

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS
Laboratoire GREMI

THÈSE présentée par :

Soumya ATMANE

Soutenue le : **4 mars 2025**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Physique**

Synthèse de nanoparticules et de couches minces d'oxynitrures à propriétés électrocatalytiques par pulvérisation magnétron sur liquide de type polyol

THÈSE dirigée par :

M. Pascal BRAULT
M. Amaël CAILLARD
M. Christophe COUTANCEAU

Directeur de Recherche, GREMI, CNRS, Orléans (directeur)
Chargé de Recherche, GREMI, CNRS, Orléans (co-encadrant)
Professeur, IC2MP, Université de Poitiers (co-encadrant)

RAPPORTEURS :

Mme Angélique BOUSQUET
Mme Mireille RICHARD-PLOUET

Maîtresse de Conférences, ICCF, Université de Clermont
Auvergne
Directrice de Recherche, IMN, CNRS, Nantes

JURY :

M. Pascal ANDREAZZA
Mme Angélique BOUSQUET

M. Pascal BRAULT
M. Amaël CAILLARD
Mme Mireille RICHARD-PLOUET
M. Anthony THOMAS

Professeur, ICMN, Université d'Orléans (**Président**)
Maîtresse de Conférences, ICCF, Université de Clermont
Auvergne
Directeur de Recherche, GREMI, CNRS, Orléans
Chargé de Recherche, GREMI, CNRS, Orléans
Directrice de Recherche, IMN, CNRS, Nantes
Maître de Conférences, Pprime, Université de
Poitiers

INVITÉS :

M. Christophe COUTANCEAU
M. Éric MILLON

Professeur, IC2MP, Université de Poitiers
Professeur émérite, GREMI, Université d'Orléans

« Comprendre, ce n'est pas tout savoir, c'est donner du sens à ce que l'on observe. »

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet InnOxiCat, financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Je remercie chaleureusement l'ANR pour son soutien financier, qui a rendu possible la réalisation de ces travaux de recherche.

Au terme de ce travail de thèse, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes celles et tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à cette belle aventure, à la fois scientifique et humaine.

Je remercie tout particulièrement Pascal Brault, mon directeur de thèse, pour la confiance qu'il m'a accordée, sa disponibilité constante et la qualité de son accompagnement tout au long de ce parcours. Mes sincères remerciements vont également à Amaël Caillard et Christophe Coutanceau, mes co-encadrants, pour leur soutien constant, leurs conseils éclairés et leur engagement à mes côtés. Je tiens à témoigner une reconnaissance toute particulière à Amaël Caillard, dont l'encadrement rigoureux et bienveillant a été déterminant. Depuis mon projet de Master 2 jusqu'à l'achèvement de cette thèse, il m'a accompagnée avec patience et exigence, m'apportant les repères scientifiques et méthodologiques indispensables à la réussite de ce travail.

Je remercie chaleureusement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Mes remerciements vont tout particulièrement à Mme Angélique Bousquet et Mme Mireille Richard-Plouet, qui ont consacré du temps à la lecture attentive de ce manuscrit en tant que rapporteurs, ainsi qu'à M. Pascal Andreazza et M. Anthony Thomas pour leur lecture rigoureuse et leurs retours précieux. Je remercie également M. Éric Millon d'avoir accepté de participer au jury en tant que membre invité, ainsi que pour ses commentaires constructifs et les échanges enrichissants tout au long de cette thèse.

Je suis reconnaissante à l'ensemble des membres du laboratoire GREMI pour leur accueil chaleureux, leur disponibilité et la richesse des échanges qui ont jalonné ces années. Je tiens à adresser un remerciement particulier à Sylvie Jauffrion pour son aide précieuse dans les démarches administratives, ainsi que pour ses conseils et son écoute bienveillante tout au long de la thèse. Je remercie Loïc Gimenez et Julien Lemaire pour leur soutien technique et leur aide précieuse, qui ont été indispensables au bon déroulement de mes expériences. Un grand merci aussi à Sylvain Iséni et Nadjib Semmar pour nos échanges sincères et stimulants, qui me manqueront.

Je remercie chaleureusement tous les doctorants et post-doctorants avec qui j'ai partagé la salle de manipulation L057, pour leur soutien et leur bonne humeur contagieuse. Merci aussi à toutes les personnes avec qui j'ai partagé le bureau, pour les moments de convivialité et d'entraide qui ont rendu ce quotidien bien plus agréable. Un grand merci à Rubenson Mareus et Aïssatou Diop, pour leur présence constante, leur écoute attentive, leur patience et surtout leurs conseils durant la rédaction de ma thèse.

Au-delà du travail, j'ai apprécié les nombreux instants partagés lors des pauses café, des événements et des soirées jeux. Merci à tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire GREMI qui ont su créer un cadre de travail aussi stimulant qu'agréable.

Une partie de ma thèse, consacrée à l'électrochimie, s'est déroulée au sein de l'I2MP à Poitiers. Je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe E4 pour leur accueil et leur soutien. Je remercie tout particulièrement Neha et Thibault pour leur aide précieuse et leur disponibilité, ainsi que Julien et Issam pour les pauses café toujours conviviales.

Je remercie tout particulièrement ma meilleure amie Lilia Imene. Sa présence, même à distance, m'a toujours apporté réconfort et motivation dans les moments les plus difficiles. Un grand merci également à Malik, dont la présence a rendu ma thèse différente, plus légère et plus agréable. Son aide et son soutien, en particulier durant ma dernière année, ont compté énormément.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents, pour leur amour et leur soutien inconditionnels. Sans eux, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui. Je pense aussi très fort à ma sœur, à mon frère, à ma grand-mère, ainsi qu'à mes neveux Iyad et Imran, dont la présence, les encouragements et parfois même les sourires à distance m'ont toujours donné de l'énergie.

Merci à tous ...

Table des matières

Table des matières	i
Introduction générale	1
1 Pulvérisation magnétron et croissance de couches minces et nanoparticules pour la réduction de l'oxygène : état de l'art.....	5
1.1 Principe de la pulvérisation cathodique	5
1.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron classique.....	6
1.1.2 Pulvérisation magnétron réactive	7
1.1.3 Pulvérisation magnétron dans un liquide.....	10
1.2 Propriétés plasma et interactions plasma-surface	12
1.2.1 Surface solide	12
1.2.2 Surface liquide.....	15
1.3 Croissance de nanoparticules.....	17
1.3.1 Des nanoparticules aux couches minces sur substrat solide.....	17
1.3.2 Nanoparticules dans la phase gaz	19
1.3.3 Nanoparticules dans un liquide	21
1.4 Influence des paramètres expérimentaux en SoL:	24
1.4.1 Paramètres électriques de la décharge (puissance / tension / courant)	24
1.4.2 Durée du dépôt par pulvérisation.....	24
1.4.3 Pression dans la chambre et distance entre la cible et le liquide	25
1.4.4 Nature du liquide	25
1.4.5 Type de plasma.....	26
1.4.6 Température.....	26
1.4.7 Matériau de la cible	27
1.5 Nano-catalyseur pour la réduction de l'oxygène : propriétés physico-chimique et électrochimique des nanoparticules	28
1.5.1 Catalyseurs à base de platine	28
1.5.2 Catalyseurs non platinoïdes	29

1.6	Conclusion	32
2	Dispositifs expérimentaux	33
2.1	Les réacteurs de dépôt ATHOS et ARAMIS	33
2.1.1	Chambre centrale de dépôt :	33
2.1.2	Réacteur pour le dépôt de couches minces : ATHOS.....	34
2.1.3	Réacteur pour le dépôt de nanoparticules : ARAMIS	35
2.2	Outils de diagnostics de la phase gazeuse et du plasma.....	39
2.2.1	Spectrométrie de masse	39
2.2.2	Sonde plasma multifonctionnelle MFPS	40
2.3	Préparation des échantillons	45
2.3.1	Préparation de la poudre carbone – nanoparticules	45
2.3.2	Préparation des grilles de microscope électronique en transmission.....	45
2.4	Caractérisation physico-chimique des matériaux	46
2.4.1	Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS).....	47
2.4.2	Analyse par réaction nucléaire (NRA)	50
2.5	Conclusion	52
3	Synthèse de couches minces de ZrO_xN_y sur substrat solide	53
3.1	Synthèse de couches minces d'épaisseur submicrométrique de ZrO_xN_y en mélange $Ar/N_2/O_2$	53
3.1.1	Synthèse et morphologie	54
3.1.2	Composition chimique.....	57
3.1.3	Identification des phases cristallines	58
3.1.4	Analyses structurales	60
3.1.5	Bilan des analyses compositionnelles et structurales	62
3.1.6	Caractérisation électrochimique	63
3.2	Synthèse de couches minces de ZrO_xN_y fines (< 100 nm).....	64
3.2.1	Morphologie et composition des couches.....	65
3.2.2	Caractérisation électrochimique des couches fines d'oxynitrides	68
3.3	Incorporation de l'azote dans les couches fines de ZrO_xN_y	69

3.3.1	Effet de la source du plasma secondaire RF et de l'ajout de H ₂	69
3.3.2	Caractérisation électrochimique	75
3.4	Conclusion	76
4	Étude du procédé de pulvérisation magnétron sur liquide.....	79
4.1	Etude des interactions plasma-cible.....	79
4.2	Etude de la composition de la phase gazeuse	83
4.2.1	Spectre de masse de référence du glycérol.....	83
4.2.2	Influence du chauffage du liquide sur la composition de la phase gazeuse	85
4.2.3	Influence du plasma sur la composition de la phase gazeuse	88
4.3	Etude des propriétés du plasma Argon-polyols	94
4.4	Etude des interactions plasma-liquide	97
4.4.1	Vitesse de dépôt.....	97
4.4.2	Densité de flux d'énergie.....	100
4.5	Conclusion	102
5	Synthèse de nanoparticules dans des polyols	105
5.1	Synthèse de nanoparticules de Pt dans des polyols	105
5.1.1	Etude de la variation de la taille des nanoparticules.....	106
5.1.2	Comparaison entre le glycérol et le PEG 400.....	111
5.2	Contrôle de la taille des nanoparticules en mode de dépôt DC-Pulsé	113
5.2.1	Les nanoparticules monométalliques.....	114
5.2.2	Multi-métallique : platine- argent.....	120
5.3	Oxynitride de titane et de zirconium : étude préliminaire	124
5.4	Discussion sur les mécanismes de croissance des NPs.....	128
5.5	Conclusion	130
	Conclusion générale.....	133
	Références.....	137
	Annexes.....	153

Introduction générale

La transition énergétique est un défi majeur du 21^{ème} siècle, nécessitant des solutions durables pour répondre aux besoins croissants en énergie tout en réduisant l'empreinte environnementale. Parmi ces solutions, les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) apparaissent comme une technologie prometteuse pour les applications automobiles notamment, grâce à leur efficacité énergétique et leur faible impact environnemental (surtout carbone). Cependant, leur adoption à grande échelle est limitée par des défis liés à l'utilisation de matériaux critiques, notamment les métaux du groupe platine (PGM). Ces matériaux, bien que très efficaces en tant que catalyseurs pour les réactions de réduction de l'oxygène (ORR), posent des problèmes économiques et stratégiques en raison de leur coût élevé et de leur disponibilité limitée à certaines régions du globe.

La pulvérisation magnétron est une technique de synthèse physique considérée comme respectueuse de l'environnement pour la fabrication de matériaux, notamment des catalyseurs. Contrairement aux méthodes chimiques, souvent associées à l'utilisation d'additifs et à la génération de sous-produits, la pulvérisation magnétron offre une alternative plus propre, permettant la production de matériaux de grande pureté. Dans cette thèse, nous étudierons les dépôts de couches minces, une approche courante pour optimiser les propriétés physico-chimiques des matériaux destinés à des applications catalytiques. Cependant, en raison du besoin d'un nombre élevé de sites actifs pour les réactions catalytiques, nous adapterons aussi la technique de pulvérisation magnétron à la synthèse de nanoparticules catalytiques dans un liquide (SoL : sputtering onto liquids). La méthode SoL combine les avantages des approches physiques et chimiques, ce qui doit permettre à terme la synthèse de nanoparticules (NPs) avec une taille, une forme et une pureté contrôlées. Introduite en 1996, elle a suscité un intérêt croissant dans la recherche depuis une dizaine d'années.

Dans ce contexte, le projet ANR InnOxiCat (ANR-20-CE05-0010), dans lequel s'inscrit cette thèse, vise à développer des catalyseurs non-PGM pour les cathodes de PEMFC. L'objectif est de concevoir des matériaux innovants, tels que des oxydes et des oxynitrides de titane et de zirconium, qui peuvent présenter une activité catalytique compétitive tout en assurant une grande stabilité dans les environnements acides des PEMFC.

Le but de cette thèse est de contribuer à proposer des améliorations et des alternatives aux catalyseurs à base de platine pour des applications électrocatalytiques. Elle s'articule autour de deux axes principaux. Le premier axe concerne le dépôt de couches minces d'oxynitrides par pulvérisation magnétron réactive, avec pour objectif de maîtriser leur composition et leur structure afin d'optimiser leurs propriétés catalytiques. Le second axe porte sur le dépôt de NPs par pulvérisation magnétron dans un polyol. Dans ce cadre, l'étude de la phase gazeuse pendant le dépôt par pulvérisation magnétron dans un polyol est essentielle pour mieux comprendre son rôle dans la formation des

régimes de pulvérisation (DC ou DC pulsé). Cette étude permettra également d'évaluer son influence sur la taille et les caractéristiques des NPs, afin d'optimiser leur synthèse pour des applications en électrocatalyse.

Le chapitre 1 constitue l'état de l'art des techniques et phénomènes fondamentaux liés à la pulvérisation magnétron et à la croissance des matériaux. Les modalités de pulvérisation, qu'elles soient conventionnelles, réactives ou appliquées aux liquides, ainsi que les interactions plasma-surface sur substrats solides et liquides, seront examinées en détail. Les mécanismes de croissance des couches minces et NPs, ainsi que leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques, notamment pour des catalyseurs non-platinoïdes comme les oxynitrides de zirconium et de titane, seront analysés.

Le chapitre 2 présentera l'ensemble des dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation utilisés dans cette thèse. Deux réacteurs seront décrits en détail : ATHOS, dédié à la synthèse de couches minces d'oxynitrides de zirconium par pulvérisation magnétron réactive, et ARAMIS, utilisé pour le dépôt de NPs monométalliques et bimétalliques dans des liquides via la technique SoL. Les diagnostics plasma in-situ, essentiels pour suivre l'évolution de la phase gazeuse lors des dépôts, seront également abordés, tandis que les annexes présenteront certaines techniques conventionnelles notamment pour la caractérisation des couches minces et nanoparticules.

Le chapitre 3 se concentrera sur la synthèse de couches minces d'oxydes, de nitrures et d'oxynitrides de zirconium par pulvérisation magnétron réactive, ainsi que sur leur caractérisation physico-chimique et électrochimique. Les travaux exploreront d'abord des couches submicrométrique pour étudier les transitions de phase entre oxydes, nitrures et oxynitrides. Ensuite, des couches plus fines poreuses et cristallines seront synthétisées pour optimiser la surface active et réduire la résistivité. Enfin, des approches combinant plasma radiofréquence et ajout d'H₂ permettront d'améliorer l'incorporation d'azote dans ces couches fines, en vue d'obtenir des performances prometteuses pour l'ORR.

Le chapitre 4 approfondira la compréhension des interactions physico-chimiques lors de la pulvérisation magnétron sur liquide. L'évolution de la tension de la cible permettra d'étudier l'état de sa surface en présence d'un liquide, tandis que l'évaporation du liquide et la composition de la phase gazeuse seront analysées par spectrométrie de masse. Les propriétés du plasma dans un mélange Ar-polyol évaporé seront explorées à l'aide d'une sonde de Langmuir, et les interactions plasma-liquide seront évaluées à l'aide d'un fluxmètre pour déterminer l'impact des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dépôt et la densité de flux d'énergie arrivant sur le liquide.

Enfin, le Chapitre 5 présentera la synthèse et la caractérisation de NPs dans deux polyols : le glycérol et le PEG 400. L'impact des paramètres expérimentaux, tels que la puissance, le temps de dépôt et

le mode de dépôt (DC ou DC pulsé), sur la taille et la stabilité des NPs sera étudié. Des solutions colloïdales de nano-catalyseurs, incluant Pt et des oxynitrides de Ti et Zr, seront préparées et analysées. Ces travaux permettront d'identifier les paramètres clés pour optimiser la formation et les propriétés des NPs, ouvrant des perspectives pour des applications avancées en catalyse.

1 Pulvérisation magnétron et croissance de couches minces et nanoparticules pour la réduction de l'oxygène : état de l'art

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à l'état de l'art de différents procédés utiles pour ce travail. Dans un premier lieu, le principe de la pulvérisation magnétron dans ses différentes modalités sera expliqué : pulvérisations conventionnelle, réactive et sur les liquides. Les interactions entre le plasma et la surface dans le cas d'un substrat solide ou liquide seront explorées. Puis, les mécanismes de croissance des couches minces et des nanoparticules (NPs) sur un substrat solide seront abordés pour les deux phases, gazeuse et liquide. Enfin, une analyse détaillée des propriétés physico-chimiques et électrochimiques des catalyseurs sous formes de couches minces et de nanoparticules, platinoïdes et non-platinoïdes (oxynitride de zirconium et titane) conclura ce chapitre.

1.1 Principe de la pulvérisation cathodique

Il est possible de classer les méthodes de dépôt de couches minces dans plusieurs catégories : les procédés par voie chimique en phase vapeur (CVD) et ceux par voie physique en phase vapeur (PVD). Dans ces derniers procédés, les espèces déposées proviennent de l'évaporation d'un matériau cible à haute température par chauffage radiatif, irradiation laser ou par faisceau électronique, ou encore de la pulvérisation d'une cible cathodique par bombardement d'ions issus d'un faisceau ou d'un plasma. C'est cette dernière technique qui nous intéresse ici.

Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois par William Robert GROVE en 1852 [1] et décrit plus tard par Plücker en 1858 [2]. Ce phénomène a été également connu sous les noms de "désintégration cathodique" ou "évaporation électrique". Cependant le Dr Arthur W. Wright, professeur de physique et de chimie moléculaire au Yale College, est connu comme le père fondateur de la technologie de revêtement sous vide. Wright a été le premier à concevoir et à construire un équipement spécifique pour déposer des films minces en utilisant la technique de pulvérisation cathodique, ouvrant ainsi la voie à une recherche plus approfondie dans ce domaine. Dans ses travaux publiés en 1877 [3] et 1878, Wright a décrit en détail ses expériences et observations sur la pulvérisation cathodique. Le phénomène de pulvérisation cathodique a ensuite été breveté par T. Edison en 1902 (processus de revêtement des disques phonographiques).

La Figure 1-1 (a) montre le principe d'un réacteur de pulvérisation cathodique. La chambre de dépôt est d'abord soumise à un vide secondaire ($< 10^{-6}$ mbar, $< 10^{-4}$ Pa) puis le gaz plasmagène (en général l'argon, Ar) y est injecté jusqu'à atteindre la pression partielle de décharge, définie pour le dépôt. La cathode, soumise à un potentiel négatif, est le matériau à déposer (cible). Les atomes pulvérisés se déposent sur le substrat, soumis à un potentiel négatif ou bien maintenu à la masse. L'application

d'une différence de potentiel entre deux électrodes à l'aide d'un générateur de tension continue conduit à la création d'une décharge lumineuse : un plasma. Sous l'effet du champ électrique, les électrons sont accélérés et entrent en collision avec les atomes neutres d'Ar, les ionisant en Ar^+ majoritairement. Ce processus, appelé ionisation par impact électronique, génère des ions positifs et des électrons supplémentaires, contribuant à maintenir le plasma. En parallèle, un autre mécanisme d'ionisation, connu sous le nom d'ionisation Penning, intervient également. Dans ce cas, des atomes d'Ar excités dans un état métastable transfèrent leur énergie à d'autres atomes neutres, provoquant leur ionisation sans nécessiter de collision avec un électron à haute énergie. L'ionisation Penning est particulièrement efficace à basse pression (utilisée en pulvérisation), où les états métastables ont une durée de vie plus longue. Les ions positifs créés bombardent la cathode grâce à leur énergie acquise dans la gaine cathodique, provoquant la pulvérisation des atomes de la cible, qui traversent le plasma et la phase gazeuse avant de se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions du plasma produit également des électrons secondaires qui permettent d'entretenir la décharge (sans eux, cela est impossible) en ionisant les atomes présents dans la phase gazeuse. Le coefficient d'émission d'électrons secondaires dépend notamment des propriétés de la surface de la cible et bien sûr de la nature et de l'énergie des ions la pulvérisant.

La pulvérisation cathodique est caractérisée par son rendement, appelé taux de pulvérisation, défini comme le rapport entre le nombre d'atomes éjectés de la cible et le nombre d'ions incidents. Ce rendement dépend de divers facteurs, tels que la nature du gaz utilisé, l'énergie des ions (qui dépend de la tension appliquée entre la cible et le substrat et du potentiel plasma), et la nature du matériau bombardé. Dans le cas des plasmas faiblement ionisés, le rendement de pulvérisation est généralement faible. L'invention de la cathode magnétron et du procédé par pulvérisation cathodique magnétron a largement amélioré cette technique et ouvert la voie à de nombreuses applications [4].

1.1.1 Pulvérisation cathodique magnétron classique

Les cathodes magnétrons circulaires et planaires sont formées de deux aimants permanents coaxiaux de polarité inverse accolés à la face arrière de la cathode. Le champ magnétique créé permet de piéger les électrons secondaires près de la cible (sur les lignes de champs) et donc d'augmenter la densité du plasma et ainsi d'assurer un fort taux d'ionisation du gaz (Figure 1-1 (b)) et une pulvérisation importante. Pour une pression de 1 Pa, le degré d'ionisation des atomes d'Ar est de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} . Généralement, les cibles utilisées ont une géométrie plane circulaire.

Les plasmas générés en pulvérisation magnétron peuvent être excités en courant continu (DC), en régime pulsé (pDC) ou radiofréquence (RF). Le plasma DC, couramment utilisé pour les matériaux conducteurs, fonctionne avec une tension constante appliquée entre la cathode et l'anode. En revanche, le plasma RF, généré par une tension oscillante à haute fréquence (généralement 13.56 MHz), est adapté aux matériaux non conducteurs et permet une ionisation efficace sans charge

statique accumulée sur la surface de la cible. Le plasma DC pulsé est une variante du plasma DC, où la tension est appliquée par impulsions. Cette technique réduit la formation d'arcs électriques. En modulant la puissance en courtes impulsions, il est possible de contrôler plus finement le processus de pulvérisation, ce qui améliore les propriétés des films déposés. Enfin, la technique HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) utilise des impulsions de puissance très élevée (de l'ordre du kW.cm^{-2} rapporté à la surface de la cathode) sur de courtes durées, créant des plasmas extrêmement denses et hautement ionisés. Cette méthode permet des dépôts de films avec une adhérence et une densité améliorées [5]. La technique HiPIMS est particulièrement efficace pour le dépôt de matériaux complexes et pour des applications nécessitant des films de haute performance. Dans ce travail, nous utiliserons les plasmas DC et pDC. Parmi les variantes de la pulvérisation cathodique magnétron, on trouve la co-pulvérisation, qui permet le dépôt simultané de différents matériaux, ainsi que la pulvérisation magnétron réactive, où la source solide est pulvérisée en présence de gaz réactifs pour des dépôts plus complexes d'oxydes, nitrures ou carbures, etc.

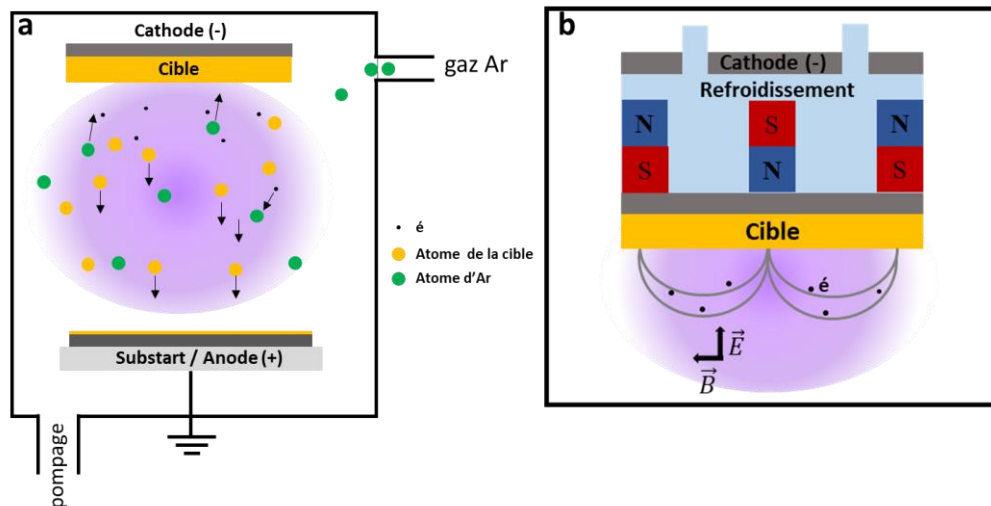


Figure 1-1 : Principe de la pulvérisation cathodique (a) et magnétron (b).

1.1.2 Pulvérisation magnétron réactive

La pulvérisation magnétron permet de pulvériser des cibles métalliques, semi-conductrices ou céramiques, pures ou composées, pour obtenir des films avec la stœchiométrie souhaitée. En ajoutant un gaz réactif (comme O_2 ou N_2) à l'environnement de gaz plasmagène, il est également possible de créer des oxydes ou des nitrures stœchiométriques à partir de cibles métalliques [6]. Le tableau suivant donne quelques exemples de matériaux obtenus avec différents gaz réactifs.

Tableau 1-1 : Gaz réactifs utilisés et exemples des matériaux obtenus par pulvérisation magnétron réactive.

Gaz réactif	Matériaux déposés
Oxygène (O ₂)	Oxydes : ZrO ₂ [7] ...
Azote (N ₂)	Nitrures : TiN [8]...
Dioxydes de carbone (CO ₂)	Oxydes : ZnO [9]...
Acétylène (C ₂ H ₂)	Carbures : TiC [10]...
Hydrogène sulfuré (H ₂ S)	Sulfures : FeS [11], WS ₂ [10] ...

Ce procédé conduit à un "empoisonnement" partiel de la cible par le gaz réactif, provoquant un changement significatif des paramètres électriques de la décharge, une réduction de la vitesse de dépôt, et une modification de la nature du dépôt ; des films d'oxydes, de nitrures, de carbures, etc. peuvent être produits. Ce phénomène est appelé "régime composé". Le "régime composé" contraste avec le "régime métallique"; ce dernier est effectif pour de faibles quantités de gaz réactifs et correspond à une vitesse de dépôt élevée qui conduit principalement des dépôts métalliques. Un phénomène intéressant et largement étudié, appelé hystérésis, se manifeste lorsqu'on réduit le débit de gaz réactif : le retour au régime métallique ne se fait pas au même débit que celui qui avait déclenché la transition vers le régime composé. Le schéma de la Figure 1-2 illustre le problème d'hystérésis rencontré lors de la pulvérisation réactive.

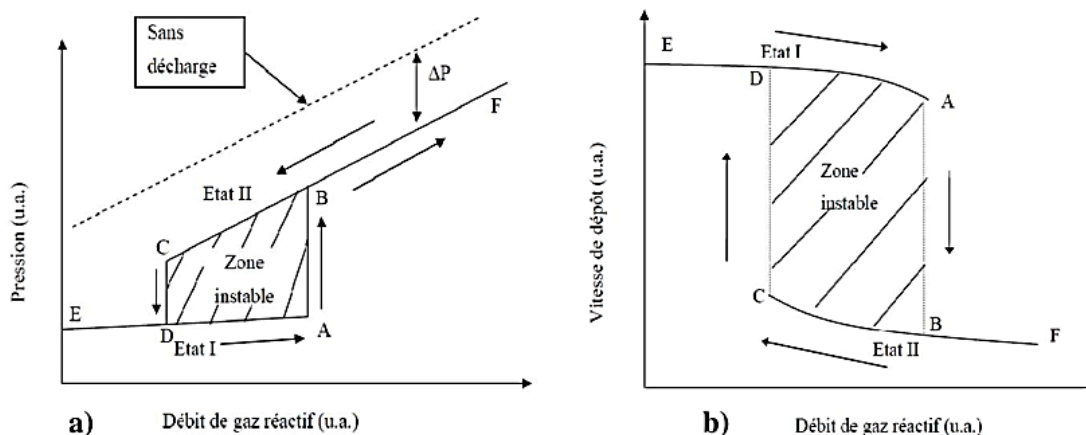


Figure 1-2 : Hystérésis de la variation a) de la pression et b) de la vitesse de dépôt lors d'une pulvérisation magnétron réactive [12].

L'une des solutions pour obtenir des composites comme les oxynitrures de métaux consiste à pulvériser une cible métallique avec le gaz plasmagène et en présence d'autres gaz réactifs, notamment le O₂ et N₂. Ce procédé est nettement plus complexe qu'avec un seul gaz chimiquement actif. Ce mode de pulvérisation a été utilisé pour la première fois dans les années 90 [13] [14]. Le modèle proposé, validé par des essais expérimentaux, démontre que la consommation d'un gaz réactif est fortement influencée par le débit et la consommation de l'autre gaz. Il a été démontré que l'introduction d'un gaz réactif influence non seulement sa propre pression partielle, mais aussi celle de l'autre gaz réactif [15] [16].

Un des problèmes rencontrés lors de la synthèse des oxynitrides par pulvérisation magnétron provient de la compétition entre l'oxygène et l'azote pour se lier aux éléments choisis. En raison de son électronégativité plus élevée et de sa plus grande affinité pour les métaux, l'oxygène est plus réactif que l'azote, ce qui le rend plus susceptible de former des liaisons métalliques et limite ainsi l'incorporation de l'azote, conduisant souvent à des films plus riches en oxygène [17]. Cette compétition est particulièrement prononcée dans les systèmes où l'oxygène a une forte affinité pour le métal cible, comme dans le cas du titane ou zirconium. Cela crée des difficultés pour son incorporation dans les films, rendant complexe l'obtention d'oxynitrides homogènes. Dans le cas des films d'oxynitride de titane TiO_xN_y , il a été observé que même une faible présence d'oxygène dans l'environnement de dépôt peut entraîner une augmentation significative de la teneur en oxygène, réduisant ainsi la quantité d'azote incorporée [18]. Cette observation souligne l'importance de contrôler avec précision l'environnement de dépôt pour maximiser l'incorporation d'azote.

Pour remédier à ce problème et améliorer l'incorporation homogène de l'azote dans les films d'oxynitrides, la HiPIMS s'avère une méthode efficace. En comparaison aux techniques traditionnelles comme la pulvérisation DC, la HiPIMS offre une meilleure dissociation des gaz réactifs, réduisant la dominance de l'oxygène et facilitant l'intégration de l'azote. Elle permet également un contrôle précis de la composition des films et minimise l'empoisonnement de la cible, comme démontré pour les films d'oxynitride d'hafnium (Hf) [19].

Dans une étude intitulée "Hydrogen-assisted nitrogen incorporation in zinc oxynitride films grown by RF sputtering", Choi et al. [20] ont introduit du dihydrogène pendant le processus de pulvérisation magnétron réactive pour assurer une incorporation de l'azote dans les films déposés. Leur hypothèse principale était que l'hydrogène réagirait avec l'oxygène présent, réduisant ainsi sa concentration dans la chambre à vide et facilitant l'incorporation de l'azote dans les films d'oxynitride de zinc (ZnON). L'étude a utilisé une cible métallique de zinc avec un flux de gaz d'azote et d'hydrogène pour la croissance des films. Les films ont été déposés par pulvérisation RF. L'azote a été pulsé pour éviter la contamination de la cible et améliorer la stabilité de la surface, tandis que l'hydrogène a été utilisé pour réduire l'oxygène et améliorer l'incorporation de l'azote. Les résultats ont montré que l'hydrogène augmentait légèrement l'incorporation d'azote dans les films (jusqu'à 2.7 %), contre 0 % en son absence.

D'autres études ont opté pour l'utilisation de NH_3 à la place de N_2 afin d'améliorer l'incorporation de l'azote dans les films d'oxynitrides. L'étude comparative de Osonkie et al. [21] entre l'utilisation de N_2 et NH_3 pendant la pulvérisation de Ti a révélé que l'ajout de NH_3 permet non seulement une meilleure incorporation de l'azote, mais réduit également la teneur en oxygène résiduel dans les films. Cela s'explique par la capacité de l'hydrogène présent dans NH_3 à réagir avec l'oxygène, réduisant ainsi sa concentration dans la chambre de dépôt. Cela conduit à une amélioration des propriétés électroniques des oxynitrides, notamment une meilleure stabilité chimique et une réactivité accrue.

En revanche, l'utilisation de N_2 a montré des limitations, avec une incorporation moins efficace de l'azote et une plus grande contamination par l'oxygène, ce qui impacte négativement les performances des films déposés.

Dans ce travail, la pulvérisation magnétron réactive $Ar/O_2/N_2$ est utilisée pour la synthèse des films d'oxynitrides de Zr. Cette technique a été utilisée dans des travaux différents pour la synthèse des ZrO_xN_y [22] [23] [24] [25]. Dans le travail de Da Silva Oliveira et al. [25], la variation des flux de gaz réactifs (N_2 et O_2) a permis d'identifier trois régimes distincts lors du dépôt de couches minces de Zr-O-N par pulvérisation cathodique réactive. Dans un premier régime, dit métallique, les films déposés sont riches en zirconium et présentent une phase c-ZrN. À mesure que les flux réactifs augmentent, un second régime, dit réactif, est observé, caractérisé par la formation d'une phase c-ZrN bien cristallisée, parfois accompagnée de c-Zr₂ON₂. Enfin, à des flux plus élevés, un troisième régime, dit empoisonné, se met en place, produisant des films à haute teneur en oxygène et de nature amorphe.

1.1.3 Pulvérisation magnétron dans un liquide

Il existe plusieurs techniques pour la synthèse de nanoparticules dans les liquides, chacune ayant ses propres avantages et applications spécifiques. Parmi ces techniques, on peut citer les méthodes chimiques : sol-gel [26], colloïdale [27], hydrothermale [28], microémulsion « water in oil » [29], électrodépôt [30], etc. Ces méthodes chimiques sont très versatiles pour contrôler la forme et la taille des NPs, mais elles nécessitent des additifs, ce qui génère des sous-produits difficiles à éliminer et des NPs de pureté limitée. Néanmoins, ces méthodes sont bien maîtrisées et donnent la possibilité de produire de grandes quantités de matériaux. En revanche, les méthodes physiques, telles que le broyage à haute énergie, les techniques PVD conventionnelles (pulvérisation, évaporation, ablation), l'ablation laser en phase liquide (PLAL), l'électro-spray, la condensation en gaz inerte, la pyrolyse laser, la pyrolyse par pulvérisation flash et le mélange en fusion, sont des techniques considérées comme très propres qui permettent d'obtenir des NPs de grande pureté, mais dont les quantités de matières produites peuvent être faibles. En combinant ces deux approches (physique et chimique), la méthode de pulvérisation magnétron sur des liquides (magnetron sputtering onto liquids, SoL) permet la production de NPs avec une taille, une forme et une pureté contrôlées [31] [32]. Les résultats de la méthode SoL ont été publiés pour la première fois en 1996 par Ye et al. pour un dépôt d'Ag dans l'huile de silicone [33] et par Wagener et al. pour le dépôt de NPs d'Ag et d'Al dans de l'huile de silicone [34]. Depuis 2010 environ, cette technique est étudiée afin de comprendre le phénomène de formation de NPs dans les liquides. La Figure 1-3 montre la croissance de l'intérêt de la recherche pour la technique SoL depuis 1996.

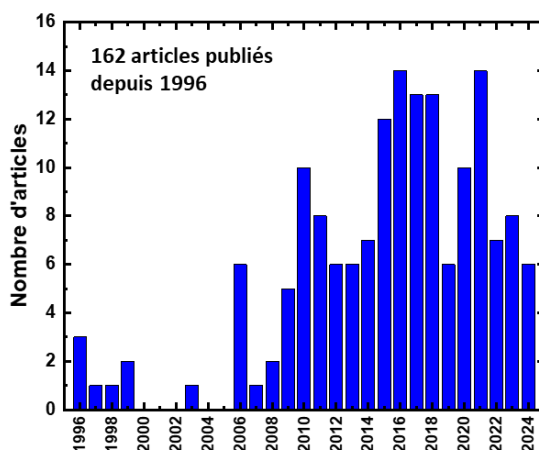


Figure 1-3 : Croissance de l'intérêt de la recherche pour l'approche SoL. Insertion : nombre de publications liées à SoL sur la période de 1996 à 2021 (mis à jour de [32]).

La technique SoL repose sur le principe de la pulvérisation magnétron en utilisant un substrat liquide plutôt que solide dans la chambre de dépôt. Le choix du liquide est important, il doit en premier lieu posséder une pression de vapeur saturante assez faible (l'enceinte de dépôt étant sous vide secondaire entre 10^{-6} et 10^{-8} mbar). Les résultats rapportés dans la littérature montrent que cette technique est utilisée pour réaliser principalement la synthèse de matériaux monométalliques (Pt [35], Pd [36], Ag [37], Au [38], Cu [39], Bi [40], etc.). Différentes études ont aussi montré la possibilité de fabriquer facilement et de manière reproductible des NPs d'alliages bimétalliques (AuPt [41], PtCu [42], AuPd [43], etc.) ou multi-métalliques (PdAuPt [44]). Ces nanoparticules multi-métalliques permettent un ajustement plus fin des propriétés par rapport aux NPs monométalliques. Par exemple, dans les applications de catalyse, il est primordial de réduire l'utilisation de matériaux rares et coûteux tels que le Pt, le Pd, le rhodium (Rh) et le ruthénium (Ru). Une approche consiste à ajouter d'autres éléments, plus communs et moins coûteux, mais aidant aussi à stabiliser le catalyseur noble (vis-à-vis d'un polluant éventuel), pour former des NPs multi-métalliques. Ceci permet à la fois de réduire le coût des matériaux et de maintenir, voire d'améliorer, les propriétés catalytiques. Les NPs multi-métalliques peuvent être obtenues par co-dépôt ou par un dépôt avec une cible mixte (Figure 1-5).

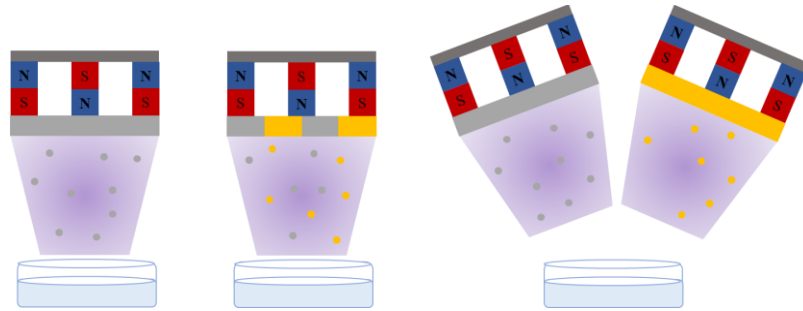


Figure 1-4 : Schémas des dispositifs SoL permettant l'obtention de NPs mono- ou multi-métalliques.

1.2 Propriétés plasma et interactions plasma-surface

1.2.1 Surface solide

Au cours du dépôt par pulvérisation magnétron, le plasma, composé d'électrons, d'ions et d'espèces réactives et neutres, interagit avec toutes les surfaces de la chambre de dépôt. Les ions positifs (principalement Ar^+) sont accélérés vers la surface de la cible polarisée négativement, provoquant l'éjection d'atomes (pulvérisation) et l'émission d'électrons secondaires qui maintiennent le plasma. Le schéma de la Figure 1-5 représente les différentes espèces qui peuvent interagir avec la surface du film déposé, induisant un transfert d'énergie.

Pour étudier ces interactions plasma-surface et plus généralement les propriétés plasma, diverses techniques sont utilisées. La spectroscopie d'émission optique (OES) permet de mesurer les émissions lumineuses du plasma et d'analyser les espèces présentes. La sonde de Langmuir est employée pour déterminer les densités ionique et électronique, la température des électrons et le potentiel du plasma. La spectrométrie de masse RGA pour analyser les espèces neutres aide à caractériser la composition de la phase gaz. Ces techniques fournissent des informations sur les interactions entre le plasma et les surfaces, aidant à optimiser les conditions de dépôt et à améliorer les propriétés des films.

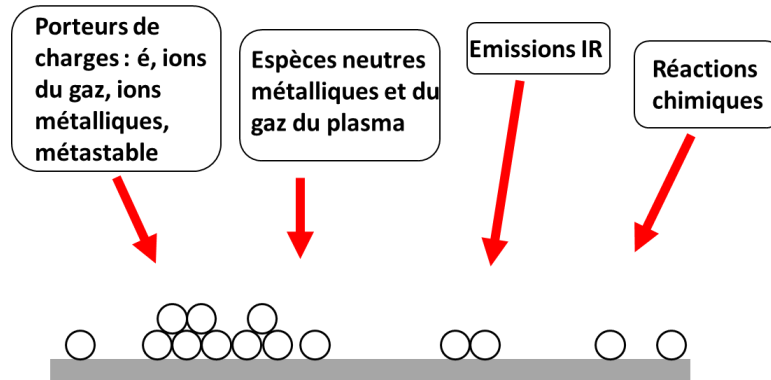


Figure 1-5 : Différents types de transfert d'énergie entre la phase gazeuse/plasma et la surface dépôt pendant la pulvérisation magnétron.

En pulvérisation conventionnel (DC et en argon notamment), les espèces métalliques (atomes majoritairement) éjectées de la cible ont une distribution d'énergie allant de 1 eV à quelques dizaines d'eV (typiquement 20 eV) [45] [46] qui s'apparente très souvent à une distribution de Thompson. Cependant, les collisions entre ces particules et le gaz de fond réduisent leur énergie avant qu'elles n'atteignent le substrat. Par exemple, dans un système Cu-Ar, les atomes pulvérisés peuvent perdre jusqu'à 50 % de leur énergie initiale au cours de leur trajet vers le substrat en raison des collisions avec les atomes de gaz pour une pression de 2 Pa et une distance cible-substrat de 70 mm [47]. En revanche, dans des systèmes utilisant des gaz plus légers comme l'hélium, les particules réfléchies peuvent maintenir une énergie plus élevée, atteignant parfois jusqu'à 100 eV dans les mêmes conditions de pression et de distance [47]. Le nombre de collisions (n) dépend de la section efficace de collision entre les espèces (σ), de la distance cible-substrat (d) et de la pression de travail (P). Il est donné par la relation suivante $n = \frac{d P \sigma}{k_b T}$ [48] [49]. Les atomes arrivent sur le substrat avec une distribution d'énergie complexe (de type Stepanova par exemple), généralement centrée autour de quelques dixièmes d'eV [50] mais pouvant s'étaler jusqu'à quelques eV voire dizaines d'eV. Finalement, le passage d'un régime de transport balistique vers un régime plus diffusif dépend du produit pression $\times$ distance.

En ajustant des paramètres tels que la puissance, la pression, le champ magnétique, la géométrie du système et la nature du gaz, on peut contrôler l'énergie et le flux des espèces bombardant la cible et le substrat, permettant d'optimiser les propriétés des films [51]. Le bombardement du substrat par des ions et des neutres énergétiques peut augmenter la mobilité des adatoms, favorisant des microstructures denses. Une re-pulvérisation d'atomes faiblement liés peut se produire, affectant la composition et les propriétés des films. Des défauts ponctuels peuvent se créer, influençant les propriétés du matériau et induisant des contraintes selon l'énergie et l'angle d'incidence des espèces [52].

Les effets thermiques du bombardement des neutres peuvent également augmenter la température du couple substrat / films, influençant ainsi la croissance des films. Dans le cas de la pulvérisation

réactive, les ions du gaz réactif (O_2^+ , O^+ , N^+ , ...) mais aussi des ions métalliques oxydés (AlO^+ , Al_2O^+ par exemple dans le cas de la pulvérisation d'aluminium sous mélange Ar/ O_2 [53]) peuvent également bombarder le substrat avec des énergies dépassant parfois largement les 100 eV [54] influençant ainsi la microstructure et la composition du dépôt [53]. Le rayonnement émis par la cible chauffée lors de la pulvérisation est une autre source d'énergie transférée au substrat. Ce rayonnement, principalement infrarouge, résulte de l'échauffement de la cible sous l'effet du plasma [55] [56]. L'énergie émise sous forme de rayonnement peut influencer la température de surface du substrat et, par conséquent, affecter les propriétés du film en croissance [50].

La variation des paramètres plasma (potentiel plasma V_p , potentiel flottant V_f , densité électronique n_e , densité ionique n_i et la température électronique T_e) durant le procédé de dépôt peut donner des informations importantes pour la compréhension du phénomène de dépôt. Il existe beaucoup d'études sur la variation de ces paramètres dans le cas d'un dépôt par pulvérisation magnétron sous Ar [57] [58] [59]. Par contre, pour le cas de dépôt sur un liquide il n'existe pas d'étude qui ont montré la variation de ces paramètres pendant le dépôt. Néanmoins, on peut trouver dans la littérature les études dans le cadre de la CVD et la PECVD sur la variation des paramètres plasma dans le cas d'un mélange d'Ar et d'un gaz hydrocarboné de type acétylène/méthane.

Le travail de l'équipe de Kersten [60] porte sur l'étude des paramètres du plasma lors du processus de croissance de NPs dans un plasma d'argon et d'acétylène. Les chercheurs ont utilisé une sonde de Langmuir pour mesurer des paramètres clés du plasma à une pression de 5.2 Pa. Le mélange de gaz a été sélectionné pour observer comment l'introduction d'un gaz réactif, l'acétylène, affecte la dynamique du plasma par rapport à un plasma d'argon pur. Les mesures ont révélé plusieurs variations notables des paramètres plasma lorsque l'acétylène est introduit dans le plasma d'Ar. Tout d'abord, n_e a augmenté, passant d'environ $3 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ dans le plasma d'argon pur à une plage comprise entre $3.5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ et $4 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$ dans le mélange argon-acétylène. Cette augmentation est due à l'ionisation des molécules d'acétylène, qui contribue à une densité électronique plus élevée. T_e reste relativement stable à environ 1.9 eV dans le plasma d'argon et n'a montré aucune variation significative immédiate après l'introduction de l'acétylène. Cela indique que l'ajout d'acétylène n'a pas initialement modifié la distribution d'énergie des électrons. V_p a légèrement diminué avec l'ajout d'acétylène, passant de 21 V dans le plasma d'argon à une valeur légèrement inférieure. Ces changements peuvent s'expliquer par une augmentation de la pression du gaz due à l'ajout d'acétylène au gaz principal d'argon et à l'influence des ions d'acétylène, qui ont des sections efficaces d'ionisation différentes par rapport à l'argon.

Une autre étude sur le mélange d'Ar et de gaz carboné était menée par F. Thiery et al. [61]. Un réacteur plasma assisté par micro-ondes a été utilisé pour déposer des films composites de cuivre/carbone hydrogéné amorphe sur des substrats de silicium. Le processus de dépôt a été réalisé à l'aide de mélanges de gaz composés d'argon avec du méthane ou de l'acétylène, avec des concentrations de

ces gaz réactifs variant de 0 % à 100 %. La pression de travail dans la chambre de dépôt a été maintenue à 0.13 Pa. Les résultats de la sonde de Langmuir ont montré des différences notables entre les paramètres plasma mesurés dans le cas d'un plasma d'argon pur et ceux observés avec les mélanges de gaz argon-méthane et argon-acétylène. En particulier, l'introduction de méthane ou d'acétylène dans l'argon a provoqué des variations significatives de n_e et T_e . Les paramètres plasma obtenus sont résumés dans le tableau ci-dessous, montrant les valeurs spécifiques pour l'argon pur et pour les mélanges avec du méthane ou de l'acétylène. Le tableau illustre comment n_e diminue avec l'augmentation des concentrations en CH_4 et C_2H_2 , tandis que T_e augmente dans le cas du mélange argon-acétylène. De plus, la différence entre V_p et V_f reste stable avec le méthane mais augmente légèrement avec l'acétylène, indiquant une modification de l'énergie des ions dans le plasma.

Tableau 1-2 : Récapitulatif des paramètres plasma [61] .

Paramètre plasma	Argon (Ar)	Méthane/Argon (CH_4/Ar)	Acétylène/Argon ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{Ar}$)
Densité électronique n_e (cm^{-3})	4.5×10^{10}	1.5×10^{10}	0.3×10^{10}
Température électronique T_e (eV)	3	3	4.3
$V_p - V_f$ (V)	10	10	12.5

1.2.2 Surface liquide

1.2.2.1 Plasma à pression atmosphérique :

Les interactions plasma-liquide deviennent un sujet de plus en plus important dans le domaine des plasmas. Ce sujet est généralement étudié dans le cadre des plasmas atmosphériques vu leur utilisation vaste sur les substrats liquides dans différents domaines tel que le traitement de l'eau, la synthèse de nanomatériaux, la fonctionnalisation de surface et dans différentes applications biomédicales.

Lorsqu'un plasma atmosphérique est mis en contact avec un liquide, plusieurs processus entrent en jeu à l'interface plasma-liquide. Premièrement, le transfert d'espèces réactives se produit, où les radicaux libres (OH, O), les espèces excitées et les photons UV présents dans le plasma peuvent être transférés à la surface du liquide. Ces espèces réactives induisent alors une chimie riche en phase liquide [62] [63] [64]. Deuxièmement, un bombardement par les particules chargées a lieu. Les électrons, ions et autres particules chargées du plasma peuvent bombarder la surface du liquide, provoquant des réactions d'oxydation, de réduction ou de dégradation des molécules à l'interface. Troisièmement, un chauffage de la surface se produit. L'impact des espèces réactives et des particules chargées sur la surface liquide peut entraîner un chauffage local, modifiant ainsi les propriétés physico-chimiques du liquide, comme la tension de surface ou la viscosité. Enfin, des phénomènes électrohydrodynamiques peuvent survenir. Les champs électriques intenses présents dans le plasma

peuvent induire des instabilités électrohydrodynamiques à la surface du liquide, telles que la formation de cônes de Taylor ou de vagues capillaires [65].

La transition entre les phases liquide et gazeuse peut être décrite par la variation de densité à travers l'interface [66] [67]. Les estimations indiquent que cette transition s'opère sur une dizaine de nanomètre à la pression atmosphérique [68] [69] tandis que l'étude de I. L. Semenov estime cette transition sur 10 μm [70]. Bien que la plupart des études considèrent l'interface comme parfaitement plane à l'échelle atomique, pour des raisons pratiques, il est probable que sa structure soit plus complexe. Cette complexité pourrait jouer un rôle important dans les processus de transport [67] notamment dans un plasma basse pression.

1.2.2.2 Plasma basse pression :

Il existe très peu d'information sur les interactions entre un plasma basse pression (entre 0.1 et 10 Pa) et la surface d'un liquide au cours d'un procédé plasma (et notamment en synthèse SoL). Néanmoins, des études récentes ont mis l'accent sur ce sujet. Un des phénomènes observés lors de l'interaction entre un plasma et un liquide, à basse pression, est le chauffage significatif du substrat liquide. K. Patel et al. ont étudié le chauffage du liquide (de l'huile de ricin) pendant le dépôt de NPs de cuivre en y plaçant deux thermocouples immergés. Une sonde de flux de chaleur a également été utilisée dans les mêmes conditions de travail [71]. Ces auteurs ont montré que pendant les expériences SoL, le substrat liquide se réchauffait. Le temps de dépôt et le flux de matière pulvérisée sont des paramètres importants. Dans le cas de l'huile de ricin et d'une cible de cuivre, la température augmente à un taux moyen d'environ $1^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ dans des conditions de dépôt à 80 W et 0.6 Pa. Les données mettent en évidence la présence d'un gradient de température dans le liquide, ce qui peut avoir des implications sur le transport des particules. Le chauffage peut entraîner une modification des propriétés physico-chimiques du liquide, comme une diminution de la viscosité, qui ensuite peut influencer la formation de NPs. Dans les conditions étudiées, les atomes pulvérisés sont considérés comme l'un des principaux contributeurs au chauffage du substrat liquide. Cependant, cette situation peut changer si les conditions expérimentales sont modifiées, par exemple en changeant le gaz (utilisation de néon, krypton au lieu d'argon) ou en ajoutant un gaz réactif (oxygène ou azote), la nature de la cible pulvérisée, ou le type de plasma.

Une autre étude a brièvement abordé cette interaction plasma-liquide [72]. L'étude a été menée sur le dépôt de NPs de platine dans le glycérol avec une puissance de 100 W et pour une durée de 20 minutes. L'augmentation de la pression d'argon de 1 à 10 Pa entraîne une augmentation de la température du glycérol de 20 à 37 $^{\circ}\text{C}$. Il a été ainsi montré que la variation de la pression influe sur la formation des NPs ou des films en surface du liquide. Pour des pressions élevées, des films ont tendance à se former à la surface du liquide, tandis qu'à basse pression, la formation de NPs dans le volume du liquide est favorisée. Les résultats des simulations de dynamique moléculaire étaient en accord avec les observations expérimentales, révélant que la diffusion des NPs dans la phase liquide

est influencée par la pression d'argon. En effet, l'énergie cinétique des atomes de platine arrivant sur la surface du liquide, qui dépend de la pression, impacte leur capacité à se disperser dans le liquide. Cette énergie cinétique est plus élevée à basse pression.

La dernière étude qui met en évidence l'effet de l'interaction du plasma avec la surface du liquide a été réalisée par Brown et al. [73] sur un dépôt de platine dans différents liquides : des liquides ioniques, le triflate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (Emim Tf), le triflate de 1-décyl-3-méthylimidazolium (Dmim Tf), et le bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de 1-décyl-3-méthylimidazolium (Dmim Tf₂N), et le polyéthylène glycol 600 (PEG 600). Leur étude a montré que l'augmentation de température dépendait de la nature du liquide. La température la plus élevée a été mesurée avec le PEG, une augmentation de 25 à 198°C a été enregistrée. Aucune explication sur l'effet de la nature des liquides sur leur chauffage n'a été donnée.

Par contre, tous ces articles font rarement mention des paramètres plasma, comme T_e , N_e , V_p et V_f . Il est donc difficile de prédire l'influence du liquide sur ces paramètres (ou inversement). De même l'influence des radicaux libres, des espèces excitées, des photons ou bien des espèces telles que les électrons, ions et autres particules chargées induisent nécessairement une modification de la chimie de surface du liquide qui n'est à ce jour pas documentée en plasma basse pression.

