons X sont générés lors de la désexcitation des atomes. Le volume de détection de l'EDS est de l'ordre du micron à l'intérieur de la surface de l'échantillon selon la tension d'accélération utilisée.

La figure A-2 montre des spectres obtenus à différentes tensions d'accélération sur un revêtement de TiO_2 déposé sur un substrat en fer. On peut constater sur les spectres que la raie l_α du Fe à 0,705 keV est confondue avec la k_α de l'O (0,525 keV). Les spectres obtenus changent en fonction de la tension d'accélération des électrons primaires. Plus la tension d'accélération est faible, plus le spectre est réduit. La discrétisation des pics des divers éléments devient primordiale. Ainsi, pour une analyse quantitative du spectre d'énergie, l'acquisition de spectres d'énergie d'échantillons témoins dans des conditions d'acquisition identiques est préférable.

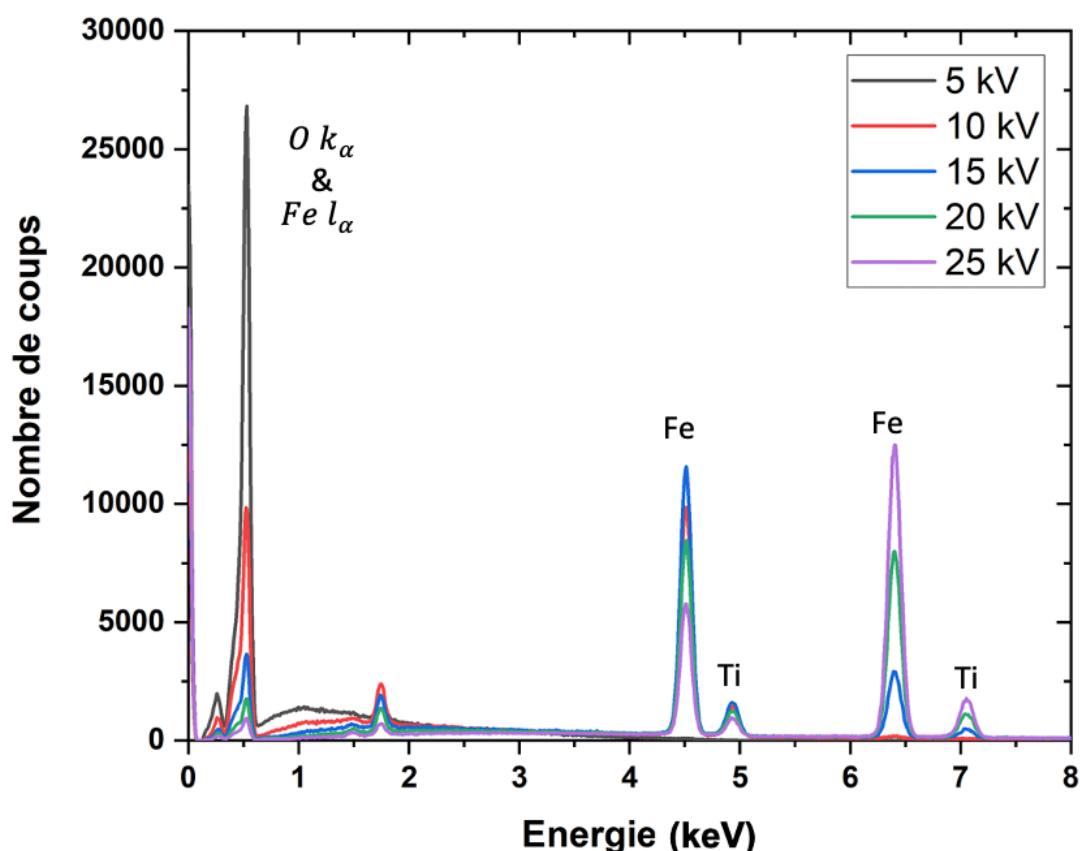


Figure A-2. Spectres obtenus à différentes tensions d'accélération des électrons primaires sur un même échantillon du TiO_2 déposé sur un substrat en fer.

A.3 Diffraction de Rayon X

La diffraction des rayons X utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal (l'échantillon), est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin de l'échantillon. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure). La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées "pics de diffraction", peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg (équation A-1) :

Équation A-1 $2d_{hkl}\sin\theta = n * \lambda$

Avec

d_{hkl} : distance interréticulaire entre deux plans cristallographiques.

Indice de Miller (hkl) une manière de désigner l'orientation des plans cristallins dans un cristal.

La distance interréticulaire d_{hkl} est la plus courte distance entre deux plans de la famille (hkl).

θ : l'angle de Bragg, soit le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ; n : l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ : la longueur d'onde des rayons X.

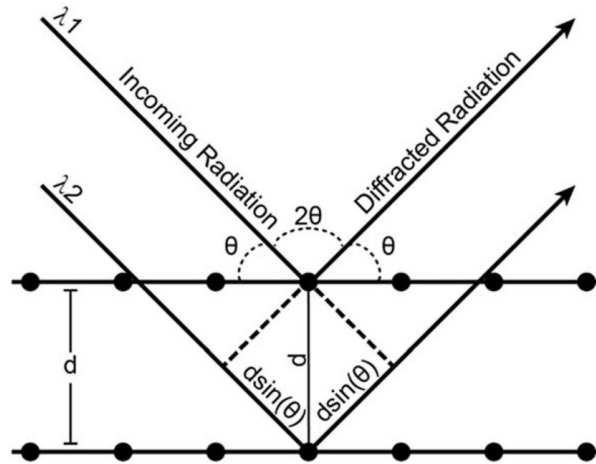


Figure A-3. Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg [A.2].

La diffraction des rayons X est utilisée pour :

- Déterminer une structure cristallographique en utilisant la diffraction sur monocristal ou, dans certains cas, en utilisant la méthode de Rietveld [A.3] sur des diffractogrammes de poudre.
- Identifier des phases cristallines en utilisant la diffraction sur poudre, sachant que le diagramme de diffraction d'une phase cristalline est une véritable carte d'identité de cette phase.
- Obtenir une analyse quantitative d'un mélange de phases cristallines à partir de diffractogrammes sur poudre.

Outre la phase cristalline du film, d'autres informations relatives à la structure cristalline des films, telles que le paramètre de réseau et la taille moyenne des cristallites, peuvent également être obtenues à partir des spectres de diffraction. Les paramètres du réseau peuvent être calculés par la relation de Bragg à partir des principaux plans de diffraction. La taille moyenne des cristallites peut être calculée à l'aide de la formule de Scherrer (équation. A-2) [A.4] à partir de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) des pics de diffraction :

Équation A-2 $D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta}$

Où β est la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale (FWHM), après soustraction de la largeur instrumentale. θ est l'angle d'incidence en radians et λ est la longueur d'onde du faisceau incident. Le D est la taille moyenne des domaines cristallins suivant la direction $[hkl]$. K est la constante de Scherrer, qui est un facteur de forme sans dimension, avec une valeur proche de l'unité. Dans l'hypothèse d'une forme sphérique, une valeur typique du facteur de forme est d'environ 0,89, mais varie en fonction de la forme réelle de la cristallite.

A.4 Spectrophotomètre UV-Vis-NIR

Le principe d'un spectrophotomètre Ultraviolet-Visible-Proche Infrarouge (UV-Vis-NIR) est basé sur l'interaction de la lumière avec la matière. Il mesure la transmission ou la réflexion de la lumière dans les domaines UV, visible et proche infrarouge du spectre électromagnétique.

Voici une explication pas à pas du principe :

1. Source de lumière : le spectrophotomètre est équipé de plusieurs sources lumineuses stables et à larges spectres qui émettent de la lumière dans les régions UV, visible et proche infrarouge. Les sources lumineuses courantes sont les lampes au deutérium pour la région UV et les lampes au tungstène ou halogènes pour les régions visibles et proche infrarouge.
2. Monochromateur : la lumière émise traverse un monochromateur, un dispositif qui sélectionne une longueur d'onde spécifique ou une gamme de longueurs d'onde dans le large spectre. Le monochromateur est constitué d'un prisme ou d'un réseau de diffraction qui disperse la lumière en ses différentes longueurs d'onde.
3. Cellule d'échantillonnage : la lumière monochromatique traverse ensuite une cellule d'échantillonnage qui contient l'échantillon à analyser. L'échantillon peut être un liquide, un solide ou un gaz. L'échantillon peut absorber certaines longueurs d'onde de la lumière en fonction de sa structure moléculaire et de sa composition chimique.
4. Le détecteur : après avoir traversé l'échantillon ou être réfléchi, la lumière atteint un détecteur qui mesure l'intensité de la lumière transmise ou réfléchie. Le détecteur convertit l'énergie lumineuse en un signal électrique.
5. Cellule de référence : en plus de la cellule d'échantillonnage, une cellule de référence est souvent utilisée dans la spectroscopie UV-Vis-NIR. La cellule de référence contient une substance qui n'absorbe pas la lumière dans la gamme de longueurs d'onde souhaitée. Elle sert de référence pour corriger les variations de la source lumineuse, du détecteur ou des composants optiques.
6. Analyse des données : le signal du détecteur est ensuite traité par l'électronique du spectrophotomètre, qui calcule la réflectance ou la transmittance de l'échantillon à des longueurs d'onde spécifiques. L'absorbance d'une solution est directement liée à la concentration des espèces absorbantes dans l'échantillon, selon la loi de Beer-Lambert (équation. A-3).

Équation A-3 $A = \epsilon lc$

ϵ : le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante),
 l : la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré,
 C : la concentration de l'entité chimique.

7. Génération du spectre : en balayant le monochromateur sur une gamme de longueurs d'onde, un spectre peut être généré. Un spectre représente la réflectance ou la transmittance de l'échantillon en fonction de la longueur d'onde et peut fournir des informations sur la composition chimique, la concentration et les transitions électroniques au sein de l'échantillon.