1.3 Croissance de nanoparticules

1.3.1 Des nanoparticules aux couches minces sur substrat solide

La croissance des couches minces est un processus de nucléation et de croissance comprenant plusieurs étapes (Figure 1-6 (a) obtenue selon [74]). La morphologie finale du film dépend du mode de croissance, dicté par l'énergie totale du système, où trois énergies interviennent : l'énergie de surface du substrat (σ_s), celle du film (σ_f) et l'énergie interfaciale (σ_{int}). Un film uniforme se forme si $\sigma_s = \sigma_f + \sigma_{int}$, des îlots 3D apparaissent si $\sigma_s < \sigma_f + \sigma_{int}$, et un mode mixte est observé si $\sigma_s > \sigma_f + \sigma_{int}$. La Figure 1-6 (b) illustre ces trois modes de croissance.

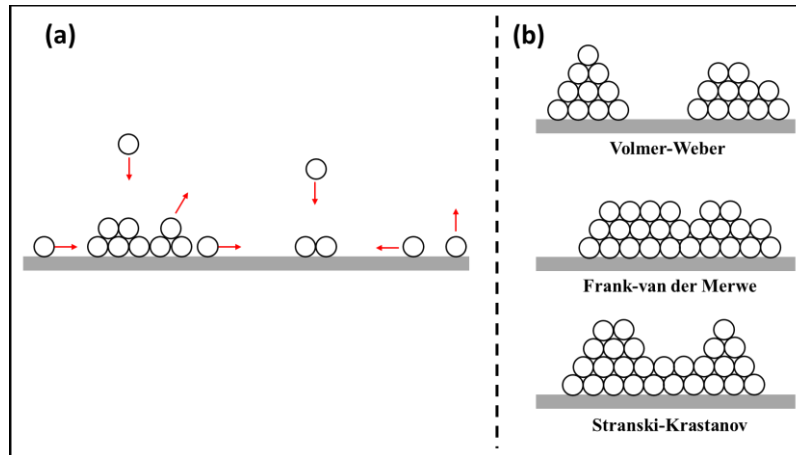


Figure 1-6 : Représentation schématisée des (a) étapes menant à la nucléation et (b) trois modes de croissance des films.

Trois modes de croissance principaux sont distingués. Dans le mode Volmer-Weber, des îlots tridimensionnels croissent et coalescent pour former une couche continue. Ce mode est typique des matériaux où les interactions interatomiques sont plus fortes que celles avec le substrat, souvent observé pour les métaux et semi-conducteurs sur substrats non métalliques [75] [76]. Le mode Frank-van der Merwe, ou croissance en couches bidimensionnelles, implique une adsorption uniforme des atomes, formant des couches successives lorsque l'interaction matériau-substrat est dominante. Ce mode est idéal pour des couches uniformes et est typique des dépôts épitaxiaux [75] [77]. Enfin, le mode Stranski-Krastanov combine une croissance initiale en couches suivie de la formation d'îlots tridimensionnels, observée lorsque les énergies de surface changent après les premières couches [75] [78] [79].

Le principe physique derrière la croissance des nanoparticules sur substrat solide par PVD suit celui du mode Volmer-Weber.

Les propriétés d'usage des couches minces dépendent notamment de leur chimie (composition), de leur organisation à l'échelle atomique (leur structure cristalline) et de leur morphologie. Deux diagrammes décrivant la morphologie des films sont largement reconnus dans la communauté scientifique et industrielle, jouent un rôle central dans cette compréhension : le diagramme de Thornton et d'Anders.

Le diagramme de Thornton (Figure 1-7(a)), introduit dans les années 1970 [80], est un cadre conceptuel utilisé pour prédire la microstructure des films minces en fonction des paramètres de dépôt, tels que la pression de gaz et la température du substrat. Ce diagramme, particulièrement pertinent pour la pulvérisation magnétron, divise les microstructures en plusieurs zones. À basse température de substrat et haute pression, la zone 1 se caractérise par une microstructure colonnaire ouverte, avec des grains allongés et une porosité importante. Lorsque la température du substrat augmente ou que la pression diminue, on passe à une zone T où la microstructure commence à se

densifier, les grains deviennent plus compacts et la porosité diminue. La zone 2 apparaît à des températures de substrat suffisantes pour permettre une diffusion latérale significative, conduisant à des colonnes bien définies et des grains plus grands. Enfin, la zone 3, obtenue à des températures très élevées, présente une structure dense, parfois cristalline, favorisée par une mobilité atomique maximale.

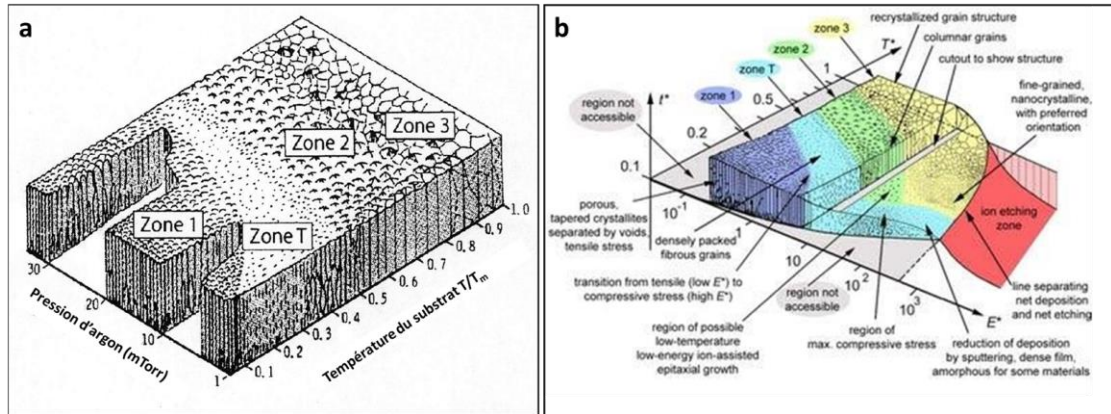


Figure 1-7 : (a) Modèle de Thornton décrivant l'évolution de la morphologie d'une couche mince avec la température du substrat et la pression [80]. (b) Diagramme de Thornton modifié par A. Anders [81].

Le diagramme d'Anders représenté dans la Figure 1-7 (b), développé plus récemment, se concentre sur les interactions plasma-surface et la dynamique des particules ionisées pendant la pulvérisation [81]. Il introduit une nouvelle température T^* qui intègre la température relative du substrat (T_h) et l'échauffement supplémentaire dû à l'énergie potentielle des particules (T_{pot}), et remplace la pression d'argon par une énergie effective (E^*) combinant la pression et l'énergie cinétique des particules. Ces ajustements permettent de mieux comprendre les effets du bombardement ionique sur la densification et la pulvérisation des films.

Ces diagrammes montrent que la température influence fortement la morphologie et la microstructure des films déposés. Dans notre étude, nous visons à déposer des couches minces d'oxynitride de zirconium qui soient à la fois cristallines et poreuses. Pour atteindre cet objectif, plusieurs techniques de pulvérisation magnétron peuvent être utilisées pour synthétiser des couches poreuses, telles que le dépôt à angle rasant (GLAD) ou le dépôt avec une grande distance cible-substrat.

1.3.2 Nanoparticules dans la phase gaz

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux NPs synthétisées par pulvérisation magnétron dans une chambre dite d'agrégation (appelée aussi condensation), l'ensemble « magnétron + chambre » constitue une source de clusters. La première étape de la formation des NPs est la nucléation. Lors de la pulvérisation magnétron, les atomes arrachés de la cible forment un nuage de vapeur métallique sursaturée dans l'enceinte de dépôt. Dans cette phase gazeuse, les atomes se condensent après les collisions avec les atomes du gaz ambiant pour former des nucléi stables de taille nanométrique par

un processus de nucléation homogène. Dans ce processus, la formation initiale des dimères métalliques est un élément critique qui nécessite une collision à trois corps pour être stabilisée. L'atome d'argon joue ici le rôle de troisième corps, absorbant l'énergie de liaison excédentaire, permettant ainsi la stabilisation des nucléi de condensation [82] [83]. Ces nucléi, typiquement de quelques nanomètres de diamètre, servent de germes pour la croissance ultérieure des NPs.

Une fois les nucléi formés, la croissance des nanoparticules se poursuit principalement par deux mécanismes distincts. Le premier est la croissance par addition de monomères, c'est-à-dire l'apport successif d'atomes individuels provenant du nuage de vapeur métallique. Ces atomes s'adsorbent à la surface des nucléi existants, augmentant progressivement leur taille. Parallèlement, un second mécanisme de croissance intervient : la croissance par agrégation. Au cours de ce phénomène, les NPs en formation entrent en collision les unes avec les autres et fusionnent pour former des particules plus volumineuses. Le contrôle des paramètres expérimentaux tels que la pression, la température, la géométrie magnétique et la longueur de la chambre d'agrégation permet d'ajuster la contribution relative de ces deux mécanismes de croissance.

Le libre parcours moyen des atomes et des NPs dans le gaz ambiant, fortement influencé par la pression, joue un rôle important dans ces processus de croissance. À des pressions de l'ordre de 10 à 100 Pa, typiques dans les chambres d'agrégation (soit 20 à 200 fois plus qu'en pulvérisation magnétron conventionnelle), le libre parcours moyen des atomes de gaz est de quelques dizaines voire centaines de micromètre [84]. Dans une chambre de quelques dizaines de centimètres de long, le nombre important de collisions favorise un refroidissement rapide des NPs en formation, limitant leur croissance et entraînant ainsi une terminaison précoce du processus de croissance. Par ailleurs, le flux de gaz important utilisé dans les sources (de l'ordre de 100 sccm) joue un rôle d'entraînement des NPs réduisant leur temps de résidence dans la zone de croissance et limitant ainsi la taille moyenne des NPs produites [83] [85]. Ce type de chambre offre la possibilité de synthétiser des NPs avec une taille, une distribution de tailles et une structure contrôlées en fonction des propriétés souhaitées.

Lors de la synthèse de NPs dans un plasma, les particules en croissance peuvent acquérir des charges électriques en raison de l'interaction avec les ions et les électrons présents dans le plasma. Ces charges jouent un rôle important dans la dynamique de croissance des NPs. En particulier, les NPs tendent à devenir négativement chargées, ce qui entraîne une répulsion électrostatique entre elles, réduisant ainsi la possibilité de coalescence. Cela limite la croissance par fusion directe des particules, favorisant plutôt une croissance par ajout d'atomes ou d'ions individuels [86]. La théorie du mouvement orbital limité (OML) est utilisée pour expliquer comment ces NPs chargées collectent les ions du plasma [86] [87]. Selon cette théorie, le taux de collecte des ions par une NP dépend du potentiel électrique de la NP et des caractéristiques du plasma, telles que T_e et n_i . Lorsque les NPs sont suffisamment chargées, leur capacité à attirer les ions du plasma est considérablement

augmentée, ce qui peut accélérer leur croissance. L'application de la théorie OML dans un plasma hautement ionisé permet ainsi d'augmenter significativement le taux de croissance des NPs, comme le montre l'étude de Pilch et al. [87], où le taux de croissance des NPs de cuivre a été multiplié par près de deux ordres de grandeur grâce à la collecte active des ions. Cette capacité à manipuler le potentiel de la NP et à optimiser la collecte des ions est essentielle pour contrôler la taille finale et les propriétés des NPs synthétisées dans un plasma.

1.3.3 Nanoparticules dans un liquide

1.3.3.1 Croissance des nanoparticules dans une solution :

La synthèse de NPs en phase liquide fait appel à des approches dites "bottom-up" ou ascendantes, très répandues de nos jours. Ces méthodes reposent sur deux étapes fondamentales : la formation initiale de nuclei ou germes solides, suivie du contrôle de leur croissance ultérieure.

Le diagramme de LaMer [88] [89] [90], représenté sur la Figure 1-8, illustre ce processus clé de nucléation et croissance (similaire à une croissance en phase gazeuse, avec des constants de temps qui peuvent différer du fait de la densité du milieu liquide). Dans un premier temps (étape I), les précurseurs métalliques en solution sont réduits, augmentant progressivement la concentration en espèces atomiques dissoutes. Cette concentration croissante atteint un seuil critique, appelé concentration de nucléation, au-delà duquel les premiers agrégats solides peuvent se former. C'est l'étape II de nucléation. En raison de la sursaturation, les atomes s'organisent en nuclei stables de quelques nanomètres de diamètre. En deçà de la concentration de nucléation, ces germes ne peuvent pas apparaître. L'étape III correspond ensuite à la croissance des nuclei préformés. Les espèces dissoutes continuent de s'agréger sur ces germes existants, les faisant grossir sans en créer de nouveaux. Un phénomène indésirable peut cependant survenir par la suite : le mûrissement d'Ostwald. Il s'agit de l'agrégation des plus petites particules entre elles, menant à un grossissement hétérogène de la population. Pour obtenir des NPs de taille uniforme, il est donc crucial de bien séparer temporellement les régimes de nucléation et de croissance.

La nucléation doit être rapide et suivie d'une croissance contrôlée où tous les nuclei évoluent de manière similaire. Le contrôle fin des paramètres expérimentaux comme les concentrations, la température ou l'ajout de ligands permettra de moduler les cinétiques respectives de ces deux étapes clés afin d'accéder à des NPs aux caractéristiques désirées.

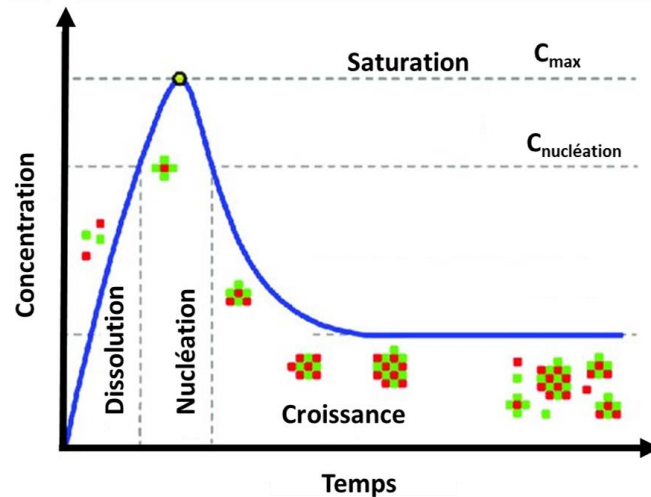


Figure 1-8 : Diagramme de LaMer [88] [89].

1.3.3.2 Croissance de nanoparticule par SoL :

Dans le procédé de pulvérisation sur liquide (SoL) utilisant une basse pression (typiquement 0.1-5 Pa), les atomes pulvérisés de la cible atteignent la surface du liquide où ils subissent une nucléation et une croissance, menant à la formation de NPs [32]. La compréhension de la croissance des NPs est indispensable pour comprendre l'évolution de la taille dans différentes conditions. Bien que le processus global de formation des NPs par SoL implique à la fois des aspects physiques et chimiques, il existe encore des incertitudes quant au lieu exact où se déroulent les étapes clés de nucléation et de croissance. Trois hypothèses principales ont été avancées pour décrire les mécanismes de croissance possibles par Wender et al. dans [91] et [31] (cf figure 1-11):

1. Nucléation à la surface du liquide, suivie de la diffusion des nuclei dans la phase liquide où leur croissance se poursuit. Dans ce scénario, les atomes pulvérisés atteignent d'abord la surface du liquide où une nucléation homogène a lieu, formant les premiers nuclei stables. Ces nuclei diffusent ensuite dans le volume du liquide et continuent à croître par addition d'atomes pour former des NPs.
2. La nucléation et la croissance se produisent toutes deux à la surface du liquide. Selon cette hypothèse, les atomes pulvérisés s'adsorbent et s'agrègent directement à la surface du liquide, où les processus de nucléation et de croissance par apport de matière se déroulent de manière confinée.
3. Les espèces pulvérisées pénètrent juste sous la surface du liquide, et la nucléation ainsi que la croissance ont lieu dans la phase liquide. Dans ce cas, l'énergie cinétique des atomes incidents leur permet de traverser la surface et d'atteindre une fine couche de liquide sous la surface. C'est dans cette zone que se produisent la nucléation homogène et la croissance ultérieure des NPs.

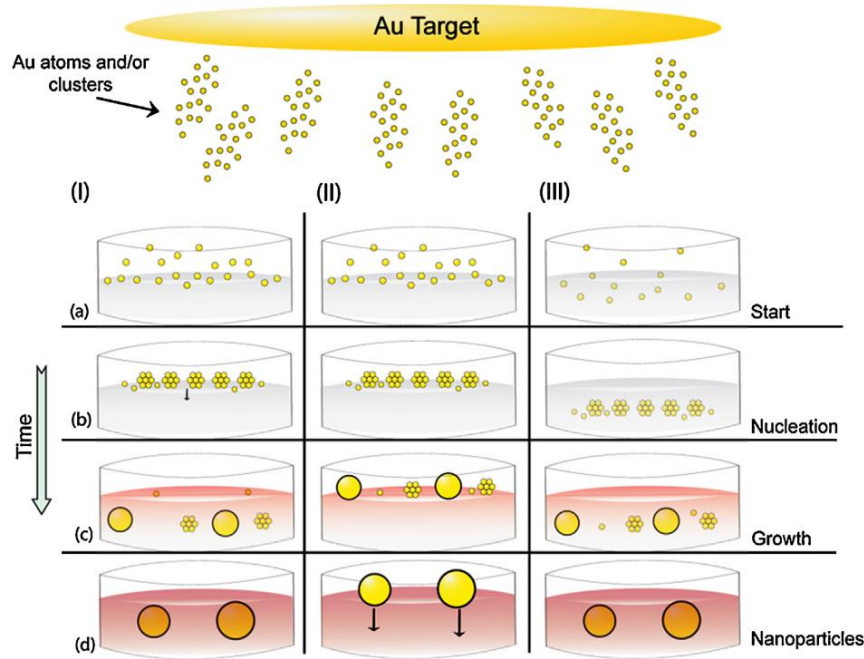


Figure 1-9 : Mécanismes possibles pour la nucléation et la croissance de NPs d'or par SoL dans un liquide ionique [31].

Des films minces peuvent aussi se former lorsque la nucléation et la croissance se produisent à l'interface entre le liquide et le vide si les NPs ne sont pas solvatées « rapidement » dans le volume du liquide. Ces différentes hypothèses sont proposées dans le cas où le liquide est statique. Dans le cas contraire (agitation du liquide par exemple), grâce à l'homogénéisation de la solution, la croissance des NPs est relativement synchronisée à l'agitation et est favorisée vis-à-vis de la formation de films minces. Cela conduit à la formation de NPs de petite taille avec une distribution de tailles étroite [92] [42]. Il était ainsi reporté par Deng et al. que le contrôle de la taille des NPs est possible en contrôlant la vitesse d'agitation [42].

La localisation précise de la nucléation et de la croissance semble dépendre de façon critique de nombreux paramètres comme les conditions de pulvérisation (puissance, pression), les propriétés physicochimiques du liquide (viscosité, tension de surface) et l'énergie cinétique des espèces pulvérisées. Une compréhension plus approfondie des interactions entre les espèces pulvérisées et le milieu liquide reste donc nécessaire pour déterminer quel mécanisme prédomine en fonction des conditions expérimentales.

1.4 Influence des paramètres expérimentaux en SoL:

1.4.1 Paramètres électriques de la décharge (puissance / tension / courant)

De nombreuses études ont été menées pour examiner l'influence des paramètres de pulvérisation cathodique, notamment le courant de décharge et la tension de décharge, sur la taille finale des NPs produites par SoL. Cependant, les résultats rapportés dans la littérature sont parfois contradictoires. La plupart des travaux indiquent qu'une augmentation du courant de pulvérisation conduit à la formation de NPs de plus grande taille [35] [42] [93] [94]. Par exemple, pour la pulvérisation de cuivre dans l'huile organique PEEL, la taille moyenne des NPs de Cu est passée de 2 à 8 nm lorsque le courant a été augmenté de 10 à 100 mA [94]. Un comportement similaire a été observé pour l'or [93], le Pt [35] et les NPs bimétalliques Pt/Cu [42]. Cette tendance s'explique par le fait qu'un courant plus élevé permet de pulvériser davantage d'atomes par unité de temps. Cela accroît la fréquence de collisions entre les espèces atomiques dans le liquide, favorisant ainsi la formation de plus gros nuclei et NPs. Cependant, certaines études n'ont pas noté d'effet significatif du courant ou de la puissance sur la taille des NPs, comme pour l'argent et l'or dans l'huile de ricin [37] [38] et le palladium dans un liquide ionique ou l'or et l'argent dans le PEG [95] [96].

En ce qui concerne la tension de décharge, les résultats sont également controversés. Comme rapporté par Wender et al. [97], la tension de décharge joue un rôle important dans la détermination de la formation de NPs ou de films minces à la surface du liquide. À des tensions de décharge plus faibles, l'énergie des atomes pulvérisés est relativement faible, ce qui favorise la formation d'un film continu plutôt que celle de NPs isolées. Par exemple, dans leur étude, des films minces d'Ag se sont formés sur des huiles de canola et de triglycéride caprylique à des tensions de décharge aussi faibles que 240 V, tandis que des tensions plus élevées ont conduit à la formation de NPs. Certains groupes ont observé une augmentation de la taille avec la tension, tandis que d'autres ont noté l'effet inverse avec une population accrue de petites NPs. Ces divergences peuvent s'expliquer par le fait qu'il est difficile de comparer des études où les liquides et les matériaux synthétisés ne sont pas identiques. De plus, augmenter la puissance ou le courant de la décharge conduit inévitablement à augmenter le transfert d'énergie vers les liquides qui ne réagissent pas toujours de la même façon à des sollicitations thermiques.

1.4.2 Durée du dépôt par pulvérisation

Différentes études ont exploré l'effet du temps de dépôt sur la formation et la taille des NPs [42] [91] [93] [95] [98] [99] [100] [101] [102] [103]. La tendance générale montre que la taille des NPs n'est pas systématiquement influencée par le temps de dépôt. Cependant, certaines recherches ont mis en évidence une augmentation de la taille des NPs lorsque la durée du dépôt est prolongée. Le groupe

de Nishikawa, par exemple, a observé que la taille des NPs d'or déposées dans un liquide ionique augmentait avec l'allongement du temps de dépôt [101]. Plus tard, ils ont démontré que ce n'est pas le temps de dépôt en lui-même qui affecte directement la taille des NPs, mais plutôt la température du liquide. Leur étude, qui portait sur le dépôt dans un liquide ionique avec des températures constantes du liquide et de la cible tout en variant le temps de dépôt, a clairement montré que la taille des NPs est indépendante du temps de dépôt [102].

1.4.3 Pression dans la chambre et distance entre la cible et le liquide

La pression dans la chambre de pulvérisation et le débit de gaz d'Ar contribuent également à la dynamique de formation des films. La pression dans la chambre de pulvérisation et le débit de gaz d'Ar contribuent fortement à la dynamique de formation des films et des nanoparticules. À basse pression (1 Pa), les atomes pulvérisés conservent une énergie cinétique plus élevée, favorisant leur pénétration dans les premières couches du liquide et la formation de nanoparticules dispersées [72]. En revanche, à haute pression (9 Pa), un plus grand nombre de collisions réduit leur énergie, limitant leur diffusion dans le liquide et favorisant la formation d'un film flottant dense à la surface [72].

La distance de travail entre la cible et la surface du liquide est également un paramètre important lors d'un dépôt par pulvérisation magnétron. Cependant, dans le contexte de la pulvérisation magnétron sur un liquide, peu d'études ont examiné l'influence de cette distance sur la taille des NPs. Hatakeyama et al. [102] ont varié la distance de travail entre 25 et 75 mm lors de la pulvérisation d'une cible d'or sur un liquide ionique. Les tailles moyennes des NPs, mesurées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), ont montré que le changement de distance de travail n'avait qu'un impact négligeable sur la taille des NPs. En raison du nombre limité de publications sur ce sujet, il est difficile de tirer une conclusion générale sur l'effet de la distance de travail sur la taille des NPs.

1.4.4 Nature du liquide

Les liquides les plus couramment utilisés pour la synthèse de NPs par la méthode SoL sont les liquides ioniques (ILs), les poly éthylène glycols (PEGs) et les huiles de silicone. Néanmoins, d'autres liquides comme les huiles végétales, le poly (éther éther cétone) (PEEK), les alcools ou les acides gras peuvent également être employés comme milieux de synthèse de NPs. Les principaux paramètres liés au liquide qui affectent la taille finale des NPs sont : sa nature chimique et la présence de groupements fonctionnels, sa viscosité, sa tension de surface, sa pression de vapeur saturante, son caractère ionique, l'ajout de ligands supplémentaires, son volume, sa température ainsi que son agitation ou non pendant le dépôt.

La nature chimique de la surface du liquide influence également de manière significative la formation de films minces ou de NPs. Les liquides avec une faible capacité de coordination, comme l'huile de triglycéride caprylique, tendent à favoriser la formation de films minces parce que les atomes

pulvérisés peuvent migrer plus facilement à la surface et se coalescer en un film. En revanche, les liquides avec une forte capacité de coordination, comme l'huile de ricin, stabilisent les atomes ou les noyaux pulvérisés, empêchant leur migration et favorisant ainsi la formation de NPs [97]. La présence de groupements fonctionnels ayant une affinité avec les espèces pulvérisées, joue un rôle primordial. De manière générale, les liquides de faibles viscosité et tension de surface favorisent la formation de petites NPs dispersées, tandis que les liquides très visqueux mènent plutôt à des films minces à la surface [104]. La viscosité contrôle la vitesse de diffusion des atomes pulvérisés et des nuclei : une viscosité élevée ralentit la diffusion, permettant ainsi l'augmentation de la taille des NPs par des processus de croissance accrus [104] [105].

Les liquides ioniques sont souvent utilisés comme milieux hôtes, et leur caractère ionique influence la taille et la stabilité des NPs. Une ionicité élevée (faible association cation-anion) tend à produire de plus grosses NPs avec une large distribution de tailles [106] [107].

1.4.5 Type de plasma

La synthèse de NPs par la technique de pulvérisation sur liquides (SoL) peut être réalisée en utilisant différents modes de pulvérisation cathodique : radiofréquence (RF), courant continu (DC), courant continu pulsé (pDC) ou encore pulvérisation cathodique magnétron pulsée à haute puissance (HiPIMS). Parmi ceux-ci, les modes RF et DC sont les plus couramment employés.

Des études ont montré que le mode de pulvérisation influence la taille des NPs produites. Par exemple, pour des NPs d'argent (Ag) et d'or (Au) déposées dans l'huile de castor, leur taille moyenne est environ deux fois plus élevée lorsqu'elles sont synthétisées par HiPIMS comparé au mode DC conventionnel [37] [38]. De même, Deng et al. ont utilisé le mode pDC pour le dépôt de NPs de platine et d'alliages Pt/Cu. Leurs résultats indiquent que le mode pulsé permet d'obtenir des NPs de plus petite taille en comparaison au mode DC continu, pour des conditions de dépôt similaires [35] [42].

1.4.6 Température

Différentes études ont regardé l'influence de la température du polyéthylène glycol (PEG) sur la croissance et la taille des NPs. Il a été rapporté par Hatakeyama et al. que l'augmentation de sa température induit une augmentation de la taille des NPs d'Au de 2 à 6 nm [108]. Ceci est expliqué par l'accroissement significatif du nombre de collisions entre les espèces atomiques en solution lors des étapes cruciales de nucléation et de croissance, favorisé par l'augmentation de la diffusion induite par la hausse de température. Contrairement aux NPs d'Au dont la taille augmente nettement avec la température du PEG, les NPs Pt/Cu et Pt montrent une bien meilleure stabilité de taille. L'étude de Deng et al. sur la NPs de Pt/Cu a montré que la taille moyenne des NPs Pt/Cu formées dans le PEG

reste relativement constante, autour de 1.5-1.6 nm, lorsque la température du PEG varie de 20 à 50°C. Bien qu'une légère augmentation de la proportion de grandes NPs par rapport aux petites soit observée à plus haute température, cette variation reste mineure d'après les histogrammes de distribution de tailles. La température impacte deux propriétés clés du PEG : la tension de surface et la viscosité. Entre 20 et 50°C, la tension de surface diminue légèrement (de 45.76 à 39.86 dyn.cm⁻¹), ce qui n'affecte pas drastiquement la croissance des NPs à la surface. Quant à elle, la viscosité chute de manière significative (de 167 à 43 cP), favorisant une légère augmentation de la taille des plus grandes NPs par croissance dans le volume du liquide [42]. La différence de comportement entre les NPs d'Au et Pt/Cu pourrait s'expliquer par des interactions métal-PEG distinctes selon le métal, influençant les degrés d'agrégation et de croissance.

1.4.7 Matériau de la cible

La nature du matériau pulvérisé a également un impact sur la formation de films. Par exemple, Carette et al. ont noté que l'argent a tendance à former des films minces stables sur certaines surfaces liquides en raison de sa faible tendance à s'oxyder comparé à des matériaux comme le titane. La formation de films minces a été observée sur le pentaérythritol éthoxylé (PEEL), où le Ti forme initialement un film qui se dissout ensuite en NPs lors de l'exposition à l'air en raison de l'oxydation. L'Ag, en revanche, maintient sa forme de film sans se dissoudre, ce qui démontre comment les propriétés des matériaux influencent l'état final de la couche déposée [109].

Le choix du matériau de la cible peut également expliquer la différence de taille des NPs obtenues sous les mêmes conditions expérimentales. Plusieurs études portant sur la synthèse de NPs monométalliques et d'alliages ont clairement montré que la taille des NPs varie en fonction du matériau déposé, même dans des conditions expérimentales identiques. Les résultats de ces études sont résumés dans le Tableau 1-3.

Tableau 1-3 : Comparaison du diamètre des particules en fonction du type de matériau déposé.

Métal	Taille (nm)	liquide	Références
Au, Ag , AuAg	$d_{Au} < d_{AuAg} < d_{Ag}$	Liquide ionique	[110]
	$d_{Au} < d_{Ag}$	Liquide ionique	[111]
	$d_{Au} < d_{Ag}$	PEG 600	[112]
Au , Pt , AuPt	$d_{Pt} < d_{AuPt} < d_{Au}$	Liquide ionique	[41]
Au, Pd , AuP	$Pd < AuPd < Au$	Liquide ionique	[43] [113] [114]
Pt , Ag , PtAg	$d_{Pt} < d_{PtAg} < d_{Ag}$	PEG 600	[115]

Par exemple, lors du dépôt d'or, d'argent, et d'alliages AuAg dans le liquide ionique C4mim+/PF6- par Okazaki et al. [110], la taille des particules obtenues diffère selon le matériau déposé. Une observation similaire a été faite par Liu et al. pour le dépôt d'Au et d'Ag dans un liquide ionique. En comparant les travaux du groupe de Deng, qui a réalisé des dépôts dans le PEG 600, on constate que

les NPs d'Ag (2.8 ± 0.7 nm) sont plus petites que les NPs d'Au (~ 5 nm). De plus, les NPs d'Au obtenues dans le PEG 600 sont plus grandes que celles obtenues dans le liquide ionique. Comme l'explique la revue de M. T. Nguyen et al. [116], cette différence peut s'expliquer par l'affinité variable entre les matériaux et les liquides utilisés.

Bien que cette partie aborde les quelques paramètres influençant la croissance des nanoparticules lors de la synthèse par pulvérisation sur liquides (SoL), il existe d'autres facteurs qui ne sont pas détaillés ici, en particulier la pression, le gaz utilisé, le temps de dépôt et la quantité de matière déposée etc. Pour plus de détails il est possible de consulter la revue Sputtering onto liquids [32].

1.5 Nano-catalyseur pour la réduction de l'oxygène : propriétés physico-chimique et électrochimique des nanoparticules

1.5.1 Catalyseurs à base de platine

Les nanoparticules colloïdales de métaux nobles suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés optiques, magnétiques et catalytiques remarquables, qui dépendent de leur taille nanométrique. En milieu liquide, ces NPs de métaux nobles représentent un matériau prometteur pour de nombreuses applications comme les dispositifs optiques non linéaires, les supports d'enregistrement optique, les biocapteurs ou la bio-imagerie. Parmi elles, les NPs de platine et de ses alliages ont particulièrement retenu l'attention, du fait de leurs excellentes performances catalytiques dans de multiples domaines. Diverses techniques ont été développées pour synthétiser ces NPs métalliques, telles que la réduction chimique, électrochimique ou radiolytique, ou encore la décomposition de précurseurs organométalliques. Cependant, la plupart de ces méthodes requièrent l'utilisation d'agents stabilisants pour prévenir l'agglomération des NPs. Or, la présence de ces stabilisants peut altérer les propriétés intrinsèques recherchées pour les NPs. C'est pourquoi la technique de pulvérisation sur liquides (SoL) apparaît comme une voie de synthèse prometteuse, permettant d'obtenir des NPs exemptes de stabilisants. En effet, le liquide utilisé dans la méthode SoL joue à la fois le rôle de milieu collecteur et de stabilisant physique, limitant naturellement l'agglomération sans nécessiter d'agents chimiques. Cette dernière a été employée pour la synthèse des NPs de Pt [35] [72] [117] [118] [119] [120].

Le platine est reconnu pour ses excellentes propriétés catalytiques intrinsèques, en particulier pour promouvoir les réactions de réduction de l'oxygène (ORR) cruciales dans les piles à combustible. Son utilisation massive dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) n'est pas seulement due à son activité catalytique élevée, mais aussi à sa remarquable stabilité à long terme dans les environnements acides fortement corrosifs de ces dispositifs. Cependant, le platine est une ressource naturelle rare et coûteuse, ce qui limite son déploiement à grande échelle. C'est pourquoi de nombreux efforts de recherche se sont concentrés sur le développement d'alliages

bi/multiétatiques base de platine, dans l'optique de réduire la quantité de métal noble tout en maintenant des performances catalytiques élevées et une stabilité adéquate.

Parmi les alternatives aux métaux du groupe du platine (PGM) comme catalyseurs de cathode pour les PEMFC, on retrouve les métaux de transition organométalliques tels que les phthalocyanines et les carbonitrures de formule générale CN_x-Me ($Me = Fe$ ou Co). Bien qu'ils présentent d'excellentes propriétés catalytiques vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène en milieu alcalin, ces matériaux souffrent d'une dé-métallisation facile en milieux acides, entraînant une perte d'activité.

Parmi les alternatives prometteuses aux catalyseurs de platine pur, on retrouve les alliages à base de platine. Ceux combinant le platine à des métaux de transition précoces comme le titane, le vanadium ou le niobium présentent une forte résistance à la ségrégation de surface grâce aux liaisons chimiques robustes entre les éléments. Leur structure ordonnée intermétallique leur confère également une durabilité accrue par rapport aux alliages Pt-métaux tardifs désordonnés. Ainsi, ces alliages platine-métaux de transition précoces apparaissent comme des candidats prometteurs pour remplacer les catalyseurs Pt conventionnels dans les cathodes de piles à combustible, combinant de hautes activités catalytiques et une stabilité améliorée dans ces environnements hostiles. Plusieurs études expérimentales et numériques se sont intéressées à dépôt de ces alliages par pulvérisation magnétron [121] [122] [123] [124] [125].

D'autre part, les matériaux non platinoïdes comme les oxydes et oxynitrures de métaux de transition constituent aussi des alternatives intéressantes. En particulier, les catalyseurs à base d'oxydes/oxynitrures contenant des métaux des groupes 4 ou 5 de la classification périodique se sont révélés insolubles dans les environnements acides. Une bien meilleure stabilité est donc attendue pour ces matériaux dans les conditions fortement corrosives d'une pile à combustible. Ainsi, ces catalyseurs d'oxydes/oxynitrures de métaux de transition émergent comme des alternatives prometteuses aux métaux nobles pour les cathodes de piles à combustible. Ils combinent en effet une bonne activité catalytique pour la réaction de réduction de l'oxygène et surtout une excellente stabilité dans les conditions acides de fonctionnement de ces systèmes.

1.5.2 Catalyseurs non platinoïdes

Les oxydes de métaux des groupes IV (titane, zirconium, hafnium) et V (vanadium, niobium, tantale) ont suscité un vif intérêt comme catalyseurs pour la réduction de l'oxygène, en raison de leur stabilité en milieux acides [126] [127] [128]. Cependant, ces matériaux souffrent d'une faible conductivité électrique et d'un manque de sites actifs pour l'adsorption de O_2 , ce qui limite leurs performances catalytiques vis-à-vis de cette réaction clé. Afin de remédier à ces lacunes, de nombreuses stratégies ont été explorées pour améliorer leurs propriétés. Parmi elles, on peut citer les modifications de surface [129], le dopage par d'autres métaux pour former des alliages [130] [131], ou encore la synthèse de nanoparticules hautement dispersées [132]. Ces différentes approches visent à augmenter

la conductivité électronique de ces oxydes, à créer davantage de sites actifs pour l'adsorption des espèces oxygénées, et ainsi booster leur activité catalytique pour la réduction de l'oxygène. Elles permettent d'exploiter pleinement le potentiel de ces matériaux peu coûteux et stables en conditions acides.

Le dopage à l'azote des oxydes métalliques conduit à la formation d'oxynitrides. La coexistence des atomes d'oxygène et d'azote provoque une augmentation de la conductivité électronique de ces matériaux, ce qui implique la possibilité d'amélioration de leurs performances catalytiques. Des couches minces d'oxynitrides à base de tantale (Ta), de niobium (Nb) ou de zirconium (Zr) peuvent être obtenues par la méthode de pulvérisation cathodique magnétron sous atmosphère d'argon, d'oxygène et d'azote [24] [133] [134]. Cette technique permet de doper les oxydes métalliques par incorporation d'azote lors du dépôt, formant ainsi des oxynitrides conducteurs aux propriétés catalytiques. Dans ce travail, nous s'intéresserons qu'aux oxydes et oxynitrides de Zr et Ti.

1.5.2.1 Oxydes et oxynitrides de zirconium

L'oxyde de zirconium ZrO_2 , aussi appelé zircon, est le seul oxyde stable dérivé du métal Zr. Il existe sous trois formes cristallines distinctes : monoclinique, quadratique et cubique. La phase monoclinique est la structure stable à température ambiante jusqu'à 1173°C. Au-delà de cette température, elle subit une transformation de phase pour adopter la structure quadratique. Cette phase demeure stable jusqu'à 2370°C, température à laquelle elle se transforme en phase cubique. La structure cubique reste alors stable jusqu'au point de fusion de la zircon à 2680°C [135]. A l'échelle nanométrique, les NPs de zircon se cristallisent sous la structure quadratique, même à température ambiante [136] [137]. Cette stabilisation de la phase quadratique à basse température est attribuée à la taille réduite des particules et à l'augmentation de l'énergie de surface, ce qui modifie l'équilibre thermodynamique entre les différentes phases. Ces propriétés structurales confèrent à la zircon des caractéristiques physiques remarquables, telles qu'une grande dureté, une excellente résistance à la corrosion et une stabilité thermique élevée, qui en font un matériau de choix pour de nombreuses applications industrielles, notamment dans les céramiques techniques, les revêtements protecteurs, les capteurs de gaz et les implants biomédicaux.

Les films/nanoparticules d'oxydes et oxynitride de Zr ont été obtenus par pulvérisation magnétron à partir d'une cible de Zr pure et sous un milieu réactif [127] [138] [139] [24]. M. Verma et al. ont synthétisé l'oxyde de zirconium ZrO_2 sous forme de NPs par la technique de pulvérisation cathodique magnétron réactive. La taille des nanoparticules obtenues se situe entre 3 et 8 nm avec une structure cristalline de phase quadratique [136].

Les couches minces de ZrO_xN_y présentent des propriétés physiques remarquables, telles qu'une excellente dureté, une grande résistance à la corrosion et une stabilité thermique élevée. Ces matériaux se distinguent également par leur résistance à l'usure, leur stabilité structurale et leurs propriétés optiques intéressantes, ce qui les rend adaptés à des applications variées allant des

revêtements protecteurs aux capteurs et dispositifs électroniques. Par ailleurs, ces matériaux suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés prometteuses pour des applications en catalyse, notamment pour les réactions de l'ORR [138] [139] [140] [127].

L'équipe de Ota et al. a synthétisé des couches minces de ZrO_xN_y par pulvérisation magnétron réactive en mode RF avec une cible en zirconium, dans une atmosphère composée d'argon, d'oxygène, et d'azote. Le dépôt est réalisé sur un embout de carbone vitreux polie. La température du substrat a été maintenue constante à 800°C pendant la pulvérisation. La puissance de pulvérisation a été fixée à 150 W, avec une durée de dépôt de 80 min. Ils ont montré que cette couche mince d'oxynitride de zirconium présente une activité intéressante pour la réduction de l'oxygène, avec un potentiel de départ d'environ 0.75 V vs. ERH dans H_2SO_4 à 0.1 M à une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} . Cependant, leurs travaux suggèrent que pour améliorer davantage l'activité catalytique de ce type de matériaux, il est important non seulement de réaliser un dopage à l'azote, mais aussi de créer des défauts de surface [139]. Le même groupe a montré que l'oxyde de Zr a démontré une activité pour la réduction électrochimique de l'oxygène, avec un potentiel de départ d'environ 0.8 V vs. ERH dans H_2SO_4 0.1 M à une vitesse de balayage de 1 mV.s^{-1} [141]. Une autre étude sur l'influence de la cristallinité des couches de ZrO_x sur l'activité de la réaction de réduction d'oxygène a montré que l'activité augmente avec la cristallinité des couches [138].

1.5.2.2 Oxydes et oxynitrides de titane

Les oxynitrides de titane (TiO_xN_y) sont des matériaux qui suscitent un grand intérêt dans le domaine des revêtements et des couches minces. Ils combinent les propriétés intéressantes du nitrure de titane TiN , comme une dureté et une stabilité chimique élevées, avec celles de l'oxyde de titane TiO_x , notamment ses propriétés optiques et son activité photocatalytique.

Ces composés TiO_xN_y peuvent être élaborés par différents procédés de dépôt chimique ou physique. La pulvérisation magnétron réactive était fortement employé pour la synthèse de couches minces de TiO_xN_y [18] [142]. Cette technique permet de contrôler finement la composition des films en faisant varier les pressions partielles d'azote et d'oxygène.

Selon leur composition, les oxynitrides de titane peuvent présenter des structures cristallines et des propriétés très diverses. On distingue généralement trois catégories : les composés riches en azote de type Ti(N,O) , les matériaux riches en oxygène de type $\text{TiO}_2\text{:N}$, et des composés intermédiaires souvent peu cristallisés [16]. Leurs propriétés optiques et électriques évoluent ainsi d'un comportement métallique à semi-conducteur en fonction de la teneur en oxygène.

Des étude récente ont montré l'intérêt des oxynitrides de Ti pour la réaction de réduction de l'oxygène [109]. M. Chisaka et al. ont synthétisé des nanoparticules d'oxynitride de titane TiO_xN_y avec différentes compositions par la méthode de combustion en solution. Ils ont fait varier la source de titane (TiF_4 ou TiOSO_4) ainsi que la concentration en acide chlorhydrique (HCl) dans la dispersion de précurseurs. Les catalyseurs obtenus ont montré une activité intéressante pour la ORR, avec un

potentiel de départ d'environ 0.68 V vs. ERH dans H_2SO_4 0.1 M avec une vitesse de balayage de 5 mV.s^{-1} . Leurs travaux ont mis en évidence que les facteurs clés pour améliorer les performances catalytiques sont d'une part la présence d'une surface de nitrure de titane TiN oxydée, et d'autre part une teneur élevée en azote à la surface. Cette dernière a pu être augmentée en ajustant la concentration d'acide chlorhydrique lors de la préparation des catalyseurs. Ainsi, en optimisant la méthode de synthèse par combustion en solution, notamment la concentration en HCl, il a été possible d'obtenir des NPs d'oxynitrure de titane TiO_xN_y sans support carboné, présentant une activité catalytique élevée pour la ORR en milieu acide, comparable aux meilleurs catalyseurs à base d'oxydes supportés.

1.6 Conclusion

Ce premier chapitre a offert une vue d'ensemble complète de l'état de l'art des différentes techniques et phénomènes essentiels à notre étude. Nous avons commencé par détailler les principes fondamentaux de la pulvérisation magnétron, en abordant ses modalités classiques, réactives et dans les liquides. Nous avons ensuite exploré les interactions complexes entre le plasma et les surfaces solides par pulvérisation magnétron. Dans le cas de l'interaction du plasma avec la surface des liquides, beaucoup d'informations sont fournies pour les plasmas atmosphériques. Les rares études sur l'interaction plasma-surface pour la technique SoL sont détaillées dans la deuxième partie de ce chapitre.

Nous avons mis en évidence les principes théoriques sur la croissance de couches minces et de NPs sur des substrats solides, en phase gazeuse et en milieu liquide. Dans le cas de la formation des NPs par SoL, la maîtrise des paramètres expérimentaux est essentielle pour contrôler leur taille et leurs propriétés. La puissance de la décharge, la pression dans la chambre, la durée du dépôt, la nature du liquide, ainsi que la température influencent directement les mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules. Par exemple, une augmentation de la puissance ou une diminution de la pression favorise la formation de particules plus petites, tandis que le choix du liquide et du type de plasma peut améliorer leur stabilité et leur homogénéité. Ces interactions complexes soulignent l'importance d'un contrôle précis pour optimiser les NPs en fonction des applications ciblées.

Enfin, nous avons mis en lumière les propriétés physico-chimiques et électrochimiques des catalyseurs sous forme de couches minces et de NPs, en mettant un accent particulier sur les alliages à base de platine ainsi que sur les composés non platinoïdes, tels que les oxynitrures de zirconium et de titane. Ces matériaux, grâce à leurs propriétés uniques, ouvrent de nouvelles perspectives pour des applications innovantes, notamment dans la réduction de l'oxygène.

2 Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la synthèse des couches minces et des nanoparticules (NPs) ainsi qu'aux techniques de caractérisation employées. Il est divisé en quatre parties. La première partie décrit les deux réacteurs utilisés : ATHOS, pour la synthèse de couches minces d'oxynitrides de zirconium par pulvérisation magnétron réactive ; et ARAMIS, pour les dépôts de NPs monométalliques (Pt, Ag, ZrO_xN_y , TiO_xN_y) et bimétalliques (PtAg) par pulvérisation magnétron sur un liquide « SoL ». La deuxième partie de ce chapitre détaille les techniques de diagnostic plasma in-situ utilisées pour suivre l'évolution de la phase gazeuse d'un plasma d'argon lors du dépôt des NPs dans un liquide. Certaines techniques de caractérisation des NPs nécessitent une préparation préalable des échantillons, explicitée dans la troisième partie de ce chapitre. Dans notre étude, tous les matériaux synthétisés (couches minces ou NPs) ont été caractérisés par des techniques physico-chimiques et/ou électrochimiques. Ce chapitre se concentre sur la présentation détaillée des techniques les moins courantes utilisées pour l'étude des échantillons, notamment la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et l'analyse par réactions nucléaires (NRA). En parallèle, les autres techniques de caractérisation, plus courantes, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (TEM), la spectroscopie par dispersion d'énergie (EDS), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), ainsi que les techniques électrochimiques (voltampérométrie cyclique, CV, et réaction de réduction de l'oxygène, ORR), sont présentées en détail en annexe.

2.1 Les réacteurs de dépôt ATHOS et ARAMIS

2.1.1 Chambre centrale de dépôt :

Au cours de ma thèse, j'ai réalisé des dépôts de NPs dans des liquides et des couches minces sur des substrats solides. Pour chaque type de dépôt, un réacteur est dédié. Les deux réacteurs utilisés sont constitués d'une chambre centrale identique en acier inoxydable en forme de croix avec 6 brides croisées d'un diamètre intérieur de 200 mm (extérieur de 240 mm) comme indiqué sur la Figure 2-1 (bride de type ISO-K). Cette forme permet de connecter la chambre à 6 instruments différents. Une première bride est connectée à un système de pompage qui assure un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa par une pompe primaire (Pfeiffer vacuum, ACP15, $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et une autre turbo-moléculaire (Pfeiffer vacuum, ATH500, $500 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$). La vanne de laminage placée entre le réacteur et la pompe turbo-moléculaire permet de régler la pression de travail à l'intérieur de l'enceinte et les deux gauges (une jauge combinée pirani/cathode froide et une jauge baratron) permettent de mesurer cette pression. Toutes les parties pompage et mesure de pression sont identiques pour les deux réacteurs. Cependant,

les brides restantes sont reliées à des parties différentes pour chaque réacteur afin de le personnaliser selon son utilisation spécifique.

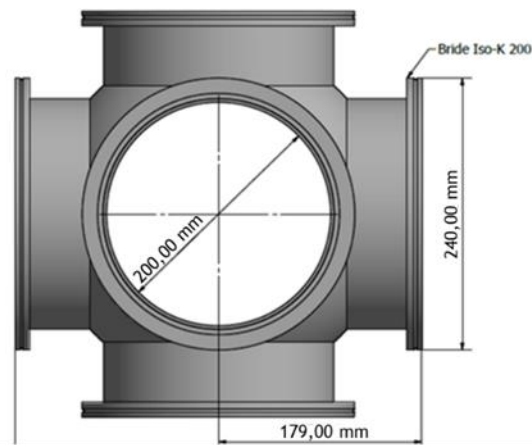


Figure 2-1 : Schéma de l'enceinte de dépôt pour ATHOS et ARAMIS.

2.1.2 Réacteur pour le dépôt de couches minces : ATHOS

Le réacteur ATHOS (Figure 2-2 (a)) utilisé pour le dépôt de couches minces est donc constitué de la chambre principale de dépôt présentée dans la section 2.1.1. Le magnétron utilisé pour la pulvérisation a un diamètre de 2 pouces et provient de la société Kurt J. Lesker (TORUS ®). Il est placé sur la bride supérieure et tourné vers le bas. Plusieurs cibles identiques de zirconium (Zr) ont été utilisées au cours de ma thèse (Neyco ou Kurt J. Lesker, 99.5%, épaisseur 3 mm). Le porte-substrat chauffant de 2 pouces qui peut monter en température jusqu'à 700 °C, se place en face du magnétron sur la bride ISO-K 200 inférieure. Une rallonge cylindrique ISO-K 200 de 20 cm de longueur a été ajoutée entre la bride supérieure de la croix et celle du magnétron afin de fixer la distance cible-substrat à 38 cm pour la synthèse de couches minces dites fines (épaisseur proche de 100 nm). Le magnétron est alimenté par un générateur continu (PD500X3 de Kurt J. Lesker) régulé en puissance. Le bâti est équipé d'une source de plasma de type ICP (inductively coupled plasma) sur une des brides latérales au moyen d'un tube en quartz d'une longueur de 250 mm et d'une antenne en cuivre creuse (diamètre de 3 mm, nombre de tour égal à 3) et refroidie par un circuit d'eau. Son alimentation est assurée par un générateur radiofréquence (RF) Dressler Cesar 1310 (13.56 MHz, 1000 W) et une boîte d'accord de la même marque Dressler (13.56 MHz, 1500 W, 100-240 V, 0.5 A) de type π est utilisée pour ajuster l'impédance du plasma RF.

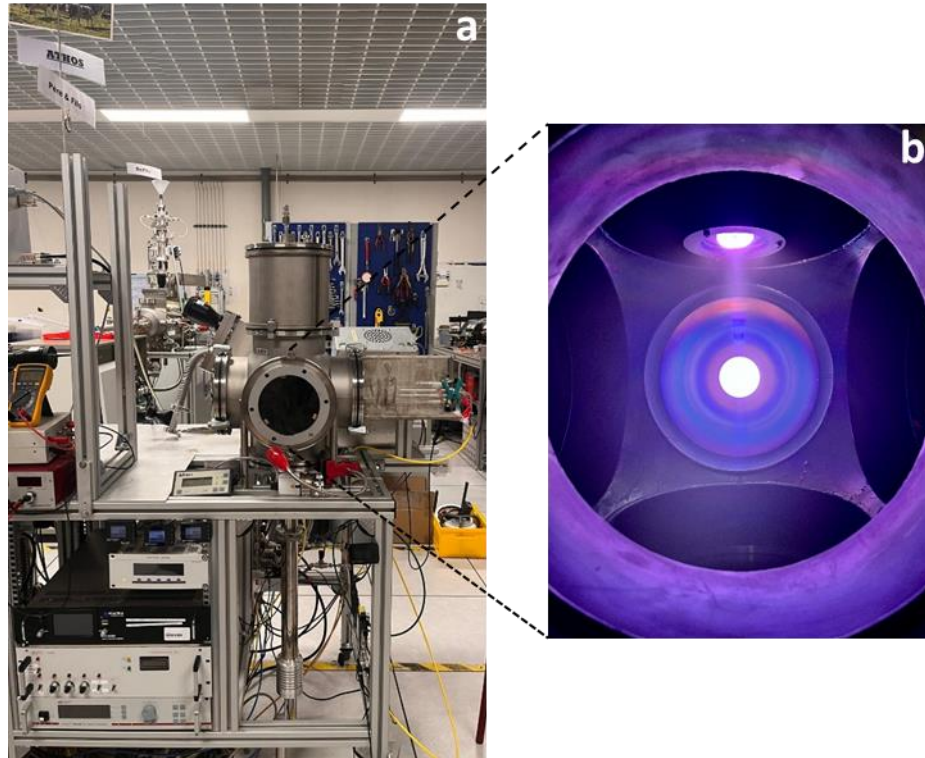


Figure 2-2 : (a) Photo du réacteur ATHOS. (b) Photo des deux plasmas issus de la pulvérisation magnétron et le plasma secondaire RF ICP.

La Figure 2-2 (b) montre une photo prise lors de l'utilisation des deux plasmas : celui généré par la pulvérisation magnétron et le plasma RF ICP. Etant donné que le but des dépôts de couches minces est d'obtenir des couches d'oxynitride de Zr, nous avons travaillé dans un milieu réactif, avec un mélange de gaz comprenant de l'argon, de l'azote et de l'oxygène. Les débits de ces trois gaz sont régulés à l'aide de trois débitmètres massiques de chez Bronkhorst (F-200CV).

2.1.3 Réacteur pour le dépôt de nanoparticules : ARAMIS

Le réacteur ARAMIS (Figure 2-3) est utilisé pour le dépôt de NPs dans un liquide par pulvérisation magnétron (SoL). Dans cette étude, deux dispositifs de magnétron ont été utilisés. Le premier est un magnétron circulaire de deux pouces de diamètre de la société ANGSTROM SCIENCES tandis que le deuxième dispositif contient deux magnétrons de deux pouces chacun, ils proviennent de la société Kurt J. Lesker (Mag Keeper). Une modification sur un des magnétrons a été faite au sein de notre laboratoire afin de pouvoir utiliser des cibles no-magnétiques.

Le liquide utilisé comme substrat est placé dans un pilulier en verre de 3 cm de hauteur et de 2.3 cm de diamètre intérieur, avec un col de cygne sur la partie supérieure (soit 4.15 cm² de surface d'échange liquide-gaz). La capacité de ce pilulier est de 10 ml ; mais pour notre étude, nous l'avons rempli au maximum à 8 ml de polyol (parfois 1 ml uniquement). Le pilulier est posé sur un porte-substrat, dont la distance par rapport au magnétron peut être ajustée. La température du porte-substrat en cuivre peut être contrôlée grâce à un thermostat de procès à utilisation variable entre -10 à 80°C

(thermostat Variocool, LAUDA). Avant de commencer un dépôt sur un liquide, le pilulier contenant le polyol est placé dans une étuve à 70 °C à l'air pendant une heure pour chauffer le liquide et éliminer les gaz dissous. Ensuite, le pilulier est transféré dans la chambre de dépôt. On commence par effectuer un vide primaire, durant lequel le liquide continue de se dégazer pendant quelques minutes. Une fois qu'il n'y a plus de bulles visibles à l'œil nu, le pompage secondaire est enclenché. Il est important de noter que des bulles peuvent encore apparaître aléatoirement dans le liquide pendant le processus de dépôt. Un système d'acquisition de données (DAS Sefram) est utilisé afin d'enregistrer la variation de la tension et de la pression de la cible au cours de la pulvérisation et du dépôt de NPs dans le liquide. Les brides latérales de l'enceinte centrale sont reliées à des outils de caractérisations *in situ* de la phase gazeuse et des interactions plasma-surface : un spectromètre de masse HPR30 fabriqué par HIDEN ANALYTICAL (détaillé dans la partie 2.2.1) et une sonde multifonctionnelle MFPS du fabricant (OUT e.V.) détaillé dans la partie 2.2.2. Trois thermocouples ont été utilisés au cours de ma thèse pour mesurer la température du porte-substrat (T1) et du liquide dans : le volume (T2) et à sa surface (T3).

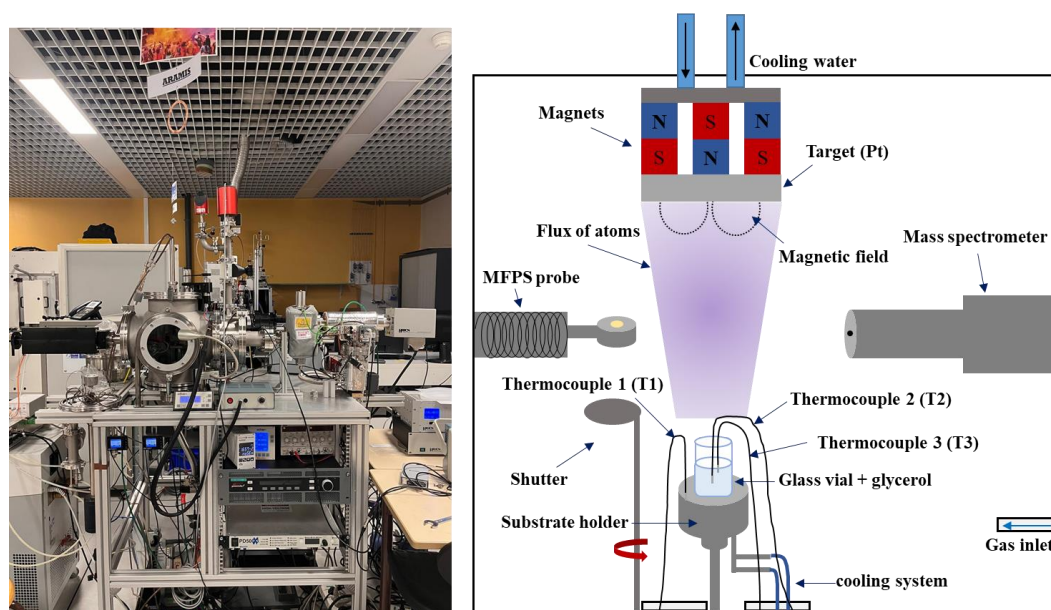


Figure 2-3 : Schéma du dispositif expérimental ARAMIS (pour une cible Pt et le liquide glycerol).

Nanoparticules déposées :

L'objectif de cette section consacrée au dépôt de NPs en milieu liquide s'insère dans le cadre du projet ANR INNOXICAT (ANR-20-CE05-0010) auquel cette thèse est associée. Comme évoqué précédemment, anticiper les avancées futures des piles à combustible à membrane d'échange de protons (PEMFC) pour l'industrie automobile est essentiel. Dans cette perspective, la substitution des matières premières critiques, notamment les métaux du groupe du platine (PGM), constitue un défi majeur. Le coût élevé du Pt, utilisé comme catalyseur dans les électrodes, représente une contrainte importante, contribuant à environ 30 % du coût total des PEMFC. Pour répondre à ce défi,

la stratégie du projet ANR consiste à développer des catalyseurs de type oxyde ou oxynitride non-platinoïde (à base de Zr) comme alternatives au Pt pour la prochaine génération de PEMFC. Une part significative de mon travail a également été consacrée à la synthèse d'électro-catalyseurs « standard » à base de Pt dans des polyols. Cette démarche m'a permis de mieux comprendre les mécanismes de formation des NPs par SoL. Le tableau ci-dessous montre les cinq types de NPs synthétisés par SoL et les deux liquides utilisés au cours de ma thèse.

Tableau 2-1 : Récapitulatif des nanoparticules déposées par SoL et liquides associés.

	<i>Nanoparticules</i>	<i>Cibles</i>	<i>Liquides</i>
Monométallique	Pt	Pt 99.9%	Glycérol / PEG 400
	Ag	Ag 99.9%	Glycérol / PEG 400
	ZrO _x N _y	Zr 99.5%	PEG 400
	TiO _x N _y	Ti 99.5%	PEG 400
Bimétallique	PtAg	Pt ₆₅ Ag ₃₅ (en at.%)	PEG 400

Substrat liquide polyol :

La composition chimique du solvant joue un rôle déterminant dans la formation des NPs. Dans les expériences SoL courantes, on retrouve principalement les espèces éjectées du matériau cible et le solvant comme composants du mélange réactionnel. Ce solvant agit à la fois comme milieu de dispersion et comme agent de protection pour les NPs. Il est donc nécessaire de considérer les groupes fonctionnels présents dans le solvant lors de la sélection, car ils peuvent influencer l'interaction avec les espèces pulvérisées et contribuer à la stabilisation des NPs. Dans notre étude, deux liquides différents ont été utilisés pour la synthèse de NPs par SoL : le glycérol (Sigma Aldrich, ReagentPlus, pureté $\geq 99.0\%$) et le polyéthylène glycol (PEG, Thermo Fisher Scientific) avec une masse moléculaire moyenne de 400, d'où son nom PEG 400.

Le glycérol se révèle être un choix privilégié pour le dépôt de NPs, notamment dans des conditions sous vide, en raison de ses multiples avantages. Son coût économique et sa disponibilité en tant que sous-produit de la production de biodiesel en font une option économiquement avantageuse. De plus, sa non-toxicité et sa biodégradabilité assurent une compatibilité environnementale et biologique, le rendant sûr pour diverses applications. Il est totalement soluble dans les alcools [143]. Le glycérol comporte trois groupes hydroxyles hydrophiles, ce qui le rend aussi soluble dans l'eau et lui confère des propriétés hygroscopiques [144]. Cette molécule est extrêmement flexible et peut former des liaisons hydrogène tant à l'intérieur de la molécule (intramoléculaires) qu'entre les molécules (intermoléculaires). Un réseau de molécules fortement ramifiées reliées par des liaisons hydrogène est présent dans toutes les phases et à toutes les températures. Le nombre moyen de liaisons d'hydrogène par molécule varie d'environ 2.1 dans l'état vitreux à 1.2 dans l'état liquide à haute

température. Rompre ces liaisons nécessite une énergie d'activation moyenne de $6.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les caractéristiques physico-chimiques du glycérol se trouvent dans le Tableau 2-2. La haute viscosité du glycérol facilite la stabilisation des NPs en suspension. La haute pression de vapeur saturante du glycérol influence la cinétique de réaction et la formation des NPs, offrant des opportunités pour ajuster les propriétés des nano-catalyseurs synthétisés.

Le PEG émerge comme un choix prometteur pour le dépôt de NPs en raison de plusieurs avantages clés. Tout d'abord, sa solubilité élevée dans l'eau facilite la dispersion et la synthèse de NPs dans des solutions aqueuses. Sa stabilité chimique contribue à la formation de NPs durables, prévenant ainsi leur agrégation ou leur précipitation. De plus, le PEG est biodégradable, ce qui le rend respectueux de l'environnement et approprié pour des applications biocompatibles [145]. Sa compatibilité biologique, due à sa non-toxicité, en fait un choix courant dans les formulations médicales et pharmaceutiques. Ainsi, le PEG agit comme un agent de stabilisation en réduisant les interactions non spécifiques, améliorant ainsi la sélectivité et l'efficacité des nanocatalyseurs. Ces caractéristiques combinées font du PEG un liquide attrayant pour le dépôt de NPs, offrant des avantages en termes de solubilité, de stabilité, de biodégradabilité et de compatibilité pour une variété d'applications. Les propriétés physico-chimiques du glycérol et du PEG sont représentées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Propriétés physico-chimiques du glycérol et du PEG 400.

	Glycérol	PEG 400
Formule chimique	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	92	400
Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.261	1.124 - 1.128
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	18	4 à 8
Point éclair ($^{\circ}\text{C}$)	177	223 – 245
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	290	195
Pression de vapeur saturante (Pa)	$2 \cdot 10^{-2}$ à 25°C	$<10^{-7}$ à 25°C
pH	7	5-7 (20°C)
Surface tension ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	63.0	44.8

La variation de la viscosité dynamique avec la température est illustrée pour le glycérol et le PEG 400 dans la Figure 2-4. La viscosité du glycérol diminue fortement avec l'augmentation de la température, tandis que celle du PEG 400 reste faible et varie peu, reflétant une sensibilité thermique moindre.

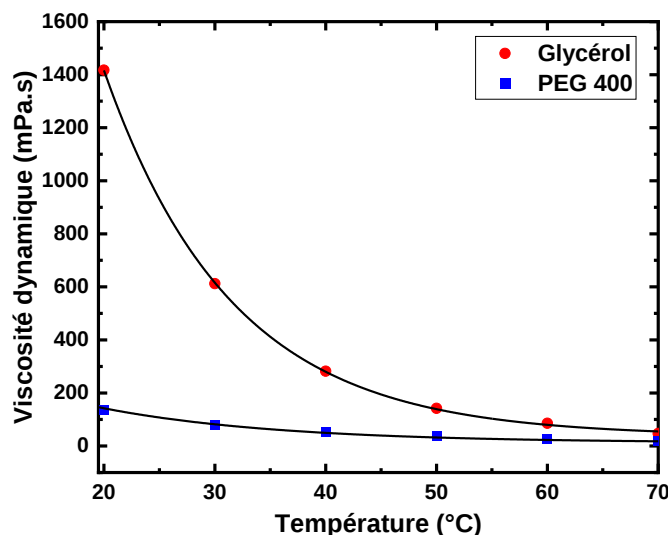


Figure 2-4 : Variation de la viscosité dynamique du glycérol et du PEG 400 selon [146] et [147].

2.2 Outils de diagnostics de la phase gazeuse et du plasma

Pendant le dépôt de NPs, la phase gazeuse et le plasma sont caractérisés de manière *in situ* à l'aide de deux instruments. Le spectromètre de masse nous a permis de suivre l'évolution de la composition de la phase gazeuse durant le dépôt dans un liquide. La sonde plasma multifonctionnelle MFPS, comme son nom l'indique, permet différentes caractérisations : la détermination de la quantité de matière déposée par une microbalance à quartz, la mesure de la densité de flux d'énergie par un capteur de flux d'énergie (de type Gardon) intégré dans cette sonde, ainsi que la mesure des paramètres du plasma par une sonde de Langmuir. Une explication détaillée de ces outils de caractérisation est fournie dans les sections suivantes.

2.2.1 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique puissante permettant d'identifier et de caractériser la structure moléculaire de composés chimiques variés en mesurant leur rapport masse/charge (m/z) après dissociation / ionisation par impact électronique (éventuellement attachement électronique pour certains spectromètres).

L'analyse est réalisée avec un spectromètre de masse HPR 30 (Hiden Analytical), un analyseur de gaz de processus compact et polyvalent. Le système de prélèvement des gaz comprend une vanne à commande manuelle actionnée par air comprimé, une vanne automatique (pour isoler le système complètement) ainsi qu'un tube d'échantillonnage muni d'un orifice remplaçable. Ce système d'entrée est connecté à une chambre à vide UHV abritant la sonde quadripolaire du spectromètre de masse. Cette chambre est mise sous vide par une pompe turbomoléculaire de 60 l.s^{-1} . Le collecteur HPR30 peut échantillonner des pressions de processus allant jusqu'à 1.33 Pa grâce à l'orifice d'échantillonnage réduisant la pression dans le spectromètre. Différentes tailles d'orifice sont

disponibles (0.05, 0.2, 0.75 mm) pour s'adapter à la pression maximale possible dans la chambre de process : jusqu'à quelques centaines de Pa (quelques mbar) pour l'orifice 0.05 mm contre quelques Pa pour celui de 0.02 mm. La vanne manuelle d'analyse des gaz résiduels (RGA) permet également d'échantillonner les gaz en vide HV jusqu'à des pressions bien plus faibles (10^{-6} mbar, soit 10^{-4} Pa). Le contrôle des vannes d'échantillonnage et d'analyse est assuré par un contrôleur d'entrée d'échantillon. L'ensemble HPR 30 est monté sur un poste de travail compact intégrant les unités électroniques et la pompe secondaire. Deux détecteurs sont intégrés dans le HPR 30 : SEM (secondary electron multiplier) et Faraday. Si la pression dans le spectromètre est suffisamment faible, comprise entre 10^{-6} et $1.33 \cdot 10^{-4}$ Pa (entre 10^{-8} et $1.33 \cdot 10^{-6}$ mbar), le détecteur SEM qui est beaucoup plus sensible que le Faraday peut être utilisé. Au-dessus de cette valeur maximale de pression, le détecteur SEM est endommagé. Pour le réglage du courant et de l'énergie des électrons, se référer au graphique de la Figure 2-5. Par exemple, si vous désirez avoir des électrons de 20 eV, le courant maximal d'émission sera de 200 μ A. En effet à cette valeur, le courant dans les filaments atteint déjà 3.43 A. Par défaut, dans la littérature, les auteurs utilisent une énergie de 70 eV et c'est ce que nous avons utilisé dans notre étude, tandis que le courant d'émission a été réglé à 200 μ A. Dans notre étude, nous utilisons cette méthode pour suivre l'évolution de la phase gazeuse lors du dépôt de Pt sur du glycérol. Nous avons ainsi mesuré les courants relatifs aux masses des ions positifs rapportés à leur charge (m/z) en utilisant le détecteur Faraday polarisé négativement à 90 V. Les analyses ont été effectuées entre 0.4 et 100 uma, avec un pas de 0.1 uma, permettant une résolution suffisante pour détecter les espèces ioniques pertinentes.

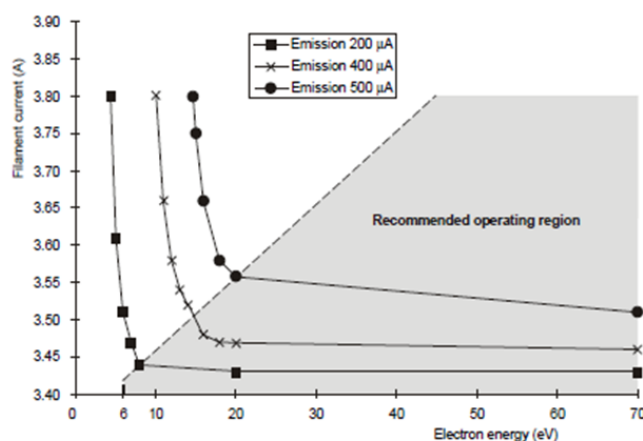


Figure 2-5 : Courant du filament en fonction de l'énergie des électrons (eV) et du courant d'émission (μ A).

2.2.2 Sonde plasma multifonctionnelle MFPS

Le MFPS, ou "Multi-Functional Plasma System", est un équipement spécialisé conçu pour l'analyse physique des procédés impliquant le dépôt, la gravure et la modification de surfaces par plasma. Il est principalement utilisé dans le domaine de la recherche et du développement pour étudier et optimiser les technologies plasma appliquées aux matériaux et aux surfaces. Cet instrument est conçu

pour être intégré dans un système plasma existant, offrant ainsi une capacité d'analyse *in-situ*. Il permet une caractérisation détaillée des interactions plasma-matière, des propriétés de surface et des performances des procédés plasma, contribuant ainsi à l'avancement des connaissances et à l'amélioration des technologies plasma.

Le MFPS utilisé dans notre étude a été conçu et développé au Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) en Allemagne, et sa fabrication est assurée par l'entreprise 'OUT e.V.' basée à Berlin. Cet outil peut être utilisé pour différentes applications. Il permet de déterminer le taux de dépôt ou de gravure grâce à une microbalance à quartz. Il offre également la possibilité d'évaluer le flux énergétique total en utilisant le principe radiométrique de Gardon. De plus, il peut mesurer les caractéristiques courant-tension à l'aide d'une sonde de Langmuir positionnée au niveau de l'électrode située avant le quartz. À partir de ces mesures, il est possible de déterminer les paramètres du plasma, tels que le potentiel flottant V_f , le potentiel du plasma V_p , la température des électrons T_e , ainsi que la densité des électrons n_e et des ions n_i . L'analyse des données est réalisée à l'aide d'un logiciel basé sur LabVIEW, intitulé « MFPS - Measure program ».

La tête du capteur est composée d'un boîtier refroidi par eau, qui contient le cristal de quartz utilisé comme microbalance et la thermopile (voir la coupe transversale sur la Figure 2-6). Les signaux électriques sont transmis par deux connecteurs LEMO qui doivent être reliés par des câbles correspondants à la bride de passage du vide.

Cet instrument est utilisé à la fois lors des dépôts sans ou avec le liquide. Dans ce dernier scénario, le capteur est positionné au même niveau que la fiole contenant le liquide, et tous les deux sont situés à une distance de 9.5 cm de la cible. Un cache est placé sur la tête de la microbalance afin de limiter le dépôt de matière sur le quartz et ainsi prolonger sa durée de vie.

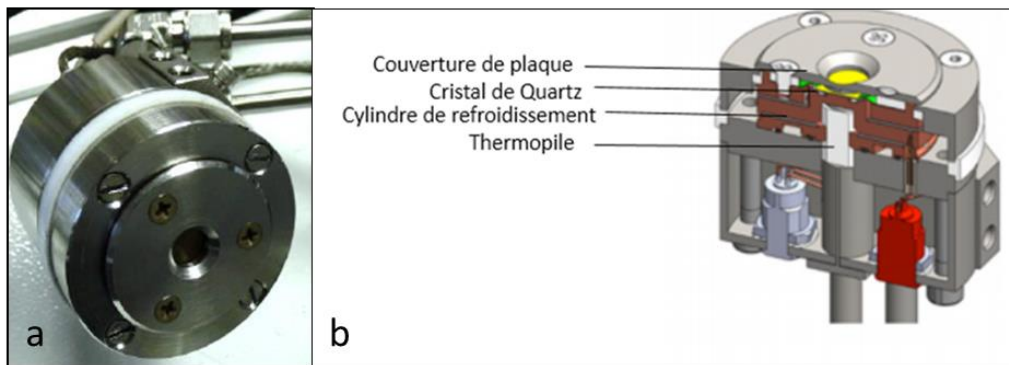


Figure 2-6 : a) La tête du MFPS et b) coupe transversale de la tête du MFPS.

2.2.2.1 Microbalance à quartz

Le principe de fonctionnement de la microbalance à quartz repose sur la capacité du quartz à résonner à une fréquence spécifique qui est influencée par la masse déposée sur sa surface. Le cristal de quartz possède une fréquence de résonance propre, appelée fréquence de résonance, de vibration de cisaillement, qui dépend de ses propriétés physiques et de sa géométrie. Lorsqu'un film mince est

déposé sur la surface du cristal de quartz, la masse ajoutée modifie la fréquence de résonance du cristal. La microbalance à quartz mesure la diminution de la fréquence de résonance du quartz due à la masse ajoutée du film. Cette baisse de fréquence est directement proportionnelle à la masse du film déposé. En connaissant la densité du film, sa composition et en utilisant des équations spécifiques, il est possible de calculer l'épaisseur du film à partir de la variation de fréquence mesurée et donc de déterminer la vitesse de dépôt en nm.s^{-1} . Au cours de ma thèse, j'ai utilisé des quartz capables de vibrer à 6 MHz et recouverts de deux électrodes en Or (Inficon).

2.2.2.2 Sonde de Gardon / fluxmètre

Ce dispositif permet de mesurer la densité de flux d'énergie totale en utilisant un capteur de type Gardon. Lorsqu'une espèce énergétique arrive sur la surface de l'électrode en Or recouvrant le quartz, un gradient de température entre le centre et la périphérie du quartz s'installe. La périphérie du capteur est maintenue à une température fixe T_0 grâce à un système de refroidissement, tandis que la température au centre du capteur, T_{cent} , est calculée grâce à une thermopile (délivrant une tension en μV) placée à l'arrière du quartz. Dans une sonde Gardon, la densité de flux d'énergie total P_{in} peut aussi être calculée en fonction de la différence de température entre le centre T_{cent} et la périphérie refroidie T_0 , selon la relation suivante :

$$P_{\text{in}} = \frac{4\lambda_0 d_Q (T_{\text{cent}} - T_0)}{R^2} \quad (1)$$

Où λ_0 est la conductivité thermique du quartz ($1.3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et d_Q représente l'épaisseur et R le rayon de la plaque de quartz.

Avant chaque mesure, plusieurs paramètres sont configurés dans le logiciel pour garantir la précision des résultats. Concernant la thermopile, l'offset (exprimé en μV) est ajusté pour compenser tout décalage initial et le coefficient de température, par défaut fixé à $0.2 \text{ }^\circ\text{C}$, caractérise la sensibilité thermique du dispositif. Le coefficient de calibration, égal à 2 mV.W^{-1} (pré-calculé par l'entreprise) est également indiqué. La température ambiante de base est maintenue à $24 \text{ }^\circ\text{C}$, grâce à un système de refroidissement intégré (détaillé dans la section 2.1.3). En ce qui concerne la géométrie de la sonde, la surface active de l'électrode (A_s) est de 0.5027 cm^2 , tandis que son diamètre est fixé à 8 mm , correspondant à la zone circulaire d'interaction avec le flux énergétique. Pour les propriétés du quartz, la fréquence constante utilisée est de 1661 kHz-mm et la densité du matériau est de 2.649 g.cm^{-3} .

La collecte des données avec la microbalance à quartz et le fluxmètre se fait simultanément.

2.2.2.3 Sonde de Langmuir

La sonde de Langmuir, développée par Irving Langmuir en 1920 [148], est une des sondes électrostatiques les plus utilisées pour l'étude des plasmas. Elle mesure le courant I_s en fonction de la tension V_s , permettant de dériver des paramètres tels que la densité électronique et ionique (n_e , n_i),

la température électronique (T_e) et les potentiels de plasma et flottant (V_p , V_f). Les géométries simples (sphérique, cylindrique, plane) sont privilégiées pour faciliter la modélisation.

La théorie de base repose sur plusieurs hypothèses : gaine non-collisionnelle, distribution maxwellienne des électrons, petite taille de la sonde par rapport au libre parcours moyen et neutralisation des particules chargées à la surface de la sonde. L'analyse des courants collectés suit deux principales théories selon la densité du plasma :

- Théories radiales ABR (Allen-Boyd-Reynolds) : pour les plasmas de faible densité (50-150 Pa, $n_e < 10^{11} \text{ cm}^{-3}$), comme dans les décharges RF capacitives.
- Théorie OML (Orbital Motion Limited) : pour les plasmas denses, comme ceux des sources ICP ou magnétrons, où les particules chargées décrivent des orbites dans la gaine avant d'être collectées.

Dans notre étude, l'électrode en or de la microbalance à quartz (MFPS) est utilisée comme une sonde de Langmuir planaire. La courbe $I(V)$, analysée via le logiciel « Analysis program », permet de dériver les paramètres du plasma à partir de la fonction de distribution de l'énergie des électrons (EEDF). La Figure 2-7 illustre un exemple de caractéristique $I(V)$ pour un plasma magnétron d'Ar avec une cible de Pt (100 W, 0.5 Pa), divisée en quatre régions caractéristiques.

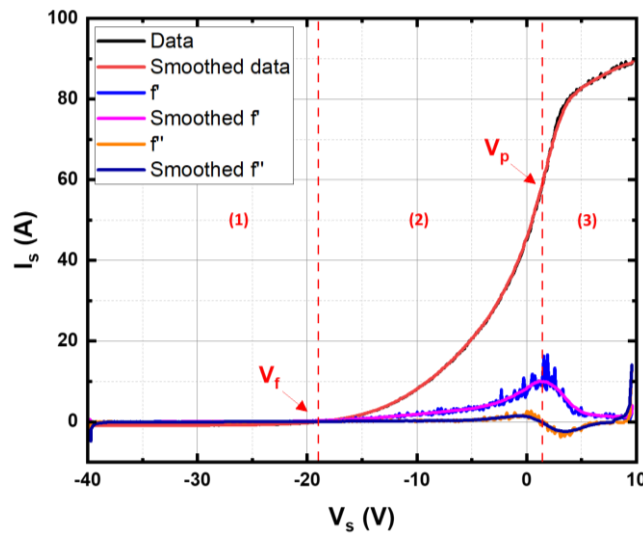


Figure 2-7 : Caractéristique courant-tension ($I_s - V_s$) mesurée avec la sonde de Langmuir du MFPS dans un plasma magnétron d'Ar avec cible de Pt (10 sccm d'Ar, 100 W, 0.5 Pa).

1. La branche ionique (ou courant ionique de saturation) :

Lorsque la tension appliquée à la sonde est très négative par rapport au plasma, la sonde attire les ions positifs et repousse les électrons et les ions négatifs. Le courant est donc principalement dû aux ions positifs, atteignant une valeur maximale (courant de saturation ionique). Le courant reste relativement constant malgré l'augmentation de la tension négative, il est donné par l'expression suivante dans le cadre de la théorie OML:

$$I_i = A_S q n_i \sqrt{\frac{K T_i}{2 m_i}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{q (V_p - V_s)}{k T_e}} \quad (2)$$

Où A_S est la surface de la sonde plane et circulaire (50.27 mm²), q est la charge élémentaire (1.6 x 10⁻¹⁹ C), k est la constante de Boltzmann (1.38 x 10⁻²³ J.K⁻¹) et m_i est la masse des ions.

- Potentiel flottant V_f :

C'est le point où le courant net à la sonde est nul, c'est-à-dire que la valeur absolue du courant ionique est égale à celle du courant électronique, mais que leurs sens sont opposés. Le potentiel flottant est souvent utilisé pour déterminer certaines propriétés du plasma, comme le potentiel du plasma.

2. Région à courants mélangés :

Lorsque la tension est proche du potentiel du plasma, la sonde collecte à la fois les électrons et les ions. Le courant total commence à augmenter fortement en raison de l'attraction des électrons, qui sont plus mobiles que les ions.

- Potentiel plasma :

Le potentiel plasma V_p correspond au point d'inflexion de la caractéristique pour lequel la dérivée première de la courbe $I_s(V_s)$ passe par un maximum et sa dérivée seconde s'annule.

3. La branche électronique (ou courant électronique de saturation) :

Pour des tensions suffisamment positives, la sonde atteint une saturation où le courant ne peut plus augmenter, car la majorité des électrons disponibles dans le plasma ont été collectés. Le courant reste constant malgré l'augmentation supplémentaire de la tension positive. Le courant électronique s'exprime comme suit (toujours sous la théorie OML) :

$$I_e = A_S q n_e \sqrt{\frac{k T_e}{2 \pi m_e}} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{1 + \frac{q (V_p - V_s)}{K T_e}} \quad (3)$$

Où m_e est la masse de l'électron.

À partir des courbes caractéristiques $I_s(V_s)$ obtenues, le potentiel flottant V_f a été déterminé en identifiant la tension pour laquelle le courant net collecté par la sonde est nul, c'est-à-dire lorsque les courants ionique et électronique s'annulent. Ensuite, le potentiel plasma V_p a été identifié en utilisant le point d'inflexion de la caractéristique $I(V)$, où la dérivée première est maximale et la dérivée seconde nulle (voir l'exemple de la Figure 2-7). Cette méthode graphique a permis d'obtenir une estimation précise de V_p .

Pour calculer la température électronique (T_e), un tracé semi-logarithmique du courant dans la zone de transition exponentielle a été réalisé. La pente de la droite ajustée, basée sur la distribution maxwellienne des électrons, a permis d'extraire T_e selon la relation : $p = \frac{e}{K T_e}$

Une fois T_e déterminée, la densité électronique et la densité ionique ont été calculées à partir des branches de saturation électronique et ionique et en utilisant les équations (2) (3).

2.3 Préparation des échantillons

2.3.1 Préparation de la poudre carbone – nanoparticules

Le dépôt par pulvérisation magnétron dans un liquide conduit à une suspension de NPs. La séparation des NPs du liquide est donc nécessaire afin de les caractériser par la suite. Dans les deux cas, pour le glycérol et le PEG, la séparation s'est faite par filtration pour tous les résultats présentés dans ce manuscrit. Du carbone Vulcan XC-72, préalablement traité à 400°C sous une atmosphère d'azote, est ajouté à la suspension de NPs en quantité suffisante pour atteindre un rapport métal/métal + carbone de 30 % en masse. Afin de minimiser les pertes de NPs au cours du processus, le milieu est acidifié avec 1 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) pour rompre les liaisons faibles qui peuvent exister entre les NPs et le polyol et favoriser la formation de liaisons entre les NPs et le carbone.

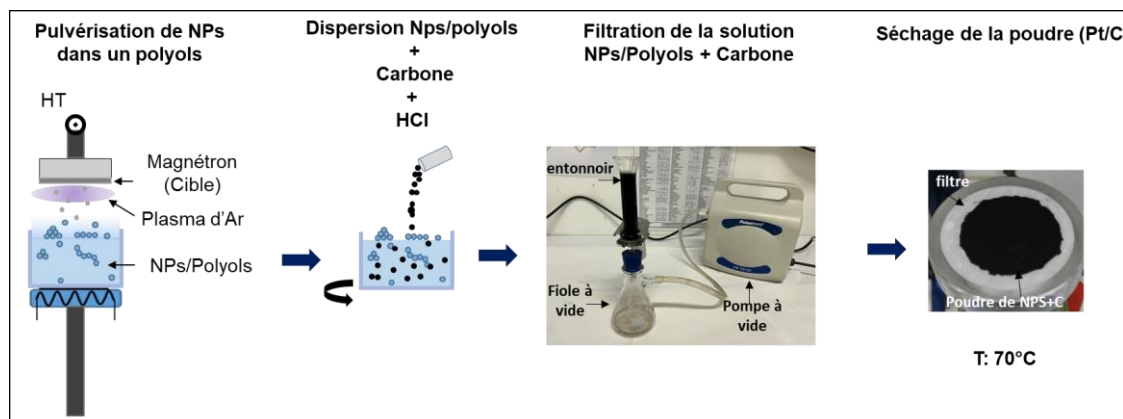


Figure 2-8 : Schéma du processus de préparation de la poudre carbone/NPs par filtration.

Le polyol est alors éliminé par filtration sous vide à travers une membrane en PVDF (polyfluorure de vinylidène) commerciale de Sigma Aldrich, ayant des pores de 0.2 μm , une épaisseur de 0.1 mm et un diamètre de 13 mm. La poudre de carbone-NPs obtenue est ensuite lavée à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée pour éliminer les traces de polyol. Cette poudre est ensuite séchée à 70 °C dans un four pendant au moins 2 heures. La Figure 2-7 présente un schéma récapitulatif du processus de préparation de la poudre carbone/NPs par filtration. La poudre obtenue est ensuite caractérisée par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM) et par diffraction des rayons X (DRX).

2.3.2 Préparation des grilles de microscope électronique en transmission

Les NPs obtenues par pulvérisation magnétron sont caractérisées par microscopie électronique en transmission à haute résolution/et à balayage (HRTEM/STEM). Les grilles de TEM utilisées sont en cuivre et recouvertes d'une fine couche de carbone amorphe. Ces grilles de cuivre, de type Holey, comportent 200 mailles, ont une taille de 3 mm et sont fournies par SPI Supplies.

Dans le cas du PEG 400, les grilles ont été préparées en les plongeant dans les solutions PEG + NPs pendant quelques secondes, puis immédiatement après dans de l'éthanol durant quelques minutes et à plusieurs reprises (l'éthanol étant changé à chaque bain), et enfin en les séchant quelques minutes sous air à température ambiante. Pour les nanoparticules (NPs) déposées dans le glycérol, la poudre catalytique Pt NPs/C (préparée dans la partie précédente) est dispersée dans de l'isopropanol. La solution obtenue est agitée sous ultrasons pendant 10 minutes. Une goutte de cette solution Pt/C est déposée sur une grille, puis laissée sécher à température ambiante.

Les grilles ne sont pas préparées de la même manière dans le cas du PEG ou du glycérol, en raison de leur différence de pression de vapeur saturante. La pression de vapeur saturante du PEG est plus faible que celle du glycérol. Ainsi, même s'il reste des résidus de PEG sur la grille, cela ne pose pas de problème de vide dans le microscope à transmission, contrairement au glycérol.

2.4 Caractérisation physico-chimique des matériaux

Les couches minces et les NPs préparées par pulvérisation magnétron ont été ensuite caractérisées par diverses techniques afin d'évaluer leurs propriétés. Le couplage de différentes techniques d'analyse permet d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure et la composition chimique des matériaux. Le couplage des techniques NRA et RBS nous permet de déterminer la composition chimique ainsi que la quantité de matière déposée. Le DRX est utilisé pour révéler la structure cristalline, le MEB pour examiner la morphologie de surface (ou dans l'épaisseur de couches minces), l'EDX pour définir la composition élémentaire et le XPS pour déterminer l'état d'oxydation des éléments et la composition chimique de surface. Dans cette section, l'accent a été mis sur les techniques les moins courantes : la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et l'analyse par réaction nucléaire (NRA). Les autres techniques seront présentées en annexe. Le Tableau 2-3 représente un récapitulatif des techniques utilisées et des informations récoltées.

Tableau 2-3 : Techniques utilisées pour les caractérisations de nanoparticules et couches minces.

Type des matériaux	Techniques	Informations révélées
Nanoparticules	Spectroscopie UV-VIS	Présence des NPs
	Microscopie électronique haute résolution en transmission (HRTEM) ou à balayage (STEM)	Morphologie des NPs
	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX/EDS) / Imagerie en champ sombre annulaire à grand angle (HAADF)	Composition chimique des NPs Cartographie
	Diffraction des rayons X (DRX)	Identification des phases cristallines et de leur nature
	Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)	Détermination de la taille des NPs
Couches minces	Microscopie électronique à balayage (MEB)	Détermination de la morphologie des couches et de leurs épaisseurs
	Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)	Composition élémentaire chimique
	Spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX/EDS)	
	La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford / Analyse par réaction nucléaire (RBS / NRA)	
	Spectroscopie de photoélectrons (XPS)	Composition de la surface
	Diffraction des rayons X (DRX)	Identification des phases cristallines et de leur nature
	Voltampérométrie cyclique (CV)	Activité catalytique

2.4.1 Diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS : small angle X-ray scattering) est une méthode avancée pour analyser la structure et la morphologie des particules nanométriques. Adaptée aux matériaux nano et mésoscopiques, elle peut être réalisée *in situ*, permettant de suivre en temps réel les changements structuraux sous diverses conditions sur des lignes de lumière synchrotron ou *ex situ* en laboratoire.

Lorsque les rayons X traversent un échantillon, ils interagissent avec sa structure interne et sont diffusés suivant un angle puis mesurés. Cette diffusion offre des informations sur la taille, la forme et l'organisation spatiale des particules dans l'échantillon. La technique SAXS est directement liée à la variation de la densité électronique à l'intérieur d'un matériau, ce qui la rend sensible à l'hétérogénéité du matériau. L'objet diffusant peut-être un atome ou une particule, en fonction de l'échelle à laquelle la diffusion est mesurée.

Le paramètre clé du SAXS est le vecteur de diffusion q , défini comme la différence entre le vecteur d'onde du rayonnement diffusé (k_f) et le vecteur d'onde du rayonnement incident (k_i). Il peut être exprimé en fonction de la longueur d'onde λ et de l'angle de diffusion 2θ par la relation : $|q| = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$. En fonction de la valeur de q , la technique SAXS permet d'obtenir des informations à différentes échelles spatiales. Pour les grands angles de diffusion (pour q de l'ordre de 10 à 100 nm⁻¹ ou 2θ supérieur à 10°), la technique dite WAXS (wide angle X-ray scattering) est sensible aux structures à l'échelle atomique, fournissant des informations sur les distances inter-atomiques de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre. À de petits angles de diffusion (pour q inférieur à 10 nm⁻¹ ou 2θ allant de 0.1 à 10°), la technique est sensible à des structures plus grandes, offrant des informations sur les tailles, les formes et les arrangements à l'échelle nanométrique ou mésoscopique.

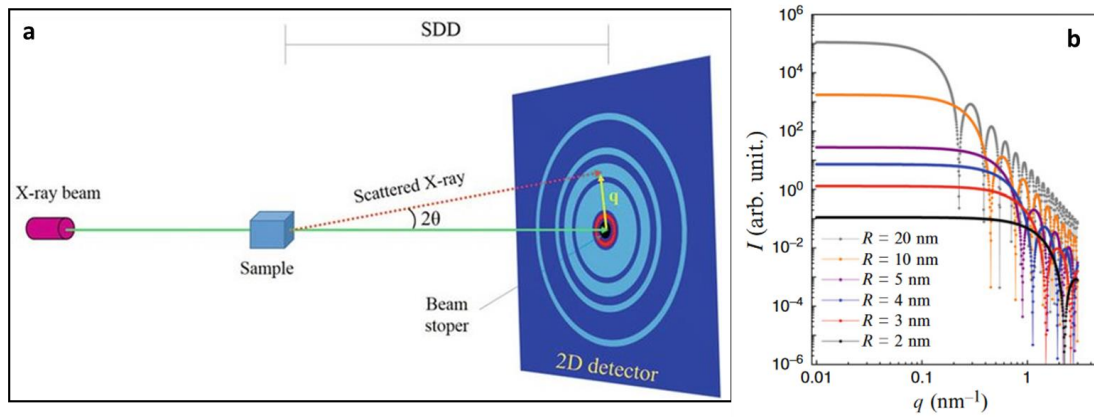


Figure 2-9 : (a) Schéma basique sur le principe du SAXS [149]. Courbes SAXS simulées pour des particules sphériques monodispersées construites selon l'équation (4) et dont le rayon varie [149].

La diffusion des rayons X aux petits angles est utilisée pour effectuer des analyses en mode transmission sur des matériaux tels que les poudres, les gels, les émulsions, les milieux poreux, les tissus, les fibres, etc. Dans le cas d'une étude des particules de rayon r et de densité électronique ρ_p diluées dans une matrice, par exemple une matrice colloïdale, une dispersion solide ou une matrice polymère, ayant une densité électronique de ρ_M , l'intensité diffusée par les particules est la solution de la relation (4) [149]:

$$I(q) = N \left[\Delta\rho \int_0^R 4\pi r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} \right]^2 \quad (4)$$

Où N est un nombre entier qui représente le nombre de particules dans la solution et $\Delta\rho$ désigne le contraste de densité électronique, c'est-à-dire la différence de densité électronique entre l'objet diffusant et le milieu environnant ($\rho_p - \rho_M$).

La solution de cette équation pour le cas particulier des sphères mono-disperses, selon plusieurs références, dont [150] et [151], est :

$$I(q) = N (\Delta\rho)^2 V_p^2 3 \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2 \quad (5)$$

La Figure 2-9 (b) présente une série de courbes SAXS simulées construites selon l'équation (5) et en supposant différents rayons allant de 2 à 20 nm. Pour un système de NPs, il est rare qu'il soit considéré comme monodisperse. En revanche, la plupart du temps, il présente de la polydispersité. Cette caractéristique peut être examinée en comprenant la nature de la polydispersité (lognormale, gaussienne, entre autres) ou en proposant une fonction de distribution pour la modéliser.

Cette technique est utilisée dans le cadre de mes travaux de thèse pour évaluer l'évolution de la taille des NPs en modifiant différents paramètres plasma. Elle est également utile pour comparer la taille des NPs formées dans le glycérol ou dans le PEG. Cette technique assure la caractérisation des échantillons « liquide + NPs » bruts. Pour le faire, nous avons prélevé un volume à l'aide d'une seringue pour l'introduire dans un capillaire. Étant donné que nous caractérisons des liquides (voir Figure 2-10 (a)) à des pressions de l'ordre de 10 Pa, les capillaires sont scellés à l'aide d'un pistolet à colle fondue pour éviter la formation de bulles lors du dégazage du liquide et leur apparition sous vide primaire.

La machine SAXS utilisée est la ligne Xeuss SAXS/GISAXS(grazing incidence small angle X-ray scattering)/WAXS, Ste XENOCs au laboratoire ICMN à Orléans (Figure 2-10 (b)). Elle est équipée d'un générateur de rayons X de 30 W avec une anode en cuivre produisant une longueur d'onde $\lambda = 0.154$ nm. Le faisceau de rayons X est collimaté pour former un spot de 500 μm à l'aide de deux fentes monocristallines sans diffusion. Les signaux de diffusion sont ensuite captés par un détecteur bidimensionnel de type Pilatus 300 K, ayant une surface active de 83.8 x 106.5 mm. Ce détecteur est positionné à une distance précise du capillaire en fonction de la plage de q considérée. La distance de 570 mm, correspondant à une gamme angulaire de $q < 8 \text{ nm}^{-1}$, est utilisée pour caractériser les petites nanoparticules formées dans le polyol lors de la pulvérisation de Pt, TiN et ZrN, ainsi que les nanoparticules de PtAg. En revanche, la distance de 2329 mm, correspondant à $q < 2 \text{ nm}^{-1}$, est utilisée pour les nanoparticules d'Ag. Les capillaires (hilgenberg) fabriqués en verre borosilicaté, ont un diamètre de 2 mm et une longueur de 80 mm avec une paroi de 0.01 mm contenant la solution polyol+Nps issue directement de la pulvérisation des NPs dans les liquides. Afin d'éviter les effets de bords causés par la diffusion des rayons X sur les parois du capillaire, le faisceau direct des rayons X est soigneusement ajusté pour traverser le centre du capillaire.



Figure 2-10 : (a) Ligne Xeuss SAXS/GISAXS/WAXS au laboratoire ICMN. (b) Photos des capillaires contenant le liquide (polyol + NPs).

Les images obtenues par le détecteur bidimensionnel sont transformées en spectres, puis analysées à l'aide du logiciel IsGISAXS [152]. Comme nous faisons une caractérisation de solutions colloïdales contenant le liquide et les NPs, et afin d'obtenir des spectres des NPs uniquement, nous avons utilisé un capillaire blanc qui ne contient que le liquide (glycérol ou PEG). Avant d'analyser les spectres, nous avons effectué une soustraction du blanc, qui est le spectre de diffusion du capillaire + liquide. Étant donné que nos analyses HRTEM ont révélé une géométrie plutôt sphérique pour les NPs, nous avons utilisé cette hypothèse dans le modèle pour effectuer les ajustements avec IsGISAXS.

2.4.2 Analyse par réaction nucléaire (NRA)

La Nuclear Reaction Analysis (NRA) est une méthode d'analyse quantitative et non destructive qui utilise les réactions nucléaires pour étudier la composition des matériaux. Elle est utilisée pour mesurer les éléments légers ($Z < 15$) avec une profondeur de quelques centaines de nanomètres. Dans la technique NRA, un faisceau d'ions utilisant des noyaux de projectiles légers de masse et d'énergie connues frappe les noyaux de l'élément cible à des niveaux d'énergie incidents dépassant la barrière de Coulomb de la cible. Cela entraîne des réactions nucléaires entre les ions incidents et les noyaux cibles, conduisant à des produits de réaction nucléaire légers et lourds avec différents niveaux d'énergie, émis à différents angles. Le niveau d'énergie des produits de réaction dépend de la masse et de l'énergie des ions incidents, de la masse atomique cible, des angles d'émission des produits, des masses des produits légers et lourds et de l'énergie libérée dans la réaction nucléaire. Les particules émises sont détectées par des détecteurs à semi-conducteurs et des spectres d'énergie sont produits, à partir desquels les éléments cibles dans l'échantillon peuvent être quantifiés. Les ions incidents utilisés dans la NRA sont les protons (^1H), les deutérons/deutons (^2H ou D), le ^3He ou les particules alpha (^4He). Ces particules induisent des réactions nucléaires, transformant ainsi les noyaux d'un matériau cible en d'autres noyaux. Par exemple, l'oxygène ^{16}O peut se désintégrer en azote ^{14}N en étant bombardé par un ^2H en émettant une particule alpha ^4He composée de deux protons et de deux

neutrons (à travers la réaction $^{16}\text{O}(\text{d},\text{a0})^{14}\text{N}$) ou bien transformant l'isotope ^{16}O en isotope ^{17}O toujours en étant bombardé par un ^2H en émettant un proton ^1H . La quantification des éléments présents dans l'échantillon nécessite une calibration soignée du système. Des échantillons de référence de composition connue sont souvent utilisés pour calibrer le système et établir une relation entre l'énergie des particules émises et la concentration des éléments.

Les informations sur la nature et la distribution en profondeur des éléments de l'échantillon sont obtenues à partir du spectre expérimental. En comparant les spectres expérimentaux avec les ajustements théoriques, nous pouvons déduire l'épaisseur et la composition chimique des différentes couches de l'échantillon. L'analyse des données est faite à l'aide du logiciel SIMNRA [153]. Contrairement à la RBS, déterminer les sections efficaces des réactions nucléaires par calcul théorique n'est pas direct. Elles requièrent des mesures expérimentales spécifiques pour leur évaluation. Les valeurs des sections efficaces sont tabulées pour des conditions expérimentales données.

Dans notre étude, nous avons tout d'abord utilisé un premier faisceau alpha (^4He) pour mesurer par RBS la quantité d'atomes de Zr présents dans les couches minces (énergie de 2 MeV, angle de 166° , une charge de 20 μC), puis un deuxième faisceau de deutons D, avec une énergie de 950 keV et une charge de 20 μC pour calculer la quantité d'atomes de O, N et C dans les couches. Bien que les sections efficaces soient disponibles pour O à l'angle de détection de 166° , elles ne le sont pas pour N à ce même angle. Pour contourner cette limitation, nous avons utilisé deux détecteurs A et B de 25 mm^2 de surface : un standard « A » à 166° à 120 mm loin de l'échantillon et un second détecteur « B » à 150° et une distance de l'échantillon de 70 mm.

Tableau 2-4 : Récapitulatif des réactions nucléaires utilisées, ainsi que de leurs énergies et sections efficaces pour les deux détecteurs, positionnés à 166° et 150° .

DETECTEUR	REACTIONS NUCLEAIRES	E (KeV) de ^1H ou ^4He	SECTION EFFICACE
166°	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p1})^{17}\text{O}$	1589.4	S. Pellegrino
	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{p0})^{17}\text{O}$	2370.8	S. Pellegrino
	$^{16}\text{O}(\text{d},\text{a0})^{14}\text{N}$	2573.6	S. Pellegrino
	$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p5})^{15}\text{N}$	1773.2	A.Niiler and R.Birkmier
	$^{12}\text{C}(\text{d},\text{p0})^{13}\text{C}$	2941.3	M.T.McEllistrem
150°	$^{14}\text{N}(\text{d},\text{p4})^{15}\text{N}$	1925.7	S. Pellegrino

Le Tableau 2-4 présente les réactions nucléaires utilisées pour le dosage N et O (ainsi que pour le C même si sa quantité n'est pas reportée dans le manuscrit), l'énergie de la particule collectée (^1H ou ^4He suivant la réaction) et les sections efficaces utilisées à partir de l'extension SigmaCalc du logiciel SIMNRA. En combinant les résultats de ces deux mesures, nous avons pu quantifier les deux éléments d'intérêt, l'azote et l'oxygène.

Pour caractériser nos échantillons, nous avons effectué nos analyses au cyclotron du laboratoire CEMTHI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) situé sur le campus CNRS à Orléans. Ce pelletron à énergie variable génère des faisceaux d'ions légers de haute intensité dans des gammes d'énergie moyennes, fournissant environ 2000 heures de faisceaux par an réparties sur quatre voies de faisceau.

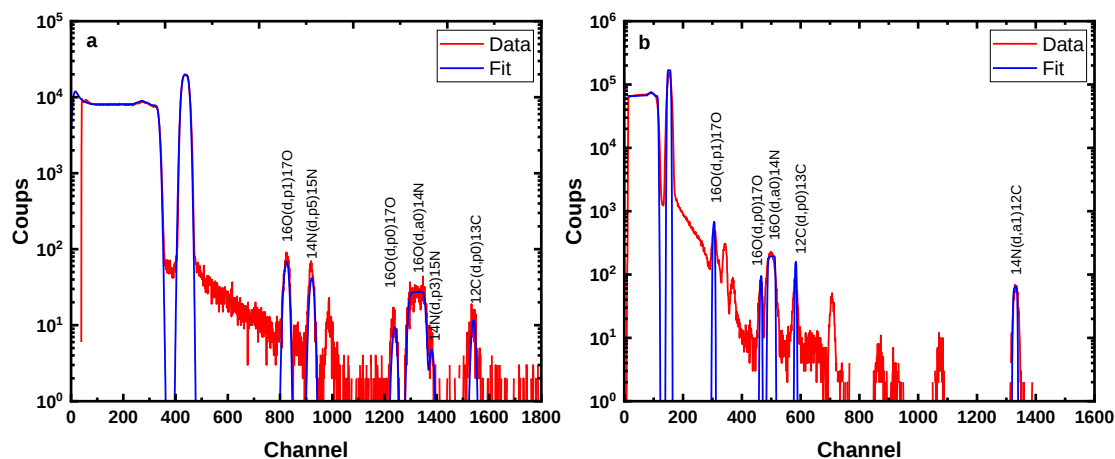


Figure 2-11 : Spectre NRA obtenu sur un échantillon de ZrO_xN_y obtenu avec le détecteur (a) à 166° et (b) à 150° .

2.5 Conclusion

Ce chapitre a fourni une description détaillée des dispositifs expérimentaux et des techniques de caractérisation utilisés pour la synthèse des matériaux étudiés dans cette thèse. Dans la première partie, les deux réacteurs utilisés pour nos processus de dépôt, ATHOS et ARAMIS, ont été décrits. Le réacteur ATHOS a été dédié à la pulvérisation magnétron réactive, permettant la synthèse de couches minces d'oxynitrides de zirconium. Quant au réacteur ARAMIS, il a été utilisé pour le dépôt de nanoparticules monométalliques et bimétalliques dans un liquide, via une pulvérisation magnétron. La deuxième partie du chapitre s'est concentrée sur les techniques de diagnostic plasma utilisées in-situ pour étudier l'évolution de la phase gazeuse d'un plasma d'Ar lors du dépôt de NPs dans un liquide. La préparation des échantillons avant leur caractérisation est une étape importante. La troisième partie du chapitre a ainsi détaillé les techniques de préparation nécessaires pour les NPs avant leurs caractérisations en HRTEM et DRX.

Enfin, nous avons exposé quelques techniques de caractérisation de matériaux. La première technique détaillée est le SAXS, qui a été employée pour la détermination de la taille des NPs. La deuxième technique détaillée dans ce chapitre est la NRA, qui est principalement utilisée dans le cadre de notre étude pour la détermination de la composition chimique de couches minces de ZrO_xN_y . Quant aux autres techniques, elles sont décrites en annexes.

3 Synthèse de couches minces de ZrO_xN_y sur substrat solide

Ce chapitre présente les résultats de la synthèse de couches minces d'oxynitrides de zirconium (ZrO_xN_y) élaborées par pulvérisation magnétron réactive en utilisant un mélange gazeux d'Ar, N_2 et O_2 , et caractérisées par diverses techniques physico-chimiques dans le cadre d'applications électrochimiques.

Dans la première partie, la synthèse et les propriétés des couches épaisses submicrométriques de ZrO_xN_y sont étudiées, avec une attention particulière portée à leur composition, leur morphologie et les phases cristallines obtenues. Les analyses structurales et compositionnelles permettent de caractériser la transition entre les phases cristallines d'oxydes, de nitrures et d'oxynitrides. En outre, des tests d'activité catalytique sont réalisés pour évaluer leur efficacité vis-à-vis de la réaction de réduction de l'oxygène (ORR).

La deuxième partie est consacrée à la synthèse de couches de ZrO_xN_y d'épaisseur réduite (inférieure à 100 nm, dite couche « fine »). Leur morphologie, leur composition et leurs caractéristiques électrochimiques sont étudiées, notamment dans le cadre de la formation de couches poreuses et cristallines.

Enfin, la troisième section aborde l'incorporation de l'azote dans les couches fines de ZrO_xN_y à l'aide de deux approches distinctes. L'influence d'une source de plasma secondaire RF et de l'ajout d'une faible quantité de H_2 dans un mélange gazeux $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ est examinée. Les performances électrochimiques de ces matériaux sont évaluées par voltammétrie cyclique (CV), en solution acide perchlorique saturée en N_2 et O_2 , pour évaluer leur activité vis à vis de l'ORR.

3.1 Synthèse de couches minces d'épaisseur submicrométrique de ZrO_xN_y en mélange $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$

La synthèse des films ZrO_xN_y peut être réalisée par dépôt physique en phase vapeur (PVD) via la technique de pulvérisation magnétron réactive, en utilisant un mélange Ar, N_2 et O_2 . L'utilisation de cette technique aide à contrôler et à optimiser la composition des oxynitrides de Zr, nécessaire pour les performances électrocatalytiques. En particulier, le contrôle de la proportion de N_2 et O_2 dans le plasma permet de moduler la stœchiométrie et la morphologie des films, impactant directement leur activité catalytique.