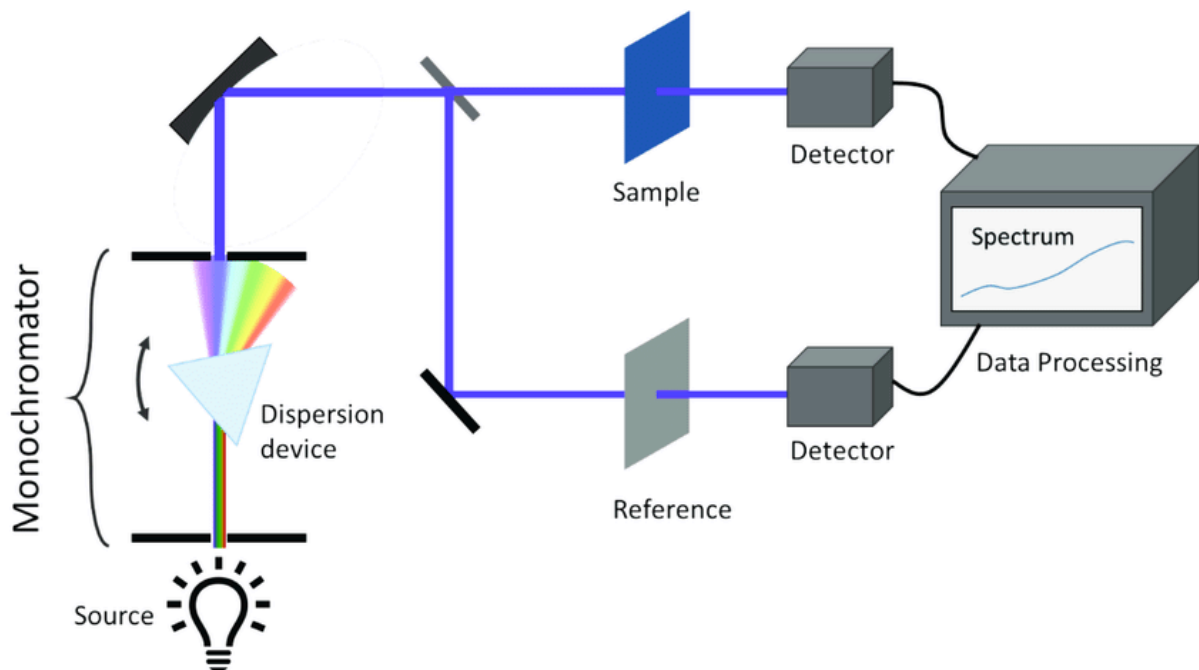


Figure A-4. Schéma du spectrophotomètre UV-Vis-NIR [A.5].

Lors un faisceau incident d'intensité I rencontre un échantillon, par exemple un substrat revêtu d'un film, il se divise en 4 parties : la transmittance (T), la réflectance spéculaire (R), l'absorption (A) et la diffusion (réflectance diffuse) (D). La transmittance (T) correspond à la quantité de lumière qui passe à travers l'échantillon. L'absorption (A) correspond à la quantité de lumière absorbée par la matière. Cette dernière ne peut pas être mesurée, elle est donc déduite. La partie réfléchi est appelée réflectance. Il existe deux types de réflectance de la lumière : la réflectance spéculaire et la réflectance diffuse. La réflectance spéculaire se produit lorsque la lumière incidente produit un seul rayon réfléchi dans une direction précise. La réflectance diffuse se produit lorsque la lumière est réfléchi dans toutes les directions de manière plutôt homogène. À chaque interface entre deux matériaux, la lumière est à nouveau partiellement réfléchi ou transmise selon la différence d'indice de réfraction entre les matériaux. La réflectance diffuse (D) est principalement causée par la rugosité des surfaces optiques et par les imperfections de volume.

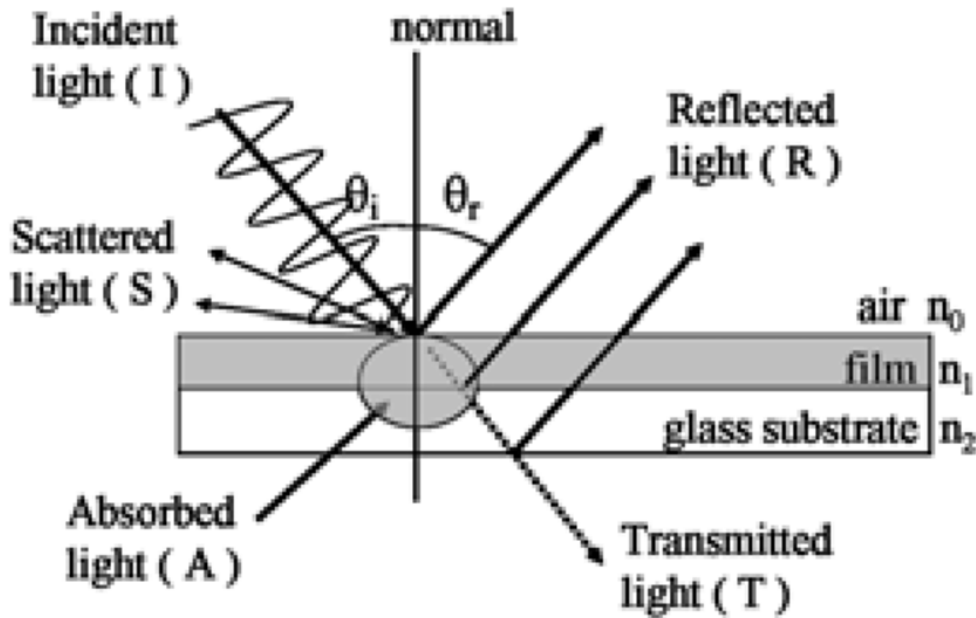


Figure A-5. Principe de base de l'interaction de la lumière incidente avec les interfaces air/film, film/verre et verre/air. Le faisceau incident se divise en transmittance, réflectance spéculaire, absorption et réflectance diffuse [A.6].

Sur la base de la mesure de la réflectance diffuse, la bande interdite (band gap) E_g des films nanocomposites est déterminée en utilisant la méthode Kubelka-Munk qui est particulièrement bien adaptée aux échantillons poreux et rugueux [A.7]. Le coefficient d'absorption α en cm^{-1} est obtenu à partir de l'équation A-4 et l'énergie de la bande interdite E_g en eV est calculée à partir de l'équation A-5, où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$), ν est la fréquence de la lumière (Hz), A est une constante :

Équation A-4
$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Équation A-5
$$(\alpha h \nu)^\gamma = A$$

Pour la transition directe, γ est égal à 2 et 0,5 pour la transition indirecte. Selon la courbe de Tauc, $(\alpha h \nu)^{0,5}$ est tracé en fonction de l'énergie, la valeur de la bande interdite peut être déterminée à partir de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe jusqu'au coefficient d'absorption zéro.

La bande interdite du film non diffusant est calculée à l'aide de l'équation A-6, où t représente l'épaisseur du film (cm), R et T désignent respectivement la réflectance totale et la transmittance totale du film en fonction de la longueur d'onde.

Équation A-6
$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{1-R(\lambda)}{T(\lambda)} \right)$$

A.5 Microscope à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon.