3.1.1 Synthèse et morphologie

La pulvérisation de la cible de Zr est réalisée sous une atmosphère d'Ar avec de faibles flux de gaz réactifs O_2 et N_2 , à une pression de 0.5 Pa et une puissance de 50 W sur la cible de Zr de diamètre 2 pouces. Dans ce chapitre, la puissance et la pression sont constantes pour l'ensemble des expériences réalisées. Dans cette partie, la distance cible-substrat et le temps de dépôt sont de 5 cm et 30 min, respectivement. Les films obtenus sont caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) pour étudier la variation de leur morphologie et de leur épaisseur en fonction des flux de gaz réactifs. Les images MEB en section transverse, présentées dans la Figure 3-1, montrent la morphologie des films de ZrO_xN_y obtenus en faisant varier le débit de N_2 entre 0 et 5 sccm sans O_2 dans la chambre, puis en variant le débit de O_2 entre 0 et 1 sccm avec un débit constant de N_2 à 0.4 sccm. Ces images révèlent une morphologie très dense ou colonnaire suivant les conditions de débit de gaz. Ainsi les colonnes sont très marquées pour les forts débits de O_2 tandis que la densité des films semble plus importante à faible débit d'oxygène (particulièrement pour $\text{N}_2 = 0.4$ sccm) en l'absence des colonnes. L'épaisseur diminue en l'absence de O_2 de 620 nm à 380 nm lorsque le débit de N_2 passe de 0 sccm à 5 sccm. Pour un débit de N_2 fixé à 0.4 sccm et une variation de O_2 de 0 à 1 sccm, l'épaisseur diminue également de 870 nm à 370 nm.

Les graphes de la Figure 3-2 montrent les variations de la vitesse de dépôt et son lissage en exponentielle décroissante dans ces différentes conditions. Ces vitesses sont calculées à partir des épaisseurs obtenues par MEB divisées par le temps de dépôt. L'augmentation des débits de N_2 et de O_2 entraîne une réduction de l'épaisseur des films, et donc une baisse de la vitesse de dépôt. Dans la Figure 3-2 (a), la vitesse de dépôt décroît de $21 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour des débits nuls de N_2 et O_2 à $7 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ lorsque les débits atteignent respectivement 0 et 5 sccm, soit une diminution par un facteur de 3. L'augmentation du débit de O_2 pour un débit de N_2 constant à 0.4 sccm entraîne aussi une baisse de la vitesse de dépôt de Zr (Figure 3-2 (b)).

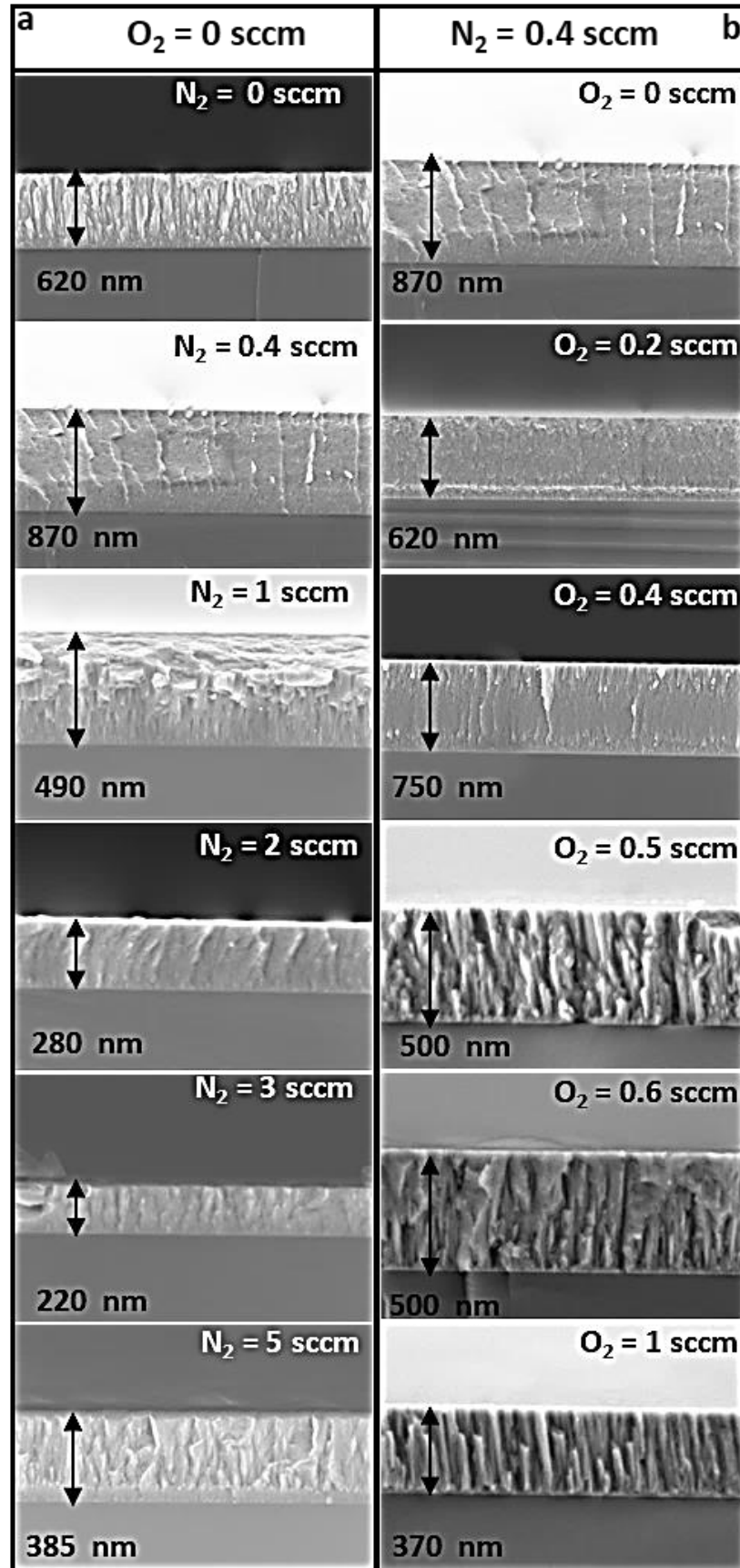


Figure 3-1 : Images MEB de coupes en section transverse pour différents débits de gaz de (a) N_2 avec $\text{O}_2 = 0$ sccm, (b) O_2 avec $\text{N}_2 = 0.4$ sccm. Les épaisseurs des films sont indiquées en noir sur chaque des images.

Cette baisse de vitesse de dépôt est principalement due à la réaction des gaz réactifs avec la cible, formant des composés (par exemple, ZrN ou ZrO_2) qui réduisent le rendement de pulvérisation ce qui est bien documenté dans la littérature (passage vers un régime composé ou un mode empoisonné) [154]. L'empoisonnement de la cible se manifeste également par une modification de la tension de la cible (lorsque la régulation de la décharge est effectuée en puissance), ce qui traduit une modification du coefficient d'électrons secondaires.

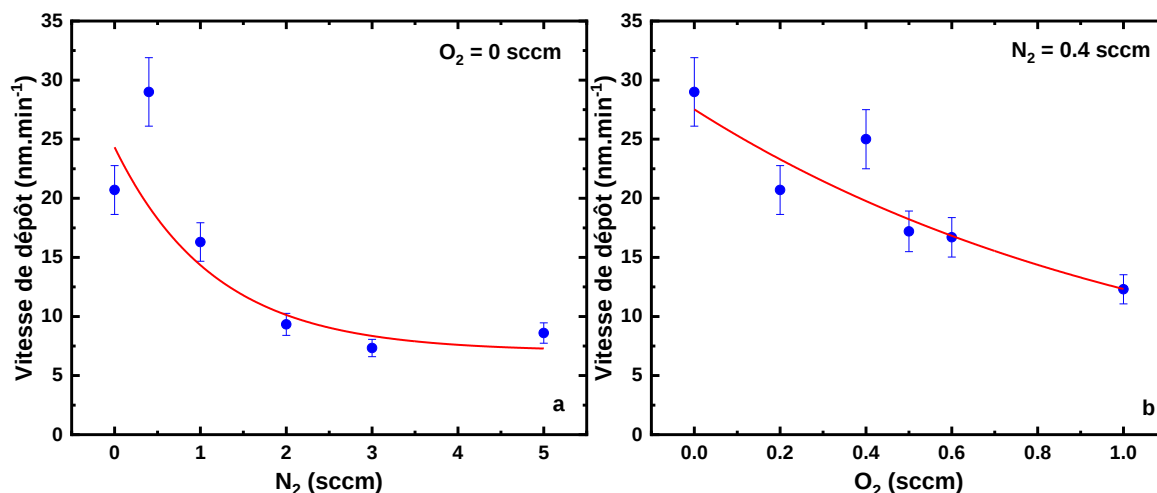


Figure 3-2 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction du débit de N_2 (a) et O_2 (b).

La Figure 3-3 montre l'évolution de la valeur absolue de la tension de la cathode de Zr en fonction des débits de O_2 (figure a) et N_2 (figure b). Dans les deux cas, la tension augmente à mesure que le débit de gaz augmente traduisant une chute de l'émission secondaire de la cible lors de son empoisonnement par des espèces oxygénées (majoritairement) ou azotées. Dans le cas d'un mélange de deux gaz (Ar/O_2 ou Ar/N_2), une transition franche se produit autour de 0.5 sccm (Ar/N_2) et 1 sccm (Ar/O_2). Lors d'un mélange de trois gaz, l'augmentation de la tension est progressive entre 0 et 1 sccm dans les deux graphes. Il est à noter que ces courbes ont été obtenues en augmentant le débit à une vitesse de $0.1 \text{ sccm}\cdot\text{min}^{-1}$ (et non en le diminuant ensuite laissant apparaître une éventuelle hystérésis) et sans la présence d'un cache magnétron ou d'un substrat en vis-à-vis de la cible. La présence d'un cache /substrat modifie en effet la forme des courbes et leur intensité, tout comme la vitesse de la dérive des débits. L'ajout de gaz réactifs peut également modifier les paramètres de la phase gazeuse et notamment les propriétés du plasma, ce qui peut aussi modifier les interactions plasma-cible et le transport des espèces pulvérisées [155].

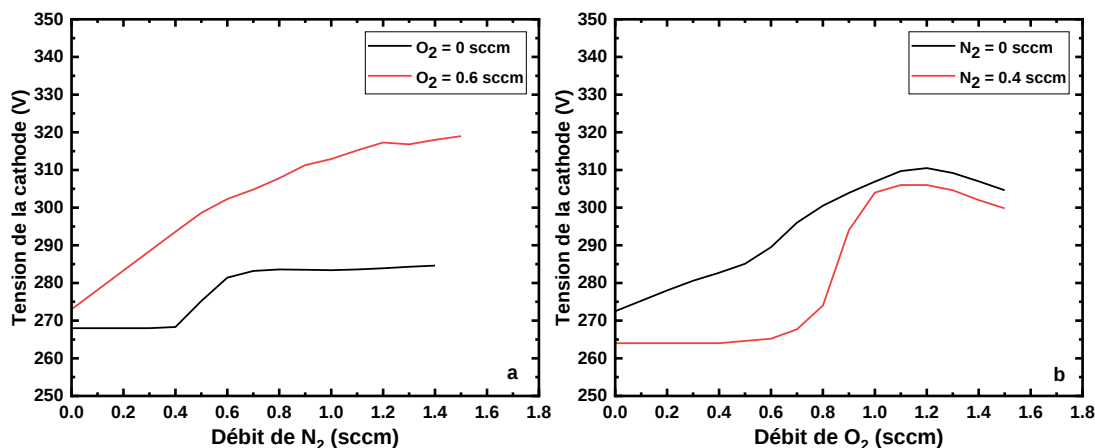


Figure 3-3 : Variation de la tension de la cathode (a) en fonction de débit de N_2 avec un débit de O_2 fixe à 0 et 0.6 sccm. (b) en fonction du débit de O_2 avec un débit de N_2 fixe à 0 et 0.4 sccm.

3.1.2 Composition chimique

Même si la méthode reste critiquable et induit une incertitude relativement importante sur les éléments légers [156], la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (*EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) a permis de déterminer la composition chimique des couches minces ZrO_xN_y (c'est-à-dire les coefficients stœchiométriques x et y) en fonction des débits de N_2 et O_2 comme illustré sur la Figure 3-4. Nous verrons dans la suite du chapitre, que l'EDS sous-estime la quantité de N mais que l'évolution des coefficients est en accord avec les deux autres méthodes de quantification utilisées : l'XPS et la NRA. Comme indiqué sur la figure a), l'utilisation d'un débit d'oxygène nul pour différents débits de N_2 entre 0 et 5 sccm conduit à l'obtention de plusieurs coefficients stœchiométriques x et y possibles. La pulvérisation de la cible de Zr sous un flux d'Ar, en l'absence de N_2 et de O_2 , vise à produire des couches de zirconium « de caractère métallique ». Cependant, les films obtenus présentent une contamination notable d'environ 10 % d'oxygène (et des traces d'azote). Cette contamination est probablement due à la présence résiduelle de ces gaz dans la chambre de dépôt [157] [158] qui ont le temps de réagir à la surface du film compte tenu de la relative faible puissance utilisée (conduisant à une faible vitesse de dépôt). La remise à l'air peut aussi causer cette contamination de Zr vu sa forte réactivité avec le O_2 [159]. L'augmentation progressive du débit de N_2 permet d'augmenter progressivement le coefficient stœchiométrique y atteignant ainsi une valeur de 1.2 pour 1.5 sccm, tandis que x augmente très légèrement (atteignant 0.3 à 1.5 sccm). Entre 1.5 et 3.5 sccm, y reste stable (environ 1.2), tandis que x continue de croître. La composition des couches pour des débits de 2 sccm et 3 sccm sont $\text{ZrO}_{0.4}\text{N}_{1.2}$ et $\text{ZrO}_{0.7}\text{N}_{1.2}$, respectivement. Au-delà de 3.5 sccm, y chute drastiquement et les couches se retrouvent fortement enrichies en oxygène. Dans le cas de la variation du débit de O_2 avec un débit de N_2 fixé à 0.4 sccm (Figure 3-4 b), les couches minces sont riches en azote en dessous de 0.3 sccm d' O_2 . Au-dessus de cette valeur, x augmente fortement tandis que y chute. A partir de 0.7 sccm (frontière difficile à fixer avec

exactitude), la composition des couches minces enrichie en oxygène évolue relativement faiblement. Les figures (a) et (b) font apparaître des zones (séparées par des pointillés) où la nature des couches minces (nitride, oxynitride ou oxyde) issue des résultats DRX de la partie suivante est mentionnée. Ces deux graphiques montrent que la composition de couches minces est fortement dépendante des débits de gaz. De manière générale, plus le débit d'un gaz est important, plus l'élément chimique le constituant se retrouve dans la couche mince. Cependant, une augmentation de débit de N_2 au-delà de 3 sccm conduit à un enrichissement en oxygène. Il semble que dans ce cas, la vitesse de dépôt soit si faible ($< 10 \text{ nm.min}^{-1}$) que l'oxygène résiduel de l'enceinte « passive » la couche mince et empêche son enrichissement en azote.

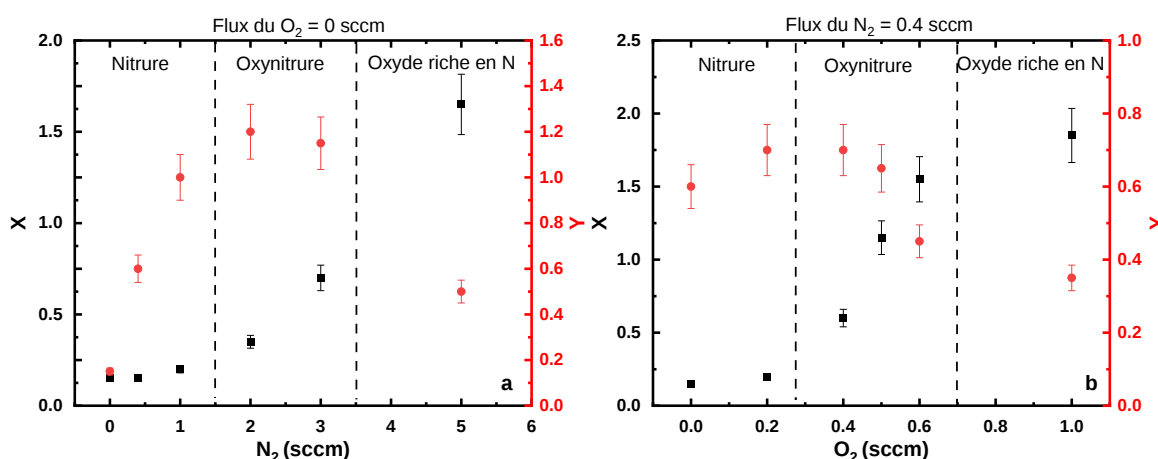


Figure 3-4 : Coefficients x et y dans les films ZrO_xN_y obtenus par analyse EDX en fonction du (a) débit de N_2 avec $O_2 = 0$ sccm et (b) du débit de O_2 avec $N_2 = 0.4$ sccm.

3.1.3 Identification des phases cristallines

La Figure 3-5 (a) montre les diagrammes de diffraction X en incidence rasante des différents films synthétisés en variant le débit de N_2 et avec un débit nul de O_2 . L'angle d'incidence choisi est $\alpha = 1^\circ$, cela veut dire que le signal diffracté provient de l'épaisseur externe de la couche ($\sim 200 \text{ nm}$) en tenant en compte du coefficient d'atténuation d'une couche d'oxyde (ZrO_2). Étant donné que ces résultats sont obtenus en incidence rasante et que les intensités enregistrées sont relativement faibles, nous nous concentrerons uniquement sur la comparaison des positions de pics. Pour le cas extrême de la pulvérisation de la cible de Zr sous Ar sans O_2 et N_2 , les résultats de DRX confirment la formation d'une phase métallique de Zr (courbe et bâtons en noir), même si quelques traces d'oxyde cubique peuvent coexister (bâtons bleus, ICDD : 01-070-6832) en raison de l'oxygène résiduel présent dans la chambre ou de l'exposition à l'air. L'introduction de l'azote dans l'enceinte entre 0.4 sccm et 1 sccm, induit la formation des couches de nitrures de phase cubique (ICDD : 00-035-0753).

A delà de 1 sccm, la comparaison des positions théoriques des pics des oxydes de symétrie quadratique (ICDD : 00-042-1164) et des oxynitrures cubiques de Zr (ICDD : 00-050-1170) à celles obtenues pour les différents échantillons synthétisés à 2, 3 et 5 sccm est complexe, car les positions

théoriques des oxydes et des oxynitrures sont relativement proches, ce qui rend difficile la distinction entre les deux phases. Cependant, en combinant ces observations avec les analyses EDX, nous concluons qu'il est probable que les films obtenus avec un débit de 2 et 3 sccm de N_2 soient des oxynitrures. Pour 5 sccm de N_2 , les analyses EDX indiquent la présence d'une couche de composition $\text{ZrO}_{1.3}\text{N}_{0.5}$, tandis que les résultats de diffraction suggèrent que la structure la plus probable est celle d'un oxyde monoclinique (ICDD : 00-036-0420). Une des hypothèses qui peut expliquer ces résultats pourrait être la coexistence d'oxyde monoclinique et d'oxynitrure cubique dans les films (ou bien la présence d'un oxyde monoclinique enrichi en azote, dans lequel des atomes d'azote sont incorporés en plus des atomes d'oxygène, soit par substitution partielle, soit par insertion interstitielle dans le réseau cristallin).

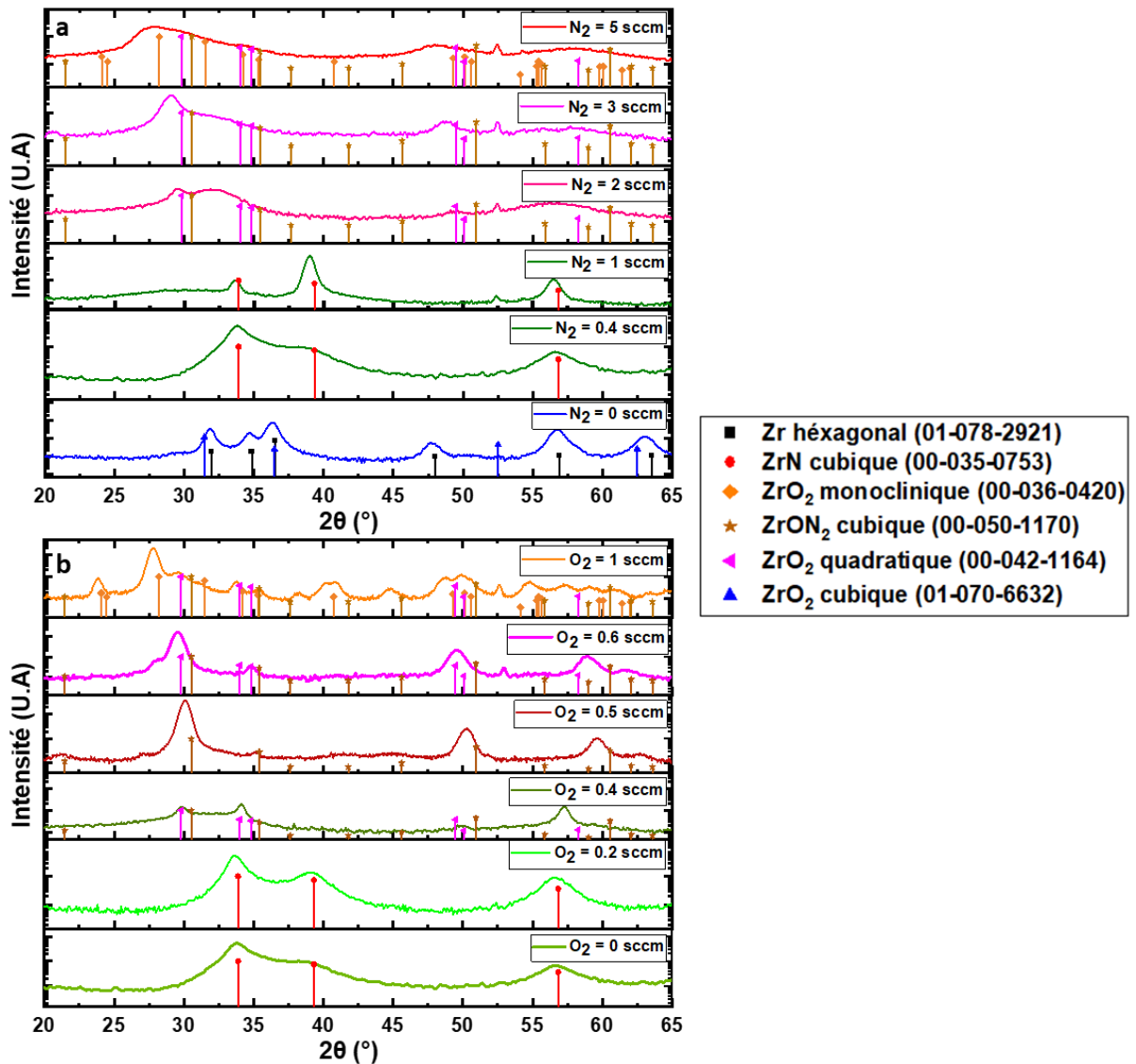


Figure 3-5 : Diffractogrammes obtenus en incidence rasante des échantillons préparés dans différentes conditions de débit de N_2 avec $\text{O}_2 = 0$ sccm (a) et pour différents débits de O_2 avec $\text{N}_2 = 0.4$ sccm (b).

La Figure 3-5 (b) présente les diffractogrammes des films synthétisés à différents débits de O_2 et un débit de N_2 de 0.4 sccm. Pour des débits de O_2 compris entre 0 et 0.2 sccm, du ZrN cubique (bâtons

rouge) se forme. Lorsque le débit d' O_2 est augmenté à 0.4 sccm, des pics apparaissent autour de 30° et de 50° (en plus de ceux à 35.1° et 59.6°) indiquant la présence d'une autre phase, un oxynitride cubique Zr_2ON_2 (bâton marron) et un oxyde quadratique ZrO_2 (bâton rose). Dans ce cas, il est difficile de dissocier ces deux phases, en raison de la proximité des positions théoriques de leurs pics de diffraction et de la largeur des pics expérimentaux. Pour 0.4 et 0.5 sccm de O_2 , les raies provenant du ZrN cubique s'estompent peu à peu. Enfin, pour le débit le plus élevé de O_2 de 1 sccm, un oxyde monoclinique ZrO_2 est clairement obtenu, mais l'existence d'un mélange avec une seconde phase de type ZrO_2 quadratique ou dans une moindre mesure Zr_2NO_2 cubique ne peut pas être exclue. Par ailleurs, la littérature rapporte que, lors de dépôts par pulvérisation magnétron, un mélange entre la phase monoclinique de ZrO_2 et le Zr_2NO_2 cubique peut être obtenu, corroborant cette dernière hypothèse [160]. Ces observations, associées aux résultats de l'analyse EDX, permettent de conclure que pour un débit de O_2 de 0.4-0.6 sccm associé à un débit de N_2 de 0.4 sccm, la couche ZrO_xN_y semble être un mélange d'oxynitride et d'oxyde quadratique de zirconium. A noter qu'un oxyde de type cubique n'a pas pu être obtenu en introduisant de l'oxygène dans l'enceinte.

3.1.4 Analyses structurales

Les diffractogrammes en configuration Bragg-Brentano sont utilisés pour vérifier la présence de contraintes dans les films synthétisés. Les positions des pics obtenues en configuration Bragg-Brentano sont comparées aux positions théoriques fournies par les fiches ICDD. À titre d'exemple, la Figure 3-6 présente un agrandissement des diffractogrammes entre 38° et 40° pour les configurations en incidence rasante et en Bragg-Brentano du film mince déposé avec des débits de 1 sccm de N_2 et 0 sccm de O_2 , permettant de visualiser le pic associé au plan (200) du ZrN cubique. Les positions des pics dans les deux configurations diffèrent en 2θ , avec un décalage de 0.24° . Cette différence peut être attribuée à la réfraction du faisceau incident dans le cas de l'incidence rasante, qui modifie la direction et la longueur d'onde du faisceau à travers l'interface, provoquant un décalage du pic [161] [162]. Cela justifie ainsi le choix de la configuration Bragg-Brentano, où les corrections dues à la réfraction sont négligeables, pour le calcul des contraintes dans les films [162].

Pour le ZrN cubique (ICDD : 00-035-0753), la raie (200) est attendue à 39.328° avec une distance inter-réticulaire (d_{200}) de 2.290 Å pour le matériau massif (poudre), correspondant à un paramètre de maille de 4.578 Å, sans contrainte. En configuration Bragg-Brentano, la raie (200) apparaît légèrement décalée à 38.8° , correspondant à $d_{200}=2.323$ Å. Le paramètre de maille calculé est alors de 4.65 Å, indiquant une dilatation de 1.6 %, associée à une contrainte en tension.

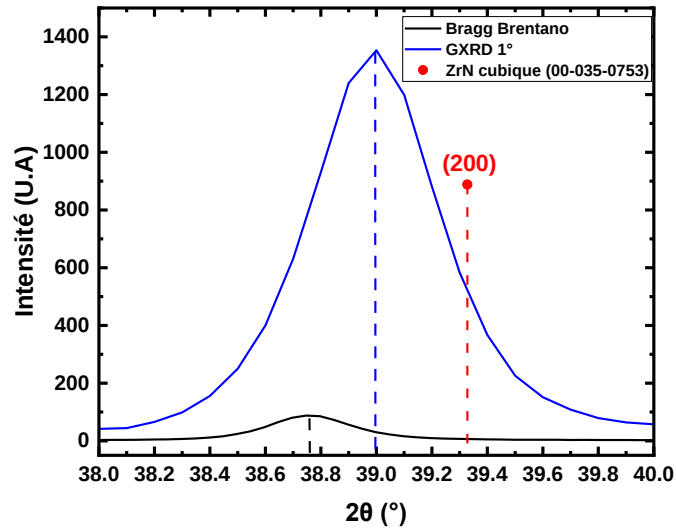


Figure 3-6 : Diffractogramme en deux configurations Bragg Brentano et rasant pour l'échantillon préparé avec un débit de 1 sccm de N_2 et 0 sccm de O_2 .

La taille des cristallites calculée à partir du pic (200) du ZrN cubique (obtenu à 1 sccm et de N_2 sans O_2) en configuration Bragg-Brentano est estimée à 23.8 nm. Ce calcul a été effectué en utilisant la relation de Scherrer avec la largeur à mi-hauteur déterminée par un ajustement du pic à l'aide d'une fonction Voigt [163]. La taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (200) calculée à l'aide de la relation de Scherrer ne fournit qu'un ordre de grandeur, car l'utilisation d'un pic assez large introduit une incertitude significative.

Le Tableau 3-1 récapitule les contraintes de tension dans les films synthétisés sous cinq conditions de débits de N_2 et O_2 . Pour chaque condition, le paramètre de maille calculé à partir des résultats expérimentaux est comparé au paramètre de maille théorique issu des fiches ICDD, permettant de déterminer la déformation en pourcentage. Les diffractogrammes utilisés pour le calcul des paramètres de maille expérimentaux sont représentés dans la Figure 3-7. La déformation en tension est faible sans gaz réactifs (0.3 %) et augmente avec le débit de N_2 seul (jusqu'à 6.2 %), puis diminue avec l'ajout d' O_2 , indiquant des contraintes de tension variables selon les débits de gaz utilisés [164]. L'introduction de gaz réactifs, comme le N_2 et l' O_2 , modifie la microstructure des films en impactant la croissance des grains. Le N_2 peut favoriser une incorporation d'azote dans la structure cristalline, créant des défauts ponctuels ou des distorsions qui augmentent la tension interne. Par ailleurs, l'ajout d' O_2 peut induire une compétition chimique entre l'oxygène et l'azote, entraînant une modification des joints de grains et une diminution de la densité des défauts structuraux.

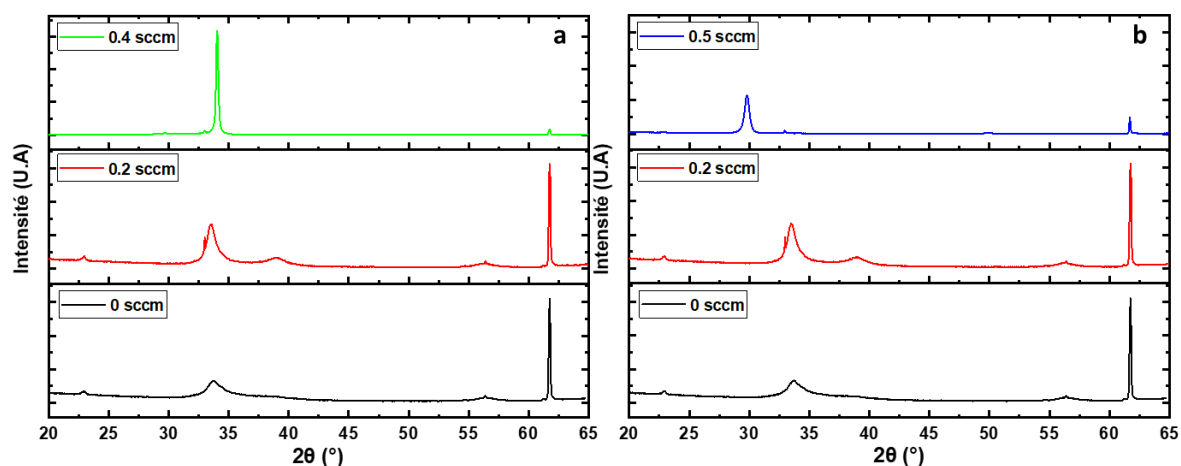


Figure 3-7 : Diffractogrammes obtenus en configuration Bragg Brentano des échantillons préparés dans différentes conditions de débit de N_2 avec deux cas différents de O_2 égal à 0 sccm (a) et 0.4 sccm (b).

Tableau 3-1 : Récapitulatif des paramètres de maille et du pourcentage de déformation des mailles pour les films synthétisés dans des conditions différentes de débit de N_2 et O_2 .

O_2 sccm/ N_2 sccm	Formule (DRX)	ZrO_xN_y (EDX)	Paramètre de maille expérimental (Å)	Paramètre de maille (Å) (ICDD)	Déformation de la maille (%)
0/0	Zr hexagonale	$\text{ZrO}_{0.15}\text{N}_{0.15}$	3.24	3.2332 (01-078- 2921)	0.2
0/0.4	ZrN cubique	$\text{ZrO}_{0.2}\text{N}_{0.6}$	4.86	4.5776 (00-035- 0753)	6.2
0/1	ZrN cubique	$\text{ZrO}_{0.2}\text{N}_1$	4.62	4.5776 (00-035- 0753)	0.9
0.2/0.4	ZrN cubique	$\text{ZrO}_{0.2}\text{N}_{0.7}$	4.63	4.5776 (00-035- 0753)	1.1
0.4/0.4	ZrO_2 quadratique	$\text{ZrO}_{0.6}\text{N}_{0.75}$	a = 3.61 et c = 5.20	a = 3.640 et c = 5.270 (00- 042-1164)	0.6
0.4/0.4	Zr_2ON_2 cubique	$\text{ZrO}_{0.6}\text{N}_{0.75}$	10.66	10.1332 (00- 050-1170)	5.2
0.5/0.4	Zr_2ON_2 cubique	$\text{ZrO}_{1.2}\text{N}_{0.7}$	10.37	10.1332 (00- 050-1170)	2.3

3.1.5 Bilan des analyses compositionnelles et structurales

Un récapitulatif des compositions et des phases obtenues à partir des analyses EDS est représenté dans la Figure 3-8 sous la forme d'un pseudo diagramme ternaire. Ce dernier permet de visualiser l'évolution de la composition chimique des couches minces de nitrures, oxydes et oxynitrures de Zr et ainsi de montrer clairement les zones de prédominance des composés oxydes et nitrures selon les conditions de dépôt. Plusieurs compositions ZrO_xN_y issues de fiche ICDD sont ajoutées aux données expérimentales sous la forme d'étoiles. Chaque condition expérimentale est identifiée par un rond de couleur : bleu correspondant à une phase majoritaire métallique, vert une phase nitrure, rose une

phase probablement oxynitride et rouge une phase oxyde. Ainsi, ce diagramme montre qu'en faisant varier les débits de N_2 et O_2 , il est possible de passer progressivement d'un nitrure (vert) à un oxyde (rouge) en passant par de nombreuses compositions intermédiaires d'oxynitride.

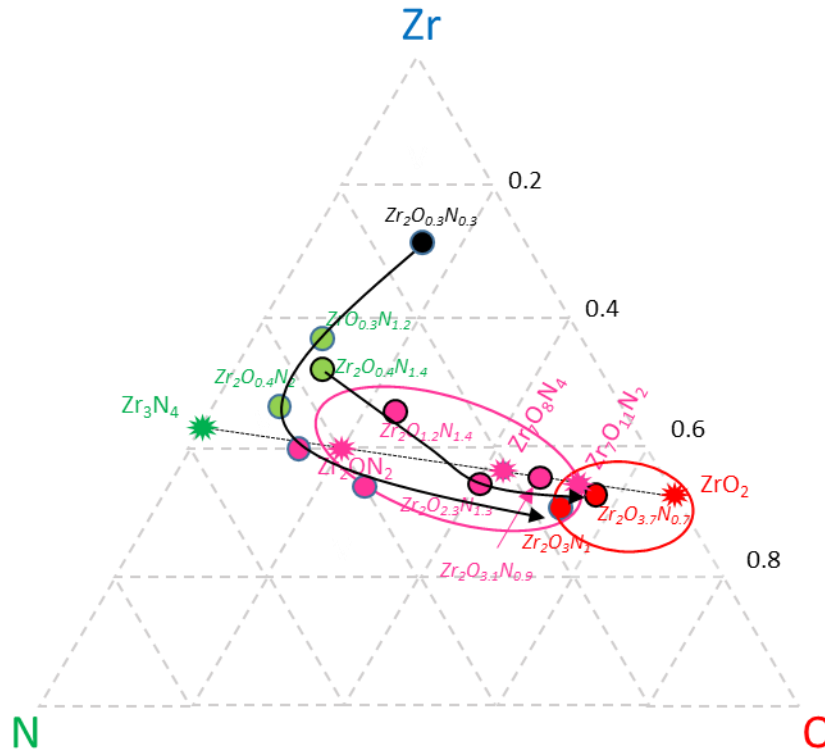


Figure 3-8 : Pseudo diagramme ternaire pour la formation des films d'oxydes, nitrures et d'oxynitrides de Zr.

En conclusion, les résultats de la pulvérisation de Zr dans un milieu réactif permettent d'identifier les conditions optimales de débits d' O_2 et de N_2 pour obtenir des films d'oxynitrides. Pour les paramètres de pression, de puissance et de distance fixés, un débit d'environ 0.4 sccm pour O_2 et N_2 permet de synthétiser une couche mince d'oxynitride.

3.1.6 Caractérisation électrochimique

La caractérisation électrochimique des films sub-micrométrique de ZrO_xN_y a été réalisée à l'aide d'une cellule à trois électrodes (voir annexe pour les détails expérimentaux). Les films ont été déposés sur des embouts (bâtonnets) de carbone mesurant 1 cm de longueur et ayant un rayon de 3 mm (soit une surface de base circulaire de 7.07 mm^2).

Les films d'oxynitrides ont été caractérisés par voltammétrie cyclique (CV) pour examiner leurs propriétés électrochimiques dans un milieu acide de $HClO_4$ 0.1 M saturé en N_2 , à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} .

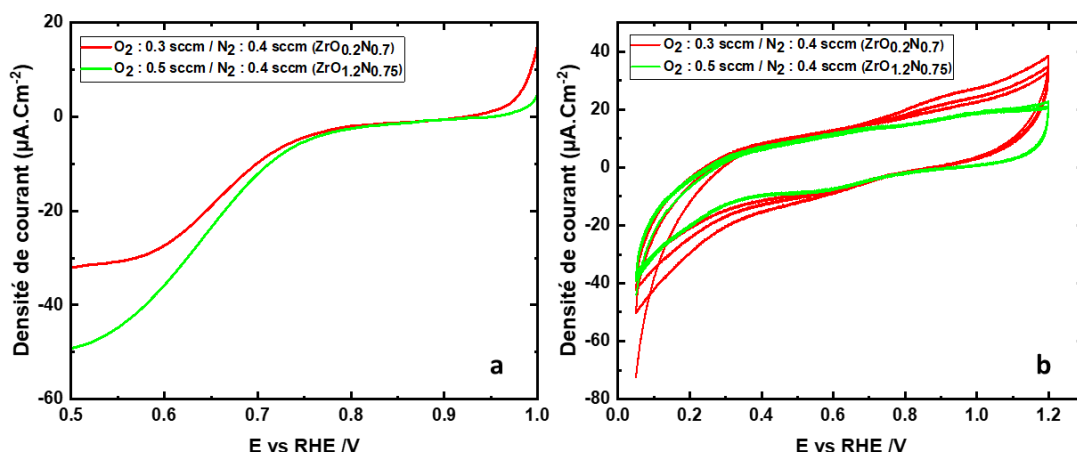


Figure 3-9 : (a) Voltammogrammes cycliques des couches sub-micrométriques de $\text{ZrO}_{0.2}\text{N}_{0.7}$ et $\text{ZrO}_{1.2}\text{N}_{0.75}$ en milieu acide de HClO_4 0.1 M saturé en N_2 à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) Courbes de polarisation en milieu HClO_4 0.1 M saturé par O_2 permettant d'apprécier l'activité des matériaux vis-à-vis de la ORR avec une électrode tournante à 2500 rpm.

Le graphique (a) de la Figure 3-9 montre les voltammogrammes cycliques des couches sub-micrométriques de ZrO_xN_y préparées avec deux débits de O_2 induisant une phase principale de type oxynitride. A 0.3 sccm, le film présente une phase secondaire ZrN cubique tandis qu'à 0.5 sccm, la phase secondaire est plutôt ZrO_2 quadratique. Aucun pic redox n'a été détecté sur la figure (a). Cependant, on observe une pente croissante sur les courbes indiquant un matériau résistif. Les courbes de polarisation de la Figure 3-9 (b) obtenues dans l'électrolyte saturé en O_2 montrent l'apparition d'une densité de courant de réduction dès 0.8 V vs RHE, atteignant des valeurs de plusieurs dizaines de $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 0.5 V vs ERH (un catalyseur de type platine présentera une densité de courant 1000 fois supérieur [165]). Pour augmenter cette densité de courant, plusieurs voies peuvent être étudiées. Il convient sans doute de diminuer l'épaisseur des couches de catalyseur du fait de leur résistivité [166]. De plus, les morphologies denses et colonnaires des films ne favorisent pas le déploiement d'une surface spécifique importante, limitant ainsi le nombre de sites actifs disponibles et le courant de réduction de l'oxygène. Enfin, la composition chimique des films pourrait également expliquer cette faible activité catalytique, comme observé dans les études sur les oxydes purs, pour lesquels aucune activité ORR n'a été détectée [167], alors qu'il semble préférable d'avoir un oxynitride se rapprochant de la composition Zr_2ON_2 [140] [168].

3.2 Synthèse de couches minces de ZrO_xN_y fines (< 100 nm)

Il a été montré dans la partie précédente qu'il était possible d'obtenir des couches d'oxynitrides en faisant un réglage précis des débits des gaz N_2 et O_2 et que ces couches minces pouvaient avoir une activité catalytique vis-à-vis de l'ORR même si celle-ci reste extrêmement faible. Pour améliorer ces performances électrochimiques, l'idée de cette seconde partie est de diminuer l'épaisseur des couches

(de l'ordre de 10-100 nm) et de favoriser un grand nombre de sites spécifiques en modifiant les conditions de synthèse.

3.2.1 Morphologie et composition des couches

Les solutions envisageables pour l'obtention de couches plus fines tout en conservant les mêmes compositions chimiques sont multiples. Bien que la réduction du temps de dépôt soit une technique couramment utilisée, cette approche n'a pas été retenue dans cette étude, car l'idée était de modifier la morphologie du film en modifiant l'énergie des espèces pulvérisées se condensant sur le substrat afin de favoriser une structure poreuse. La méthode choisie consiste à augmenter la distance cible-substrat tout en maintenant un temps de dépôt relativement long (une autre solution aurait été d'augmenter la pression dans l'enceinte). Cette approche permet de réduire la vitesse de dépôt tout en favorisant potentiellement la formation d'une couche plus poreuse et donc avec davantage de sites spécifiques.

La Figure 3-10 montre les images MEB (en vue plane) d'une couche dense submicrométrique obtenue avec une distance de 5 cm (figure (a)) et une couche d'une épaisseur inférieure à 100 nm obtenue avec une distance de 18 cm (figure (b)). Il est possible de voir que la morphologie de surface des couches diffère significativement selon la distance entre la cible et le substrat. Dans la figure (a), obtenue à une distance plus courte, la surface est constituée de grains bien définis. Cette morphologie suggère une faible porosité du film. En revanche, dans la figure (b), correspondant à une distance cible-substrat plus importante, la surface présente une morphologie granulaire, indiquant une structure plus poreuse. Ceci implique une augmentation des espaces inter-granulaires, ce qui est typique d'une réduction de la densité de dépôt.

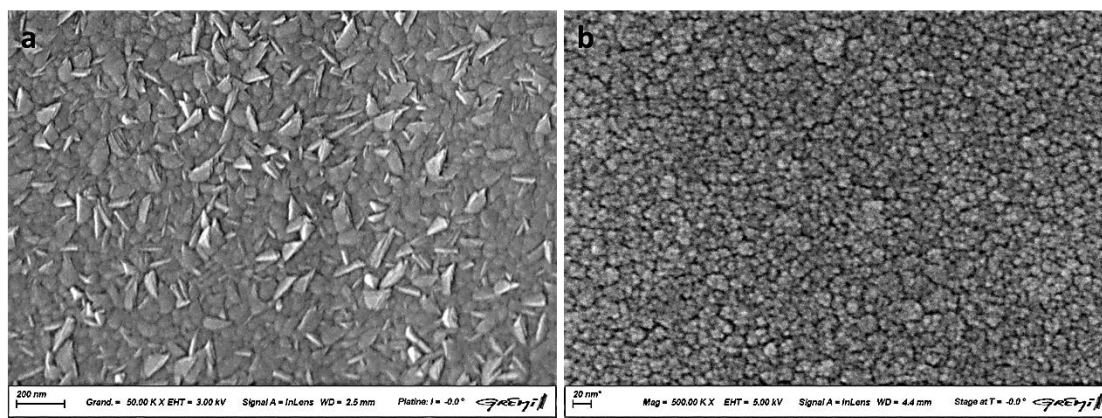


Figure 3-10 : Images MEB de couches minces de ZrO_xN_y obtenues pour une distance cible-substrat de (a) 5 cm et (b) 18 cm pour 0.4 sccm de N_2 et O_2

La Figure 3-11 présente les images MEB (en coupe transversale et en vue plane) des couches obtenues avec une distance cible-substrat de 18 cm à 50 W pendant 30 min avant et après un recuit (de 500 °C pendant 30 min). Alors que le débit de N_2 est fixé à 0.4 sccm, trois conditions de débits

de O_2 sont utilisées : 0.2 sccm (à la frontière nitrure / oxynitrure), 0.4 sccm (au milieu de la transition) et 0.6 sccm (à la frontière oxynitrure / oxyde). Le recuit est fait dans un four tubulaire à pression atmosphérique sous un flux dynamique d'Ar. Comme l'épaisseur des couches est inférieure à 100 nm, il est difficile d'observer des différences notables en termes de morphologie. Si l'image en coupe transverse ne semble pas faire apparaître une couche particulièrement poreuse (morphologie colonnaire), la vue de face pour la condition 0.4/ 0.4 sccm de N_2 et O_2 montre une surface granuleuse alors que la surface des couches sub-micrométriques semblaient l'être beaucoup moins. Le recuit de ces couches ne semble pas induire de changement de morphologie.

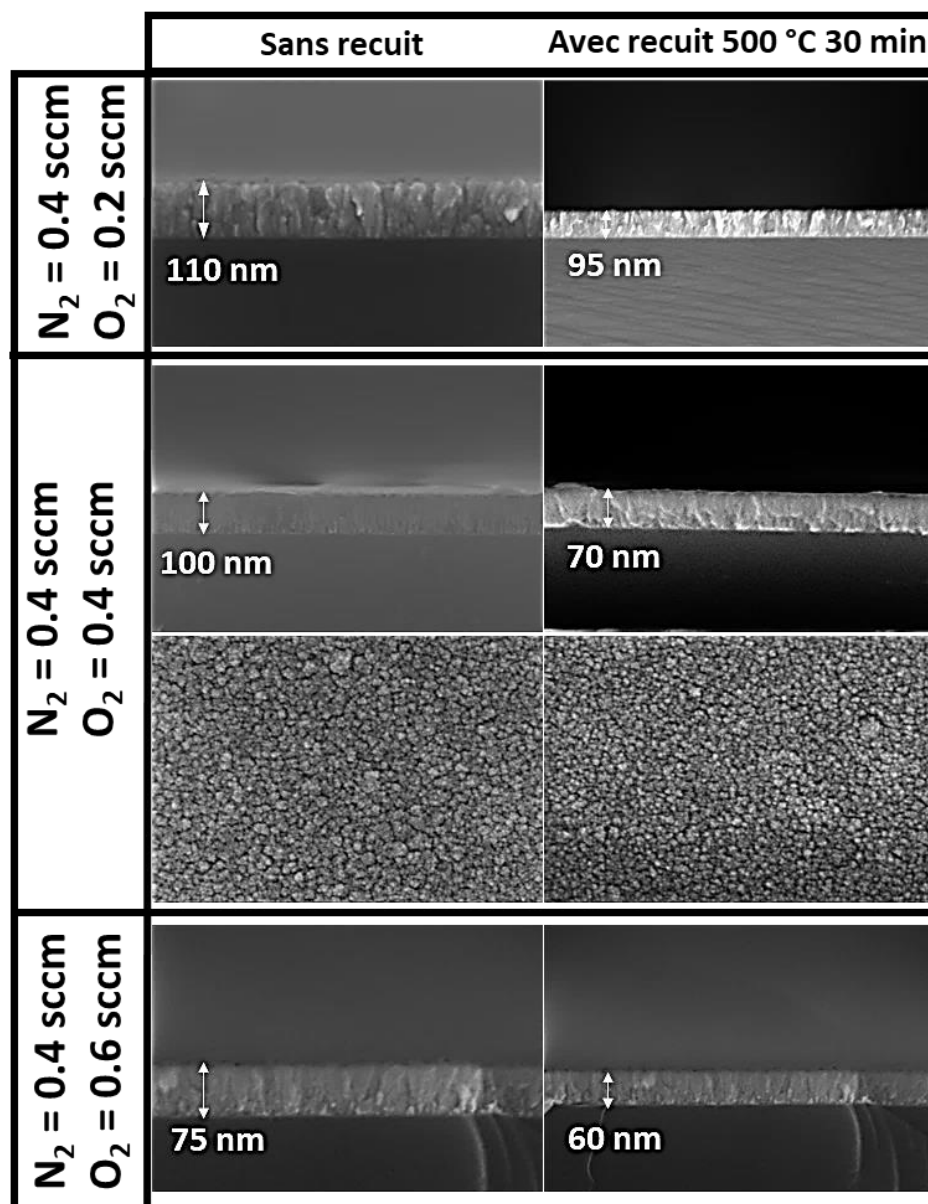


Figure 3-11 : Images MEB de couches minces de ZrO_xN_y obtenues pour une distance cible-substrat de 18 cm pour 0.4 sccm de N_2 et 0.2/0.4/0.6 sccm de O_2 avant et après recuit.

Le Tableau 3-2 présente les coefficients stœchiométriques de l'oxygène x et de l'azote y obtenus par analyse EDX avant et après recuit. Alors que la couche obtenue à 0.2 sccm de N_2 est relativement

riche en N_2 , la composition estimée des couches obtenues à 0.4 et 0.6 sccm est riche en oxygène par rapport aux couches sub-micrométriques obtenues pour une distance cible-substrat de 5 cm ($\text{ZrO}_{0.8}\text{N}_{0.7}$). Ceci est finalement assez cohérent car en diminuant la vitesse de dépôt, le rapport entre le flux des espèces oxydées sur le flux des espèces pulvérisées augmente. De plus, lorsque la distance cible-substrat est grande, les espèces azotées réactives formées dans le plasma se recombinaient ou se désolent en s'éloignant du magnétron, en raison des collisions. À 0.5 Pa, le libre parcours moyen est centimétrique indiquant qu'une bonne dizaine de collisions se produisent dans l'espace cible - substrat thermalisant peu à peu les espèces énergétiques ou excitées et favorisant les recombinaisons. Cela limite la disponibilité des espèces azotées réactives pour leur incorporation dans la couche. En revanche, les espèces oxygénées, notamment les espèces réactives, atteignent la surface du substrat en plus grande proportion, ce qui favorise la formation de couches riches en oxygène. Le recuit des couches sous pression atmosphérique entraîne une légère augmentation de la teneur en oxygène, vraisemblablement due à une oxydation des films.

Tableau 3-2 : Coefficients stœchiométriques obtenus par EDX des couches minces ZrO_xN_y avant et après recuit, déposées avec 0.2, 0.4 sccm et 0.6 sccm de O_2 (N_2 inchangé à 0.4 sccm).

		x	y	ZrO_xN_y
$\text{O}_2 = 0.4$ sccm $\text{N}_2 = 0.2$ sccm	Sans recuit	2.6	1.4	$\text{ZrO}_{2.6}\text{N}_{1.4}$
	Avec recuit	2.6	1.3	$\text{ZrO}_{2.6}\text{N}_{1.3}$
$\text{O}_2 = 0.4$ sccm $\text{N}_2 = 0.4$ sccm	Sans recuit	3.6	0.7	$\text{ZrO}_{3.6}\text{N}_{0.7}$
	Avec recuit	3.6	0.7	$\text{ZrO}_{3.6}\text{N}_{0.7}$
$\text{O}_2 = 0.4$ sccm $\text{N}_2 = 0.6$ sccm	Sans recuit	3.3	1	$\text{ZrO}_{3.3}\text{N}$
	Avec recuit	3.6	0.8	$\text{ZrO}_{3.6}\text{N}_{0.8}$

Les diffractogrammes obtenus en incidence rasante avant et après recuit sont présentés dans la Figure 3-12. Pour la condition de 0.4 sccm pour N_2 et O_2 , la couche obtenue est amorphe avant recuit, comme l'indique l'absence de pics caractéristiques de phases cristallines. Après un recuit à 500 °C, des pics correspondant au ZrO_2 quadratique apparaissent à 30.4°, 35.3°, 50.7° et 60.4° associés aux plans (101), (110), (200) et (211). Ceci suggère que la cristallisation a eu lieu à la suite du traitement thermique. Les pics sont légèrement décalés vers les grands angles suggérant soit la présence d'une phase secondaire d'oxynitride cubique ou bien une contrainte en compression de la maille cristalline (à l'inverse de ce qui avait été observé pour les couches micrométriques réalisées à 5 cm). Il est intéressant de remarquer qu'en augmentant le débit de N_2 à 0.6 sccm (celui de O_2 restant à 0.4 sccm), les diffractogrammes montrent que la couche est déjà bien cristallisée avant recuit et reste toujours dans une phase ZrO_2 quadratique stable après recuit. De manière similaire, en diminuant le débit de N_2 à 0.2 sccm, les pics suggèrent la présence d'une phase ZrN relativement bien cristallisée. Finalement, pour 0.2 et 0.6 sccm de N_2 , la couche mince cristallise soit en nitrure soit en oxyde, alors que pour un débit de N_2 intermédiaire, la couche mince est amorphe et un recuit est nécessaire pour amorcer cette cristallisation (majoritaire en ZrO_2 quadratique).