Le principe de l'AFM repose sur la mesure des forces entre une pointe AFM, montée sur un levier flexible, et la surface de l'échantillon étudié. La sonde est l'élément central de l'AFM, composée d'une pointe et d'un capteur de force, dont le rôle est d'examiner avec précision les parties répulsives et attractives du potentiel. Le capteur de force d'un AFM est constitué d'un levier en silicium ou en nitrure de silicium avec détection optique. Lorsque la pointe de l'AFM trace l'échantillon, différentes forces, attractives ou répulsives, modifient la déviation de la torsion du levier sur lequel la pointe de l'AFM est montée. Les caractéristiques de la surface de l'objet sont reflétées par la mesure de la variation de l'amplitude de la déviation de la torsion du levier.

L'AFM fonctionne selon trois modes principaux [A.8] :

- Mode contact : la pointe de l'AFM est en contact physique constant avec la surface de l'échantillon pendant toute l'opération. Une force constante est appliquée entre la pointe et l'échantillon pour maintenir ce contact. Lorsque la pointe se déplace sur la surface, les variations de force sont mesurées et utilisées pour générer une image topographique de la surface. Ce mode est généralement utilisé pour les échantillons solides et durs.
- Mode sans contact : la pointe de l'AFM n'est pas en contact direct avec la surface de l'échantillon. Au lieu de cela, la pointe est maintenue à une faible distance de la surface, généralement de l'ordre de quelques nanomètres. L'AFM détecte les forces d'interaction entre la pointe et l'échantillon, qui varient en fonction de la distance entre eux. Ces variations de force sont utilisées pour générer une image topographique de la surface. Le mode sans contact est souvent utilisé pour les échantillons délicats ou sensibles aux forces exercées par la pointe.
- Mode contact intermittent ou mode « tapping » : la pointe de l'AFM oscille près de la surface de l'échantillon avec une amplitude réduite. Lorsque la pointe passe au-dessus des zones en relief de la surface, l'amplitude de l'oscillation diminue, tandis que lorsqu'elle passe au-dessus des zones en creux, l'amplitude augmente. Cette variation d'amplitude est détectée et utilisée pour générer une image topographique de la surface. Le mode tapping est souvent utilisé pour les échantillons souples ou fragiles, car il réduit les forces exercées sur la surface.

Notre résultat obtenu avec l'AFM est réalisé sur une surface de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ en utilisant le mode « tapping ».

A.6 La surfométrie

La profilométrie est une technique de mesure et de cartographie des profils de surface d'un objet ou d'une surface. Elle est utilisée dans divers domaines tels que l'industrie, la recherche scientifique, l'ingénierie, et d'autres applications où il est important de comprendre les caractéristiques topographiques d'une surface. Les méthodes de profilométrie varient en fonction des besoins spécifiques de la mesure et des propriétés de la surface étudiée. Certaines techniques courantes de profilométrie comprennent l'utilisation de capteurs

optiques, de capteurs laser, de capteurs à contact. En fonction de la technique utilisée, la profilométrie peut être réalisée à l'échelle macroscopique ou microscopique. La profilométrie permet de mesurer et d'analyser des paramètres tels que la rugosité, la surface spécifique, la forme, la hauteur des aspérités, et d'autres caractéristiques de la surface. La figure A-6 montre la profilométrie (Altisurf 500) utilisée du laboratoire.

Les mesures de la profilométrie ont été effectués avec une sonde microforce. Une sonde microforce est équipée d'un filament en W. La sonde est balayée sur la surface de l'échantillon, en suivant une trajectoire spécifique. À chaque point du balayage, les variations de la déflexion de la sonde sont enregistrées. Ces variations sont directement liées à la topographie de la surface. Les données recueillies sont utilisées pour créer une image de la topographie de la surface. En analysant la déflexion de la sonde à chaque point du balayage, on peut reconstituer un profil en trois dimensions de la surface. Notre résultat obtenu avec la profilométrie est réalisé sur une surface de balayage de $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ avec un pas de 500 nm.



Figure A-6. Photographie du profilomètre (Altisurf 500) du laboratoire.

A.7 Mesures d'angle de contact

La figure A-7 montre l'équipement de laboratoire utilisé pour mesurer les angles de contact, (appareil de mouillabilité et d'énergie de surface, GBX Digidrop). L'angle de contact est l'angle formé entre la ligne de contact du liquide avec la surface solide en raison d'équilibre des forces de tension superficielle à cette interface. Il décrit la capacité du liquide à s'étaler sur une surface solide. L'angle de contact varie de 0° pour un mouillage complet d'une surface à 180° pour un non-mouillage complet. Dans le cas de l'eau sur une surface, un angle de contact inférieur à 90° caractérise la surface comme hydrophile et hydrophobe si l'angle de contact dépasse 90° . Les mesures de l'angle de contact sont généralement utilisées pour mesurer la mouillabilité d'une surface en utilisant des gouttes de différents liquides. Par ailleurs, en appliquant des liquides connus à un matériau inconnu, l'énergie de surface de ce matériau peut être quantifiée.