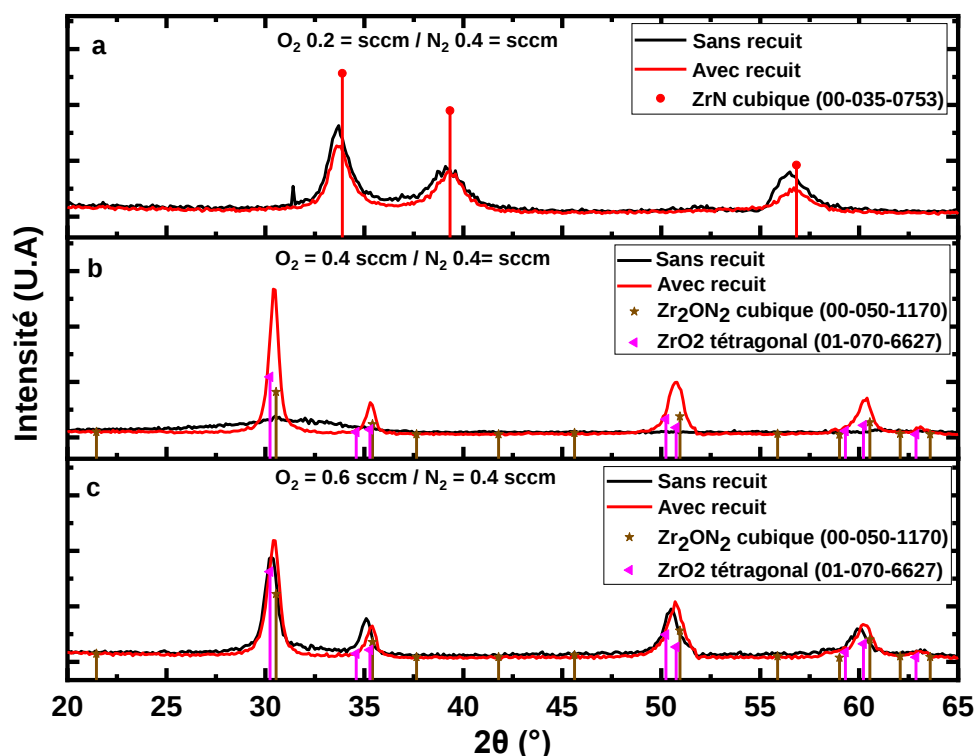


Figure 3-12 : Diffractogrammes des échantillons préparées dans trois conditions de débit de O_2 (0.2 (a), 0.4 (b) et 0.6 sccm (c)) avec N_2 égal à 0.4 sccm avant et après le recuit.

3.2.2 Caractérisation électrochimique des couches fines d'oxynitrures

La Figure 3-13 présente un exemple de voltammogrammes obtenu pour les couches fines de ZrO_xN_y obtenues pour la condition $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.4/0.4$ sccm sans et avec recuit dans un milieu de HClO_4 0.1 M saturé en N_2 (a, b) puis saturé en O_2 (c, d). En saturation N_2 , les résultats montrent des pics anodiques et cathodiques distincts, indiquant des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du matériau ZrO_xN_y . Sous atmosphère de N_2 , ces pics traduisent des processus redox réversibles. En présence d'une saturation O_2 , les courbes de polarisation de la Figure (c) et (d), obtenues avec une électrode tournante à des vitesses comprises entre 500 et 2500 rpm, montrent une activité quasi nulle pour la réduction de l'oxygène (encore plus faible que celui obtenu avec les couches sub-micrométriques). Il est difficile de fournir une explication précise à ce résultat. La composition des couches ou un nombre insuffisant de sites actifs disponibles pour la réaction peuvent être des explications.

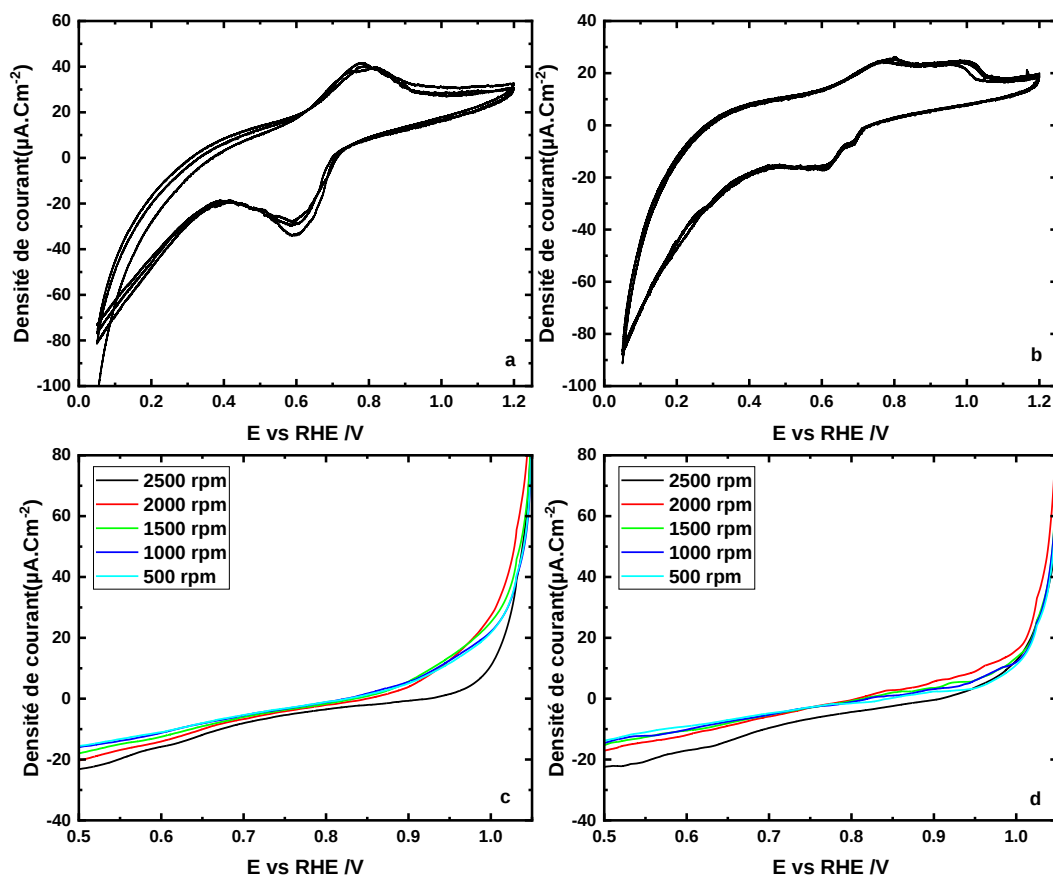


Figure 3-13 : Voltammogrammes cycliques des couches fines de ZrO_xN_y ($\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.4/0.4$ sccm) dans un milieu de HClO_4 0.1M saturé par N_2 à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sans recuit (a) et avec recuit (b). Courbes de polarisation présentant l'activité des matériaux vis-à-vis de la ORR avec une électrode tournante sans recuit (c) avec recuit (d).

3.3 Incorporation de l'azote dans les couches fines de ZrO_xN_y

La partie précédente a mis en évidence la difficulté à obtenir des couches minces fines d'oxynitrides cristallisés à forte distance. Ce problème est bien connu dans la préparation des couches minces par pulvérisation magnétron réactive et représente un défi majeur pour la préparation des oxynitrides par PVD [169]. La complexité réside principalement dans l'incorporation efficace de l'azote dans la structure de l'oxynitride, un processus qui se trouve souvent en compétition avec l'oxydation préférentielle du zirconium [170].

3.3.1 Effet de la source du plasma secondaire RF et de l'ajout de H_2

Deux stratégies ont été développées pour améliorer l'incorporation de l'azote en modifiant l'équilibre délicat entre l'incorporation de l'oxygène et de l'azote dans la structure de l'oxynitride de zirconium. La première approche consiste à utiliser une seconde source de plasma (de type ICP RF, voir section 2.1.1 du chapitre 2), placée près du substrat. L'ajout d'un plasma supplémentaire à proximité du substrat devrait augmenter la densité locale des espèces réactives, notamment des atomes et ions

d'azote excités. Cette augmentation devrait favoriser une meilleure disponibilité de l'azote réactif pour s'incorporer plus efficacement dans la structure de l'oxynitride. La deuxième approche repose sur l'ajout d'hydrogène au mélange de gaz réactifs qui a déjà été utilisé par Choi et al.[20]. En réagissant avec l'oxygène pour former de l'eau, l'hydrogène peut diminuer la compétition entre l'oxygène et l'azote pour les sites réactifs et favorise l'incorporation de l'azote grâce aux espèces NH_x , plus réactives (voir chapitre 1).

La Figure 3-14 illustre l'évolution de x et y (graphe a) des couches fines ZrO_xN_y (obtenues avec 0.2 et 1 sccm pour O_2 et N_2 respectivement), ainsi que des ratios $[\text{O}/(\text{Zr}+\text{O}+\text{N})]$ et $[\text{N}/(\text{Zr}+\text{O}+\text{N})]$ (graphe b), en fonction de la puissance de la source plasma secondaire RF, variant de 0 à 150 W (et distance de 9 cm du substrat). La distance cible-substrat reste fixée à 18 cm. Ces résultats ont été obtenus par analyse NRA en utilisant les réactions $^{14}\text{N}(\text{d},\text{p}5)^{15}\text{N}$ pour doser l'azote et les réactions $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}1)^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p}0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(\text{d},\text{a}0)^{14}\text{N}$ pour doser l'oxygène, la quantité de zirconium déposé étant mesuré par RBS (voir chapitre 2 ou annexe pour plus de détails). Dans la condition sans plasma secondaire RF (0 W), la quantité d'oxygène incorporée dans les couches est maximale, avec un ratio $\text{O}/(\text{Zr}+\text{O}+\text{N})$ de 0.49, tandis que celle d'azote est minimale, avec un ratio $\text{N}/(\text{Zr}+\text{O}+\text{N})$ de 0.20. La composition globale de la couche est alors $\text{ZrO}_{1.6}\text{N}_{0.7}$, indiquant une prédominance d'oxygène, caractéristique d'une couche riche en oxyde. À mesure que la puissance du plasma RF augmente, une diminution progressive de la teneur en oxygène est observée, accompagnée d'une augmentation notable de la teneur en azote. Pour une puissance maximale de 150 W, la composition de la couche atteint $\text{ZrO}_{1.2}\text{N}_{1.1}$, ce qui démontre une incorporation accrue d'azote. Ce comportement met en évidence que l'utilisation de la source RF avec une puissance élevée favorise la formation de couches d'oxynitride de zirconium comme cela avait été envisagé. Ces résultats confirment que la puissance du plasma secondaire RF joue un rôle important dans la modulation de la composition des couches synthétisées.

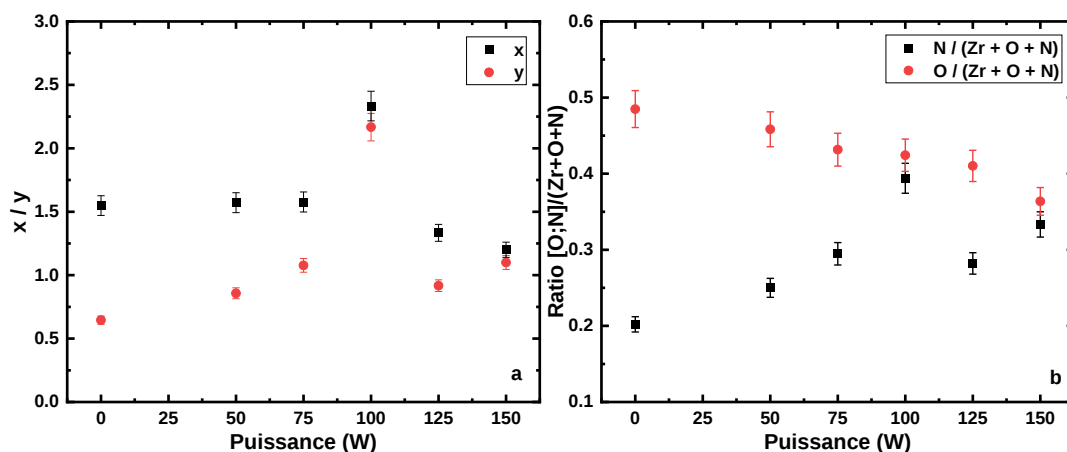


Figure 3-14 : Evolution de x et y (a) et des ratios $[O;N/(Zr+O+N)]$ (b) avec l'augmentation de la puissance de la source plasma secondaire entre 0 et 150 W, résultat obtenu par NRA/RBS.

Les résultats de NRA/RBS ont été confrontés aux analyses EDX pour une sélection de six échantillons. De plus, les résultats ont été comparés à ceux obtenus par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy). Le rapport $N/(Zr+O+N)$, obtenus avec ces trois techniques, sont reportés dans le tableau suivant. Selon la littérature, la technique EELS est généralement plus fiable pour la détection des éléments légers comme l'azote et l'oxygène, grâce à sa sensibilité et son efficacité de détection élevée [171]. Cependant, l'EDX reste une technique performante, notamment pour les éléments plus lourds, et offre de meilleurs rapports pic/bruit, ce qui la rend plus adaptée pour des échantillons épais [171].

Tableau 3-3 : Sélection de six échantillons ZrO_xN_y préparés dans différentes conditions (avec ou sans recuit, avec ou sans source secondaire et avec ou sans ajout de dihydrogène) et rapport $N/(Zr+O+N)$ correspondant obtenus par EDX, EELS et NRA.

Nom de l'échantillon : (O_2/N_2) sccm	H_2	Plasma RF 100 W	Recuit	EDX $N/(Zr+O+N)$	EELS $N/(Zr+O+N)$	NRA $N/(Zr+O+N)$
Zr-01 : 0.2/0.4				0.21	0.22	0.2
Zr-02 : 0.2/0.4		✓		0.24	0.32	0.33
Zr-03 : 0.2/ 0.4		✓	✓	0.11	0	
Zr-04 : 0.2/0.5 (95% N_2 + 5% H_2)	✓			0.28	0.36	
Zr-05 : 0.2/0.5 (95% N_2 + 5% H_2)	✓	✓		0.35	-	
Zr-06 : 0.2/0.5 (95% N_2 + 5% H_2)	✓	✓	✓	0.31	0.30	

L'échantillon de référence, Zr-01, obtenu sans H_2 , sans plasma RF et sans recuit possède un rapport $N/(Zr+O+N)$ proche de 20% quel que soit la méthode d'analyse. Lorsque le plasma RF est utilisé à 150 W, ce rapport augmente à près de 33% d'après l'EELS et le NRA tandis que la technique EDX semble sous-estimer ce pourcentage (24%). Dans le cas d'un dépôt avec la source RF suivi d'un

recuit in situ, l'EDX indique une teneur en azote inférieure à 11 % dans le film, tandis que l'EELS n'a détecté aucune présence d'azote. Avec l'ajout de H_2 dans le procédé (en mélange avec N_2), l'EELS et l'EDX pour l'échantillon Zr-04 révèlent une augmentation de la quantité d'azote, les rapports respectifs augmentant à 28 et 36%. Avec la source RF à 150W, ce rapport mesuré en EDX monte à 35%. Malheureusement, la mesure comparative par EELS n'a pas pu être menée. Une fois recuit, l'échantillon Zr-06 semble s'appauvrir en azote et s'enrichir en oxygène. Prenant en considération les résultats d'EELS, EDX et NRA, il est possible de conclure que l'ajout de la source RF durant le dépôt induit à une meilleure incorporation d'azote dans les films. De plus, l'utilisation d'une faible quantité de H_2 avec le mélange gazeux de $\text{Ar} + \text{O}_2 + \text{N}_2$ contribue à augmenter la teneur en azote dans les films.

Les diffractogrammes en incidence rasante ($\alpha = 1^\circ$) présentés dans la Figure 3-15 illustrent l'évolution des phases cristallines de ces six échantillons. Pour le premier échantillon (Zr-01), la couche formée est constituée de nitrure de zirconium puisque le débit de O_2 égal à 0.2 sccm est au seuil de la frontière nitrure – oxynitrure. En revanche, l'ajout du plasma RF (Zr-02) qui enrichit la teneur en azote du film conduit de manière surprenante à une couche relativement amorphe. Pour l'échantillon Zr-04, obtenu en utilisant un mélange $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{H}_2$, les résultats montrent une couche amorphe similaire à celle de l'échantillon Zr-02. Après recuit, les échantillons Zr-03 et Zr-06 recristallisent mais dans des structures très différentes. Sans H_2 , le recuit stabilise une phase majoritairement oxyde ZrO_2 quadratique (contraint ou en mélange avec un oxynitrure) alors qu'avec H_2 , la phase majoritaire stable est plutôt un nitrure. Ces résultats sont inexplicables à ce jour.

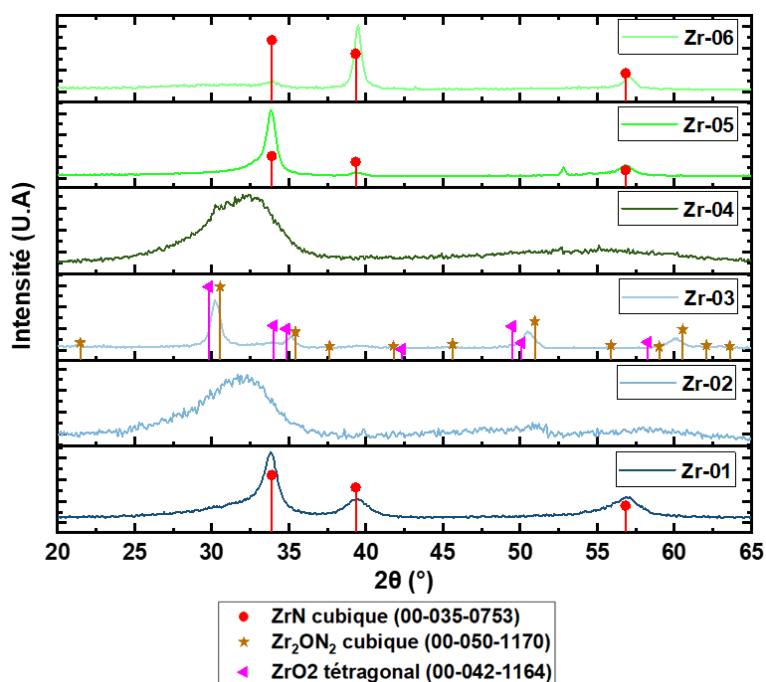


Figure 3-15 : Diffractogrammes obtenus en incidence rasante des échantillons du Tableau 3-3.

L'analyse par DRX a montré des limites pour distinguer avec précision les structures des couches minces, en raison notamment de la proximité des pics caractéristiques des phases Zr_2ON_2 et ZrO_2 .

Cette incertitude découle du chevauchement des signaux caractéristiques et de l'absence d'informations directes sur les liaisons chimiques précises au sein des couches. Pour pallier ces limitations, l'utilisation de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), combinée à une érosion contrôlée de la surface, a permis d'obtenir des informations plus précises sur la nature chimique des couches. Cette approche peut permettre de distinguer les liaisons O-Zr-N, ZrO_2 et ZrN. Des échantillons différents préparés dans des conditions différentes de débit de N_2 avec sans la source secondaire de plasma RF ont été caractérisés par XPS avec érosion par pulvérisation ionique à trois temps d'érosion différents (0 s, 60 s, 600 s) correspondant à la surface des échantillons et à deux profondeurs différentes. L'analyse de spectres du niveau du cœur de C 1s, O 1s, N1s Zr 3d et Si 2p a permis de déterminer leurs pourcentages atomiques et ainsi la composition de trois couches minces ZrO_xN_y . Les résultats sont résumés dans le Tableau 3-4.

À $t = 0$ s, la caractérisation représente la composition chimique de la surface des échantillons. On observe des quantités élevées d'oxygène et de carbone pour tous les échantillons. La forte présence de carbone s'explique par une contamination de surface, souvent causée par l'exposition à l'air après le dépôt. En ce qui concerne l'oxygène, sa teneur semble importante à cause de l'oxydation avec la remise à l'air.

Tableau 3-4 : Pourcentage atomique relatif des éléments à 3 temps différents issus de XPS.

Nom de l'échantillon	O ₂ /N ₂	H ₂	Plasma RF	Temps (s)	C 1s	O 1s	N1s	Zr 3d	Si 2p
Zr-07	0.2 sccm / 0.4 sccm			0	35.4	35.9	8.3	20.4	0
				60	1.0	30.6	24.5	44.0	0
				600	0	32.0	23.6	44.4	0
Zr-08	0.2 sccm / 1 sccm			0	36.2	31.8	7.2	24.7	0
				60	2.8	41.5	15.7	40.0	0
				600	3.2	34.7	14.5	48.6	0
Zr-09	0.2 sccm / 3 sccm			0	36.2	31.8	7.2	24.7	0
				60	2.8	41.5	15.7	40.0	0
				600	3.2	34.7	14.5	48.6	0
Zr-10	0.2 sccm / 1 sccm		✓ (150 W)	0	33.5	37.4	8.9	20.2	0
				60	1.0	35.0	23.0	41.0	0
				600	0.5	34.7	22.2	42.6	0

Lorsque la pulvérisation progresse ($t = 60$ s et $t = 600$ s), la composition chimique des couches évolue. Le signal lié au carbone disparaît presque complètement à $t=60$ s, confirmant que ce carbone provient uniquement de la contamination de surface. La quantité d'oxygène diminue légèrement avec la profondeur (entre 0 et 60 s), indiquant que les couches internes contiennent un peu moins d'oxygène ou que la proportion relative d'oxygène diminue à mesure que d'autres éléments deviennent dominants. Toujours lors du passage de 0 à 60 s, on observe une augmentation progressive de la teneur en azote et en zirconium, montrant que ces éléments sont majoritaires dans les couches plus

profondes. La comparaison entre les positions 60 et 600 s montre que les pourcentages atomiques d'azote, d'oxygène et d'azote sont stables ce qui indique que les couches sont homogènes en profondeur.

La comparaison entre les différents échantillons met en évidence l'effet des paramètres de dépôt sur la composition des couches. Les couches les plus riches en azote sont celles préparées avec un rapport O_2 / N_2 de 0.2 / 0.4 sccm (échantillon Zr-07). Cependant, lorsque le débit de N_2 est augmenté (échantillon Zr-09, $\text{N}_2/\text{O}_2 = 3 \text{ sccm}/0.2 \text{ sccm}$), la teneur en oxygène augmente également. Cela peut s'expliquer par une contamination de la cible par l'excès de N_2 , favorisant la formation de couches riches en oxygène, comme cela a déjà été observé pour la partie des films denses. Enfin, la comparaison entre Zr-07 (sans plasma secondaire) et Zr-10 (avec une seconde source RF de 150 W) ne montre pas d'influence significative de la source plasma secondaire sur la quantité d'azote incorporée dans les couches. Cela suggère que l'effet principal de la source secondaire est limité ou non détectable dans ces conditions de dépôt.

Les spectres XPS de Zr 3d, présentés dans la Figure 3-16, montrent la présence de trois composantes distinctes, attribuées à des environnements chimiques spécifiques. Les énergies de liaison associées à ces composantes sont caractérisées par des doublets de spin-orbite correspondant à $\text{Zr}3d_{5/2}$ et $\text{Zr}3d_{3/2}$. Le ZrO_2 est identifié par des énergies de liaison centrées autour de 182.5 eV pour $\text{Zr}3d_{5/2}$ et 184.8 eV pour $\text{Zr}3d_{3/2}$. Les oxynitrides (O-Zr-N) sont détectés à des énergies comprises entre 181.2 et 183.4 eV pour $\text{Zr}3d_{5/2}$ et entre 183.6 et 183.8 eV pour $\text{Zr}3d_{3/2}$. Enfin, le ZrN est détecté à des énergies de liaison plus faibles, entre 179.6 et 179.9 eV pour $\text{Zr}3d_{5/2}$ et entre 182.0 et 182.3 eV pour $\text{Zr}3d_{3/2}$. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures rapportant que les énergies de liaison pour le ZrO_2 quadratique se situent généralement autour de 182.6 eV pour $\text{Zr}3d_{5/2}$ [172], tandis que les oxynitrides (O-Zr-N) et les nitrures (ZrN) apparaissent à des énergies plus faibles (181.2 [173] eV et 179.2 eV [174] respectivement) en raison de la diminution de l'électronégativité des liaisons oxygène-zirconium-azote [173].

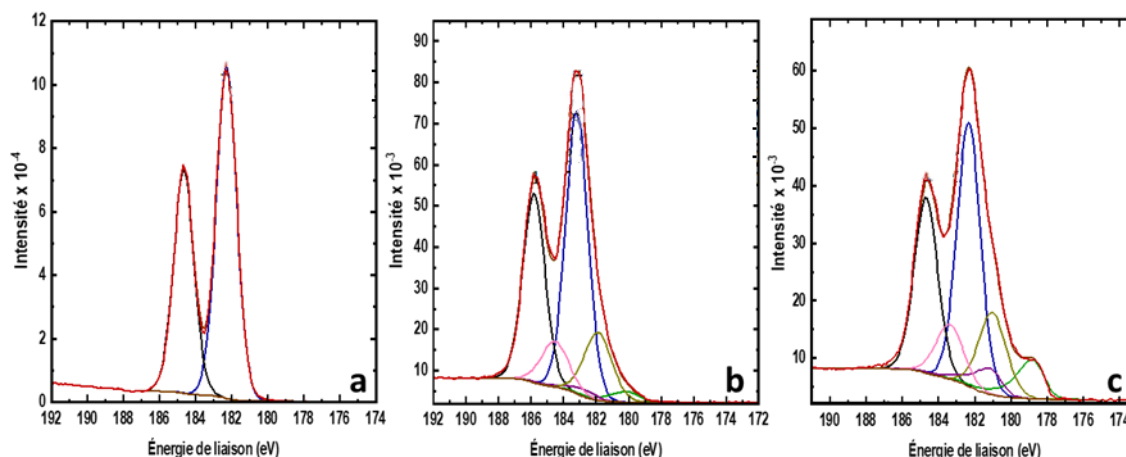


Figure 3-16 : Spectres XPS et décomposition des états de Zr 3d de l'échantillon Zr-07 pour les différents temps de pulvérisation 0 s (a), 60 s (b) et 600 s (c).

Tableau 3-5 : Pourcentage des 3 composantes de Zr3d à $t = 600\text{s}$.

Élément	Zr-07	Zr-08	Zr-09	Zr-10
ZrO_2	43.5	52	63.8	52.3
O-Zr-N	2.8	28	23.5	11.1
Zr-N	53.7	20	12.7	36.6

Les proportions relatives des composantes varient selon les échantillons analysés (voir le Tableau 3-5). Notamment, les échantillons Zr-07 et Zr-10 présentent les concentrations les plus élevées en ZrN après 600 s de pulvérisation. En effet cette la condition de dépôt de 0.2/0.4 sccm de O_2/N_2 est déterminée comme étant la condition qui nous permet d'avoir la plus haute concentration d'azote dans les couches selon les techniques de caractérisation précédentes. La caractérisation avec XPS en érosion permet de voir que dans le cas d'absence du plasma secondaire, l'azote présent dans la couche est plutôt sous forme de ZrN (53.7%) tandis que l'utilisation du plasma secondaire permet de baisser la concentration du ZrN dans les couche avec une augmentation de la concentration des liaisons O-Zr-N à 11% avec la concentration de ZrN à 36%.

3.3.2 Caractérisation électrochimique

La Figure 3-17 (a) présente les voltammogrammes des couches fines de Zr-03 (réalisées dans des conditions de 0.2 sccm pour O_2 et 0.4 sccm pour N_2 , avec recuit et avec le plasma RF) dans un milieu de HClO_4 0.1 M saturé par N_2 , à une vitesse de variation linéaire de potentiel de 50 mV.s^{-1} . Les résultats montrent des pics anodiques et cathodiques distincts, indiquant des réactions d'oxydation et de réduction à la surface du matériau ZrO_xN_y . Sous atmosphère de N_2 , ces pics traduisent des processus redox réversibles. En présence d' O_2 , les courbes de polarisation de la Figure 3-17 (b), obtenues avec une électrode tournante à 2500 rpm, montrent un potentiel d'apparition de l'ORR de 0.77 V vs RHE, avec une densité de courant atteignant $-130 \mu\text{A.cm}^{-2}$.

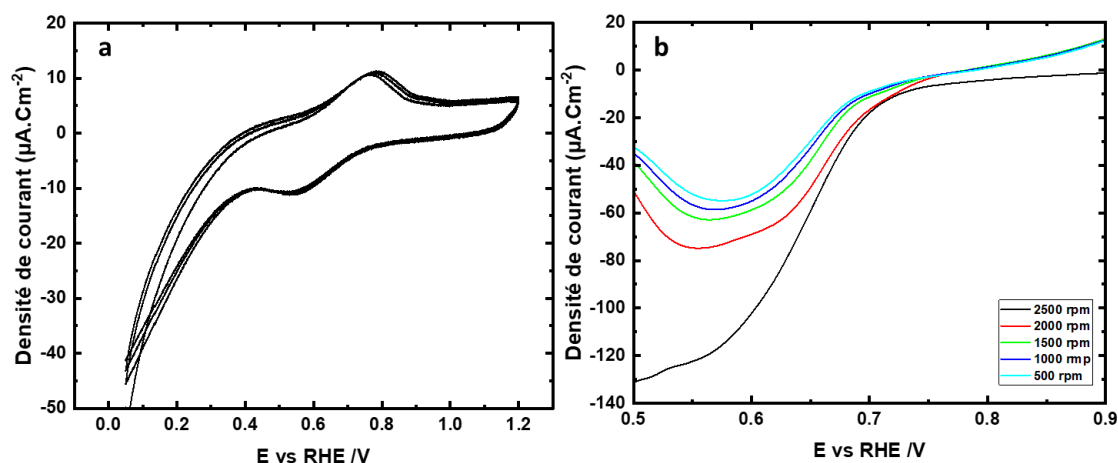


Figure 3-17 : (a) Voltammogrammes cycliques des couches minces de ZrO_xN_y saturées en N_2 à une vitesse de balayage de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un milieu de HClO_4 0.1 M . (b) Courbes de polarisation présentant l'activité des matériaux vis-à-vis de l'ORR avec une électrode tournante à 2500 rpm .

L'équipe de Ota et al. a montré que les couches minces d'oxynitride de zirconium présentent une activité intéressante pour la réduction de l'oxygène, avec un potentiel de départ d'environ 0.75 V vs. ERH dans H_2SO_2 0.1 M à une vitesse de balayage de $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [139]. Ces résultats sont dans le même ordre de grandeur que les nôtres. Les auteurs ont synthétisé les couches de ZrO_xN_y par pulvérisation magnétron réactive en mode RF, utilisant une cible en zirconium dans une atmosphère composée d'Ar, O_2 et N_2 . Le dépôt a été effectué sur du carbone vitreux polie, à une température de substrat constante de 800°C , une puissance de pulvérisation de 150 W , et une durée de dépôt de 80 minutes. Ils suggèrent que pour améliorer encore l'activité catalytique de ces matériaux, le dopage à l'azote ainsi que la création de défauts de surface sont essentiels. En parallèle, l'oxyde de Zr a montré un potentiel de départ de 0.8 V vs. ERH pour la réduction d'oxygène [141], et une autre étude a révélé que l'activité de réduction augmente avec la cristallinité des couches de zircone [138].

En combinant nos résultats avec ceux de la littérature, nous pouvons envisager que les catalyseurs à base de zirconium présentent un potentiel prometteur pour promouvoir la réaction de réduction de l'oxygène. Toutefois, leur développement nécessite d'augmenter la quantité de catalyseur synthétisé. Pour ce faire, le passage aux nanoparticules s'avère essentiel. Une méthode efficace pour obtenir une production élevée de nanoparticules, sans recourir aux voies chimiques, est le dépôt par PVD dans un liquide.

3.4 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a exploré la synthèse de couches minces de ZrO_xN_y par pulvérisation magnétron réactive et leurs propriétés physico-chimiques. Dans un premier temps, des couches submicrométriques ont été obtenues dans un mélange gazeux $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ à faible distance cible-substrat (5 cm). Les analyses morphologiques par MEB ont confirmé la formation de couches denses et colonnaires, indépendamment du mélange gazeux utilisé. En revanche, la vitesse de dépôt a été

influencée par les variations de débit de O_2 et N_2 . Bien que la distinction précise entre les compositions oxyde et oxynitride soit complexe, la combinaison des résultats DRX et EDX a permis d'estimer la composition des couches et de suivre les transitions entre les phases oxyde, nitrure et oxynitride, déterminant ainsi les conditions optimales pour obtenir des oxynitrides de zirconium.

Dans une deuxième étape, en vue de l'adaptation des films synthétisés aux applications électrochimiques, il était essentiel d'obtenir des couches fines (de l'ordre de la centaine de nanomètres) afin d'éviter la résistivité dans les catalyseurs. De plus, l'ajout de porosité dans ces couches permettrait d'augmenter la surface spécifique, favorisant ainsi l'augmentation des sites actifs. L'utilisation d'une grande distance entre la cible et le substrat (18 cm) est la technique envisagée afin d'augmenter la porosité. Un recuit après le dépôt a également été utilisé afin d'obtenir des couches cristallines. Les tests électrochimiques des couches n'ont montré aucun courant de réduction ce qui peut être relié à la composition des couches qui sont plutôt des oxydes.

Dans la dernière partie de ce chapitre, l'utilisation d'une source de plasma RF, combinée à l'ajout de H_2 , a été employée afin d'améliorer l'incorporation de l'azote dans des couches dite fine de ZrO_xN_y . Les techniques DRX, EELS et EDX ont permis de quantifier l'azote et l'oxygène dans les couches et ont montré que l'utilisation du plasma secondaire, associée à l'ajout de H_2 , entraîne une augmentation significative de la teneur en azote. En particulier, le ratio $\text{N}/(\text{Zr}+\text{O}+\text{N})$ passe de 0.21 à 0.31 grâce à cette configuration. L'utilisation de l'XPS en érosion a permis de déterminer la concentration des liaisons ZrO_2 , ZrN et O-Zr-N en surface et en profondeur des films. Quelle que soit la condition de dépôt utilisée, les résultats XPS montrent la présence d'une couche d'oxyde en surface. En profondeur, une coexistence des trois liaisons ZrO_2 , ZrN et O-Zr-N est observée, avec des proportions variables selon les conditions expérimentales.

Enfin, les essais électrochimiques réalisés sur des embouts de carbone recouverts de couches minces de ZrO_xN_y cristallines et riches en azote ont montré une nette amélioration de la performance pour la réaction de réduction de l'oxygène. L'utilisation de telles couches a permis d'augmenter le courant de réduction de l'oxygène par un facteur de 3, démontrant ainsi l'influence directe de la structure cristalline et de la teneur en azote sur l'activité électrochimique. Ces résultats confirment que les oxynitrides de zirconium constituent des candidats prometteurs pour des applications catalytiques. Toutefois, leur mise en forme sous forme de nanoparticules pourrait encore améliorer leur efficacité et leur potentiel catalytique.

4 Étude du procédé de pulvérisation magnétron sur liquide

Ce quatrième chapitre est divisé en quatre sous-parties consacrées respectivement à l'étude des interactions plasma/cible, de la phase gazeuse, du plasma et des interactions plasma/liquide lors d'un dépôt par pulvérisation magnétron sur un liquide (SoL) dans le second bâti appelé ARAMIS et décrit au chapitre 2. Dans une première partie, l'évolution de la tension de la cible permet d'obtenir des informations sur son état de surface en présence d'un liquide et sur les interactions plasma/cible. Dans un deuxième temps, l'évaporation du liquide et la composition de la phase gazeuse sont caractérisées grâce à la mesure de la pression dans la chambre et l'analyse par spectrométrie de masse. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des propriétés d'un plasma dans le mélange gazeux Ar-polyol (évaporé en raison du chauffage du liquide par le plasma) au moyen d'une sonde de Langmuir. Enfin, la dernière partie de ce chapitre porte sur l'étude des interactions plasma-liquide en utilisant l'outil MFPS capable de mesurer la vitesse de dépôt et la densité de flux d'énergie totale apportée à la surface du liquide. Bien que plusieurs matériaux aient été étudiés au cours de ma thèse, seule une cible de platine a été utilisée au cours de ce chapitre.

4.1 Etude des interactions plasma-cible

Pour comprendre l'effet de la présence du polyol sur les propriétés de surface de la cible de Pt, la tension de cible est mesurée et suivie au cours du temps de pulvérisation. Deux liquides ont été considérés (glycérol et PEG 400) et le pilulier contient 8 ml de liquide. Le plasma est initié à une pression fixe de 0.15 Pa sous un débit d'Ar de 10 sccm et la puissance délivrée par le générateur est augmentée de 25 à 150 W par palier de 25 W tous les 3 minutes. La distance cible – surface du liquide est fixée à 9.5 cm et la décharge est régulée en puissance (courant et tension flottante). L'évolution de la tension de la cible et de la pression dans l'enceinte sont reportées sur la Figure 4-1 pour les trois conditions : sans liquide, avec PEG et avec glycérol.

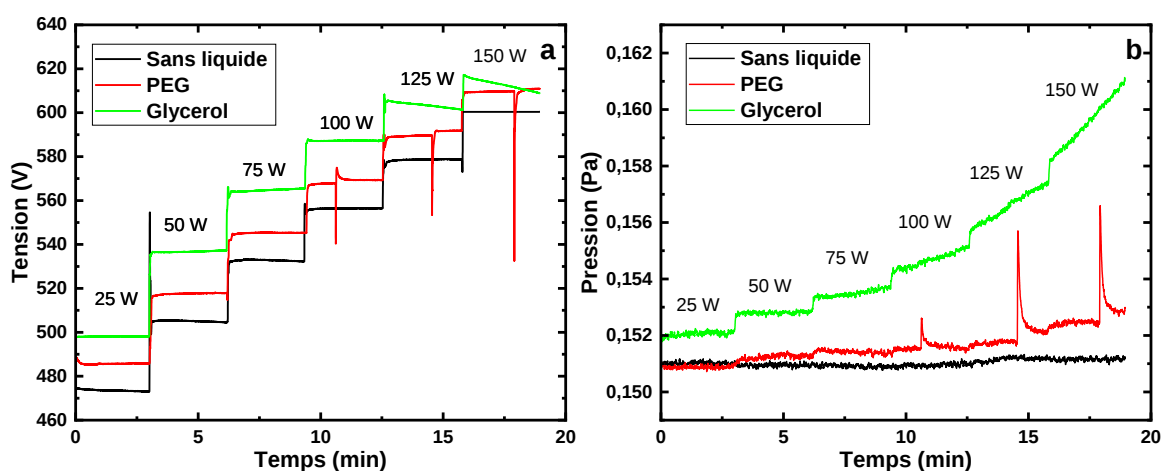


Figure 4-1 : Variation de la tension de la cible (a) et de la pression (b) pour différentes puissances (25 à 150 W) et pour trois conditions : sans liquide, avec PEG et avec glycérol.

Pour les trois conditions, on observe une augmentation de la tension de la cathode à mesure que la consigne de puissance augmente. Pour une valeur de puissance donnée, la cathode présente une tension plus élevée en présence d'un liquide qu'en son absence. Cette augmentation peut provenir d'une modification de l'impédance du plasma ou d'une modification de la composition des parois et notamment de la surface de la cible. En effet, les molécules évaporées (et éventuellement fragmentées) peuvent se condenser sur la cible initialement métallique, favorisant la formation de composés réactifs à sa surface. Ce phénomène, connu sous le nom de passage à un régime composé ou "mode empoisonné" et déjà évoqué au chapitre 1, est fréquemment observé lors des dépôts par pulvérisation magnétron dans un milieu réactif, notamment dans un mélange Ar/O₂ [175] et [176]. L'empoisonnement de la cible entraîne une modification du coefficient d'électrons secondaires (qui est d'environ de 1.8 dans le cas métallique pour le Pt [177] vs environ 0.3 pour le carbone [178]), ce qui affecte la tension de la cible afin de maintenir la décharge. Dans le cas présent, l'augmentation de tension témoigne d'une chute de l'émission d'électrons secondaires.

Parallèlement, l'augmentation de la puissance de travail pendant le dépôt en présence d'un polyol (glycérol ou PEG) cause une augmentation de la pression dans la chambre de dépôt comme indiqué sur la Figure 4-1 (b), alors que la pression ne varie pas en l'absence de liquide. La jauge baratron située à environ 30 cm du liquide et du magnétron indique une augmentation de pression de 0.152 Pa à 25 W à 0.162 Pa à 150 W (soit +6%) après uniquement quelques minutes de plasma. Si une telle augmentation peut sembler faible, un tel pourcentage est lui relativement important par rapport à la précision de la mesure et traduit d'une modification claire de la composition de la phase gazeuse (cf plus loin). La durée du dépôt pouvant atteindre une heure pour certaines synthèses étudiées dans les chapitres suivants, il peut être légitimement attendu que la pression partielle de polyol dépasse largement les 10% dans ces cas. Cette augmentation de pression est liée à l'évaporation du polyol sous vide, accentuée par son chauffage au cours du temps. L'énergie arrivant sur la surface du liquide (et les parois du pilulier) qui sera étudié dans la dernière partie de ce chapitre découle du rayonnement

IR éventuel des parois de l'enceinte (et préférentiellement de la cible) et des espèces énergétiques provenant du plasma (espèces pulvérisées, neutres, ions, radicaux, électrons, émission IR [50] [179] ...). Cette énergie qui augmente naturellement avec la puissance provoque donc un échauffement du liquide.

En comparant les résultats obtenus avec le glycérol et le PEG 400, il apparaît que l'augmentation de la tension de la cible est plus importante dans le cas du glycérol. Le glycérol a une pression de vapeur saturante plus élevée que celle du PEG 400 et sa vitesse d'évaporation est plus élevée dans les mêmes conditions de pression et de température. Ceci explique l'effet plus marqué dans le cas du glycérol.

En présence de glycérol, la tension de la cible reste stable pour chaque palier de puissance jusqu'à 100 W. À partir de cette valeur, la tension de la cible diminue au cours de sa pulvérisation à cause de son nettoyage ou bien à cause de l'augmentation de la pression dans l'enceinte. Ce phénomène est relativement bien documenté dans la littérature. Lorsque la pression augmente, la densité de gaz dans le plasma augmente également, ce qui réduit l'impédance du plasma. Ce phénomène n'est pas visible pour le PEG. Cependant dans ce cas, trois points d'instabilité de la tension de la cathode à $t = 10.6, 14.6$ et 17.9 min, où la tension chute brusquement, sont observés. Ces chutes sont accompagnées de pics de la pression, causés par l'éclatement des bulles présentes dans le PEG. Comme expliqué précédemment, la procédure de mise sous vide du liquide a été optimisée pour limiter l'apparition de bulles dans le liquide, mais elles ne sont pas totalement supprimées. Après chaque pic, on observe une légère augmentation de la tension de la cathode. Cette observation suggère un changement dans la composition de la phase gazeuse ou un empoisonnement important de la cible en moins d'une minute. La composition de ces bulles n'a pas été étudiée, mais il est vraisemblable qu'elles contiennent un mélange de polyol et d'air (emprisonné sur les parois de la fiole) et éventuellement d'eau (le glycérol étant très hygroscopique).

La Figure 4-2 montre l'évolution de la tension de la cible en présence de 8 ml de glycérol sur une durée de pulvérisation équivalente à une durée de dépôt, soit quelques dizaines de minutes, pour trois puissances différentes (50, 100 et 150 W), une distance cible-liquide de 9.5 cm et une pression de 0.1 Pa. Les résultats précédemment observés dans la Figure 4-1 sont confirmés et restent cohérents. Au bout de 30 min, la pression dans l'enceinte augmente respectivement de 5 et 15% pour 100 et 150 W.

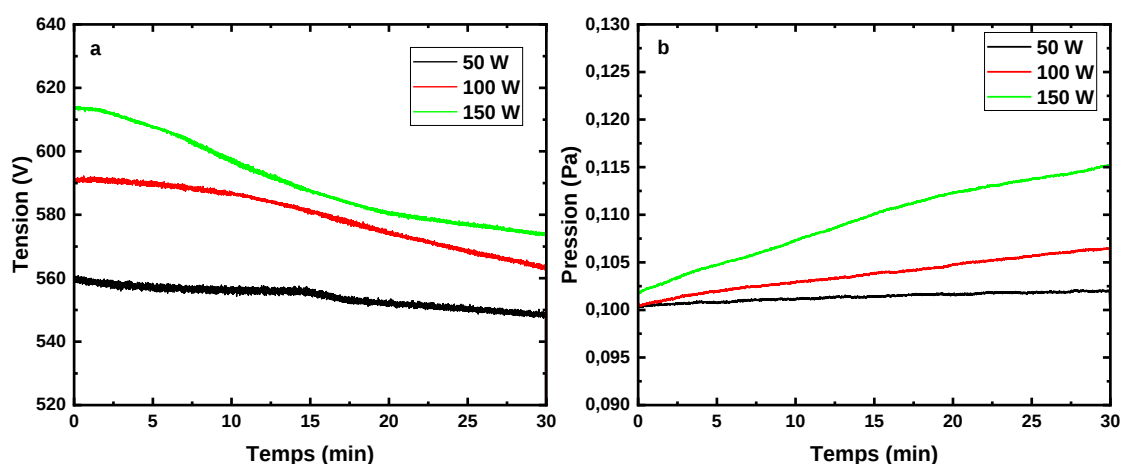


Figure 4-2 : Variation de la tension de la cible (a) et de la pression (b) pendant un dépôt de Pt dans 8 ml de glycérol pendant 30 min pour trois puissances (50, 100 et 150 W).

Outre la puissance, beaucoup d'autres paramètres affectent la pulvérisation magnétron sur liquide. La Figure 4-3 donne deux exemples ici : la distance cible-liquide et le volume de liquide. Les deux courbes pleines rouge et noire montrent l'évolution de la tension et de la pression en présence de 8 ml de liquide pour 7 et 9.5 cm à 50 W, les autres paramètres étant inchangés (30 minutes, 8 ml et 0.1 Pa). À 7 cm, la tension chute rapidement pour atteindre environ 485 V en fin de dépôt, alors qu'à 9.5 cm, elle reste stable autour de 550 V pendant toute la durée du dépôt. Cela suggère que la chute de tension n'est pas liée au nettoyage de la cible, mais plutôt à une augmentation de la pression partielle dans la phase gazeuse, qui réduit l'impédance du plasma. Les courbes rouge et noire en pointillées correspondent à un volume de 1 ml. Pour 9.5 cm, la tension de la cathode et la pression dans l'enceinte ne varient pas avec le temps du dépôt pour 1 et 8 ml de liquide. Pour une distance de 5.5 cm et un volume de 1 ml, la pression de l'enceinte augmente rapidement pendant une dizaine de minutes et se stabilise ensuite autour de 0.12 Pa. Cette augmentation rapide souligne que la rapide montée en température du liquide dépend naturellement de son volume. Au bout de 15 min, il a été observé que le liquide n'était pas totalement évaporé. Le plateau de pression observé témoigne donc qu'une température d'équilibre a été atteinte.

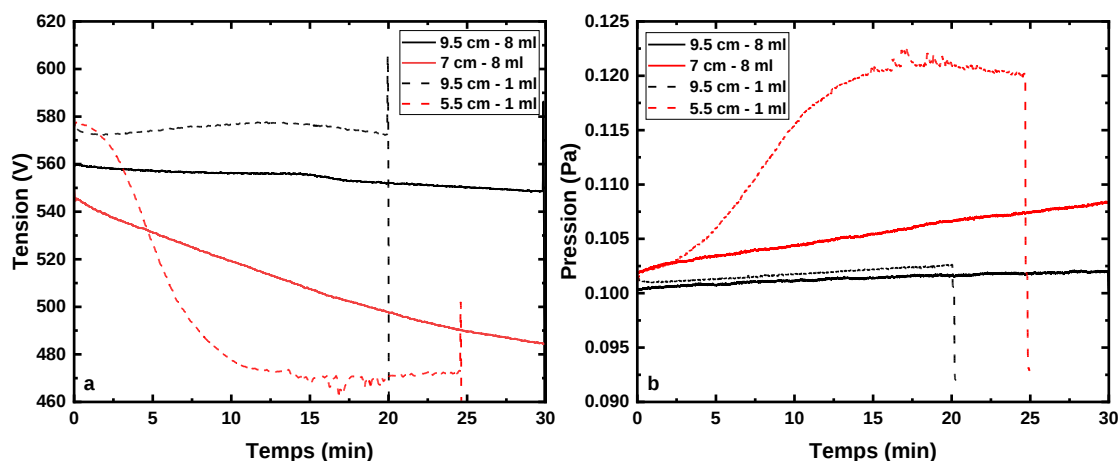


Figure 4-3 : Variation de la tension de la cible (a) et de la pression (b) pendant un dépôt de Pt dans du glycérol à 0.15 Pa et 50 W pour différentes distances cible-liquide et différents volumes du liquide.

4.2 Etude de la composition de la phase gazeuse

Pour mieux comprendre les propriétés physico-chimiques des matériaux synthétisés, il est essentiel de connaître la composition de la phase gazeuse. En partant d'une cible métallique et du seul gaz rare, l'argon, la pulvérisation magnétron est dite non réactive. Cependant, en présence d'un liquide, la composition de la phase gazeuse est modifiée au cours du temps à cause de son évaporation. Cette seconde partie a pour objectif de mesurer la composition de la phase gazeuse par spectrométrie de masse au cours de la synthèse de nanoparticules de Pt dans le glycérol pour différentes conditions de puissance et de distance entre la cible et le substrat.

4.2.1 Spectre de masse de référence du glycérol

La Figure 4-4 (a) montre le spectre de masse du glycérol $C_3H_8O_3$ (92 uma), issu du « [NIST DATA CENTER](#) » [180] et obtenu en mode d'ionisation positive par impact électronique avec une énergie électronique de 70 eV. L'ion moléculaire M^{+} du glycérol n'est pas visible à cette énergie. Les pics les plus intenses (61, 44, 43, 31, 29, 15 uma) sont issus de la fragmentation de l'ion moléculaire du glycérol. Le tableau représenté dans la Figure 4-4 (b) montre les ions fragments du glycérol détectés par spectrométrie de masse ainsi que leurs formules chimiques probables.

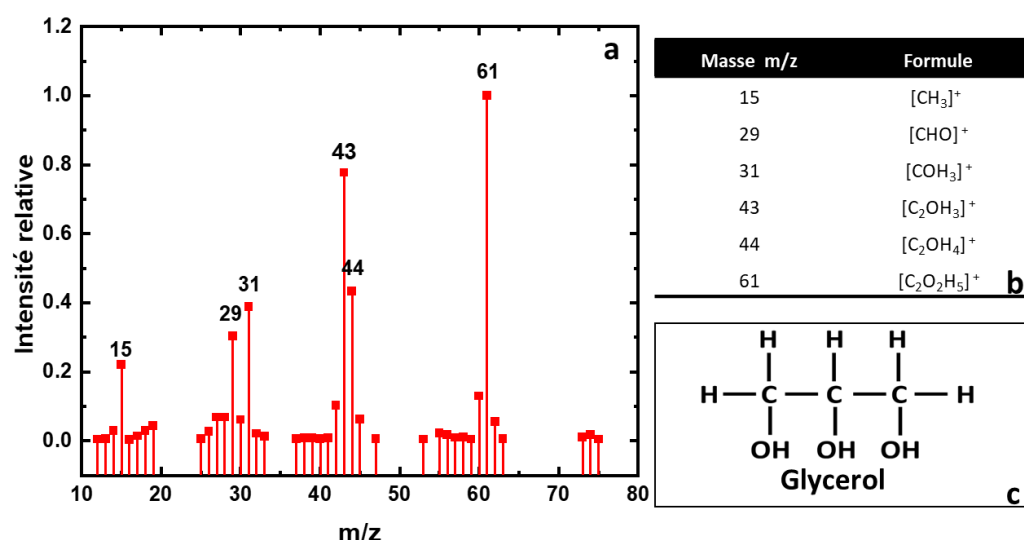


Figure 4-4 : (a) Spectre de masse du glycérol obtenu par spectrométrie de masse (données NIST) à 70 eV. (b) Ions fragments correspondants détectés par spectrométrie de masse avec leurs formules élémentaires possibles. (c) Formule générale du glycérol.

A. N. ZAVILOPULO et al. [181] ont mené une étude sur l'ionisation et la fragmentation du glycérol par impact électronique notamment près de leur seuil d'ionisation. Cette recherche utilise la spectrométrie de masse pour analyser les ions fragments résultants, fournissant des informations détaillées sur le processus d'ionisation. Ils ont aussi exploré la dépendance énergétique du processus d'ionisation, en identifiant les énergies nécessaires à la production des différents ions fragments. Le spectre de masse du glycérol qu'ils ont obtenu à 70 eV est cohérent avec le spectre de NIST. Dans leur spectre de masse, l'ion moléculaire du glycérol est absent, ce qui indique sa fragmentation complète. Les ions détectés incluent $[\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_5]^+$ ($m/z = 61$), $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ ($m/z = 43$), $[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$ ($m/z = 44$), et $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ ($m/z = 31$), ainsi que des ions $[\text{CH}_3]^+$ ($m/z = 15$) $[\text{CO}]^+$ et ($m/z = 28$) qui sont des produits de recombinaison issus de la fragmentation, et des ions $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 18$) et $[\text{H}_3\text{O}]^+$ ($m/z = 19$) résultant de la présence de radicaux hydroxyles OH multiples. À noter que les intensités relatives à ces trois dernières ($m/z = 18, 19, 28$) sont relativement faibles sur le spectre de référence issu de NIST. L'intensité maximale est obtenue pour la masse correspondant à l'ion $[\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_5]^+$ ($m/z = 61$) qui est complémentaire de l'ion $[\text{CH}_3\text{O}]^+$ ($m/z = 31$). Cette paire d'ions est produite par coupure de la liaison C-C et la charge est généralement localisée au niveau du carbone le plus substitué. La formation de l'ion $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ ($m/z = 43$) est lui obtenu par élimination d'une molécule d'eau à l'ion $[\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_5]^+$ ($m/z = 61$). Le fragment $[\text{CH}_3]^+$ est lui naturellement produit durant une dissociation secondaire suivi de la migration d'un proton.

4.2.2 Influence du chauffage du liquide sur la composition de la phase gazeuse

Avant d'étudier l'évaporation du glycérol pendant le dépôt par SoL sous l'effet combiné du vide et du chauffage plasma, nous avons choisi tout d'abord de chauffer le liquide sous vide à l'aide d'un porte-substrat chauffant sur lequel repose le pilulier et de suivre l'évolution par spectrométrie de masse de la phase gazeuse sans utilisation du plasma magnétron. Un premier thermocouple T1 est fixé sur la surface du porte-substrat afin d'enregistrer sa température. Un second thermocouple T2 est immergé à l'intérieur du liquide contenu dans le pilulier et la partie « active » du thermocouple est très proche du fond du pilulier. Un troisième thermocouple T3 est fixé quelques mm sous la surface du liquide (voir Figure 2-3 dans le chapitre 2). La Figure 4-5 montre l'évolution des températures T1, T2 et T3 ainsi que la température de consigne au cours du temps. À $t = 0$, une rampe de température entre 24 et 80 °C est appliquée sur le module de contrôle. La température du liquide T2 commence à augmenter après deux minutes de chauffage. Après 20 minutes de chauffage et une montée en température d'environ 1.5°C/min, la température du liquide semble se stabiliser autour de 50 °C, alors que la montée en température du porte-substrat est proche de 2°C/min et atteint au maximum 70 °C. Une fois le chauffage arrêté à $t = 28$ min, les températures du porte-substrat T1 et du volume de glycérol T2 diminuent avec une vitesse semblable à la phase de chauffage (1.5 et 2.0°C/min) jusqu'à atteindre la température ambiante. La température de la surface du liquide (T3) augmente uniquement à partir de 10 min et atteint une cinquantaine de °C au bout de 50 min à raison de 1.25°C/min entre 30 et 50 min. Ces deux enregistrements T2 et T3 montrent que la montée en température du liquide est plus lente en surface. Il existe donc un gradient de température entre le milieu du pilulier et la surface du liquide durant la phase de montée en température. Patel et al. [71] a également mis en évidence la présence d'un gradient de température dans le liquide (huile de ricin) durant le procédé SoL. Dans ce cas, la température du liquide augmente à un taux moyen d'environ 1°C/min dans des conditions de dépôt à 80 W et 0.6 Pa ce qui est comparable à mon étude.