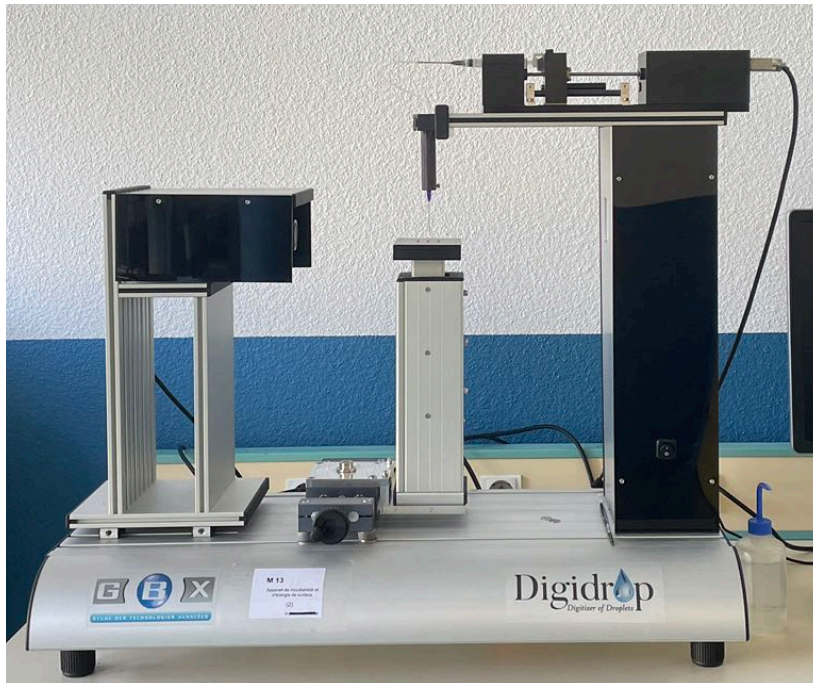


Figure A-7. Photographie de l'équipement de laboratoire utilisé pour mesurer les angles de contact (GBX Digidrop).

A.8 Réacteur de la photocatalyse

La figure A-8(a) présente un schéma de l'installation du réacteur photocatalytique à recirculation pour la dégradation du colorant en milieu liquide, la figure A-8(b) est une image du réacteur photocatalytique utilisé et la figure A-8(c) est une photographie de notre support d'échantillons. La cellule est ouverte autorisant un échange permanent avec l'atmosphère ambiante et toute la surface d'une lame de verre ($25 \times 75 \times 1 \text{ mm}^3$) est exposée.

Le réacteur photocatalytique utilisé est une boucle fermée formée par un récipient de solution de colorant (70 mL), un support d'échantillon, un spectrophotomètre, une lampe UV+visible et une pompe péristaltique. Grâce à la pompe, le colorant peut circuler dans tout le circuit.

Le fonctionnement de la mesure des propriétés photocatalytiques de l'échantillon dans ce réacteur est le suivant : une pompe est utilisée pour introduire la solution colorée dans un récipient dans lequel est posé l'échantillon photocatalytique. L'échantillon est irradié par la lumière UV + visible provenant d'une source lumineuse située au-dessus du réacteur. L'effet photocatalytique de l'échantillon dégrade le colorant sous l'effet de la lumière UV+Visible, réduisant ainsi la concentration du colorant dans la solution. Un spectrophotomètre mesure l'absorbance du colorant en solution et le renvoie dans le récipient.

En pratique, un bain-marie a été ajouté au réacteur photocatalytique. Comme la vitesse de la réaction photocatalytique dépend de la température de la réaction, la solution de colorant est placée dans le bain-marie pendant la réaction pour s'assurer que la température de la réaction photocatalytique est constante.

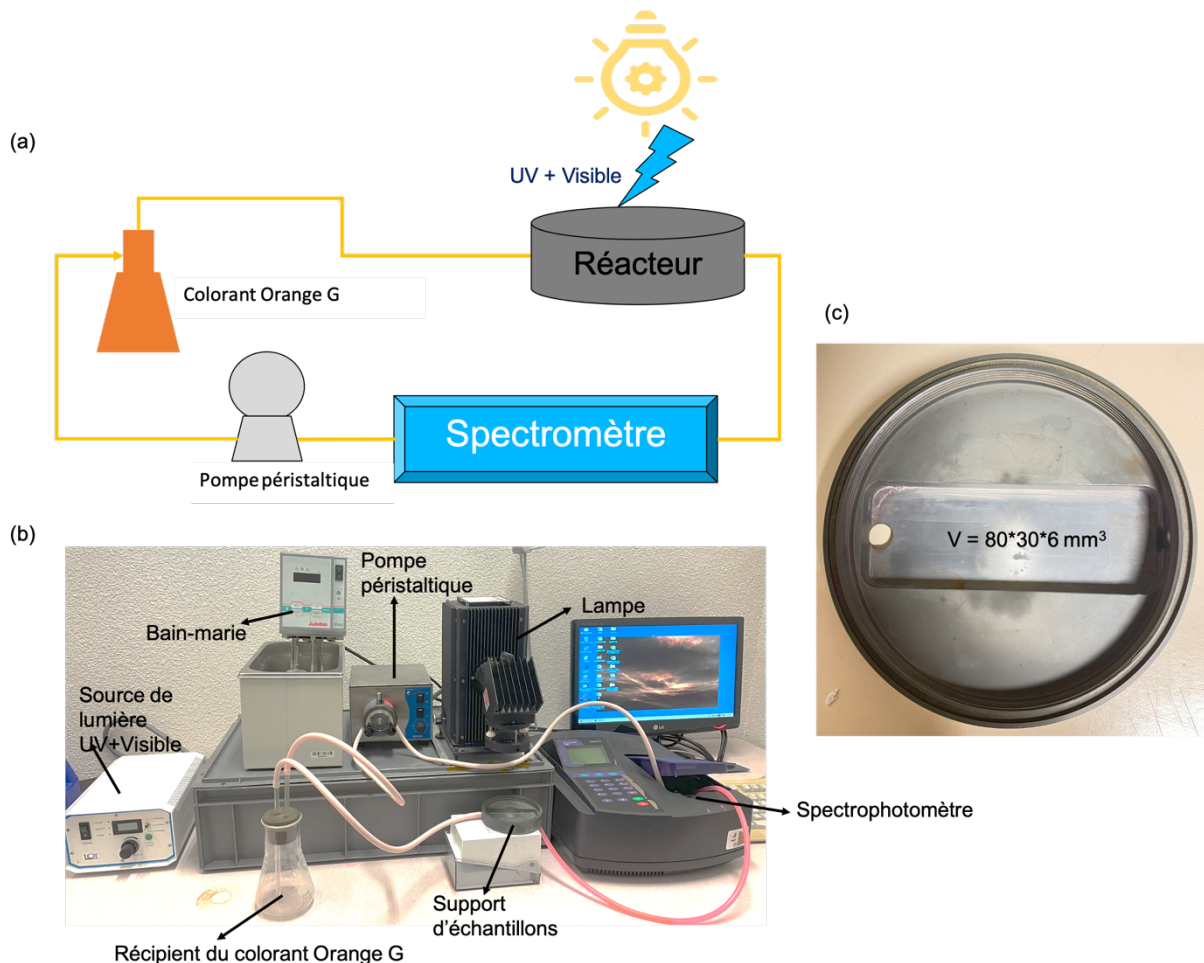


Figure A-8. (a) Schéma d'installation de notre réacteur photocatalytique à recirculation pour la dégradation du colorant en milieu liquide, (b) photographie de notre réacteur photocatalytique utilisé et (c) photographie de notre support d'échantillons.

La performance photocatalytique des échantillons est estimée en suivant la dégradation du colorant Orange G en contact avec le film photocatalytique sous irradiation UV-visible (lampe Xenon, 150 W, Quantum Design) pendant 1 h à 30 °C. La distance entre la surface du film et la source d'irradiation est d'environ de 10 cm, et la valeur de l'éclairement à la surface du film est de 20 kW/m². Le colorant Orange G a été choisi parce qu'il est largement utilisé dans les industries de l'imprimerie et du textile et il ne présente pas de dégradation par la photolyse contrairement au bleu méthylène et à la Rhodamine B (figure. A-9). L'absorbance du colorant Orange G est enregistrée toutes les 18 secondes à 485 nm, qui représente la longueur d'onde d'absorbance maximale du colorant Orange G. La variation de l'absorbance pendant le test photocatalytique pourrait représenter l'activité photocatalytique liée à l'échantillon. Selon la méthode de Beer-Lambert, la concentration de colorant C dépend linéairement de la valeur d'absorbance A (équation. A-3). L'échantillon est immergé dans la solution de colorant 30 minutes dans l'obscurité avant le test photocatalytique pour assurer l'établissement d'un équilibre adsorption/désorption. La performance photocatalytique est calculée par l'équation A-7(a) et A-7(b) correspondant au modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. La constante de vitesse apparente K_{app} indique la vitesse de la réaction chimique et représente la performance photocatalytique.

$$\text{Équation A-7(a)} \quad \frac{-dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC}$$

k est la constante de vitesse de réaction ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) ; K est le coefficient d'adsorption du réactif (L mg^{-1}) ; et C est la concentration du réactif (mg L^{-1}). Lorsque C est très faible, KC est négligeable par rapport à l'unité et la photocatalyse peut être simplifiée à une cinétique apparente de pseudo ordre un.

$$\text{Équation A-7(b)} \quad \ln\left(\frac{c_0}{c_i}\right) = kKC = k_{app} * t$$

A.8.1 Choix du colorant

La photolyse d'un colorant est un processus chimique au cours duquel un colorant subit une décomposition directe sous l'effet de la lumière, en particulier de la lumière ultraviolette (UV) ou d'une autre source de lumière énergétique. La sensibilité d'un colorant à la photolyse dépend de sa structure moléculaire et de ses propriétés chimiques. Afin de mieux comparer la performance photocatalytique entre les échantillons, la dégradation du colorant est uniquement induite par le processus photocatalytique dans des conditions d'exposition à la lumière UV-visible. Afin de mieux comparer la performance photocatalytique des différents échantillons, il est nécessaire que la dégradation des colorants soit uniquement liée à la réaction photocatalytique. La photolyse du colorant est un facteur perturbateur dans le jugement, il est donc nécessaire de choisir un colorant qui ne photolyse pas. Trois colorants classiques, Rhodamine B (RhB), Bleu Métylène (MB) et Orange G ont été sélectionnés et testés pour la photolyse des colorants avec un substrat de verre nu. L'absorbance des colorants a été mesurée à la longueur d'onde correspondant au pic d'absorption maximale de chaque colorant. La figure A-9 montre que parmi ces trois colorants, seul l'Orange G ne présente pas de photolyse, démontrant que le colorant est stable sous irradiation. L'absorbance de l'Orange G a même été légèrement augmentée par l'évaporation de l'eau de la solution. C'est pour cette raison que l'Orange G a été choisi pour réaliser tous les tests photocatalytiques durant les travaux de thèse.

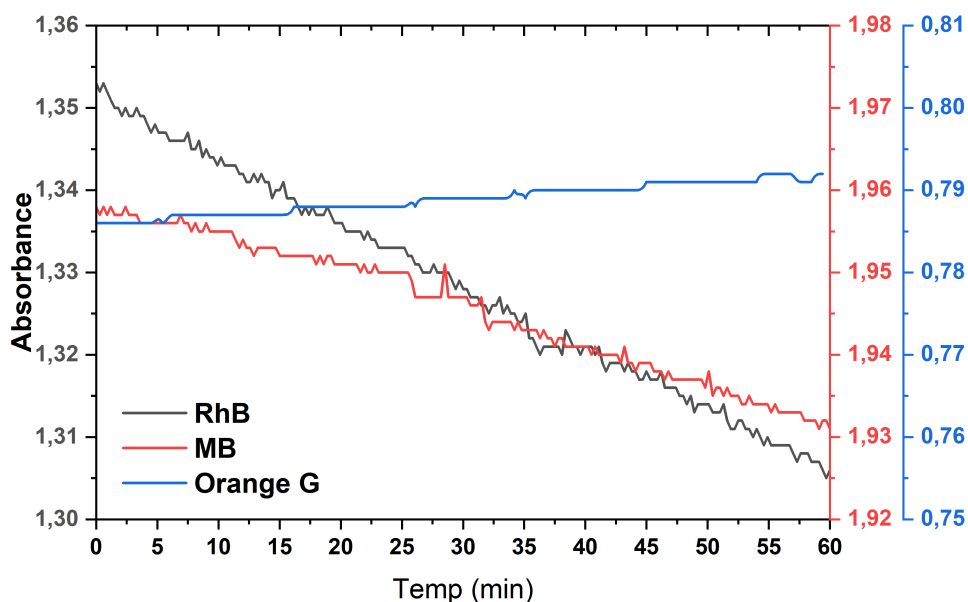


Figure A-9. Le test de la photolyse pour les colorants Rhodamine B, Bleu Méthylène et Orange G pendant 60 min.