Ces gradients de température peuvent avoir des conséquences sur les mécanismes menant au transport de NPs dans un liquide, notamment sous la forme de capillaire. La compréhension de cette diffusion est une étude à part entière. En effet, la différence de température et de viscosité qui en découle peut induire des mouvements de convection dans le liquide, mais ce phénomène ne contrôle pas à lui seul la diffusion des NPs. Il est essentiel de prendre en compte trois forces différentes : la tension superficielle du liquide, la gravité, ainsi que les forces d'interaction entre les NPs formées à la surface du liquide.

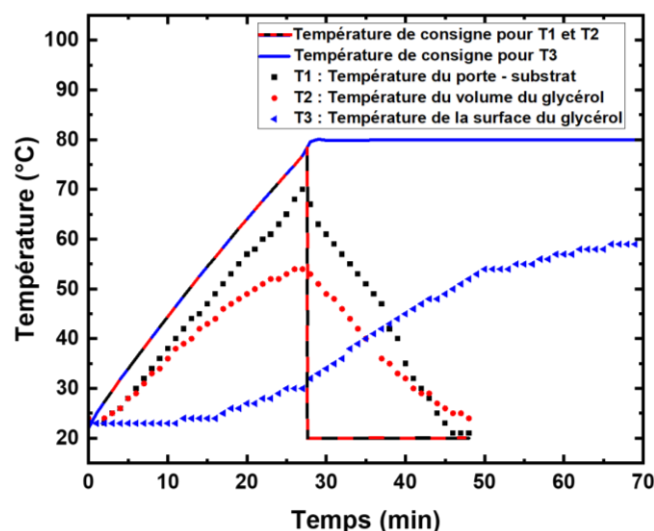


Figure 4-5 : (a) Evolution temporelle de la température de consigne, du porte-substrat T1, de la température du liquide T2 et de la surface du liquide T3 pendant le chauffage du porte-substrat sous vide et sans plasma.

La tension superficielle joue un rôle clé, en cherchant à minimiser l'énergie de surface à l'interface liquide-phase gaz. Sous l'effet d'un gradient thermique, la tension superficielle diminue localement dans les zones à plus haute température, ce qui provoque un déplacement du liquide vers les zones plus froides où la tension superficielle est plus élevée. Ce phénomène, connu sous le nom « d'effet Marangoni » [182], engendre des courants convectifs qui redistribuent les éventuelles NPs à la surface et dans le volume du liquide [183]. En parallèle, la gravité intervient en affectant les nanoparticules suspendues dans le liquide. Selon leur densité et leurs interactions avec le milieu environnant (effet thermophorèse), elles peuvent soit sédimenter vers le fond du liquide, soit rester en suspension si les flux thermiques ascendants générés par les gradients de température sont suffisamment puissants pour contrebalancer la force gravitationnelle. Enfin, les forces d'interaction directe entre les NPs elles-mêmes, ainsi qu'avec les molécules du liquide, influencent leur organisation locale. Ces interactions peuvent stabiliser certaines configurations ou, au contraire, provoquer des réarrangements en fonction des conditions thermiques et chimiques du système.

Ces forces interagissent de manière complexe, chaque composante jouant un rôle essentiel dans le comportement global du système. Par exemple, la gravité agit pour stabiliser le système, tandis que la force de Marangoni peut introduire des instabilités transitoires en générant des mouvements convectifs. Simultanément, la force capillaire régule le comportement à l'interface liquide-phase gaz, modulant l'impact des phénomènes thermiques sur la dynamique des nanoparticules. À l'échelle microscopique, Il existe d'autres types de forces telles que les forces électrochimiques qui peuvent ainsi déséquilibrer la diffusion de NPs dans un liquide.

La Figure 4-6 (a) montre une vue de dessus du dépôt des NPs de Pt dans le glycérol, obtenue à la fin du dépôt. Il est possible de voir sur cette photo que la matière déposée n'est pas uniforme à la surface du liquide. Des mouvements dus au gradient de température sont probablement la raison de cette

répartition non-uniforme. L'utilisation de l'équation suivante nous a permis de calculer approximativement le nombre de Marangoni (Ma) :

$$Ma = - \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{L_c \Delta T}{\eta \alpha}$$

Où : L_c est la longueur caractéristique du système (0.01 m), $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$ est la dépendance de la tension superficielle avec la température (-0.08 mN.M⁻¹K⁻¹ [184]), α est la diffusivité thermique du liquide (10⁻⁷ m².s⁻¹), η est la viscosité dynamique du glycérol (142.8 mPa.s [185]) et ΔT est la différence de température dans notre système (10 K).

Le nombre de Marangoni calculé de 1.5 indique que les effets thermocapillaires commencent à dominer dans le système par rapport aux effets dissipatifs de viscosité et de diffusion thermique. Cette valeur, étant supérieure à 1, signifie que la convection de surface générée par le gradient de tension superficielle devient prépondérante. Dans ce régime, les mouvements de fluide induits par les gradients de tension superficielle sont légèrement plus importants que les effets de viscosité et de diffusion thermique. Par conséquent, on peut s'attendre à observer des phénomènes caractéristiques de l'effet Marangoni, tels que des mouvements significatifs de fluide le long de l'interface (Figure 4-6). Bien que le système soit au-delà du seuil critique, la valeur de 1.5 suggère que ces effets, bien que dominants, ne sont pas encore extrêmement prononcés, permettant potentiellement l'observation de la transition vers un régime pleinement contrôlé par les effets Marangoni.

Compte tenu du manque de données dans la littérature sur ce sujet, nous envisageons d'utiliser un modèle CFD (Computational Fluid Dynamics) couplé au transfert thermique dans des liquides visqueux et thermo-dépendant afin de comprendre la diffusion des NPs dans les liquides lors d'un dépôt par SoL.

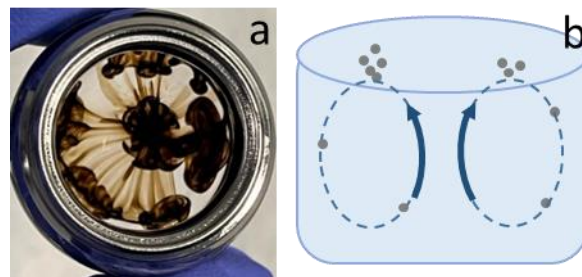


Figure 4-6 : (a) Photo (vue de dessus) du dépôt de Pt par Sol dans le glycérol. (b) Schéma de l'effet Marangoni dans le pilulier.

Une fois la température du liquide stable (au bout de 30 min), les analyses de la phase gazeuse ont pu être menées par spectrométrie de masse. Les résultats sont présentés dans les graphes de la Figure 4-7 sous vide secondaire à 10⁻³ Pa. Pour ces analyses, le spectromètre est utilisé en mode résiduel (RGA) en laissant la vanne derrière l'orifice de prélèvement complètement ouverte. L'intensité des spectres est normalisée par rapport au pic de masse 61, ce qui permet de comparer les intensités relatives des autres ions fragments. Les principaux pics d'intensité de la figure (a) sont observés pour

$m/z = 15, 18, 31, 43, 44$ et 61 . Ces masses, résultant de l'évaporation du glycérol, sont en accord avec les observations de A. N. Zavilopulo et al. [181] ainsi qu'avec les données du NIST Figure 4-4 (a). La différence notable dans notre étude est l'intensité de la masse 18 uma, attribuée à la présence d'eau détectée par l'ion $[H_2O]^+$ à $m/z = 18$. En effet, le glycérol contient trois groupes hydroxyles (OH), ce qui facilite la formation de molécules d'eau lors du chauffage par déshydratation de la molécule $C_3H_8O_3$, selon la réaction : $C_3H_8O_3 \rightarrow C_3H_4O + 2 H_2O$. Par ailleurs, la décomposition des ions $[C_2O_2H_5]^+$ ($m/z = 61$) en $[C_2H_3O]^+$ ($m/z = 43$) conduit à la formation de $[H_2O]^+$ comme évoqué précédemment. Ce phénomène est d'autant plus probable que l'intensité de l'ion $[C_2H_3O]^+$ ($m/z = 43$) est aussi importante sur cette figure. Une autre cause possible de la présence d'eau est la désorption des molécules d'eau adsorbées sur les parois de l'enceinte de dépôt, ceci en raison de la faible pression résiduelle d'eau. En comparant plus attentivement le spectre de masse à celui de NIST, on note également une augmentation d'intensité de $[CH_3]^+$ à $m/z=15$ et une diminution de $[CHO]^+$ à $m/z=29$ qui sont des produits de recombinaison issus de la fragmentation. L'évolution temporelle de l'intensité de ces pics au cours du chauffage du liquide de 24 à $80^\circ C$ ($2^\circ C/min$) en absence d'Ar est représentée dans le graphe de la figure 4-7b. On observe une augmentation progressive de l'intensité de tous les fragments ioniques au fil du temps, en accord avec l'augmentation de température. Ces tendances indiquent que l'évaporation du glycérol produit de plus en plus de fragments ioniques au fur et à mesure de la poursuite du chauffage, soulignant une relation directe entre le temps de chauffage et l'intensité de la fragmentation ionique.

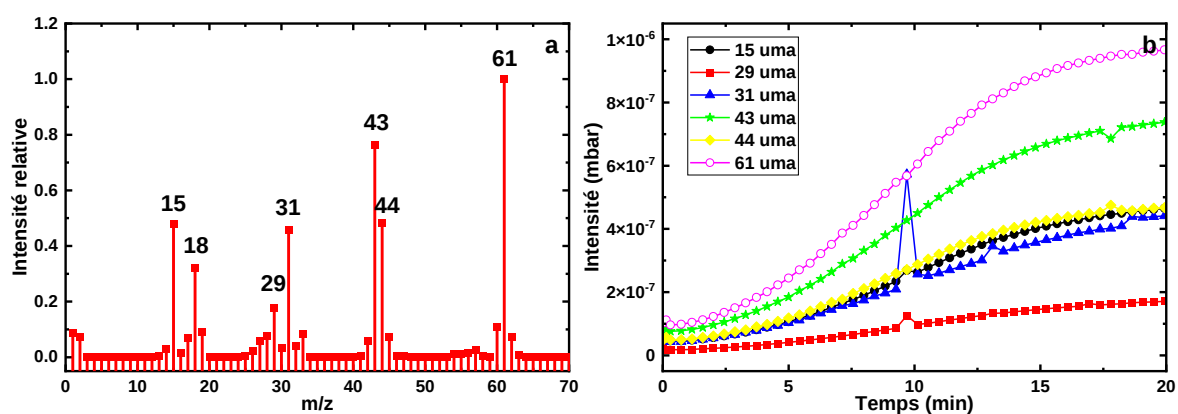


Figure 4-7 : a) Spectres de masse du glycérol chauffé à $80^\circ C$ (70 eV) sans Ar à 10^{-3} Pa. (b) évolution de l'intensité des ions détectés aux masses caractéristiques du glycérol.

4.2.3 Influence du plasma sur la composition de la phase gazeuse

L'évolution de la composition de la phase gazeuse a été suivie pour trois puissances : 50, 100 et 150 W. Comme dans le cas de l'étude du chauffage du liquide avec le porte-substrat chauffant, les températures du glycérol T2 et T3 ont été mesurées et reportées sur les graphes de la Figure 4-8. Pendant la pré-pulvérisation de la cible (entre -10 et 0 min), le liquide chauffe malgré la présence du

cache en inox entre le plasma et la fiole/pilulier contenant le liquide. Le cache en contact direct avec le plasma est chauffé quand le plasma est allumé et peut transmettre cette chaleur à la fiole placée à 1 cm en dessous. Un chauffage des parois latérales de la fiole est une seconde hypothèse expliquant l'augmentation de la température du liquide. Mais comme la température de surface est plus élevée que celle en volume (graphe (a)), la première hypothèse semble la plus probable. La température de surface du liquide monte très rapidement au-delà de 50°C (en quelques minutes) tandis que la température du volume monte lentement à plus de 45°C au bout de 30 min. Une fois le plasma éteint, la température du liquide commence à diminuer. La surface du liquide est refroidie plus rapidement que son volume.

Les variations de température relevées par T3 à la surface du liquide à 50, 100 et 150 W sont représentées sur la Figure 4-8 (b). L'augmentation de température durant les premières minutes où le cache est fermé est d'autant plus grande quand la puissance est élevée. Une fois le cache ouvert (plasma allumé), et dans les trois cas de figure, la température augmente rapidement durant la première minute, puis plus lentement avec une vitesse de 0.3, 0.5 et 0.7 °C.min⁻¹ pour 50, 100 et 150 W respectivement. La puissance la plus élevée entraîne une densité de flux d'énergie plus importante sur la surface du liquide, ce qui provoque une augmentation plus rapide et marquée de la température. L'évolution de la température de la surface du liquide à 150 W présente un comportement distinct par rapport aux deux autres puissances. À cette condition, le saut de température est plus faible durant la première minute, tandis que la courbe de montée en température entre 5 et 25 min présente de nombreuses instabilités (aucune certitude concernant leur origine).

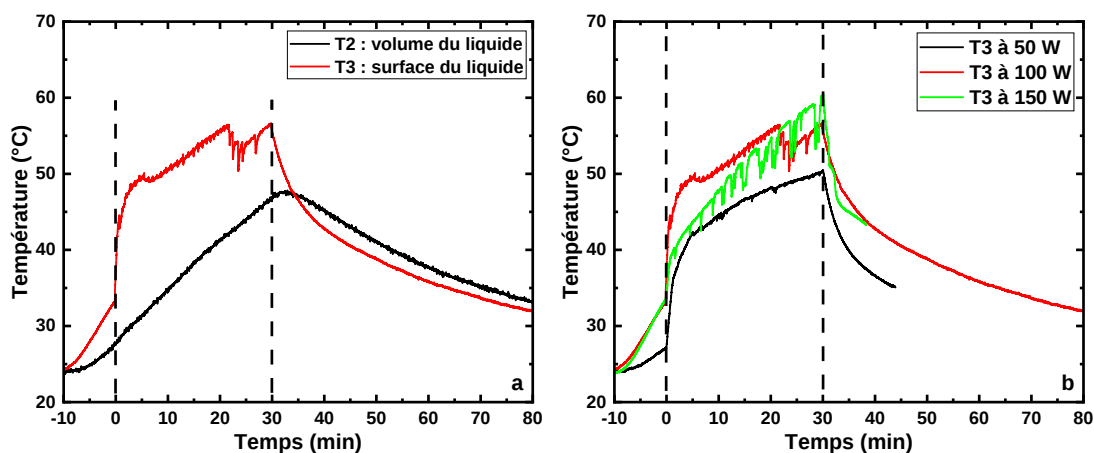


Figure 4-8 : a) Variation des températures du liquide en volume T2 et en surface T3 pour un dépôt à 100 W. b) Variation de la température du glycérol T3 pendant des dépôts à 0.1 Pa, 9.5 cm et différentes valeurs de puissance.

L'étude de Patel et al. [71] sur le dépôt de nanoparticules (NPs) de Cu dans l'huile de ricin a montré que la température du liquide passe de 24 °C à 44 °C après un dépôt de 30 min. Une autre étude rapportée par B. Brown et al. [120] pour un dépôt de NPs de Pt dans des liquides ioniques et dans le PEG 600 a montré que la température du liquide monte (de manière surprenante) à 150 °C après 5

min de dépôt, tandis qu'elle atteint 198 °C pour le dépôt dans le PEG 600. La distance de travail dans leur étude est de 8 cm avec une pression de 0.6 Pa et des puissances appliquées de 20 W et 60 W. La différence entre les températures obtenues pour les différents liquides malgré des paramètres expérimentaux proches des nôtres est peut-être due aux propriétés thermiques des différents liquides ou des contenants. Pour le cas du glycérol, la conductivité thermique est de $0.285 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [186], avec une capacité thermique spécifique de $2.21 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [187]. Pour l'huile de ricin, la conductivité thermique est plus faible, à $0.18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [188], tout comme sa capacité thermique spécifique, qui est de seulement $0.95 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$. En revanche, le PEG 600 présente des propriétés thermiques plus élevées, avec une conductivité thermique de $0.53 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [189] et une capacité thermique spécifique de $2.49 \text{ kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [145]. De telles valeurs ne peuvent pas à elles seules expliquer une telle différence de température. La mesure de la température d'un liquide placé en vis-à-vis d'un magnétron est assez complexe et on peut s'interroger sur la validité de ces températures de 100-200°C.

Tableau 4-1 : Fragments du glycérol selon NIST et observés dans notre étude où le chauffage est dû à l'interaction du liquide avec le plasma.

Masse (uma)	Formula	NIST	Plasma_50W	Ratio d'intensité (Plasma_50W / NIST)
1	$[\text{H}]^+$		✓	
2	$[\text{H}_2]^+$		✓	
15	$[\text{CH}_3]^+$	✓	✓	18
16	$[\text{CH}_4]^+$		✓	
17	$[\text{OH}]^+$		✓	
18	$[\text{H}_2\text{O}]^+$		✓	
28	$[\text{CO}]^+$		✓	
29	$[\text{CHO}]^+$	✓	✓	10
30	$[\text{CH}_2\text{O}]^+$		✓	
31	$[\text{CH}_3\text{O}]^+$	✓	✓	4
43	$[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$	✓	✓	2
44	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]^+$	✓	✓	6
61	$[\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_5]^+$	✓	✓	1

Comme le montre la Figure 4-9, qui compare le spectre de masse de référence du glycérol (NIST) avec celui obtenu sous un plasma de 50 W, les intensités des masses caractéristiques du liquide sont différentes entre les deux spectres. Les 6 principaux fragments du glycérol sont présents, mais une plus grande proportion de fragments de faible masse est observée dans notre cas. Le Tableau 4-1 répertorie l'ensemble des fragments identifiés sur la Figure 4-9 et sur le spectre de référence NIST, ainsi que les ratios d'intensité des pics pour les 6 valeurs de m/z (Plasma/NIST). Le chauffage du liquide provoque non seulement l'évaporation du glycérol, comme l'indique l'augmentation

progressive de la pression dans la chambre de dépôt, mais entraîne également une fragmentation des molécules lourdes en molécules plus légères.

Par exemple, la masse 61 uma, qui est la plus intense dans le spectre de masse du glycérol, devient la moins intense en présence du plasma. L'espèce correspondant à cette masse se fragmente en d'autres molécules plus légères. Comme évoqué précédemment, la molécule $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2]^+$ ($m/z = 61$) est fragmentée en $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ ($m/z = 43$) et $[\text{H}_2\text{O}]^+$ ($m/z = 18$), tandis que les intensités des pics de $[\text{CO}]^+$ ($m/z = 28$), $[\text{OH}]^+$ ($m/z = 17$) et $[\text{CH}_4]^+$ ($m/z = 16$) augmentent fortement en présence du plasma. Dans tous les cas, il est difficile de dissocier l'effet du plasma magnétron de l'effet du bombardement électronique dans la chambre d'ionisation du spectromètre et donc de comprendre le chemin de fragmentation des molécules de glycérol sous l'effet du plasma. Afin d'obtenir un spectre de masse plus représentatif de notre phase gazeuse, il aurait fallu réduire l'énergie des électrons dans la chambre d'ionisation afin de passer sous le seuil d'ionisation principale et secondaire du glycérol (en dessous de 10 eV [181]). Cependant, cette approche n'a pas été possible dans notre étude sans risquer d'endommager les filaments (voir section 2.2.1).

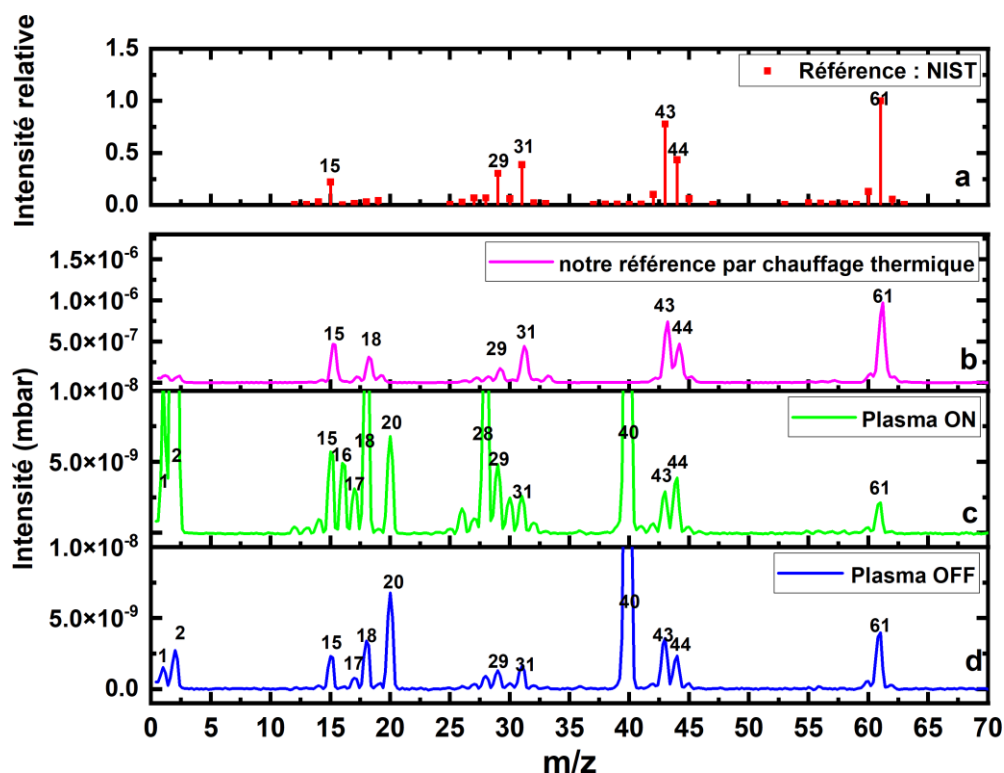


Figure 4-9 : Spectre de masse (a) du glycérol sous NIST, (b) évaporation du glycérol avec le porte substrat à 80°C (c) de la phase gazeuse dans notre procédé SoL à 0.1 Pa d'argon, 9.5 cm et 150 W (70 eV) et (d) de la phase gazeuse à 0.1 Pa d'argon avec plasma éteint.

L'analyse de la phase gazeuse à la fin du dépôt et avec un plasma éteint est représentée sur la Figure 4-9 (d). La comparaison entre le spectre de masse durant le dépôt (avec plasma) et le spectre de masse après le dépôt (sans le plasma) montre clairement la différence de composition de la phase gazeuse entre ces deux conditions alors que le liquide est sensiblement à la même température. L'intensité de

la masse 61 uma est plus faible avec le plasma allumé. Lorsque le plasma est éteint, le liquide reste chaud et l'évaporation continue, mais la fragmentation des molécules lourdes par plasma cesse. Cela entraîne une augmentation immédiate des masses lourdes et une diminution des fragments plus légers. Par exemple, l'intensité de la masse 61, initialement plus faible que celle des masses 43 et 44 avec le plasma allumé, augmente une fois le plasma éteint.

La Figure 4-10 illustre la variation temporelle de l'intensité maximale des 6 fragments principaux du glycérol (plus les deux fragments $[\text{CO}]^+$ pour $m/z = 28$ et $[\text{OH}]^+$ pour $m/z = 17$) générés par un chauffage dû au plasma à des puissances comprises entre 50 W et 150 W avec une distance de 9.5 cm et dû à un plasma de 50 W à une distance de 7 cm. La comparaison entre les différentes puissances montre naturellement une augmentation de l'intensité des fragments avec l'accroissement de la puissance. Comme indiqué précédemment (Figure 4-8), l'augmentation de la puissance appliquée entraîne des températures du liquide plus élevées, ce qui conduit à une évaporation accrue. Cela est confirmé par l'augmentation de la pression dans l'enceinte (Figure 4-1 b).

Les Figure 4-10 (a) et Figure 4-10 (d) illustrent l'évolution des fragments de glycérol pour deux distances, 7 cm et 9.5 cm à puissance fixe (50 W). À 7 cm, l'évaporation est plus intense, comme confirmé par la variation de pression (Figure 4-3). En effet, proche du magnétron, la vitesse de dépôt est plus élevée ainsi que le rayonnement du plasma, ce qui entraîne une évaporation plus intense que lorsqu'on éloigne le magnétron, expliquant l'augmentation de l'abondance des fragments de glycérol. Par ailleurs, les masses prédominantes diffèrent selon la distance, suggérant une fragmentation secondaire plus marquée à faible distance.

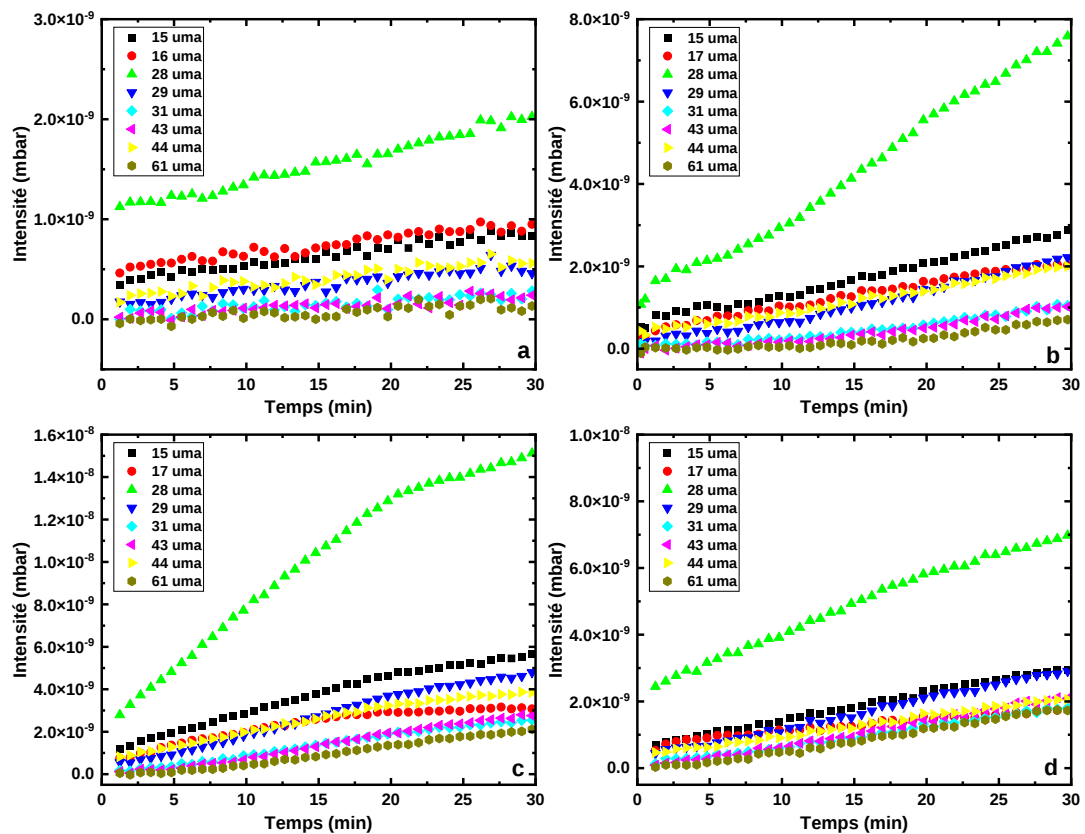


Figure 4-10 : Variation temporelle des fragments du glycérol à 0.1 Pa et différentes puissances et distances:
a) 9.5 cm / 50 W, b) 9.5 cm / 100 W c) 9.5 cm / 150 W et (d) à 7 cm / 50 W.

En conclusion, l'augmentation de la puissance et la diminution de la distance cible-substrat enrichit la phase gazeuse en glycérol du fait de son évaporation du pilulier. Simultanément, faire croître la puissance, peut augmenter la densité des électrons, intensifiant l'ionisation et la fragmentation des molécules de glycérol évaporées. Ces phénomènes combinés expliquent l'augmentation de l'intensité des fragments dans le spectre de masse observée à des puissances plus élevées. Une proposition du schéma réactionnel de l'évaporation de la molécule de glycérol par plasma ainsi que les différentes étapes de sa fragmentation est représentée dans la Figure 4-11.

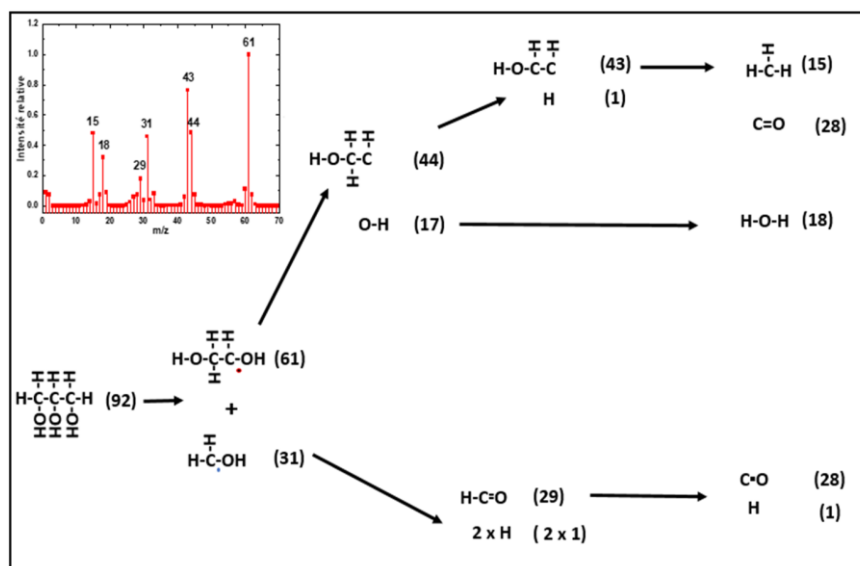


Figure 4-11 : Schéma réactionnel du glycérol sous l'effet d'un chauffage par plasma et du bombardement électronique (eV) dans le spectromètre de masse.

Il est important de noter que les différents fragments issus de l'évaporation du liquide peuvent avoir une influence sur les mécanismes de croissance des NPs (en phase gazeuse éventuellement, mais surtout à la surface du liquide) et finalement sur leurs propriétés de surface, notamment leurs propriétés catalytiques et la réactivité de ces surfaces. Les molécules de glycérol sont en effet connues pour pouvoir réduire des sels métalliques et stabiliser les surfaces de NPs sans utilisation d'agents de réductions, de surfactants extérieurs ou de solvant organiques (en général coûteux, voire toxiques et pas très écologiques) [190].

4.3 Etude des propriétés du plasma Argon-polyols

Une étude plus fondamentale sur l'évolution des paramètres du plasma lors d'un dépôt de NPs dans un polyol a été menée en utilisant la sonde de Langmuir incluse dans le capteur MFPS. Cette partie a pour objectif d'étudier l'influence de la présence d'un polyol sur les propriétés du plasma d'argon notamment sur la température et la densité électroniques puisque les électrons gouvernent la production des espèces réactives par dissociation/ionisation du précurseur polyol et ses fragments issus de l'évaporation.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés du plasma d'Ar pour le dépôt de Pt sans la présence de liquide. Pour toutes les conditions étudiées, la distance cible-substrat est restée constante à 9.5 cm. Le graphe de la Figure 4-12 présente un exemple de la caractéristique courant- tension ($I_s - V_s$) obtenue à 0.5 Pa et 100 W (a) ainsi que son traitement obtenu entre -40 et +10 V (b). Les courbes $I(V)$ obtenues sont traitées avec le logiciel MFPS- Analysis pour déterminer les principaux paramètres plasma, en supposant que la distribution de l'énergie des électrons soit maxwellienne. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 4-2 pour les différentes conditions utilisées. Ce

traitement consiste à dériver deux fois la courbe $I_s - V_s$ en appliquant une méthode de lissage entre chaque dérivée. La partie 2.3.2 donne plus de détails sur ce traitement.

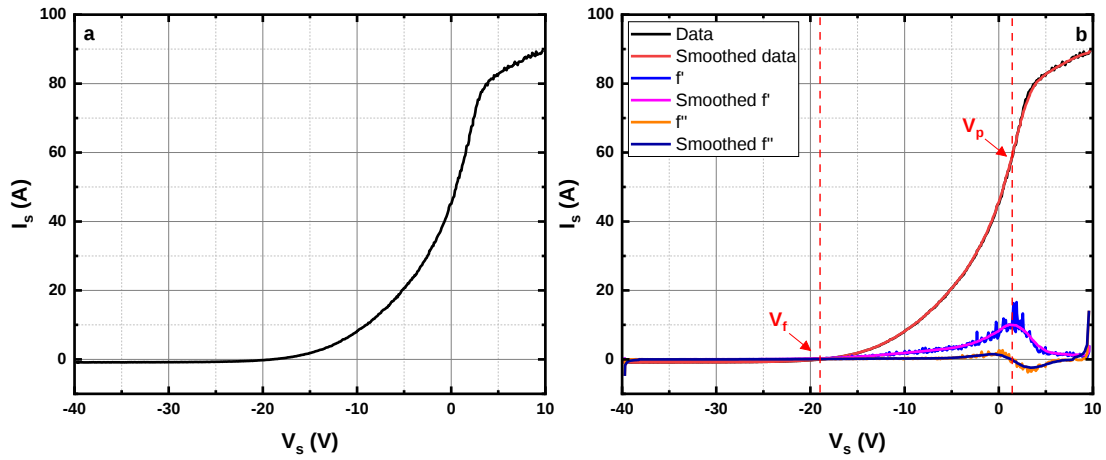


Figure 4-12 : Caractéristiques courant-tension (I_s - V_s) pour un plasma d'Ar (100 W, 0.5 Pa, 9.5 cm).

Le potentiel flottant (V_f) varie entre -40 et -19 V suivant les conditions, ce qui dénote d'une forte dépendance à la pression et à la puissance, tandis que le potentiel de plasma (V_p) varie lui très légèrement (autour de 1 V), suggérant une forte variation de la température électronique (T_e). Effectivement, celle-ci est beaucoup plus élevée à basse pression (autour de 8.5 eV à 0.15 Pa contre 5 eV à 0.5 Pa). Cette variation est documentée dans la littérature pour la variation de la pression [191], [192] et [193]. Ceci est typique, car l'augmentation de la pression conduit à plus de collisions et à une diminution de l'énergie moyenne des électrons. En revanche, la variation de la puissance n'introduit pas de modification significative de la température électronique, comme discuté dans le travail de M. Spolaore et al. [194] lors d'une décharge DC d'un plasma d'Ar avec une variation de puissance entre 25 et 100 W.

Dans la gamme de pression utilisée dans cette étude (inférieure à 0.5 Pa), la densité électronique n_e augmente avec la pression et la puissance. Une puissance plus élevée injecte plus d'énergie dans le plasma, générant plus d'ions et d'électrons. Dans la gamme de pression utilisée, une pression plus élevée signifie plus de particules disponibles pour l'ionisation, augmentant ainsi la densité électronique. Ces observations sont confirmées dans la littérature [191] et [192].

Les caractérisations courant-tension obtenues à 0.15 Pa n'atteignent pas la branche ionique, ce qui rend impossible la détermination de la densité ionique à cette pression. Néanmoins, à 0.5 Pa, la densité ionique est plus élevée pour la grande valeur de puissance, en raison d'une plus grande ionisation, résultant en un plasma plus dense. Ceci est cohérent avec l'augmentation observée de la densité électronique dans les mêmes conditions.

Tableau 4-2 : Paramètres du plasma d'Ar sans liquide avec une distance cible Pt – sonde de 9.5 cm.

Paramètres plasma	50 W 0.15 Pa	100 W 0.15 Pa	50 W 0.5 Pa	100 W 0.5 Pa
V_f (V)	-40	-36	-20	-19
V_p (V)	1.0	1.4	1.4	1.5
T_e (eV)	8.7	8.5	5.2	5.2
n_e (m^{-3})	1.0×10^{16}	1.9×10^{16}	2.1×10^{16}	3.7×10^{16}
n_i (m^{-3})	Pas de valeur déterminée	Pas de valeur déterminée	1.8×10^{16}	6.4×10^{16}

Le graphe de la Figure 4-13 (a) présente les caractéristiques courant-tension pour les différentes conditions : sans liquide, avec glycérol et avec PEG à la fin d'un dépôt de 10 min à 50 W. Comme la différence entre les trois courbes est assez faible, la Figure 4-13 (b) présente la zone d'intérêt en échelle semi-logarithmique. Les paramètres plasma issus du traitement de ces courbes sont donnés dans le Tableau 4-3.

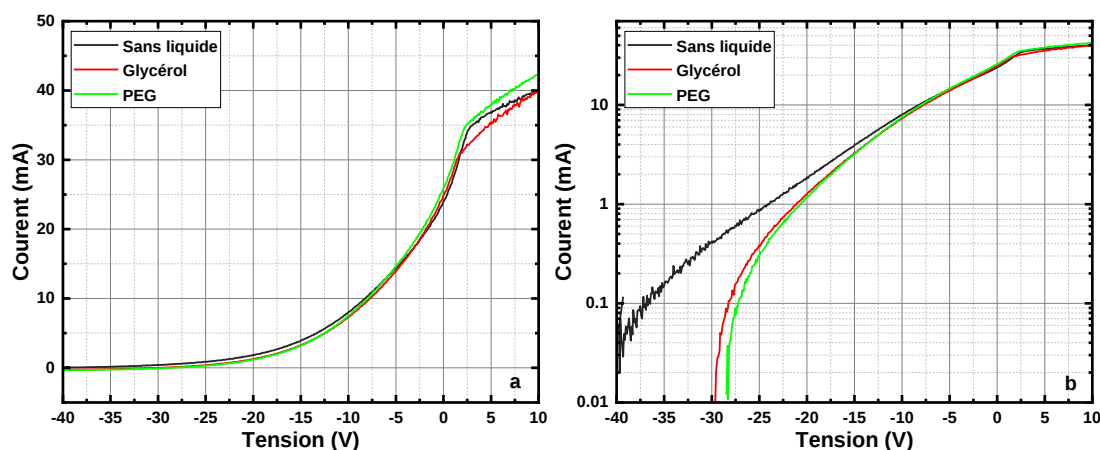


Figure 4-13 : Caractéristiques courant-tension pour un plasma d'Ar (Pt, 0.15 Pa, 50 W, 9.5 cm).

Tableau 4-3 : Paramètres plasma d'Ar (Pt, 0.15 Pa, 50 W, 9.5 cm) : sans liquide , avec glycérol et PEG.

	Sans liquide	Glycérol	PEG
V_f (V)	-40	-32	-30
V_p (V)	0.9	1.1	1.2
T_e (eV)	7.7	7.1	6.7
n_e (m^{-3})	9.6×10^{15}	1.1×10^{16}	1.2×10^{16}

Le potentiel flottant augmente avec la présence d'un polyol, de -40 V à -30 V dans le cas du PEG 400, tandis que le potentiel plasma montre une légère augmentation (de 0.9 à 1.2 V sans et avec le polyol). Par ailleurs, une température électronique plus basse est observée en présence des polyols, probablement due à une augmentation des collisions inélastiques entre les électrons et les molécules du polyol, qui transfèrent l'énergie des électrons vers l'excitation ou la fragmentation des molécules. La densité électronique n_e semble pas être significativement influencée par l'ajout de polyols, contrairement à d'autres études de plasma d'argon dans lequel on introduit des molécules carbonées

(comme l'hexane [195], l'acétylène [60] [61] et le méthane [61]). Dans ces différentes études, l'ajout d'hexane ou d'acétylène modifie drastiquement les paramètres plasma comme T_e et n_e , mais également V_p et V_f mesurés également par une sonde de Langmuir. Un tel équipement permet donc d'obtenir facilement des informations sur les propriétés du plasma. Cependant, il est important de garder à l'esprit que la surface de la sonde peut très vite être polluée par des composés organiques. Pour remédier à ce problème, d'autres techniques non intrusives et permettant de sonder plus finement un plasma peuvent être utilisées comme l'interférométrie microonde ou la spectroscopie optique (émission, absorption...).

4.4 Etude des interactions plasma-liquide

La technique SoL est de plus en plus utilisée pour le dépôt de NPs dans un liquide, néanmoins il existe très peu d'études mettant l'accent sur l'interaction du plasma avec la surface du liquide. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à suivre l'évolution du flux d'espèces pulvérisées (à travers la vitesse de dépôt) et la densité de flux d'énergie arrivant à la surface du liquide.

4.4.1 Vitesse de dépôt

La Figure 4-14 montre l'évolution temporelle de la vitesse de dépôt du Pt (exprimée en $\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$) avec ou sans liquide par pas d'une minute, lors d'une synthèse à 50 W et 0.15 Pa. À titre d'information, $0.15 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ correspond à une vitesse de dépôt de $17.4 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ si on considère que le flux de matière est composé uniquement d'atomes de Pt et que le film qui en résulte possède la densité du Pt massif (densité de $21.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

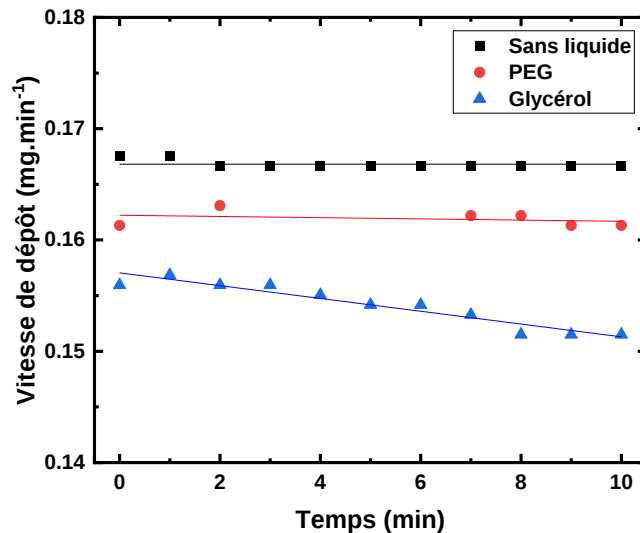


Figure 4-14 : Evolution temporelle de la vitesse de dépôt durant le dépôt de Pt à 50 W et 0.15 Pa sans liquide (■), avec PEG (●) et avec glycérol (▲).

Comme le montrent les graphes de la Figure 4-14, la vitesse de dépôt reste quasi-constante sur les 10 minutes de dépôt pour les trois cas. L'ajout du glycérol dans l'enceinte entraîne une légère diminution de la vitesse de dépôt (entre 7 % et 10 %) par rapport au cas sans liquide. La présence

des molécules évaporées de glycérol ou de PEG en lieu et place de l'argon augmente la section efficace moyenne des collisions élastiques (alors que la pression totale reste théoriquement identique grâce la régulation) diminuant ainsi le libre parcours moyen des espèces ce qui pourrait expliquer la chute de la vitesse de dépôt.

Cette baisse de la vitesse de dépôt peut également être expliquée par la contamination de la cible, comme évoqué au début de ce chapitre. Du fait de son empoisonnement par des espèces issues de la décomposition du polyol, le coefficient d'émission des électrons secondaires est modifié et la tension s'ajuste pour maintenir la décharge plasma et la consigne de puissance. Cette modification se traduit par une baisse du rendement de pulvérisation et, par conséquent, une diminution de la vitesse de dépôt.

Les pressions de vapeur saturante du PEG et du glycérol sont différentes, entraînant une évaporation plus facile du glycérol et une interaction accrue avec les particules pulvérisées, ce qui réduit davantage la vitesse de dépôt dans le cas du glycérol (par rapport au PEG).

4.4.1.1 Effet de la variation de puissance

La Figure 4-15 (a) montre un exemple de l'évolution temporelle de la vitesse de dépôt de Pt pour différentes valeurs de puissance (entre 25 et 150 W) sans liquide. La consigne de puissance est appliquée pendant 30 s puis le plasma est éteint durant 100 s avant la prochaine consigne. À chaque allumage du plasma, la vitesse de dépôt passe rapidement de zéro à quelques dixièmes de mg.min^{-1} . À chaque extinction, un pic apparaît qui semble être un artefact de mesure (non relié à un mécanisme physico-chimique se produisant durant la synthèse). Les valeurs de vitesse de dépôt dans le cas d'un dépôt sans liquide, avec PEG et avec glycérol sont reportées sur la figure (b) afin de comparer les valeurs entre elles. Cette figure montre que la chute de la vitesse de dépôt avec la présence d'un liquide s'accroît à mesure que la puissance augmente. Celle-ci peut être directement reliée à l'évaporation du liquide qui est plus élevée avec les plus hautes puissances et qui modifie donc la composition de la phase gazeuse et la contamination de la cible. La différence de vitesse de dépôt entre le PEG et le cas sans liquide est plus faible que pour le glycérol, ce qui s'explique par la plus faible volatilité du PEG par rapport au glycérol.

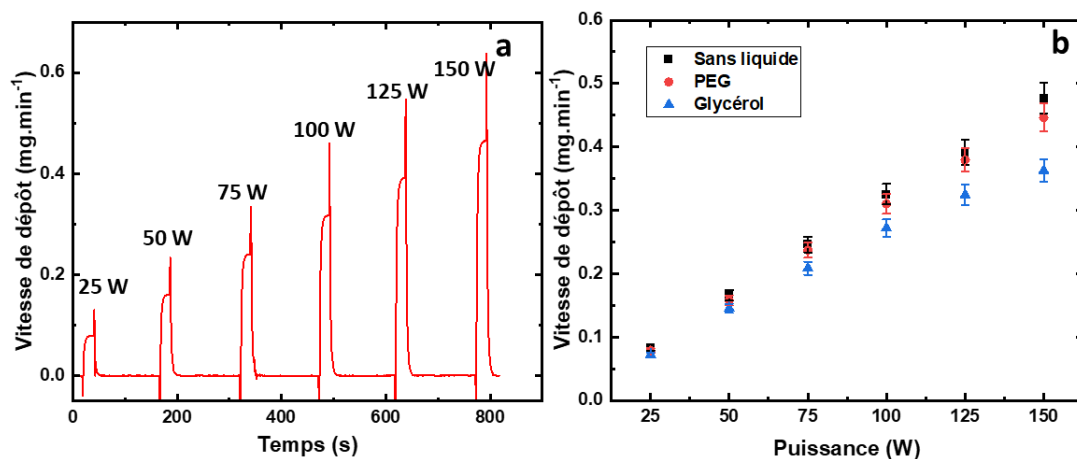


Figure 4-15 : a) Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance pendant un dépôt sans liquide. b) Récapitulatif des vitesses de dépôt en fonction de la puissance sans et avec un polyol.

4.4.1.2 Effet de la variation de la pression

La mesure de la vitesse de dépôt en fonction de la pression a été effectuée dans trois conditions : sans liquide, avec glycérol et avec PEG. La Figure 4-16 montre son évolution entre 0.15 et 2 Pa. La pression n'a pas été augmentée au-delà de 2 Pa, car des pressions plus élevées favorisent la formation de films en surface du liquide et non des NPs [196]. Les trois régions mentionnées précédemment sont observées : pour $p < 0.7$ Pa (basse pression), la vitesse de dépôt augmente ; entre 0.7 et 1.3 Pa (moyenne pression), la vitesse de dépôt reste plutôt constante ; et au-delà de 1.3 Pa (haute pression), la vitesse de dépôt commence à diminuer.

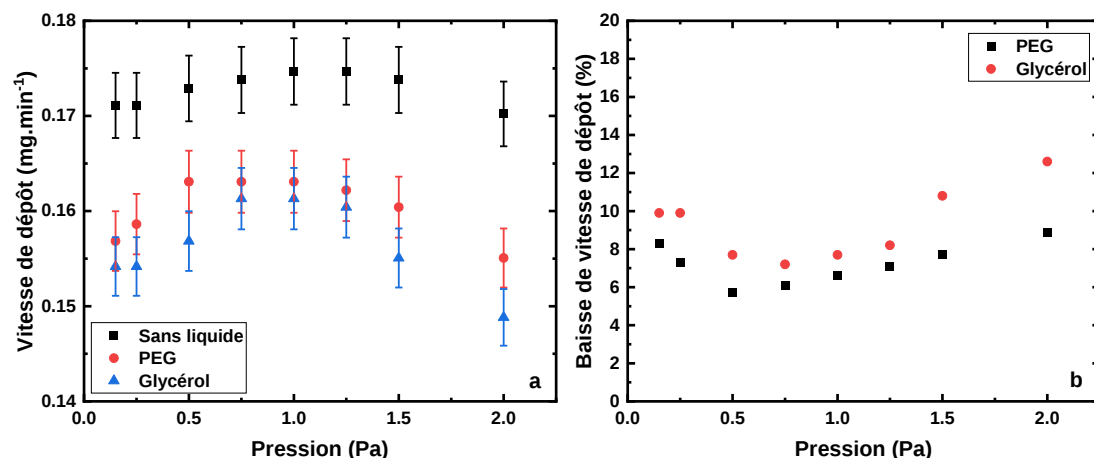


Figure 4-16 : a) Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la pression. b) pourcentage de la baisse de vitesse de dépôt avec le PEG et glycérol par rapport à un dépôt sans liquide.

La Figure 4-16 (b) montre le pourcentage de diminution de la vitesse de dépôt en présence du liquide par rapport à notre référence (dépôt sans liquide). Pour les pressions comprises entre 0.15 et 0.7 Pa, le pourcentage de la baisse de la vitesse de dépôt par rapport à la vitesse sans liquide diminue pour les deux cas, PEG et glycérol. Cette baisse atteint une valeur minimale à une pression d'environ

0.7 Pa, puis augmente par la suite. La comparaison entre les deux figures nous permet de conclure que, dans le cas où la vitesse est faible, l'écart entre la vitesse avec et sans liquide est grand, et plus la vitesse est élevée, plus cet écart est petit. Cela peut s'expliquer par la contamination de la cible avec l'évaporat du polyol, qui est assez élevée lorsque la vitesse de dépôt est faible, ce qui conduit à un écart plus grand par rapport au cas où la vitesse est élevée.

4.4.2 Densité de flux d'énergie

Comme évoqué précédemment, l'un des paramètres critiques influençant les propriétés des films préparés par pulvérisation magnétron est la densité de flux d'énergie. Dans le cas du procédé SoL, il est raisonnable de penser que celui-ci va également être critique puisqu'il va influencer le chauffage du liquide, son évaporation, la composition de la phase gazeuse et donc les propriétés de NPs d'autant plus que leur diffusion dans le liquide en sera modifié également. Ce paramètre est déterminé pendant un dépôt de Pt de 10 minutes à 0.15 Pa et une puissance de 50 W, avec des mesures prises chaque minute. Le graphe ci-dessus (Figure 4-17) montre l'évolution de la densité de flux d'énergie en mW.cm^{-2} dans les trois conditions : sans liquide, avec du PEG et avec du glycérol.

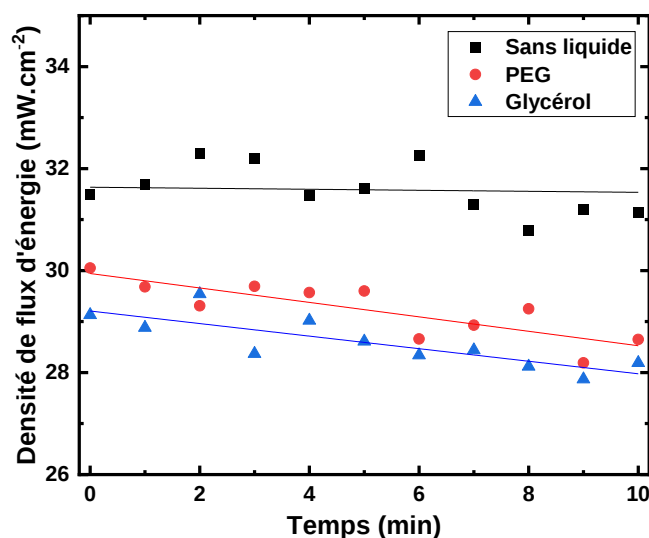


Figure 4-17 : Evolution temporelle de la densité de flux d'énergie durant le dépôt de Pt à 50 W et 0.15 Pa sans liquide, dans le PEG et dans le glycérol.

Les résultats montrent que la densité de flux d'énergie reste relativement stable au fil du temps pour un dépôt sans liquide, tandis qu'une petite chute est notable pour les dépôts sur un polyol. Il n'y a pas de différence notable entre les mesures effectuées avec PEG et glycérol, mais on observe une légère différence entre les mesures avec ces liquides et celles réalisées sans liquide. Sans liquide, la densité de flux d'énergie se maintient autour de 32 mW.cm^{-2} , tandis qu'avec le PEG et le glycérol, elle est inférieure, se stabilisant autour de 30 mW.cm^{-2} pour le PEG et $28\text{-}29 \text{ mW.cm}^{-2}$ pour le glycérol. Bien que cette différence soit faible, inférieure à 10 %, elle est systématiquement observée à chaque répétition des expériences, ce qui suggère une tendance persistante.

En résumé, nos observations montrent que la densité de flux d'énergie reste stable au cours des 10 minutes de dépôt, mais diminue d'environ 10 % en présence de liquide.