A.8.2 Détermination des conditions du test photocatalytique

Il y a plusieurs paramètres qui influencent les réactions impliquées dans un réacteur de photocatalyse pour la dégradation du colorant, y compris le pH du colorant, la concentration du colorant à et la température de réaction. La température du test photocatalytique a été maintenue constante à 30 °C à l'aide d'un bain-marie pour éviter d'être affectée par les changements de température ambiante entre l'hiver et l'été. Le volume de colorant Orange G utilisé pour le test photocatalytique est d'environ 70 mL, c'est le volume minimale pour assurer un bon écoulement le long du réacteur photocatalytique. La concentration du colorant Orange G et le pH doivent être déterminés par des tests. Les principaux paramètres expérimentaux à déterminer est la concentration initiale et le pH de la solution de colorant à utiliser pour le test photocatalytique.

A.8.2.1 Effet du pH de la solution colorée

Le pH de la solution est un paramètre important pour la dégradation photocatalytique car il contrôle les propriétés de charge de surface du photocatalyseur, affecte les processus de sorption-désorption et la séparation des paires électron-trou photogénérées [A.9]. Pour déterminer le domaine de pH qu'il faut utiliser, 3 différents pH ont été testés, le pH naturel d'Orange G (5,6), un pH de 4,5 et un pH de 2,5. L'ajustement du pH est effectué par acide chloridrique (HCl). Le même photocatalyseur (un film TiO₂ déposé à 2,5 A 5 h) a ensuite été utilisé pour les tests photocatalytiques à ces trois pH différents.

Comme le montre la figure A-10, le changement de pH n'a pas d'incidence importante sur la réaction photocatalytique. Dans ce cas-là, travailler à son pH naturel est un bon choix car cela évite la manipulation de l'acide, et toutes erreurs de mesure possibles lors de l'ajustement du pH.

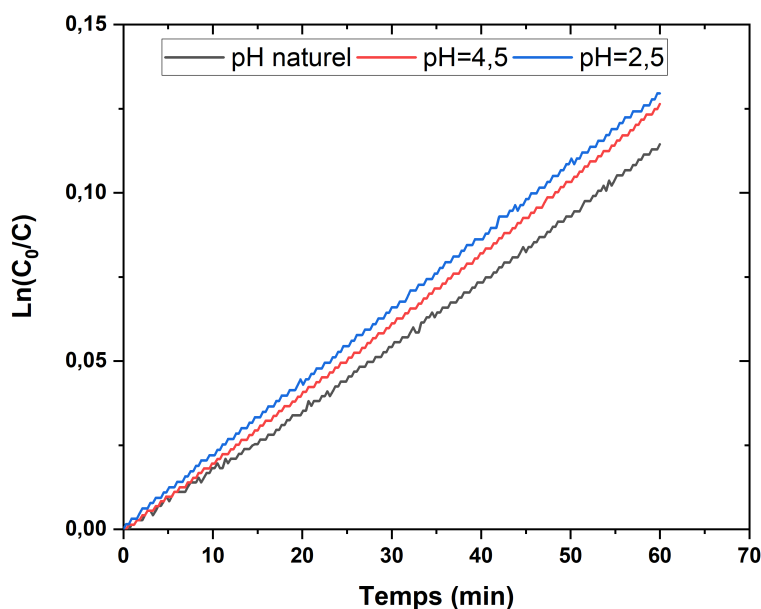


Figure A-10. L'impact du pH du colorant sur l'efficacité du test photocatalytique.

A.8.2.2 Effet de la concentration du colorant

La concentration initiale de la solution est aussi un paramètre important. Quand la concentration augmente, les molécules adsorbées à la surface augmentent. Cependant, si la concentration du colorant continue à augmenter, l'efficacité de dégradation va au contraire diminuer car les sites actifs sont occupés par les molécules du colorant et la diffusion en phase liquide peut être réduite [A.10]. Quatre concentrations initiales différentes de colorant, 10, 20, 30 et 40 mg/L, ont été testées en utilisant des films TiO₂ (2,5 A, 5 h) comme photocatalyseur. Les résultats sont présentés dans la figure A-11, qui montre que le k_{app} diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. Par ailleurs, l'écart d'absorbance (Δ absorbance), représenté par la différence d'absorbance avant et après la photocatalyse, sont également montrés dans la figure A-11. Le Δ absorbance a augmenté avec la concentration initiale de la solution de colorant. Cependant, lorsque la concentration de la solution de colorant est supérieure à 30 mg/L, le Δ absorbance tend à diminuer. La constante de vitesse apparente k_{app} doit être relativement élevée pour avoir une comparaison précise des échantillons. En tenant compte de ces deux facteurs, une concentration de 20 mg/L a été sélectionnée comme la concentration initiale de colorant la plus appropriée pour la photocatalyse.

Pour conclure, d'après ces résultats de tests, la réaction photocatalytique est effectuée avec une solution de colorant Orange G à une concentration initiale de 20 mg/L et à un pH naturel de 5,6.