4.4.2.1 Effet de la variation de la puissance

La variation temporelle de la densité de flux d'énergie en fonction de différentes puissances, entre 25 et 150 W, est observée sur la Figure 4-18 pour un dépôt sans liquide. Pour chaque puissance, un dépôt est effectué pendant 2 minutes avec le cache fermé entre le plasma et la sonde. Après ces 2 minutes, le cache est ouvert pour mesurer le flux d'énergie durant 20 s, période durant laquelle un pic correspondant à l'énergie transférée par les espèces énergétiques du plasma est enregistré. Durant cette mesure, le dépôt continue sur le liquide. Une fois la mesure terminée, la puissance est modifiée et un nouveau dépôt est effectué durant 2 minutes à la puissance suivante, suivi d'une autre mesure de 20 secondes. Ce cycle est répété pour chaque variation de puissance. Le graphe (b) montre finalement que la densité de flux d'énergie augmente d'une manière linéaire avec l'augmentation de la puissance (b) pour les différents cas sans et avec liquide (PEG et glycérol). Ces résultats sont cohérents avec d'autres études comme celle de Cormier et al [197]. À faible puissance, la quantité d'énergie transférée est très similaire entre les trois conditions. Cependant, un petit écart d'énergie transférée apparaît entre les conditions à mesure que la puissance augmente. Cette différence peut être due à la chute de la vitesse de dépôt observée en présence d'un liquide, à la modification de la tension de la cible ou bien aux légères modifications des paramètres plasmas.

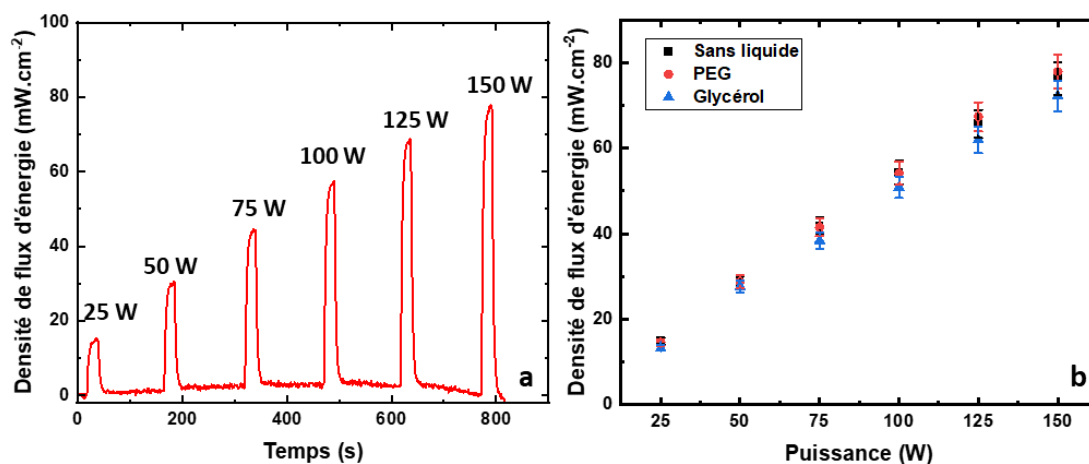


Figure 4-18 : a) Evolution temporelle de la densité de flux d'énergie pour différentes puissances sans liquide. b) Comparaison des densités de flux d'énergie sans liquide, avec PEG et avec glycérol.

4.4.2.2 Effet de la variation de la pression

La variation de la densité de flux d'énergie avec la pression dans un gaz d'Ar a été étudiée. Les résultats montrent une décroissance exponentielle de la densité de flux d'énergie avec l'augmentation de la pression, comme illustré dans le graphe de la Figure 4-19. Cette tendance se manifeste à la fois dans les systèmes sans liquide, ainsi qu'en présence de PEG et de glycérol. À une pression de 0.1 Pa,

la densité de flux d'énergie atteint environ 32 mW.cm^{-2} sans liquide, tandis qu'à 2.0 Pa, elle chute à environ 15 mW.cm^{-2} . Cette diminution peut s'expliquer par l'augmentation des collisions entre les atomes d'Ar et les particules pulvérisées, ce qui réduit leur énergie cinétique lorsqu'elles atteignent le substrat. La présence de PEG et de glycérol entraîne une réduction supplémentaire de la densité de flux d'énergie par rapport à la condition sans liquide. Une des rares études ayant étudié la variation de la densité de flux d'énergie par la méthode SoL a été réalisée par l'équipe de S. Konstantinidis, qui a montré une diminution de la densité de flux d'énergie lors d'une variation de pression de 0.1 à 2 Pa [71]. L'ajout de liquide dans l'enceinte, pour un dépôt de nanoparticules d'Au dans l'huile de ricin, réduit encore davantage la densité de flux d'énergie, ce qui est cohérent avec nos résultats.

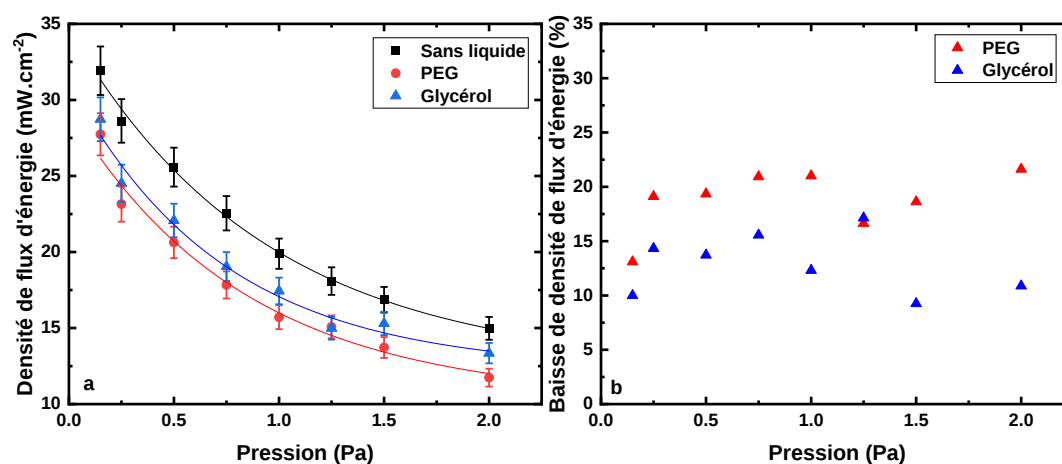


Figure 4-19 : Densité de flux d'énergie en fonction de la pression pour 50 W avec et sans polyols.

4.5 Conclusion

Ce chapitre a permis d'approfondir notre compréhension des interactions physico-chimiques lors de la pulvérisation magnétron sur un liquide (SoL). L'analyse de la tension de la cible nous a fourni des informations sur l'état de la cible durant le dépôt, avec ou sans présence de liquide. Nous avons observé que la présence d'un polyol (PEG ou glycérol) influençait la valeur de la tension de la cible. En effet, le coefficient d'émission des électrons secondaires est modifié durant le dépôt et la tension s'ajuste pour maintenir la décharge plasma. Ces modifications sont expliquées par l'évaporation du liquide pendant le dépôt, qui est confirmé par les variations de pression. Le taux d'évaporation varie avec les paramètres de dépôt. Ces hypothèses ont été confirmées dans la deuxième partie de ce chapitre par la spectrométrie de masse.

Le suivi de l'évolution de la pression dans la chambre de dépôt et l'analyse par spectrométrie de masse des espèces présentes ainsi que la température du liquide ont mis en lumière l'évaporation du liquide sous l'influence du plasma. En effet, les variations des températures de la surface du liquide et de son volume au court d'un dépôt ont révélé la présence d'un gradient thermique. Ces résultats ont confirmé que le liquide est chauffé par le plasma jusqu'à évaporation, modifiant ainsi la composition

de la phase gazeuse. La comparaison entre les spectres de masse relevés lors d'expériences de chauffage du glycérol par un porte-substrat chauffant et de ceux enregistrés lors de l'utilisation d'un plasma a montré qu'en plus de l'évaporation du liquide, le plasma induit une fragmentation des grosses molécules évaporées induisant une forte présence des espèces avec des faibles masses telles que : H, CH₃, OH et CO.

Les propriétés d'un plasma Ar-Polyol ont été ensuite explorées, soulignant comment le mélange de gaz issu de l'évaporation du liquide affecte les caractéristiques du plasma. La compréhension de la variation des paramètres plasma tels que la température électronique et la densité électronique obtenus avec la sonde de Langmuir est fondamentalement importante afin de valider nos hypothèses. Enfin, l'étude des interactions plasma-liquide à l'aide du fluxmètre MFPS a révélé l'impact des paramètres expérimentaux (puissance et pression) sur la vitesse de dépôt et la densité de flux d'énergie des atomes pulvérisés avec et sans présence de polyol. Pour les deux cas où la pression ou la puissance sont changées, la densité de flux d'énergie et la vitesse de dépôt baissent en présence du liquide.

5 Synthèse de nanoparticules dans des polyols

Ce cinquième chapitre porte sur la synthèse de nanoparticules (NPs) dans les deux polyols, glycérol et polyéthylène glycol 400 g.mol⁻¹ (PEG 400). La première partie de ce chapitre porte sur l'étude de la variation de la taille des NPs en fonction de la puissance et du temps de dépôt. La majorité de l'étude porte sur le platine (Pt) et a été réalisée dans le glycérol; néanmoins, quelques dépôts ont été effectués dans le PEG 400 afin de comparer la formation des NPs dans ces deux polyols aux caractéristiques physicochimiques différentes. Les caractérisations par SAXS nous ont permis de suivre le vieillissement des NPs dans le temps. La deuxième partie de ce chapitre est consacrée au contrôle de la taille de NPs monométalliques de platine et d'argent, et bimétalliques de platine-argent synthétisées en mode DC pulsé. La troisième partie concerne la préparation de solutions colloïdales chargées en nano-catalyseurs de platine-titane et d'oxynitrides de titane et de zirconium. Nous terminerons ce chapitre par une synthèse des différents paramètres influençant la taille des NPs et par une conclusion.

5.1 Synthèse de nanoparticules de Pt dans des polyols

Des études antérieures ont analysé l'effet de plusieurs paramètres sur la synthèse des nanoparticules (NPs), notamment le courant de la décharge, la distance cible-liquide, le temps de dépôt et la pression de travail comme présenté au chapitre 1. Il a été montré dans la littérature que la pression de travail peut affecter la taille des NPs de Pt ainsi que leur formation sur le glycérol [72]. La combinaison entre l'étude expérimentale et les résultats numériques obtenus par dynamique moléculaire dans l'étude de V. Orozco et al. [72] a montré que la taille des NPs dépend de l'énergie des espèces arrivant sur le substrat. La taille des NPs est étroitement liée à la pression et à la puissance appliquées, paramètres qui influencent directement la cinétique, le flux et l'énergie des espèces atteignant la surface du liquide. Cette corrélation semble indiquer que la croissance des NPs puisse se dérouler principalement à la surface du liquide.

Dans cette partie, l'accent sera mis sur l'étude des effets de la puissance, du temps de dépôt, du type de liquide utilisé et du mode de plasma (DC ou DC pulsé) pour mieux comprendre et contrôler la formation des NPs. Alors que la pression de travail et la distance cible-liquide sont fixées (respectivement 0.15 Pa et 9.5 cm), la puissance appliquée sur le magnétron et la durée des dépôts ont été modifiées afin d'estimer l'influence de ces paramètres sur la taille des NPs formées. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a été employée pour analyser la taille moyenne des NPs en solution, tandis que la microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) a produit de images haute résolution des NPs desquelles les distributions de tailles ont pu être

déterminées. La liste des échantillons caractérisés par ces deux techniques est donnée dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Liste des échantillons de Pt déposés à 9.5 cm et 0.1 Pa à différentes conditions de puissance et de temps de dépôt.

Nom de l'échantillon	Puissance (W)	Temps de dépôt (min)	Type de liquide
Pt-01	25	10	Glycérol
Pt-02	25	40	Glycérol
Pt-03	50	5	Glycérol
Pt-04	100	2.5	Glycérol
Pt-05	100	10	Glycérol
Pt-06	100	30	Glycérol
Pt-07	100	10	PEG 400

5.1.1 Etude de la variation de la taille des nanoparticules

La taille des NPs joue un rôle important dans leurs propriétés physicochimiques. La compréhension de la variation de la taille des NPs de platine (Pt) en fonction des conditions expérimentales est essentielle pour optimiser les procédés de fabrication de (électro)catalyseurs et améliorer les performances dans diverses applications. Cette étude s'intéresse à la synthèse de ces NPs par pulvérisation magnétron dans le glycérol.

5.1.1.1 Effet de la puissance appliquée au magnétron

Trois puissances différentes (25, 50 et 100 W) ont été appliquées sur un magnétron de 2 pouces de diamètre, tandis que le temps de dépôt a été ajusté afin de maintenir une quantité de matière similaire. En supposant une vitesse de dépôt proportionnelle à la puissance (hypothèse généralement valable en pulvérisation magnétron DC non réactive dans la gamme de densité de puissance de 1-5 W.cm⁻²), le temps de dépôt a été calibré pour atteindre une densité de 5.3 x 10¹⁷ at.cm⁻², correspondant à une couche mince non poreuse de 100 nm d'épaisseur sur silicium (déterminée par MEB). L'analyse des courbes expérimentales avec le logiciel IsGISAXS (Figure 5-1) a révélé la présence de deux populations distinctes d'objets dans le glycérol. La première, à vecteur d'onde $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$, peut être ajustée par une distribution gaussienne de « gros » objets sphériques. La seconde, pour $q > 0.5 \text{ nm}^{-1}$, est ajustée par une distribution log-normale de petites NPs. D'après les résultats de la littérature, il est probable que les « grosses » NPs résultent de l'agglomération des plus petites. Les diamètres moyens et les écarts types des NPs, extraits des courbes de la Figure 5-1, sont résumés dans le Tableau 5-2.

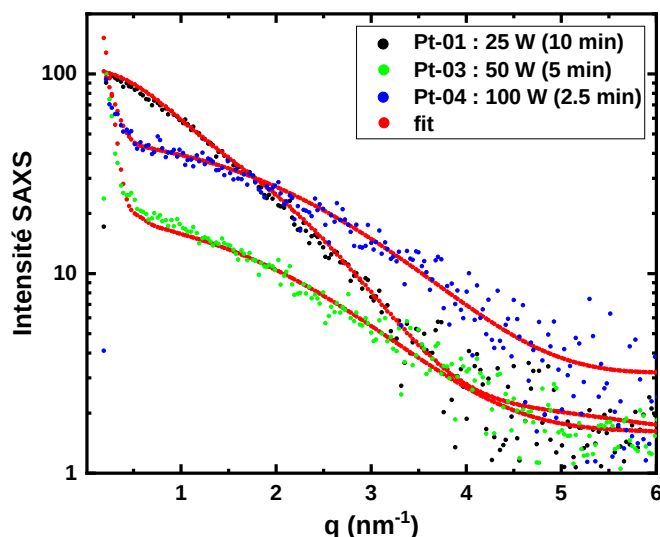


Figure 5-1 : Spectres SAXS expérimentaux et leur courbe d'ajustement obtenus sur le glycérol chargé de Pt à 0.15 Pa et à une distance de 9.5 cm, sous différentes puissances : 25, 50 et 100 W. Les lissages (courbes continues) sont obtenus par la logiciel IsGISAXS et permettent de guider l'œil.

Tableau 5-2 : Diamètres des NPs des deux populations obtenues par traitement sous IsGISAXS pour les courbes de la Figure 5-1.

Échantillons	Population 1		Population 2	
	Diamètre des NPs ± l'erreur (nm)	Ecart type (nm)	Diamètre des NPs ± l'erreur (nm)	Ecart type (nm)
Pt-01	4.0 ± 0.4	3.2	2.0 ± 0.2	0.2
Pt-03	10 ± 1	4.0	1.7 ± 0.2	0.2
Pt-04	10 ± 1	4.0	1.7 ± 0.2	0.2

À faible puissance (25 W, Pt-01), les deux populations (agglomérats et NPs isolées) sont présentes. Cependant, contrairement aux puissances plus élevées, la taille des agglomérats reste relativement faible (4 nm), ce qui témoigne d'une agglomération limitée à cette puissance. En revanche, les NPs isolées présentent un diamètre moyen plus important (2 nm) que celui observé pour les autres puissances (Pt-03 et Pt-04). En augmentant la puissance, le flux d'espèces métalliques pulvérisées arrivant sur la surface du liquide augmente, alors que l'énergie des espèces et la nature des espèces restent relativement inchangées. Plus globalement, le flux d'énergie transféré au liquide est augmenté lorsque la puissance est augmentée, conduisant à un échauffement du liquide et à une modification de la composition du gaz plasmagène comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent. Outre son évaporation, la température du liquide agit directement sur sa viscosité (cf chapitre 2) et sur sa tension superficielle. Or ces deux propriétés peuvent à priori avoir un effet sur les propriétés des NPs, notamment leur taille et leur agglomération. Ainsi, à 25 W, le flux d'atomes pulvérisés et la densité de flux d'énergie sont plus faibles qu'à 50 et 100 W. Le plasma chauffe ainsi moins le liquide hôte,

ce qui maintient une viscosité et une tension superficielle de surface élevées. Dans ces conditions, les NPs se forment à la surface du liquide et ont suffisamment de temps pour interagir avec les atomes métalliques arrivants, permettant la formation de NPs isolées de plus grande taille.

À des puissances plus élevées (50 W et 100 W), l'augmentation du flux d'atomes pulvérisés et de la densité de flux d'énergie chauffe davantage le liquide, réduisant notamment sa viscosité et son énergie de surface. Une viscosité plus faible facilite la solvation des NPs de surface, conduisant à un « recyclage de la surface » du liquide et à un arrêt de la croissance des NPs. À ces puissances, bien que le diamètre des NPs isolées soit légèrement réduit (1.7 ± 0.2 nm contre 2.0 ± 0.2 nm à 25 W), les NPs agglomérées atteignent un diamètre significativement plus grand (10 ± 1 nm). Cette tendance se maintient à 100 W, où les NPs isolées conservent un diamètre de 1.7 ± 0.2 nm, mais les agglomérées restent également à 10 ± 1 nm.

En résumé, à faible puissance, la formation de NPs isolées de plus grande taille est favorisée par une viscosité élevée du liquide. À des puissances plus élevées, la réduction de la viscosité et l'augmentation des interactions entre NPs conduisent à la formation de NPs isolées de petites tailles et à une agglomération significative. Il est important de noter que l'augmentation de la puissance n'agit pas uniquement sur la viscosité et la tension superficielle du liquide. Comme cela a été montré dans le chapitre précédent (chapitre 4), la composition de la phase gazeuse et la pression totale et partielle, varient également en raison de l'intensification de l'évaporation du liquide à mesure que la puissance augmente. Ces facteurs peuvent avoir une influence significative sur la formation et la croissance des NPs.

Les images obtenues par HRTEM et les diagrammes de distribution en taille, présentés dans la Figure 5-2, montrent respectivement une bonne dissémination (relativement peu d'agrégats) des NPs de Pt sur le noir de carbone Vulcan XC72 et une distribution gaussienne (et non lognormal comme observé en SAXS). Les diamètres des NPs observés par HRTEM sont légèrement plus grands que ceux mesurés par SAXS, mais la même tendance est observée, à savoir que le diamètre moyen des NPs augmente lorsque la puissance diminue.

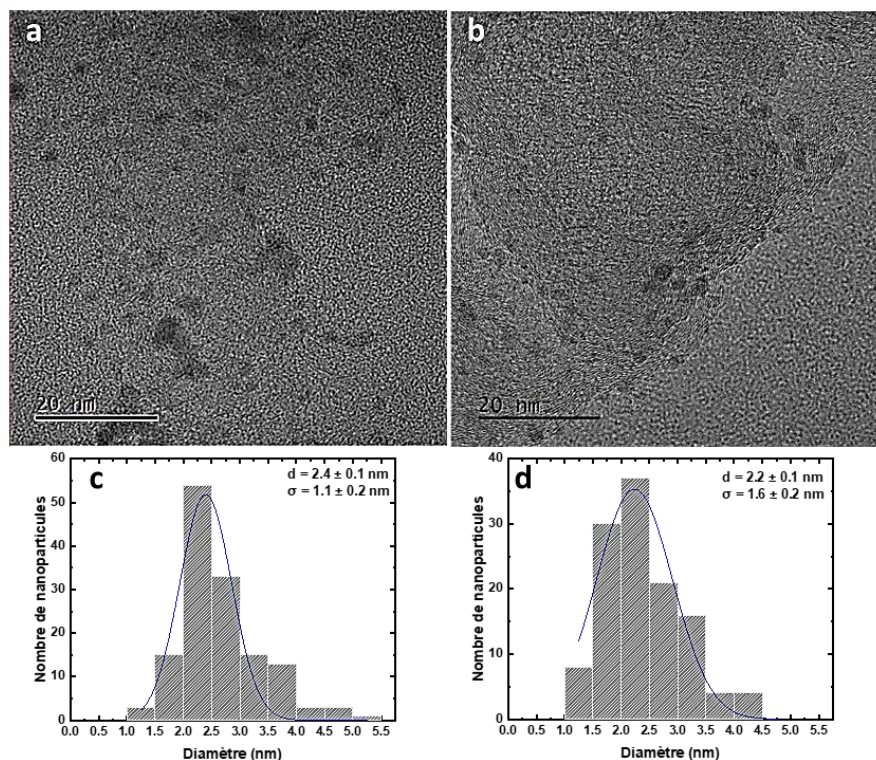


Figure 5-2 : Images HRTEM des NPs de Pt déposées dans le glycérol et leurs distribution de taille : Pt-01 à 25 W (a,c) et Pt-04 à 100 W (b,d).

La plupart des études antérieures ont examiné la variation de la taille des NPs formées par pulvérisation sur un liquide en fonction du courant ou de la tension de décharge. Dans notre étude, c'est la puissance de décharge qui est régulée et les dépôts sont réalisés à différentes puissances afin d'observer son effet sur la taille des particules. De manière générale (en mode non réactif), l'augmentation de la puissance entraîne une augmentation du courant (et une augmentation de la tension dans une moindre mesure), ce qui permet de comparer nos résultats avec les études publiées. Il a été montré que la taille des NPs croissait avec l'augmentation du courant/tension [35] [42] [93] [94]. Il a été proposé que l'augmentation du nombre d'atomes pulvérisés induisait une augmentation dans les interactions entre les atomes dans le liquide, conduisant à la formation des NPs plus grosses. Toutefois, d'autres études ont montré que la taille n'était pas affectée par la variation de la puissance, du courant ou de la tension [198] [199] [95] [96].

Il est important de noter que dans les différentes études, l'effet des paramètres de dépôt sur la température du liquide n'a pas été pris en compte. Or, les différences de capacités calorifiques des matériaux utilisés, de volume, de durée d'exposition, de nature du contenant, etc., peuvent ne pas induire la même élévation de température dans le système.

5.1.1.2 Temps de dépôt

Dans cette deuxième partie, l'évolution de la taille des NPs de Pt déposées dans le glycérol a été étudiée en fonction du temps de dépôt, tout en maintenant des conditions constantes de pression et de puissance. Deux puissances de travail ont été explorées : 25 et 100 W. Visuellement, une

concentration plus élevée est observée lorsque le temps de dépôt est prolongé, en raison de l'augmentation de la quantité de matière déposée.

Les résultats SAXS, présentés dans la Figure 5-3, et les tailles des NPs résumées dans le Tableau 5-3, montrent que le temps de dépôt n'influence pas la taille moyenne des NPs formées. En revanche, l'intensité du pic des agglomérats augmente avec la durée de dépôt. Cela peut être attribué à une élévation de la température du liquide due à une exposition prolongée au plasma, comme expliqué dans le chapitre 3. Pendant un dépôt prolongé, l'énergie cinétique des espèces incidentes est transférée au liquide augmentant ainsi sa température. Cette élévation réduit la viscosité du liquide, ce qui accélère la diffusion, dans le volume des NPs formées à la surface. Une diffusion plus rapide intensifie les interactions entre les NPs, favorisant ainsi la formation d'agglomérats.

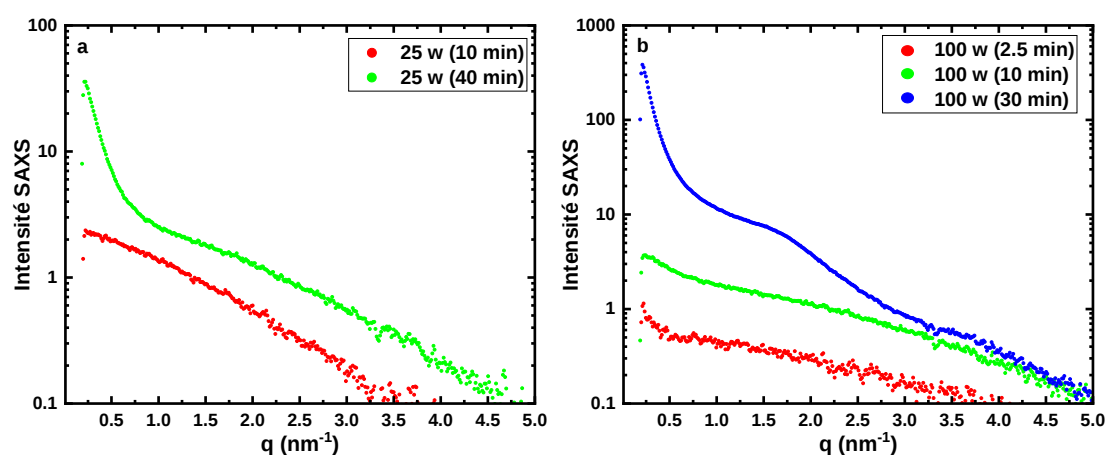


Figure 5-3 : Spectres expérimentaux de SAXS des NPs de Pt déposées à 0.15 Pa et à une distance de 9.5 cm et différents temps de dépôt (a) à 25 W (b) à 100 W.

Tableau 5-3 : Diamètres des NPs agglomérées et isolées obtenus par IsGISAXS pour les courbes de la Figure 5-3.

Conditions	Population 1		Population 2	
	Diamètre (nm)	Écart type (nm)	Diamètre (nm)	Écart type (nm)
Pt-01 : (25 W et 10 min)	4.0 ± 0.4	3.2	2.0 ± 0.2	0.4
Pt-02 : (25 W et 40 min)	4.0 ± 0.4	3.2	1.8 ± 0.2	0.4
Pt-04 : (100 W et 2.5 min)	3.0 ± 0.3	2.4	1.4 ± 0.1	0.3
Pt-05 : (100 W et 10 min)	5.0 ± 0.5	4.0	1.4 ± 0.1	0.3
Pt-06 : (100 W et 30 min)	5.0 ± 0.5	4.0	1.4 ± 0.1	0.3

Des études antérieures ont montré que la taille des NPs augmentait avec le temps de dépôt [42] [103]. Cependant, comme l'ont expliqué A. Sergievskaya et al. [32], ces études n'ont pas pris en compte la variation de température du liquide. Cette variation de température induit un changement de viscosité et de tension superficielle, ce qui peut influencer la taille des NPs formées.

En conclusion, il est possible d'affirmer que la pulvérisation de Pt sur le glycérol conduit à la formation de NPs isolées lorsque la durée de dépôt est courte. Cependant, lors de dépôts plus longs et si le liquide est chauffé, des agglomérats se forment dans le volume du glycérol.

5.1.2 Comparaison entre le glycérol et le PEG 400

La Figure 5-4 montre des photos du liquide après la synthèse dans des conditions identiques de NPs de Pt dans le glycérol (figure a) et le PEG 400 (figure b). Les différences visibles entre les deux images reflètent une variation dans le mouvement des NPs dans les deux liquides, influencée par le gradient de température généré par le plasma.

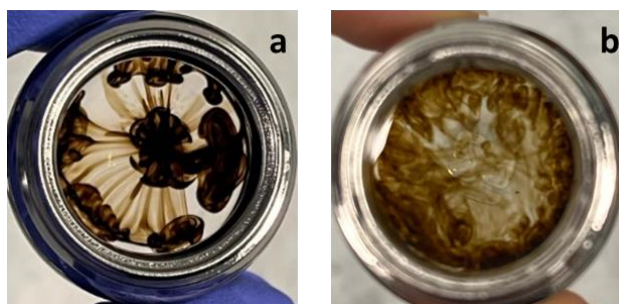


Figure 5-4 : Photos du dépôt de Pt à 0.15 Pa avec 10 sccm d'Ar, une puissance de 100 W et une distance cible magnétron de 9.5 cm (a) dans le glycérol (b) dans le PEG.

Comme déjà expliqué dans le chapitre 4, le mouvement des NPs dans le glycérol (figure a) est principalement guidé par les forces de convection générées par l'effet Marangoni (dû au gradient de température à la surface du liquide). Ces mouvements influencent la diffusion et la localisation des NPs dans le liquide. En revanche, la matière semble être déposée de manière homogène à la surface du PEG 400 (figure b), ce qui suggère une diffusion des NPs différente dans les deux liquides due probablement aux différences de viscosité et de tension de surface entre le glycérol et le PEG 400.

La Figure 5-5 présente des images HRTEM et les distributions de taille des NPs de Pt pour trois conditions de dépôt distinctes. Les figures (a) et (b) montrent respectivement une image HRTEM et un histogramme des tailles des NPs déposées directement sur une grille TEM, en l'absence de liquide. Ce dépôt, considéré comme une référence, a été réalisé pendant 0.3 s obtenu avec un générateur de pulses, correspondant à une épaisseur d'environ 0.2 nm (1.19×10^{15} at.cm⁻², calculée via la vitesse de dépôt mesurée par microbalance à quartz). La figure (c) présente une image HRTEM des NPs formées dans le glycérol à une puissance de 100 W, avec leur distribution de taille dans la figure (d). Enfin, les figures (e) et (f) montrent une image HRTEM et l'historgramme des tailles des NPs de Pt obtenues aussi lors d'un dépôt à 100 W dans le PEG 400. Les images révèlent des NPs bien dispersées sur la grille, facilitant l'analyse de leur taille et de leur distribution. Les NPs déposées directement sur la grille TEM (en l'absence de liquide) et celles formées dans le glycérol présentent des diamètres moyens plus grands (2.3 et 2.2 nm respectivement) comparé à celles formées dans le PEG 400

(1.3 nm). Cette différence peut être attribuée aux propriétés physicochimiques des liquides, notamment leur tension de surface. Le glycérol, avec une tension de surface plus élevée, favorise la formation de plus grosses NPs par rapport au PEG 400, dont la tension de surface est plus faible. Une tension de surface élevée, comme dans le cas du glycérol, augmente l'énergie nécessaire pour que les NPs quittent la surface du liquide. En conséquence, les NPs restent plus longtemps en surface, où elles continuent à croître par adsorption des espèces pulvérisées. En revanche, dans le PEG 400, la tension de surface plus faible réduit le temps de résidence des NPs en surface. Les particules diffusent plus rapidement dans le liquide, ce qui limite leur croissance et entraîne des tailles plus petites. Cette corrélation peut être expliquée par un bilan énergétique des NPs : dans un liquide à faible tension de surface, l'énergie d'interaction entre les NPs et la surface du liquide est moindre, facilitant leur solvation et leur diffusion.

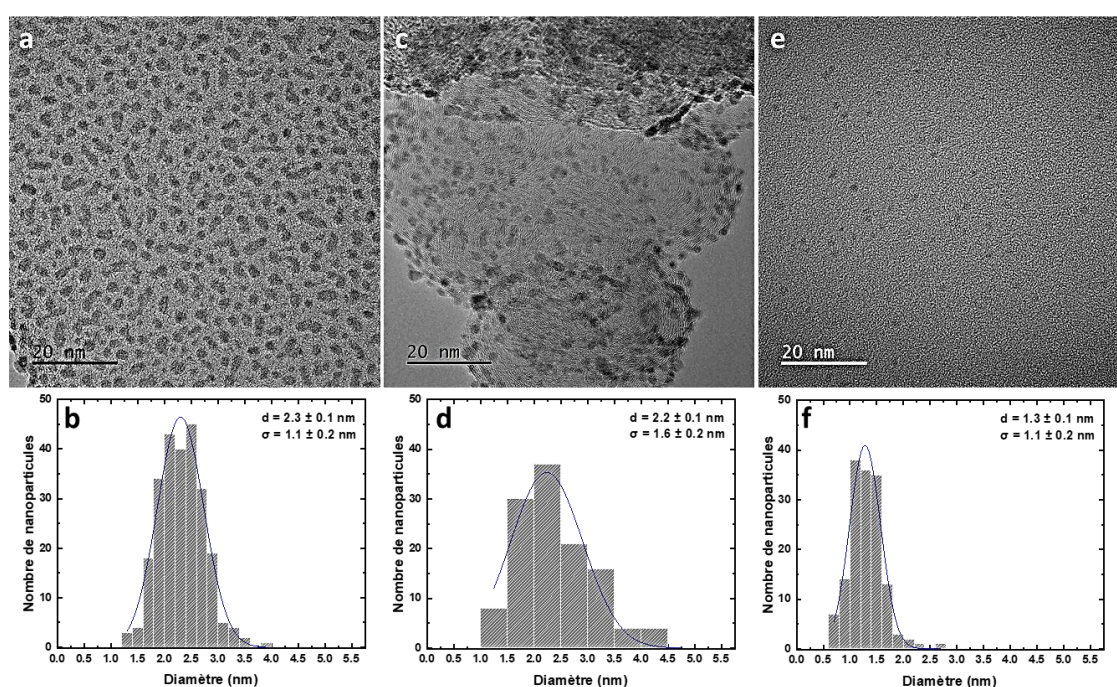


Figure 5-5 : Images HRTEM des NPs de Pt déposées à 100 W et leurs distribution de taille : sur (a,b) grille TEM pendant 0.3 s, (c,d) sur glycérol et sur (e,f) PEG 400.

Les résultats SAXS présentés sur la Figure 5-6 montrent la différence entre la taille des NPs de Pt formées dans le glycérol et le PEG 400 (Pt-05 et Pt-07). Les résultats montrent que la taille des NPs isolées est plus grande dans le cas du glycérol, en accord avec les résultats obtenus par HRTEM.

Dans le cas du PEG 400, le fit avec le logiciel ISGISAXS a révélé la présence d'une seule population de petites NPs isolées, avec une taille moyenne de 1.1 nm de diamètre. En revanche, dans le cas du glycérol, l'intensité diffusée est élevée dans la région des faibles valeurs de q ($q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$), indiquant la présence de grosses NPs correspondant probablement à des agglomérats. La population de petites NPs dans le glycérol correspondant aux grandes valeurs de q ($q > 0.7 \text{ nm}^{-1}$) a une taille moyenne de 1.7 nm. Il a été rapporté que la tension de surface et la viscosité du PEG 400 jouent un rôle important dans le contrôle de la taille des NPs de Pt [35] [42]. Le PEG 400 agit comme un milieu

dispersant, favorisant une meilleure répartition des NPs et limitant les interactions directes entre elles, ce qui prévient leur agglomération [200]. Ce comportement permet de maintenir une taille de particules stable tout en garantissant leur homogénéité dans le liquide.

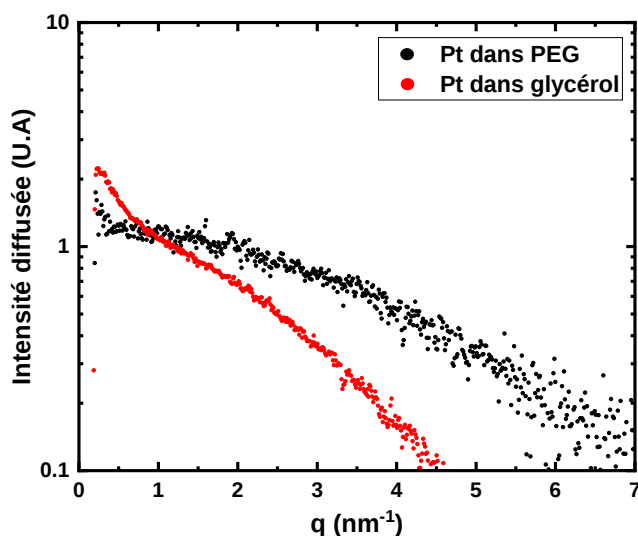


Figure 5-6 : Spectres SAXS expérimentaux de Pt dans le PEG et le glycérol à 0.15 Pa avec une puissance de 100 W.

Tableau 5-4 : Diamètres des NPs agglomérées et isolées obtenus par analyse IsGISAXS des courbes de la Figure 5-6.

Conditions	Population 1		Population 2	
	Diamètre (nm)	Ecart type (nm)	Diamètre (nm)	Ecart type (nm)
Pt-05 : PEG 400	Pas d'agglomérats	/	1.1 ± 0.1	0.2
Pt-07 : Glycérol	5.0 ± 0.5	0.4	1.7 ± 0.2	0.2

5.2 Contrôle de la taille des nanoparticules en mode de dépôt DC-Pulsé

Le régime de pulvérisation (DC, pDC, HiPIMS, RF, ect.) peut affecter les mécanismes de pulvérisation, les propriétés du plasma, la vitesse de dépôt, les transferts d'énergie plasma/surface, le taux de dépôt et donc les propriétés des nanomatériaux synthétisés, comme à priori la taille et la morphologie des NPs en SoL. Une étude de Sergievskaya et al. compare les dépôts de NPs d'or dans l'huile de ricin en mode DC et HiPIMS [198]. Ces auteurs observent que les NPs sont plus grosses en mode HiPIMS. Dans mon étude, le dépôt de NPs en régime DC a été comparé à celui en un régime pulsé (pDC) de faible fréquence (quelques Hz) et de faible puissance (inférieures aux puissances de dépôts en mode HiPIMS). Le régime pulsé est obtenu à l'aide d'un cache rotatif dont l'ouverture permet de moduler la durée des pulses. L'idée d'utiliser ce mode pulsé partait de l'hypothèse suivante : si la croissance des NPs se déroule en surface et s'arrête une fois que celles-ci sont

solvatées dans le liquide, il devrait être possible de contrôler leur taille en ajustant la durée des pulses et donc quantité de la matière déposée. Deux approches peuvent être envisagées pour ce contrôle, soit envoyer un flux pulsé de matière pulvérisée, soit pulser la solvation des NPs dans le liquide. La seconde solution étant techniquement difficile à mettre en œuvre, cette étude se concentre sur la première approche. Il existe très peu d'études montrant l'influence du type de plasma sur la taille des NPs. Parmi ces dernières, Deng et al. ont étudié le dépôt de Pt [35] et de PtCu [42] en régime pDC. Ici, les NPs de Pt déposées par pulvérisation magnétron DC et par pulvérisation pDC sont systématiquement comparées pour examiner l'impact du régime de pulvérisation sur leur taille.

5.2.1 Les nanoparticules monométalliques

5.2.1.1 Les nanoparticules d'argent

Les dépôts d'Ag semble conduire à des NPs de taille plus importante (entre 5 et 6 nm dans le liquide ionique [201] [202] [203]) que ceux du Pt (taille inférieure à 2.5 nm dans le PEG 600 [35], le glycérol [72] et un liquide ionique [204]). Ce métal a été choisi pour la suite de l'étude. Les dépôts d'Ag dans le glycérol ou le PEG 400 ont été effectués à une puissance de 50 W et sous une pression de 0.15 Pa. Un dépôt de 10 min en mode DC conduit à une quantité de 2×10^{18} at.cm⁻² mesurée par la microbalance à quartz.

Tableau 5-5 : Liste des échantillons d'Ag déposés en mode DC et pDC à 9.5 cm, 50 W et 0.15 Pa.

Nom de l'échantillon	Régime	T _{ON} (s)	T _{OFF} (s)	Durée du dépôt (min)	Liquide
Ag-01	DC	-	-	10	Glycérol
Ag-02	pDC	1	1	20	Glycérol
Ag-03	DC	-	-	10	PEG 400
Ag-04	pDC	1	1	20	PEG 400
Ag-05	pDC	0.25	1	25	PEG 400
Ag-06	pDC	1	4	50	PEG 400

Les photos des deux solutions de glycérol (*Ag-01* et *Ag-02*) obtenues à la fin du dépôt d'Ag pour les deux modes DC ou pDC sont présentées sur la Figure 5-7. Dans les deux cas, on observe que le dépôt est concentré dans le milieu de la fiole avec une faible dispersion dans le glycérol. Sur la surface du liquide, on constate la formation de films. La solution est ensuite passée aux ultrasons pendant 40 min afin de la rendre plus homogène (Figure 5-7).

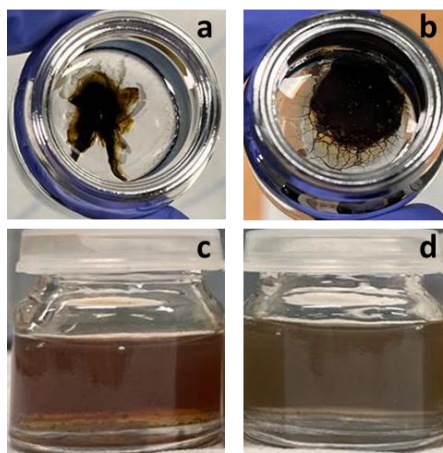


Figure 5-7 : Photos de (a) Ag-01 et (b) Ag-02 juste après la synthèse (vue de dessus). Photos des solutions après 40 min aux ultrasons de (c) Ag-01 et (d) Ag-02.

La Figure 5-8 montre les images TEM des NPs provenant des échantillons Ag-01 et Ag-02 (respectivement obtenus en DC et pDC). De grosses particules d'environ 100 nm et présentant un contraste élevé sont visibles, suggérant qu'il s'agit de particules métalliques. Lorsqu'un faisceau d'électrons interagit avec l'une de ces grosses particules, de nombreuses petites NPs, d'environ 6 nm, se forment et se dispersent sur la grille TEM en carbone. Ces observations indiquent que les grosses particules sont en réalité des agglomérats composés de nombreuses petites NPs d'Ag. Pour éviter le problème d'agglomération, les dépôts destinés à la comparaison entre le DC et le pDC ont été réalisés dans le PEG 400, beaucoup moins visqueux que le glycérol.

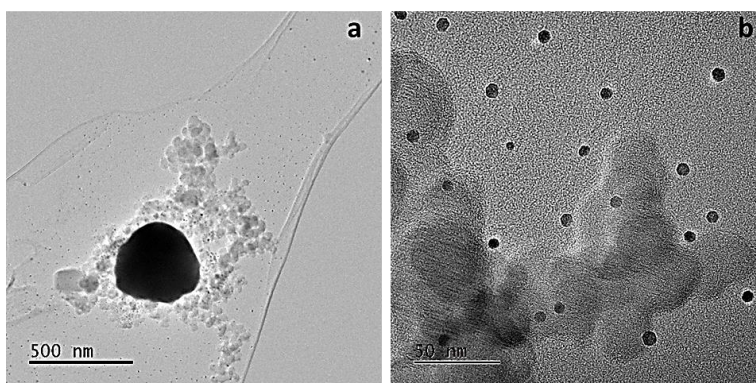


Figure 5-8 : Image TEM des NPs d'Ag préparées à 0.15 Pa avec une puissance de 50 W en mode DC.

La Figure 5-9 présente les résultats SAXS des NPs d'Ag préparées en mode DC et pDC. La figure (a) montre les spectres bruts, tandis que la figure (b) illustre les spectres normalisés par rapport à l'intensité à 0.25 nm^{-1} . Dans les différents cas, on observe deux populations de particules, les agglomérats à $q < 0.25 \text{ nm}^{-1}$, et les NPs isolées à $q > 0.25 \text{ nm}^{-1}$. À des valeurs de $q > 0.25 \text{ nm}^{-1}$, on remarque que la pente de la courbe est plus faible dans le cas du pDC, indiquant des particules plus petites. Cette pente est encore plus faible lorsque les paramètres du dépôt pulsé sont ajustés, notamment dans les conditions de 0.25s/1s et 1s/4s donc un temps de pulse ON plus petit et un temps OFF. Les intensités diffusées relatives à la population des agglomérats ($q < 0.25 \text{ nm}^{-1}$) sont identiques

pour les différentes conditions, ce qui implique que leur taille et leur proportion est indépendante du mode de dépôt. Un récapitulatif des diamètres des NPs isolées et des agglomérats d'Ag obtenues est représenté dans le Tableau 5-6.

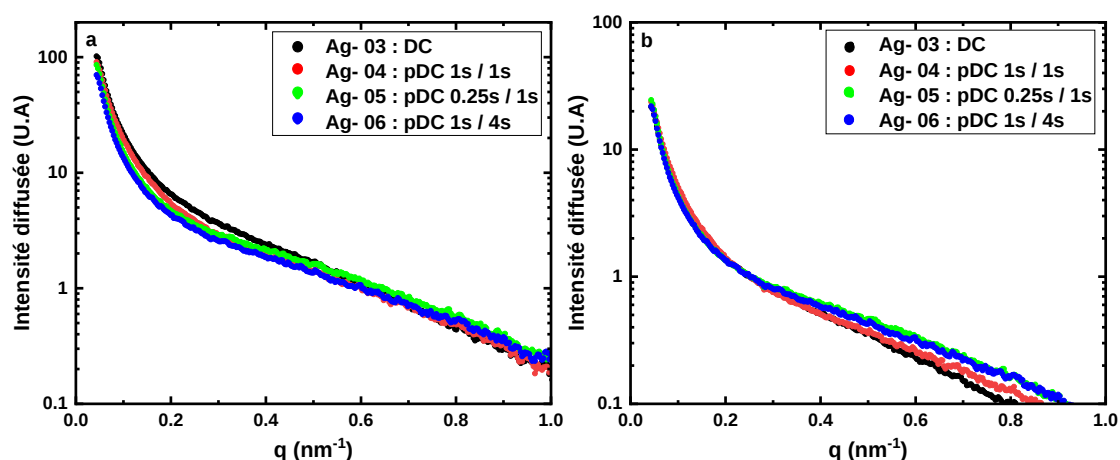


Figure 5-9 : Spectres SAXS des NPs d'Ag déposées dans le PEG 400 en DC et dans différentes conditions de pDC.

Tableau 5-6 : Diamètres des NPs agglomérées et isolées obtenus par IsGISAXS pour les courbes de la Figure 5-9.

Nom de l'échantillon	Diamètre de la population 1	Diamètre de la population 2
Ag-03 : DC	7.0 ± 0.7	38 ± 2
Ag-04 : pDC 1s/1s	6.0 ± 0.6	38 ± 2
Ag-04 : pDC 0.25s/1s	5.2 ± 0.5	38 ± 2
Ag-04 : pDC 1s/4s	5.0 ± 0.5	38 ± 2

Les images issues de la caractérisation HRTEM représentées sur la Figure 5-10 ont confirmé les résultats obtenus par SAXS. Les images MET révèlent une plus grande densité de NPs dans le cas du DC pulsé par rapport au DC continu. Les distributions de taille montrent que le passage d'un dépôt en mode DC à un dépôt en mode DC pulsé avec $T_{on} = 0.25$ s et $T_{off} = 1$ s permet de réduire la taille moyenne des NPs de 8.1 ± 0.4 nm à 6.5 ± 0.3 nm. En outre, l'écart type de la distribution est également réduit, ce qui signifie que les NPs obtenues en mode pulsé présentent une taille plus homogène. Cela peut être attribué à la limite de l'agglomération des NPs en interrompant périodiquement le flux de matière pulvérisée.

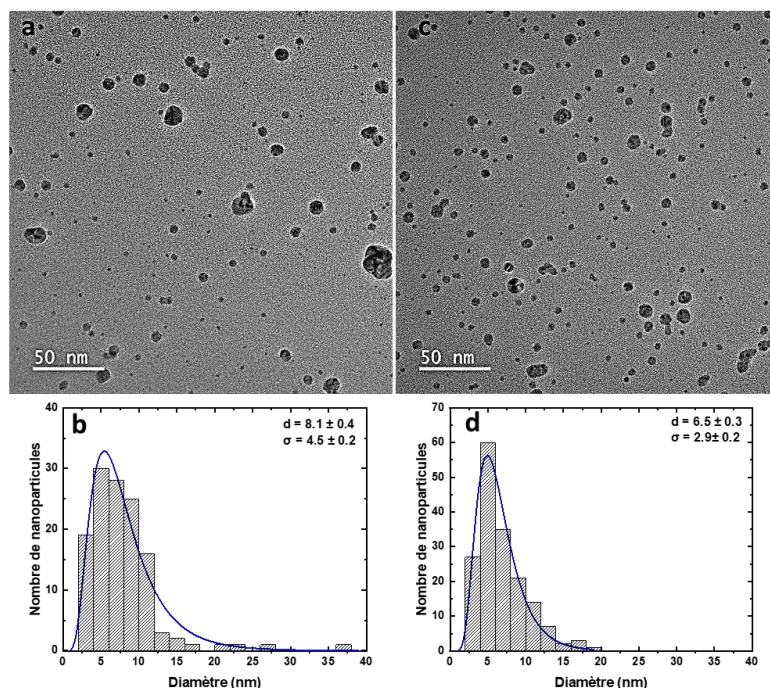


Figure 5-10 : Images HRTEM des NPs d'Ag préparées à 0.15 Pa avec une puissance de 50 W et leurs diagrammes de distribution de taille (a,b) Ag-03 en DC et (c,d) Ag-05 en pDC 0.25s/1s.

Ces observations confirment que la méthode de dépôt pulsé influence la distribution de taille des NPs d'Ag, en réduisant la taille des particules individuelles sans visiblement affecter la taille des agglomérats. En effet, les NPs formées en surface ont suffisamment de temps pour diffuser dans le liquide. Des dépôts d'un alliage PtCu sur le PEG 600 sous une pression de 2 Pa d'Ar, à 30 °C, avec une distance cible-surface de 50 mm et un courant constant de 30 mA ont conduit à des tailles de NPs de 2.2 nm en mode DC à 1.6 nm en mode pulsé ($T_{on} = 5$ s et $T_{off} = 5$ s) [42]. Cette tendance peut être attribuée à la réduction du flux continu d'atomes pulvérisés vers la surface du liquide en mode pulsé, limitant la croissance des particules.

5.2.1.2 Les nanoparticules de platine

Les NPs produites en mode DC ont été comparées à celles obtenues dans différentes conditions de dépôt en mode pulsé. Le Tableau 5-7 présente les conditions expérimentales des 5 synthèses réalisées par pulvérisation en pDC. Les durées de pulse (T_{on} et T_{off}) et de dépôt, ainsi que les quantités de matière visées (« épaisseur fictive ») sont également reportées. Ces quantités ont été calculées en utilisant une microbalance à quartz. En supposant que la vitesse de dépôt reste constante au cours du temps, un dépôt d'une durée de 0.25 s à 100 W correspond à une densité atomique de 10^{15} at.cm⁻² (soit environ 0.16 nm), ce qui équivaut à environ la moitié d'une monocouche atomique. Avec une durée de pulse ON de 1 s à 100 W, la densité atteint 4×10^{15} at.cm⁻² (épaisseur proche de 0.64 nm), ce qui correspond à une monocouche complète de NPs. La quantité de matière totale déposée est équivalente à 6.6×10^{17} at.cm⁻² correspondant à une couche mince dense d'environ 100 nm.

Tableau 5-7 : Liste des échantillons de Pt déposés en mode pulsé à 9.5 cm, 100 W et 0.1 Pa.

Nom de l'échantillon	T _{ON} (s)	T _{OFF} (s)	Durée du dépôt (min)	Epaisseur fictive (nm)	liquide
Pt-08	0.1	1	27.5	100	Glycérol
Pt-09	0.25	1	10	100	Glycérol
Pt-10	1	1	5	100	Glycérol
Pt-11	1	4	12.5	100	Glycérol
Pt-12	1	1	5	100	PEG 400

Les solutions « glycérol + Pt NPs » ont été caractérisées par SAXS. Un récapitulatif des diamètres moyens des deux populations de NPs présentes dans les solutions est présenté dans le tableau (a) de la Figure 5-11. Ces résultats ne montrent pas d'influence du régime pulsé sur la taille moyenne des NPs isolées de Pt. Par contre, avec la condition de dépôt $t_{ON} = 0.1s$ et $t_{OFF} = 1s$, les NPs isolées sont observées sans formation d'agglomérats, contrairement au mode DC où des agglomérats se forment. En partant de l'hypothèse que les NPs de Pt se forment à la surface du liquide pendant la très courte phase ON du pulse, les NPs ont suffisamment de temps pour diffuser dans le glycérol au cours de la phase OFF, réduisant ainsi les chances d'agrégation à la surface. Néanmoins, la formation d'agglomérats semble toujours être fortement influencée par la durée d'exposition du liquide au plasma (et donc la température du liquide) favorisant les interactions entre les NPs et leur agglomération.

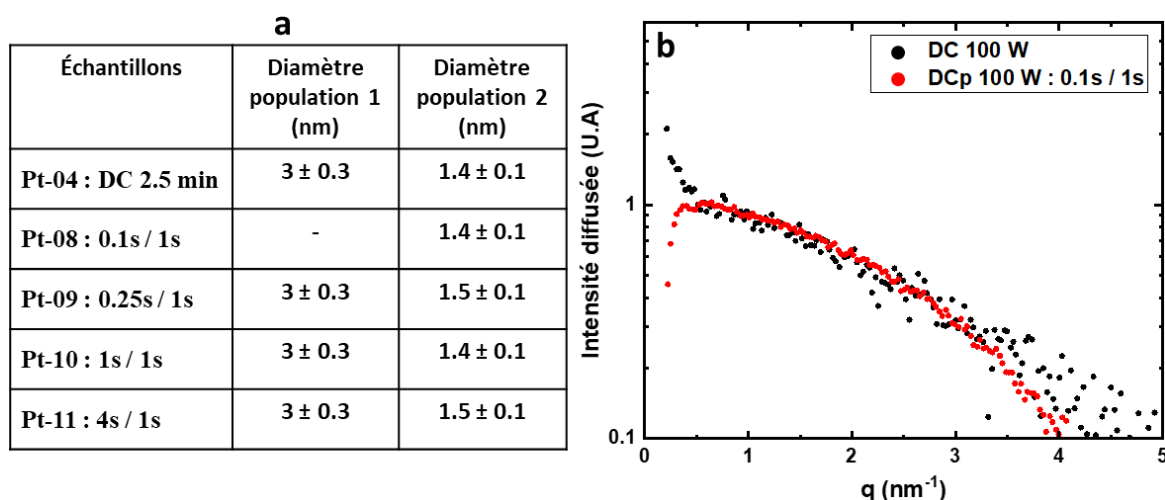


Figure 5-11 : (a) Diamètres des NPs agglomérées et isolées obtenus par IsGISAXS pour les échantillons du Tableau 5-7. (b) Spectres SAXS des NPs de Pt en DC et pDC : Pt-04 et Pt-08.

Les observations en HRTEM montrent une répartition homogène des NPs de Pt sur le support carbone Vulcan. Les résultats indiquent également qu'il n'y a pas de différence de diamètre entre les NPs obtenues par DC et pDC. Ces résultats suggèrent que le régime de dépôt, au moins, n'influence pas la taille moyenne des NPs de Pt.