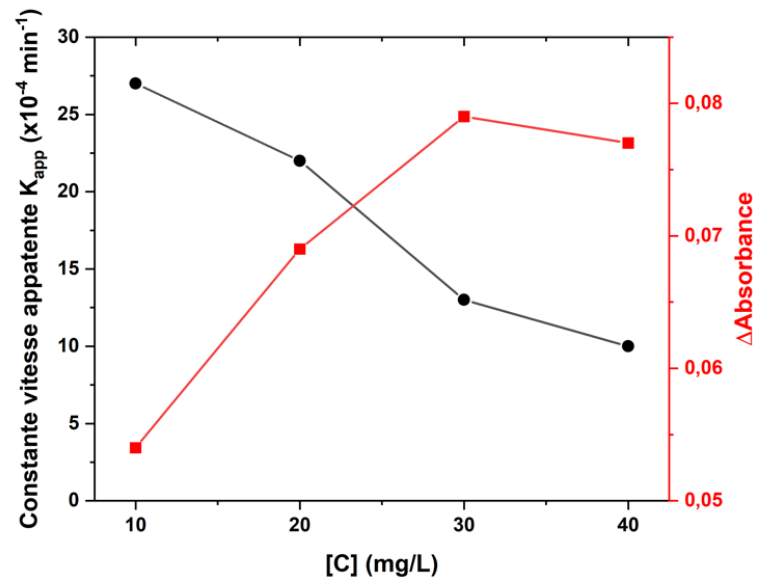


Figure A-11. Impact de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du test photocatalytique.

A.9 Références

- [A.1] Walock M. Nanocomposite coatings based on quaternary metalnitrogen [D]. Paris, ENSAM, 2012.
- [A.2] Stan C V, Beavers C M, Kunz M, et al. X-ray diffraction under extreme conditions at the Advanced Light Source [J]. *Quantum Beam Sci.*, **2(1)**: 4 (2018). <https://doi.org/10.3390/qubs2010004>
- [A.3] Rietveld H M. The rietveld method [J]. *Phys. Scr.*, **89(9)**: 098002 (2014).
- [A.4] Bokuniaeva A O, Vorokh A S. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder [C]/ *J. Phys.: Conf. Ser.* IOP Publishing, **1410(1)**: 012057 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>
- [A.5] Han S. Thermoelectric polymer-cellulose composite aerogels [M]. Linköping University Electronic Press, 2019.
- [A.6] Pilvi T. Atomic Layer Deposition for optical applications: metal fluoride thin films and novel devices[J]. 2008.
- [A.7] Yang L, Kruse B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application [J]. *JOSA A*, 2004, 21(10): 1933-1941. Smit B. Phase diagrams of Lennard-Jones fluids [J]. *J. Chem. Phys.*, **96(11)**: 8639-8640 (1992). <https://doi.org/10.1364/josaa.21.001933>
- [A.8] Čustović I. From supramolecular self-assemblies to on-surface synthesis monitored by Scanning Probe Microscopies [D]. Université Bourgogne Franche-Comté, (2020).
- [A.9] Zhu, H., Jiang, R., Fu, Y., Guan, Y., Yao, J., Xiao, L., & Zeng, G. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*, **286**, 41-48 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.10.036>
- [A.10] Ajmal, A., Majeed, I., Malik, R. N., Idriss, H., & Nadeem, M. A. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview. *Rsc Adv.*, **4(70)**, 37003-37026 (2014). <https://doi.org/10.1002/chin.201448247>

Titre : Synthèse de revêtements nanocomposites photocatalytiques par pulvérisation cathodique assistée par jet d'aérosol.

Mots clés : Films nanocomposites ; Pulvérisation ; Lentille aérodynamique ; Photocatalyse ; TiO₂

Résumé : Un procédé combinant la pulvérisation cathodique magnétron réactive avec un jet divergent de nanoparticules transporté par une lentille aérodynamique est proposé pour la synthèse de films nanocomposites. Ce procédé permet l'incorporation de nanoparticules pendant la croissance du revêtement, avec un contrôle séparé du dépôt de nanoparticules et de la matrice. De plus, l'incorporation de nanoparticules génère la formation de défauts de croissance aidant au développement de la surface du revêtement. Pour ces facultés, il est proposé d'appliquer ce procédé à la synthèse des films photocatalytiques. Le TiO₂, reconnu pour ses propriétés photocatalytiques, a été retenu comme matrice. L'objectif de cette thèse est d'étudier les potentialités de ce procédé à partir de trois approches principales. La première porte sur le contrôle de la concentration en nanoparticules et leur conséquence sur les propriétés de la matrice. La deuxième concerne la manière d'incorporer les nanoparticules dans la matrice en jouant sur le moment et le temps d'incorporation. La troisième traite de la nature des particules. Cinq types différents de nanoparticules (SiO₂, Au, Bi₂O₃, Cu₂O, P25) ont été incorporés avec succès, et une comparaison de ces différents types de nanoparticules a été effectuée. Il est démontré qu'une architecturation judicieuse des revêtements peut être facilement implémentée et conduire à des résultats prometteurs.

Title : Synthesis of nanocomposite photocatalyst films by magnetron sputtering assisted by aerosols.

Keywords : Nanocomposite films ; Sputtering ; Aerodynamic lens ; Photocatalysis ; TiO₂

Abstract : A process combining magnetron sputtering with a divergent jet of nanoparticles transported by an aerodynamic lens is proposed for the synthesis of nanocomposite films. This process enables the incorporation of nanoparticles during coating growth, with separate control of nanoparticles and matrix deposition. In addition, the incorporation of nanoparticles generates the formation of growth defects that aids coating surface development. This is why it is proposed to apply this process to the synthesis of photocatalytic nanocomposite films. TiO₂, recognized for its photocatalytic properties, was chosen as the matrix. The aim of this thesis is to investigate the potential of this process from three main approaches. The first concerns the control of nanoparticle concentration and its impact on the matrix properties. The second concerns how to incorporate the nanoparticles into the matrix, by adjusting the time sequence and time of incorporation. The third approach deals with the nature of the particles: five different types of nanoparticles (SiO₂, Au, Bi₂O₃, Cu₂O, P25) have been successfully incorporated, and a comparison of these different types of nanoparticles has been carried out. It is demonstrated that judicious coating architectures can be easily implemented and lead to promising results.