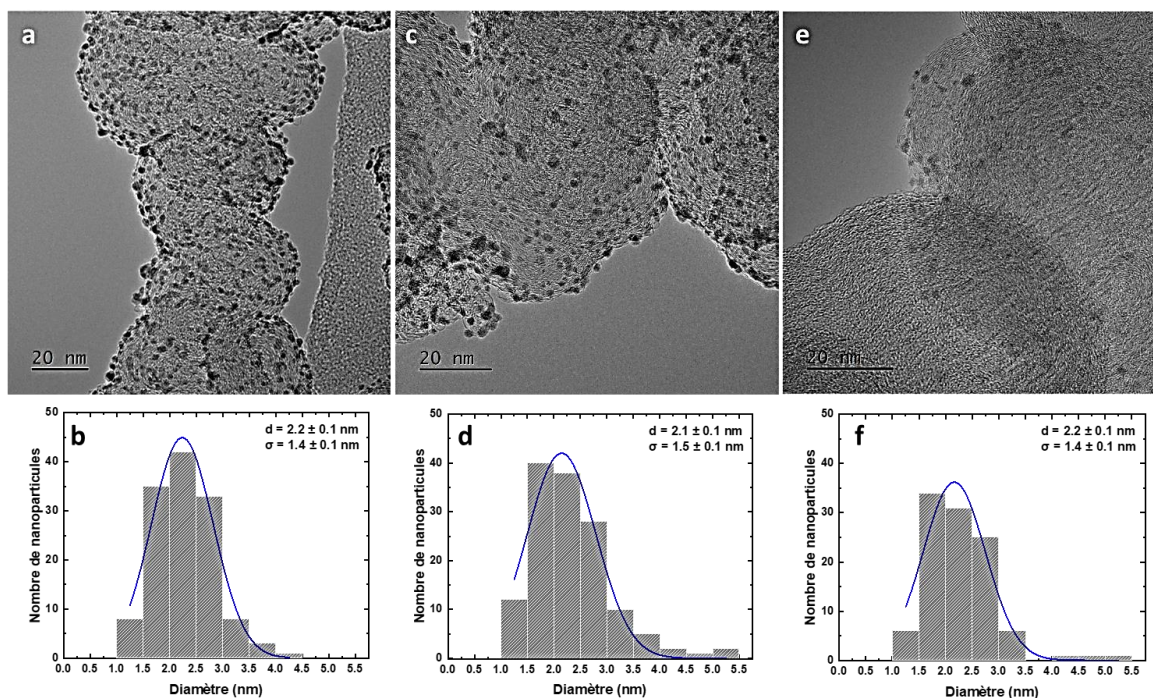


Figure 5-12 : Images HRTEM des NPs de Pt dispersées dans du carbone (a) DC, (b) pDC 0.25s/1s et (c) pDC 1s/1s.

La Figure 5-13 montre les résultats SAXS des dépôts de NPs de Pt dans le PEG 400, réalisés en utilisant les modes de dépôt DC et DC pulsé (1s/1s). Dans les deux cas, la taille moyenne des NPs est de 1.1 nm, sans aucune formation d'agglomérats. Les NPs formées en surface diffusent rapidement dans le liquide, favorisant une régénération constante de la surface. Cette diffusion est facilitée par la faible viscosité du PEG 400, qui permet un déplacement rapide des NPs vers le volume du liquide. Par conséquent, le fait de déposer pendant une courte période suivie d'un temps de pause n'entraîne pas de variation significative de leur taille. Ces observations suggèrent que le temps nécessaire à la diffusion des NPs est inférieur à 1 seconde, assurant ainsi une taille moyenne constante.

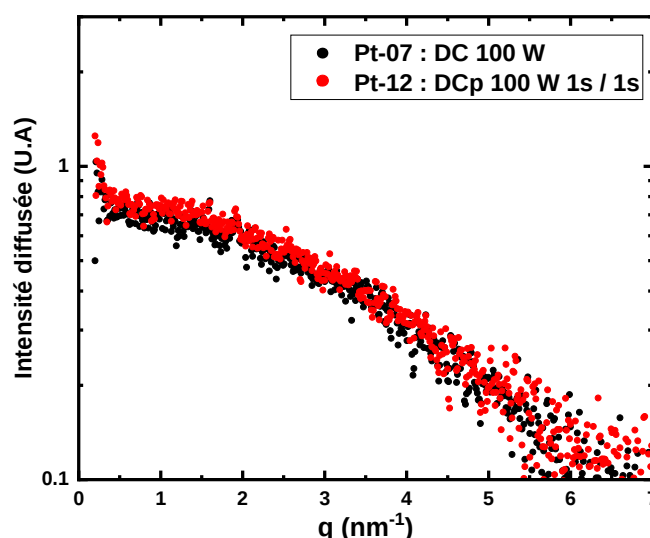


Figure 5-13 : Spectres SAXS des NPs de Pt déposées dans le PEG : 400 Pt-07 en DC et Pt-12 en pDC avec 1s/1s.

Les résultats obtenus avec les NPs de Pt n'ont pas révélé de différence significative de taille entre les particules synthétisées dans les régimes DC et pDC. Une des raisons potentielles expliquant cette absence de différence est la petite taille des NPs de Pt formées. Cependant, le rayon atomique et le rendement de pulvérisation dépendent du métal utilisé [205]. Donc, dans des conditions de dépôt identiques mais avec des cibles métalliques différentes, des tailles de NPs différentes peuvent être obtenues ; la taille des particules formées sur un liquide dépend donc de la nature du métal déposé. Par exemple, Torimoto et al. [201] ont obtenu pour des dépôts d'Au, Ag et d'alliages de AgAu dans un liquide ionique des diamètres différents de Nps: Au (2.6 ± 0.3 nm), $\text{Au}_{50}\text{Ag}_{50}$ (3.1 ± 0.6 nm), et Ag (6.0 ± 1.5 nm). Deng et al. ont aussi obtenu des différences de taille de NPs pour des dépôts de Pt, d'Au et de AuPt dans le PEG 600. Les NPs de Pt sont les plus petites, et plus le pourcentage d'atomes d'Au dans les particules augmente, plus la taille augmente [112].

5.2.2 Multi-métallique : platine- argent

La synthèse des NPs bimétalliques de PtAg a été réalisée en utilisant une cible mixte de $\text{Pt}_{65}\text{Ag}_{35}$, à une puissance de 50 W, sous pression de 0,15 Pa d'Ar et avec une distance cible-substrat de 9.5 cm. Comme dans le cas de l'argent, la pulvérisation de la cible mixte PtAg entraînent également la formation d'agglomérats de NPs, ce qui justifie l'utilisation du liquide PEG 400 pour ces dépôts.

Le graphe de la Figure 5-14 montre les spectres SAXS pour un dépôt en DC de référence et les différents dépôts pDC avec deux temps de pulse T_{ON} (0.25 s et 1 s) et deux temps de pulse T_{OFF} (1 et 4 s). Le tableau montre un récapitulatif des tailles des NPs obtenues par traitement avec le logiciel ISGISAXS des différentes courbes de la Figure 5-14.

Tableau 5-8 : Diamètres des NPs agglomérées et isolées obtenus par IsGISAXS pour les courbes de de la Figure 5-14.

Échantillon	Diamètre des NPs agglomérées (nm)	Diamètre des NPs isolées (nm)
<i>PtAg-01: DC</i>	9.6 ± 1	2.0 ± 0.2
<i>PtAg-02 : pDC 0.25 s/1 s</i>	9.6 ± 1	2.0 ± 0.2
<i>PtAg-03 : pDC 1 s/1 s</i>	10 ± 1	2.0 ± 0.2
<i>PtAg-04 : pDC 1 s/4 s</i>	10 ± 1	1.8 ± 0.2

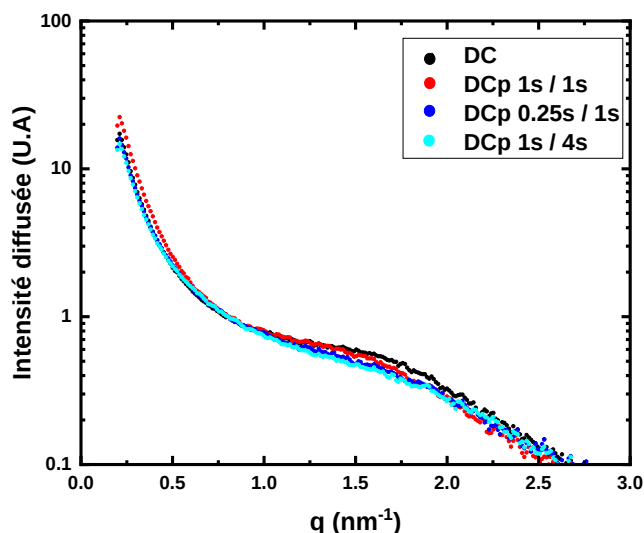


Figure 5-14 : Spectres SAXS des NPs de PtAg déposées dans le PEG 400 en DC et différentes conditions de pDC.

Les graphes de la Figure 5-14 montrent la présence de deux populations de NPs, les « petites et isolées » à $q > 0.7 \text{ nm}^{-1}$ et les agglomérats à $q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$. Les valeurs des tailles des agglomérats et NPs individuelles (Tableau 5-8) indiquent que le mode de dépôt n'influe pas sur ce paramètre dans le cas de PtAg. Deng et al. [42] ont synthétisé en mode pulsé dans le PEG 600 (dont les propriétés sont proches du PEG 400) les NPs de PtCu de composition moyenne 29 at.% de Pt et 71 at.% de Cu plus petites que celles de Pt. Outre le fait que le milieu de dépôt et les éléments déposés ne soient pas identiques, dans notre cas la cible contient 65 % de Pt et 35 % d'Ag, tandis que dans l'étude de Deng, les NPs sont majoritairement composées de Cu. Or, notre étude a montré que le mode pulsé avait un effet limité sur la taille des NPs de Pt, et la proportion élevée de Pt dans nos dépôts réduit l'influence du mode pulsé sur la taille des NPs de PtAg.

Les images TEM des NPs de PtAg synthétisées en mode DC et pDC avec des durées des pulses ON/OFF de 1 s/1 s représentées sur la Figure 5-15 montrent qu'il n'y a pas de grande variation de taille avec le changement du mode de dépôt rejoignant les résultats obtenus par SAXS. Les images HRTEM (inserts dans les images TEM) confirment que les NPs sont cristallines sans différence notable entre les modes DC et pDC.

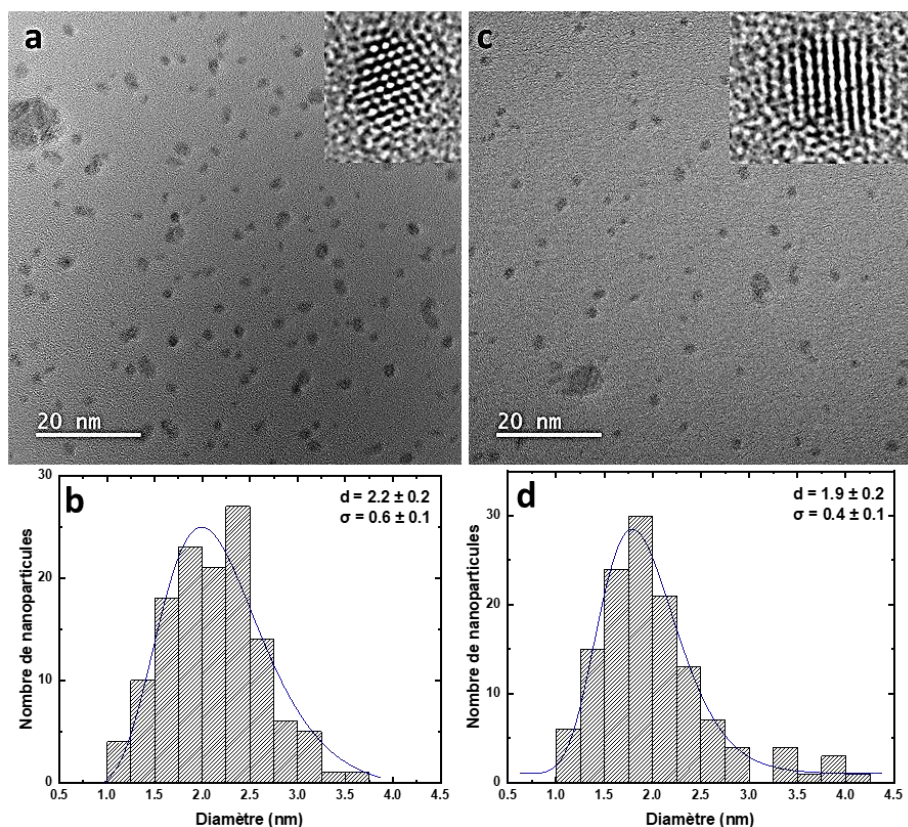


Figure 5-15 : Images HRTEM des NPs de PtAg préparées à 0.15 Pa avec une puissance de 50 W et leurs diagrammes de distribution de taille (a,b) en DC (c,d) en pDC 0.25s/1s.

Les cartographies obtenues par STEM / HAADF des NPs déposées à partir d'une cible de PtAg dans le PEG 400 en mode pulsé sont représentées sur la Figure 5-16. Trois types de particules de tailles et des compositions différentes peuvent être distingués. Dans l'image 5-16 (a), deux types de NPs sont observés : les petites de Pt pur (en bleu) avec des tailles inférieures à 2 nm et des plus grosses d'Ag pur (en vert). L'image (b) montre de grosses NPs d'Ag pur (en vert) d'environ 5 nm, décorées parfois par des NPs de Pt plus petites. Enfin, l'image (c) présente des NPs de type core-shell de 1.5 nm et 2 nm, où le platine forme le noyau entouré d'une coquille d'argent. Ceci est cohérent avec les propriétés atomiques et thermodynamiques des alliages PtAg. L'Ag, avec une énergie de cohésion plus faible ($2.95 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$ contre $5.86 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$ pour le Pt) et une énergie de surface plus faible ($0.58 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$ contre $1.03 \text{ eV} \cdot \text{at}^{-1}$), se positionne préférentiellement en surface pour minimiser l'énergie totale [206]. De plus, son rayon atomique légèrement supérieur ($1.45 \text{ \AA}$ contre $1.39 \text{ \AA}$) renforçant cette configuration optimale. Ces NPs apparaissent à la fois en bleu et en vert, illustrant la structure binaire des NPs core-shell Ag@Pt. Ces résultats démontrent la diversité des NPs formées lors du dépôt à partir d'une cible de PtAg, avec une distinction claire entre les NPs de platine pur, d'argent pur et les NPs core-shell Ag@Pt. La caractérisation chimique de cette grille par EDX montre une composition globale de 29% d'Ag et 71% de Pt.

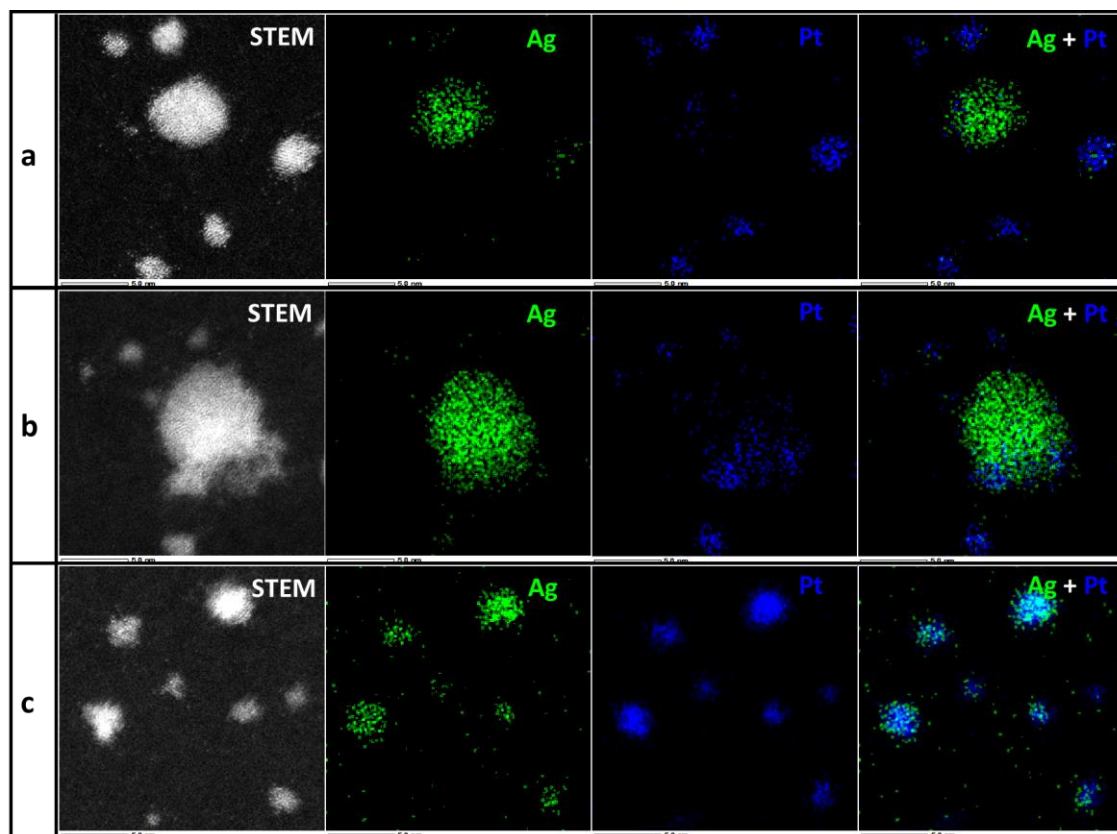


Figure 5-16 : Images STEM-HAADF des NPs PtAg-01 préparées en mode DC.

La Figure 5-17 présente le diffractogramme de poudre du carbone + NPs de PtAg de l'échantillon PtAg-01. Les pics du carbone VXC-72 sont localisés aux alentours de 26.5° et 43.6° (associés aux plans (002) et (101) [207]). Les pics principaux observés à 39.8° , 46.2° , 67.4° et 81.2° correspondent respectivement aux plans (111), (200), (220) et (311) de la structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) du Pt, conformément aux données de la carte ICDD 00-004-0802 (lignes verticales en bleu). Ces positions expérimentales sont en effet plus proches de celles du Pt pur que de celles de l'Ag (38.1° , 44.3° , 64.4° et 77.5° , correspondant aux mêmes plans selon la carte ICDD 00-004-0783). Cependant, il est difficile de trancher entre une attribution au Pt pur et au PtAg, car les positions des pics de l'alliage PtAg se situent généralement entre celles du Pt et de l'Ag, en fonction de leur composition. Cette proximité des positions rend l'identification précise de la composition des NPs difficile. En se basant sur le pic le plus intense (111) et en appliquant l'équation de Scherrer, la taille des cristallites de PtAg est estimée à environ 3.9 nm.

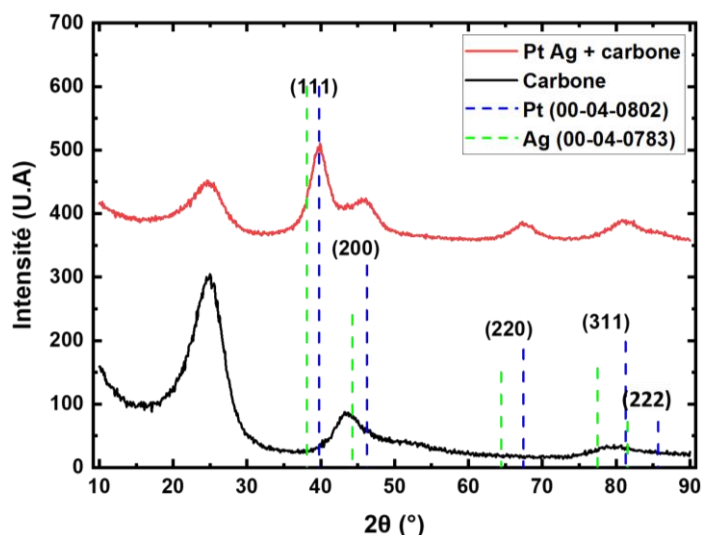


Figure 5-17 : Diffractogramme en configuration rasant ($\alpha = 1^\circ$) de PtAg-01 et la poudre de VXC72.

5.3 Oxynitrure de titane et de zirconium : étude préliminaire

Dans le but de synthétiser des NPs d'oxynitrure de titane (TiO_xN_y) et de zirconium (ZrO_xN_y), des cibles de TiN et ZrN ont été utilisées, et des dépôts réalisés sous atmosphère d'Ar dans le PEG 400. Initialement, de l'oxygène a été introduit dans l'enceinte, mais il a été rapidement constaté en suivant l'évolution de la tension de la cible avec et sans liquide que, même en l'absence d'ajout d' O_2 , la pulvérisation s'opérait en régime composé. La présence de liquide dans les dépôts par SoL induit naturellement la présence d'espèces oxygénées dans l'enceinte. Dans les deux cas de pulvérisation de cible de ZrN et TiN, les conditions de dépôt incluaient une pression de 0.15 Pa et un débit d'Ar de 10 sccm. La quantité de matière a été déterminée à l'aide d'une microbalance à quartz pour une puissance appliquée de 100 W. Pour le ZrN, la masse déposée a été mesurée à 1.5 mg en 60 minutes, ce qui correspond à une vitesse de dépôt estimée à $10.8 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ en supposant une densité de $7.09 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour le ZrN. En ce qui concerne le TiN, la masse déposée est égale à 1.4 mg en 60 minutes, soit une vitesse de dépôt estimée à $9.9 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$, pour une densité de $7.31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour le TiN massif. La quantité de matière déposée reste très faible, inférieure à 2 mg, même après une heure de dépôt.

Deux dépôts ont été réalisés à partir d'une cible de ZrN sous une pression de 0.15 Pa d'Ar respectivement à 50 W durant 60 min et à 100 W pendant 30 min. Les photos des liquides à la fin des dépôts sont représentées dans la Figure 5-18. Dans les deux cas, il est possible d'observer la formation de films (feuillets) dans le liquide. Cependant, la formation de ces films à la surface du liquide reste difficile à expliquer de manière précise. Une hypothèse plausible est que cette formation pourrait être liée à la forte interaction entre les atomes de Zr. Cette interaction pourrait limiter la dispersion efficace des atomes dans le liquide, favorisant leur accumulation en surface et conduisant ainsi à la formation de films. En revanche, pour d'autres matériaux tels que le Pt et l'Ag, qui ont des

interactions plus faibles par rapport au Zr interagissent différemment avec le PEG 400, la formation de nanoparticules (NPs) est majoritairement observée, même dans des conditions expérimentales similaires. Ces observations concordent avec les travaux de Carette et al. [208], qui ont démontré que la formation de films ou de NPs dépend fortement des interactions entre le matériau déposé et le liquide utilisé.

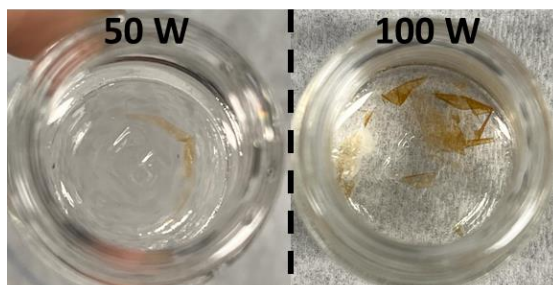


Figure 5-18 : Photos obtenues à la fin de la pulvérisation du dépôt à partir d'une cible ZrN sur PEG 400 avec une distance de 5 cm à 50 W et à 100 W.

Deux études antérieures se sont intéressées à la synthèse de NPs à base de Ti par SoL [208] [209]. Carette et al. [208] ont effectué leur synthèse dans le pentaérythritol éthoxylate (PEEL) sous 0.66 Pa d'Ar et un film s'est formé à la surface du liquide. Après exposition à l'air, ce film se désagrége en nanoparticules asymétriques et facettées entre 30 et 150 nm de la phase anatase du dioxyde de titane (TiO_2). Suzuki et al. [209] ont directement obtenu des NPs d'oxyde de Ti bien dispersées avec des tailles uniformes allant de 3.4 à 4.6 nm par pulvérisation cathodique de Ti dans un liquide ionique comme l'EMI-BF₄. Ces deux études montrent une fois encore l'importance des paramètres de synthèse et notamment de la nature du liquide utilisé. Dans notre étude, le PEG 400 et une cible de Ti nitrurée sont utilisés, et conduisent à la formation d'un film à la surface du liquide lorsque la distance cible/liquide est de 5 cm pour le TiN-01 (photos a et b de la Figure 5-19). De plus, la couleur du liquide apparaît jaunâtre, indiquant probablement la présence d'espèces dans le liquide. Les photos c et d obtenues après dépôt à partir d'une cible placée à 10 cm du liquide (TiN-02) ne montre pas de formation de films dans le liquide (du moins à l'œil nu). La couleur du PEG après le passage aux ultrasons est jaunâtre.

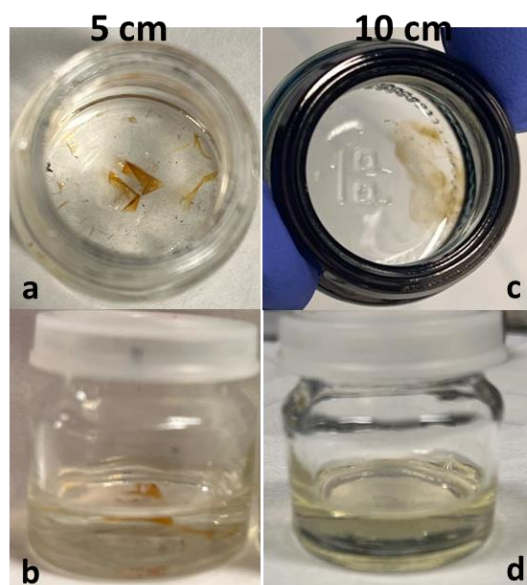


Figure 5-19 : Photos de côté et de dessus du pilulier rempli de PEG avec dépôt de TiN-01 à 5 cm (a, b) et TiN-02 à 10 cm (c et d).

Afin de vérifier si les espèces dans le liquide peuvent être des nanomatériaux (éventuellement sous le forme de NPs), la solution a été caractérisée par la spectroscopie UV-Vis. Le résultat obtenu est représenté sur la figure suivante.

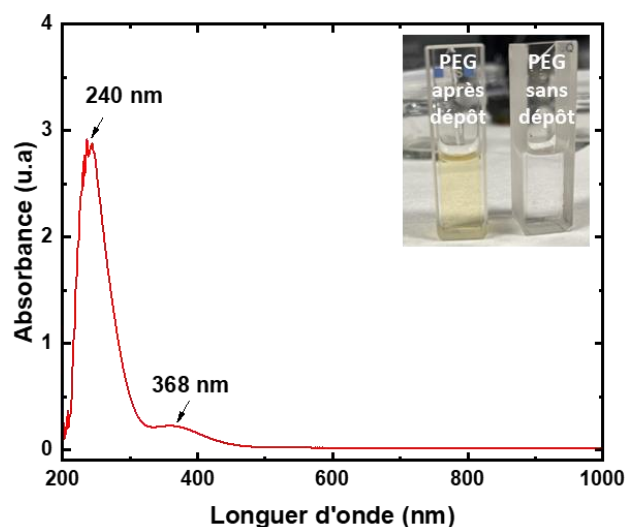


Figure 5-20 : Spectre d'absorption UV-VIS du TiN-02.

Le spectre d'absorption montre le pic le plus intense à 240 nm, suivi d'un autre pic moins intense à 366 nm. Le pic intense à 240 nm est souvent attribué aux transitions électroniques des NPs de TiO_2 , particulièrement en phase anatase. La phase anatase du TiO_2 est caractérisée par une structure cristalline quadratique avec des octaèdres TiO_6 légèrement déformés. Elle est semi-conductrice à bande interdite indirecte avec une énergie de bande interdite d'environ 3.2 eV. Le TiO_2 anatase présente un pic d'absorption caractéristique entre 240 et 280 nm dont la position dépend des propriétés des NPs et notamment leur taille [210] [211] [212]. Le pic moins intense à 366 nm peut

être attribué, comme vu précédemment, à la phase rutile du TiO_2 ou à d'autres effets liés à la structure des NPs. La présence de ce pic secondaire suggère que le dépôt pourrait contenir un mélange de phases anatase et rutile ou des variations dans la taille et la forme des NPs [211] [213]. Ces résultats suggèrent donc la présence de NPs de TiO_2 , principalement en phase anatase, avec une possible contribution de la phase rutile, en accord avec les données de la littérature. Il est important de noter que la caractérisation de ces échantillons est difficile en raison de la très faible quantité de matière obtenue, malgré un temps de dépôt relativement long (1 heure). Malgré cette difficulté, des essais de caractérisation par MEB/EDX et HRTEM ont été réalisés sur des grilles de TEM.

L'image MEB présentée dans la Figure 5-21 confirme la présence de nanoparticules, mais ne fournit pas d'informations détaillées, comme la taille précise des NPs. En revanche, le spectre EDX révèle l'absence d'azote sur la grille, confirmant que ces nanoparticules ne contiennent pas d'azote. Cependant, il reste difficile d'affirmer avec certitude que ces NPs sont des oxydes de Ti, comme le suggèrent les observations en spectroscopie UV-Vis. Par ailleurs, aucune observation HRTEM n'a pu être réalisée. Les grilles doivent être lavées à l'isopropanol et séchées avant toute caractérisation par TEM. La caractérisation de ces grilles après ce procédé montre qu'elles ne contiennent pas de NPs. Il est probable que les nanoparticules à base de Ti soient perdues lors du lavage, en raison d'une faible adhérence de ces particules au support en carbone.

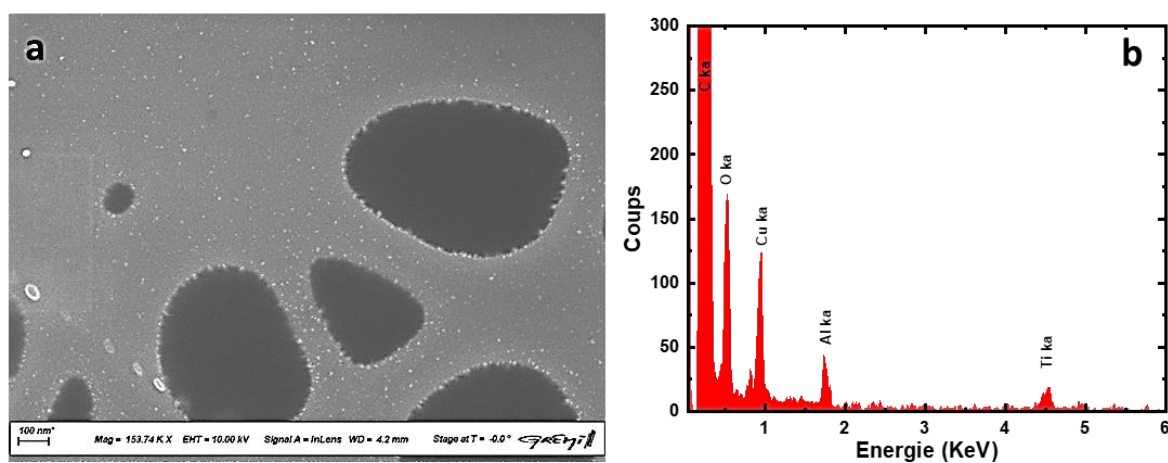


Figure 5-21 : (a) Image MEB d'une grille de TEM préparée à partir de l'échantillon TiN-02. (b) Spectre d'EDX de la grille.

La solution TiN-02 a été caractérisée par SAXS. Les données représentées sur la Figure 5-22 ont été traitées à l'aide du logiciel IsGISAXS. Les résultats ont été modélisés à l'aide de deux distributions gaussiennes, permettant de mieux comprendre la distribution de taille des NPs. Les analyses ont révélé la présence de petites NPs avec des diamètres moyens de 1.4 nm et 3 nm.

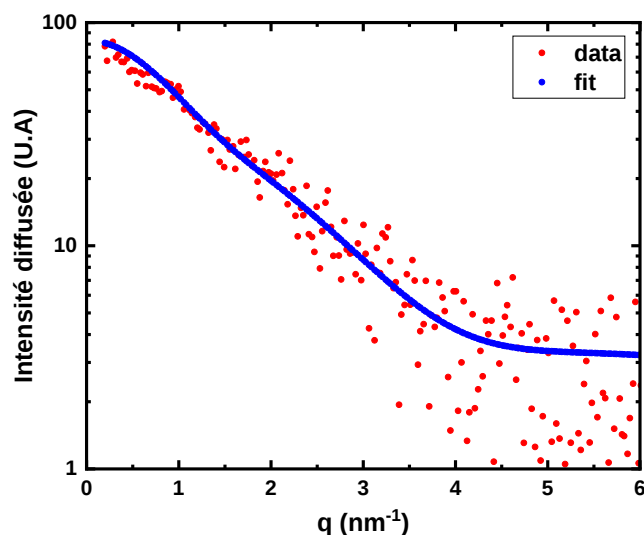


Figure 5-22 : Spectre SAXS de la solutions issue de la pulvérisation de TiN sur le PEG 400 en DC avec une puissance de 100 W, une distance de 5 cm et sous une pression de 0.5 Pa..

5.4 Discussion sur les mécanismes de croissance des NPs

Le but de ce chapitre est d'étudier la synthèse de NPs dans le glycérol et le PEG 400 en employant la pulvérisation magnétron sur liquide dans différentes conditions expérimentales afin de voir leurs effets sur la taille des NPs. Cela nous permet de donner quelques interprétations sur les mécanismes de croissance de ces NPs.

Influence des transferts d'énergie plasma - surface

Nous avons d'abord concentré notre étude sur la synthèse de NPs de Pt dans le glycérol, en examinant deux paramètres essentiels : la puissance et le temps de dépôt. Nos résultats montrent qu'à basse puissance (25 W), une seule population de NPs isolées est formée. En revanche, à haute puissance (50 et 100 W), deux populations de NPs apparaissent : des NPs isolées et des NPs agglomérées. La taille des NPs isolées est faiblement affectée par l'augmentation de la puissance. Elle chute néanmoins un peu avec la puissance. Toutefois, l'apparition d'agglomérats est plus marquée aux hautes puissances. Ce phénomène pourrait être lié à l'augmentation du flux d'atomes pulvérisés et à la densité de flux d'énergie, qui croissent proportionnellement à la puissance de dépôt. Cette augmentation influence directement la température du liquide (voir chapitre 4), diminuant ainsi sa viscosité et favorisant les interactions entre les particules, ce qui conduit à l'agglomération des NPs. En ce qui concerne le temps de dépôt, nos observations indiquent que la taille des NPs reste relativement constante sur une durée significative de dépôt. Cependant, des temps de dépôt prolongés augmentent la fréquence de formation des agglomérats. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'échauffement progressif du liquide pendant le dépôt, qui favorise la coalescence des NPs au fil du temps.

Solvation et régénération de la surface du liquide

Les tailles des NPs synthétisées dans le glycérol et le PEG 400, dans des conditions expérimentales identiques, ont été comparées. Les NPs formées dans le PEG 400 se sont avérées plus petites et mieux dispersées que celles synthétisées dans le glycérol. Cette différence peut être expliquée par la dynamique de solvation et de régénération de la surface du liquide pendant le dépôt. Dans le PEG 400, la faible tension de surface et la viscosité réduite favorisent une solvation rapide des NPs nouvellement formées à la surface. Cette solvation permet aux particules de quitter rapidement la surface du liquide pour diffuser dans le volume, libérant ainsi la surface pour la formation de nouvelles NPs. Ce mécanisme de régénération continue de la surface limite la croissance des particules et empêche leur agglomération, conduisant à des NPs plus petites et homogènes. En revanche, dans le glycérol, la tension de surface plus élevée et la viscosité importante prolongent le temps de résidence des NPs à la surface, ralentissant leur solvation et réduisant l'efficacité de la régénération de la surface. Les particules restent exposées plus longtemps à l'arrivée des espèces pulvérisées, ce qui favorise leur croissance continue et entraîne la formation de NPs plus grosses, voire un début d'agglomérats, notamment à haut flux d'espèces pulvérisés (à haute puissance). Nos résultats expérimentaux, ainsi que ceux de la littérature, indiquent donc que la taille des NPs varie en fonction des paramètres de la décharge, comme la puissance (un peu dans notre étude) ou la pression (selon V. Orozco et al. [72]), mais également des paramètres du liquide. Nos observations suggèrent fortement que la formation des NPs se produit à la surface du liquide, la surface du liquide agissant comme une interface où les atomes pulvérisés atteignent une zone d'interaction favorable, après leur parcours dans la phase gazeuse. À ce stade, les atomes pulvérisés peuvent interagir avec les espèces présentes à la surface, provoquant leur nucléation et leur croissance en NPs.

Dans cette étude, le mode pulsé a également été étudié comme un moyen de contrôler la taille des NPs. Nos résultats ont montré que la taille des NPs d'Ag est réduite lorsque ce mode est utilisé. Cette approche vise à limiter la quantité de matière arrivant à la surface en un temps donné, ce qui réduit le risque de coalescence des NPs avant leur solvation complète dans le liquide. L'idée est que, si la croissance des NPs s'arrête une fois qu'elles sont solvatées, la modulation des pulses permet de limiter leur taille en contrôlant les flux de matière et en favorisant une régénération efficace de la surface du liquide.

Gradient de pression et couche interfaciale

La question du lieu de formation des NPs lors d'un dépôt dans un liquide a fait l'objet de plusieurs hypothèses dans la littérature [214] [215]. Trois principales hypothèses ont été posées : la formation des NPs en phase gazeuse, à la surface du liquide ou dans le volume du liquide. Dans notre cas, étant donné que la pression est assez faible (<0.2 Pa), il est possible de clarifier certains aspects de ce mécanisme. Le libre parcours moyen des atomes pulvérisés est relativement grand (une dizaine de

centimètre), ce qui signifie que les collisions entre ces atomes et l'argon sont rares. Cela réduit considérablement la probabilité de formation des NPs en phase gazeuse, car les atomes ne subissent pas assez de collisions pour s'agréger et former des particules avant d'atteindre la surface du liquide. Par conséquent, cette hypothèse peut être exclue dans la plupart de nos conditions expérimentales [216]. Une autre hypothèse, jamais discutée dans la littérature, est la formation des NPs dans la phase gazeuse mais à proximité du liquide. La surface réelle du liquide peut être définie comme la zone où la densité du liquide atteint sa valeur nominale, distincte de la région interfaciale où les propriétés physiques du liquide commencent à différer. Lorsque le plasma bombarde cette surface, il provoque un échauffement localisé, favorisant l'évaporation du liquide et générant un gradient de pression à proximité immédiate de l'interface. Ce phénomène pourrait conduire à la formation d'une couche interfaciale, une zone transitoire où la densité diminue progressivement de la phase liquide à la phase gazeuse. Dans cette zone, où le nombre d'interactions entre les atomes pulvérisés et les espèces présentes est plus élevé (que dans la phase gazeuse à $p < 0.2$ Pa), des noyaux pourraient commencer à se former avant d'atteindre la véritable surface du liquide. Cette zone de transition pourrait ainsi servir de site de nucléation intermédiaire, où des conditions spécifiques de température et de pression favorisent l'aggrégation des atomes en NPs, avant leur incorporation dans le liquide ou leur stabilisation en surface. Ainsi, bien que la formation en phase gazeuse soit écartée dans notre étude, les mécanismes de formation à la surface du liquide ou à l'interface liquide-phase gazeuse restent des scénarios possibles. Les interactions à ces interfaces sont influencées par les paramètres expérimentaux, tels que la puissance du plasma et la pression, qui modifient la cinétique des atomes pulvérisés et leur interaction avec le liquide, déterminant ainsi la taille et la distribution des NPs formées. Des études à ces interfaces gaz-liquides sont nécessaires pour définitivement comprendre les mécanismes supposés ici, mais sont très difficiles à mener.

5.5 Conclusion

Ce chapitre a porté sur la synthèse et la caractérisation des nanoparticules (NPs) dans deux polyols distincts, le glycérol et le PEG 400, en explorant les paramètres influençant leur taille, leur distribution et leur stabilité. Les résultats ont mis en évidence l'importance des conditions expérimentales, notamment la puissance et le temps de dépôt, dans le contrôle des caractéristiques des NPs de Pt synthétisées dans le glycérol. À faible puissance (25 W), des NPs isolées de taille nanométrique avec une agglomération limitée. En revanche, à haute puissance (50 et 100 W), deux populations distinctes ont été observées : des NPs isolées légèrement plus petite et des agglomérats plus importants. Cette distinction peut être attribuée à l'augmentation du flux d'espèces pulvérisées et de la densité de flux d'énergie, qui entraînent un échauffement du liquide, réduisant sa viscosité et favorisant les interactions entre les particules, conduisant ainsi à l'agglomération.

La comparaison entre le glycérol et le PEG 400 a révélé des différences significatives dans la formation et la dispersion des NPs. Le PEG 400, grâce à sa faible viscosité et sa tension de surface réduite, favorise la formation de NPs plus petites et homogènes en facilitant leur diffusion dans le liquide, limitant ainsi leur croissance et leur agglomération. Ces observations mettent en évidence le rôle crucial du couple métal-liquide dans le contrôle des propriétés des NPs.

Le dépôt sur des liquides s'est révélé être un outil efficace pour contrôler la taille des NPs, en particulier avec la technique de pulvérisation magnétron DC pulsé. Cependant, la pulvérisation DC-pulsé n'a pas montré de différence significative en termes de taille des NPs de Pt, même lorsque les paramètres des pulse ont été ajustés. En revanche, pour l'argent, la pulvérisation pDC s'est avérée particulièrement efficace. Les NPs obtenues étaient plus petites que celles formées avec la pulvérisation continue, et leur taille diminuait encore davantage à mesure que la durée des pulses était réduite. Pour les nano-alliages de platine Pt-Ag, une faible différence de taille a été observée par rapport aux NPs monométalliques avec l'utilisation du mode pulsé. La pulvérisation d'une cible de $\text{Pt}_{65}\text{Ag}_{35}$ a permis d'avoir trois types de NPs dans le PEG 400 : les petites NPs isolées de Pt (2 nm), les grosses NPs isolées d'Ag (~ 5nm) et des core shell Pt@Ag (~ 3 nm).

Enfin, Concernant les composés de nitrure de Ti et de Zr, les résultats ont montré la formation de films à la surface des liquides, plutôt que de NPs colloïdales et ce, quelles que soient les conditions utilisées. Cette observation peut s'expliquer par la nature des matériaux et leurs interactions avec le liquide.

Ces résultats soulignent la complexité des mécanismes de formation des NPs et mettent en lumière la nécessité d'étudier plus en détail les interactions à l'interface liquide-plasma. Ces résultats montrent également la nécessité d'utiliser des techniques supplémentaires afin de mieux comprendre la formation des particules, telles que la caractérisation *in-situ* par SAXS.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était de proposer des alternatives aux catalyseurs à base de Pt pour des applications électrocatalytiques, en répondant aux défis économiques et environnementaux liés à leur utilisation. Deux axes de recherche ont été explorés : le dépôt de couches minces d'oxynitrides de Zr par pulvérisation magnétron réactive et la synthèse de nanoparticules par pulvérisation magnétron dans des liquides (SoL). Ces approches visent à optimiser la composition, la morphologie et les propriétés catalytiques des matériaux tout en approfondissant la compréhension des mécanismes de formation et de croissance des matériaux synthétisés.

Pour la synthèse des couches minces ZrO_xN_y , des films denses et colonnaires ont été obtenus par pulvérisation magnétron réactive dans un mélange gazeux $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$. Les analyses combinées par DRX et EDX ont permis d'étudier les transitions entre les phases oxyde, nitrure et oxynitride, ce qui a conduit à identifier les conditions optimales pour former des oxynitrides de zirconium. Ces résultats démontrent la possibilité de contrôler finement la composition et la structure des couches en ajustant les paramètres de dépôt.

Pour adapter ces films aux applications électrochimiques, des couches poreuses de faible épaisseur (> 100 nm) ont été élaborées afin de réduire leur résistivité et d'augmenter leur surface spécifique, maximisant ainsi le nombre de sites catalytiques actifs. Ces couches ont été obtenues en utilisant une grande distance cible-substrat (18 cm) et un recuit post-dépôt, permettant la formation de films cristallins et poreux. Dans ces conditions expérimentales, il a été démontré que la formation d'oxynitrides reste difficile, les couches obtenues étant principalement constituées d'oxydes.

Pour améliorer l'incorporation de l'azote dans les couches dites fines de ZrO_xN_y , une source secondaire de plasma RF combinée à l'ajout de H_2 a été utilisée. Les analyses détaillées, notamment par DRX, EELS, EDX et XPS, ont mis en évidence une structure chimique complexe, comprenant une coexistence des liaisons ZrO_2 , ZrN et O-Zr-N en profondeur. Bien que l'ajout de H_2 et le plasma RF aient permis d'augmenter la quantité d'azote dans les films, la formation d'une phase pure d'oxynitride n'a pas été confirmée. Les essais électrochimiques effectués sur des embouts de carbone recouverts de ZrO_xN_y ont néanmoins révélé une capacité (même faible) à réduire le dioxygène, confirmant le potentiel catalytique des oxynitrides de zirconium, en accord avec la littérature. La synthèse de ces matériaux sous forme de NPs pourrait permettre d'améliorer davantage leur efficacité en augmentant considérablement la densité de sites actifs.

Dans le cadre de la préparation de solutions colloïdales par la technique de pulvérisation dans des liquides, le chapitre 4 a permis de mieux comprendre les interactions physico-chimiques entre les espèces de la phase gazeuse et la surface du polyol, en examinant en détail les interactions plasma-

cible, la composition de la phase gazeuse, les propriétés du plasma Ar-polyol, et les interactions plasma-liquide.

Dans un premier temps, l'analyse de l'évolution de la tension de la cible a fourni des informations essentielles sur son comportement pendant le dépôt, en présence ou en absence de liquide. La présence d'un polyol (glycérol ou PEG) modifie le coefficient d'émission des électrons secondaires, influençant ainsi la tension de la cible, qui s'ajuste pour maintenir la décharge plasma. Ces observations ont été corroborées par les variations de pression mesurées dans l'enceinte.

Le suivi de la température du glycérol pendant le dépôt a également confirmé son échauffement induit par le plasma, en accord avec l'augmentation de la pression dans l'enceinte. La composition de la phase gazeuse a été étudiée par spectrométrie de masse à différentes conditions de puissance, révélant que l'évaporation du liquide sous l'influence du plasma modifie la composition du gaz environnant. La comparaison entre les spectres de masse obtenus lors du chauffage classique du glycérol et ceux mesurés en présence de plasma a mis en évidence une fragmentation des molécules évaporées. Cette fragmentation entraîne une forte concentration d'espèces légères dans la phase gazeuse, telles que H, CH₃, OH et CO.

Par ailleurs, les paramètres du plasma mesurés à l'aide d'une sonde de Langmuir ont révélé l'influence directe des vapeurs de polyol sur les caractéristiques du plasma. En présence de polyol, le potentiel flottant (V_f) augmente, le potentiel plasma (V_p) connaît une légère hausse, et la température électronique (T_e) diminue, probablement en raison des collisions inélastiques entre les électrons et les molécules du polyol, qui transfèrent l'énergie des électrons vers l'excitation ou la fragmentation des molécules.

Enfin, les interactions plasma-liquide ont été explorées à l'aide du fluxmètre MFPS, permettant de mesurer la vitesse de dépôt et la densité de flux d'énergie. Les résultats ont montré une réduction significative de ces deux paramètres en présence du liquide, que ce soit en variant la pression ou la puissance de dépôt. Ces observations confirment que l'évaporation et les interactions spécifiques entre le plasma et le liquide influencent directement la cinétique des atomes pulvérisés et les conditions de dépôt.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude approfondie de la synthèse de nanoparticules (NPs) de divers métaux dans des liquides (Pt, Ag, PtAg, TiO_xN_y et ZrO_xN_y), le glycérol et le PEG 400, en tant que milieux hôtes, à l'aide de la technique de pulvérisation magnétron. L'objectif principal était d'analyser l'impact des paramètres expérimentaux tels que la puissance et le temps de dépôt sur la taille et la distribution des NPs.

Les résultats concernant le Pt démontrent l'efficacité de la technique SoL pour la synthèse de solutions colloïdales contenant des NPs de Pt avec des tailles de NPs isolées supérieures ou égales à 2 nm. À basse puissance, seules des NPs isolées de taille relativement importante (environ 2 nm)

sont formées. À des puissances plus élevées, deux populations distinctes de NPs apparaissent : des NPs isolées et des agglomérats. Cette évolution est attribuée à l'augmentation du flux d'atomes pulvérisés et de la densité de flux d'énergie, qui influencent directement la température et la viscosité du liquide, favorisant ainsi l'agrégation des particules. Par ailleurs, bien que la taille des NPs isolées varie peu avec l'augmentation de la puissance, des temps de dépôt prolongés favorisent la coalescence des NPs, augmentant ainsi l'agglomération.

La comparaison entre le glycérol et le PEG 400 a révélé des différences significatives dans les tailles et la dispersion des NPs. Les NPs synthétisées dans le PEG 400 sont plus petites et mieux dispersées que celles obtenues dans le glycérol. Ce comportement s'explique par une dynamique plus rapide de solvatation et de régénération de la surface dans le PEG 400, facilitée par sa faible tension de surface et viscosité. En revanche, dans le glycérol, une tension de surface élevée et une viscosité importante ralentissent ces processus, entraînant des temps de résidence plus longs pour les NPs à la surface et, par conséquent, une croissance continue et une agglomération en surface.

Les hypothèses sur le lieu de formation des NPs (phase gazeuse, surface du liquide ou volume du liquide) ont également été explorées. À basse pression (0.1 Pa), il a été confirmé que la formation des NPs en phase gazeuse est peu probable en raison du libre parcours moyen élevé des atomes pulvérisés, réduisant le nombre de collisions nécessaire à leur agrégation. Les résultats expérimentaux indiquent que la formation des NPs se produit principalement à la surface du liquide ou à l'interface liquide-phase gazeuse, où des interactions spécifiques favorisent leur nucléation et leur croissance.

Concernant l'utilisation de la pulvérisation magnétron en courant continu pulsé (pDC), les résultats ont montré une efficacité dans la réduction de la taille des NPs d'Ag et des nano-alliages Pt-Ag. Cependant, pour les NPs de Pt, le mode pulsé n'a pas montré d'effet significatif.

Enfin, la pulvérisation des cibles de nitrures (TiN et ZrN) a révélé un comportement distinct par rapport au Pt et à l'Ag, avec la formation de films à la surface des liquides plutôt que de NPs colloïdales, quelles que soient les conditions expérimentales. Ce comportement peut être attribué à la forte interaction atomique de ces matériaux. Cependant, des études supplémentaires seront nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes responsables de la formation de ces films.

Pour une meilleure compréhension des mécanismes régissant la nucléation et la croissance des NPs sur/dans un polyol, plusieurs pistes de recherche peuvent être envisagées. Ces recherches peuvent se diviser en deux grandes phases : d'une part, l'étude des processus *in-situ* pour observer les mécanismes en temps réel, et d'autre part, l'optimisation des paramètres expérimentaux pour contrôler la formation et les propriétés des NPs.

- L'utilisation de techniques *in-situ* telles que le SAXS ou la spectroscopie UV-VIS pourrait permettre de suivre en temps réel la nucléation et la croissance des NPs dans le volume du

liquide. Ces outils fourniraient des informations sur les processus initiaux et les étapes intermédiaires de la formation des NPs. Par ailleurs, la technique de réflectométrie des rayons X (XRR) in situ pourrait également être employée pour approfondir la caractérisation et la compréhension des phénomènes se produisant à la surface du liquide.

- Le choix de liquides présentant une viscosité plus faible et une tension de surface réduite, tels que les liquides ioniques, l'éthoxylate de pentaérythritol (PEEL) ou le polyéthylène glycol (PEG), pourrait améliorer la solvation rapide des nanoparticules. Cela limiterait leur agglomération et favoriserait la formation de particules de taille homogène et bien dispersées, augmentant ainsi leur stabilité et leur efficacité dans les applications ciblées.
- L'étude des mouvements collectifs des NPs dans le liquide pourrait fournir des informations clés pour mieux comprendre les interactions entre les particules et leur environnement. Des outils de simulation numérique, tels que COMSOL, permettraient de modéliser ces dynamiques complexes en intégrant les gradients de température, de concentration et les caractéristiques du liquide.
- Enfin, renforcer les recherches sur le dépôt de matériaux réactifs comme le Zr et le Ti serait bénéfique. Identifier les meilleurs couples liquide-métal impliquerait une analyse approfondie des interactions liquide-métal, en combinant simulations numériques et études expérimentales. Cela permettrait d'optimiser les conditions pour la synthèse et le dépôt de ces matériaux.

Références

- [1] W. R. Grove, « VII. On the electro-chemical polarity of gases », *Phil. Trans. R. Soc.*, vol. 142, p. 87-101, déc. 1852, doi: 10.1098/rstl.1852.0008.
- [2] M. Plücker, « XIV. On the action of the magnet upon the electrical discharge in rarefied gases », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 16, n° 105, p. 119-135, août 1858, doi: 10.1080/14786445808642543.
- [3] A. W. Wright, « On the production of transparent metallic films by the electrical discharge in exhausted tubes ». *Am. J. Sci. Arts*, 1877.
- [4] J. A. Thornton, « Substrate heating in cylindrical magnetron sputtering sources », *Thin Solid Films*, vol. 54, n° 1, p. 23-31, oct. 1978, doi: 10.1016/0040-6090(78)90273-0.
- [5] G. Greczynski *et al.*, « A review of metal-ion-flux-controlled growth of metastable TiAlN by HIPIMS/DCMS co-sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 257, p. 15-25, oct. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.055.
- [6] I. Safi, « Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review », *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, n° 2-3, p. 203-218, mai 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00566-1.
- [7] P. Kondaiah, G. M. Rao, et S. Uthanna, « Preparation of magnetron sputtered ZrO₂ films on Si for gate dielectric application », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 390, p. 012031, nov. 2012, doi: 10.1088/1742-6596/390/1/012031.
- [8] P. H. Mayrhofer, F. Kunc, J. Musil, et C. Mitterer, « A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings », *Thin Solid Films*, vol. 415, n° 1-2, p. 151-159, août 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(02)00511-4.
- [9] P. K. Kannan, R. Saraswathi, et J. B. B. Rayappan, « CO₂ gas sensing properties of DC reactive magnetron sputtered ZnO thin film », *Ceramics International*, vol. 40, n° 8, p. 13115-13122, sept. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.05.011.
- [10] N. C. Zoita, M. Dinu, A. E. Kiss, C. Logofatu, et M. Braic, « A comparative investigation of hetero-epitaxial TiC thin films deposited by magnetron sputtering using either hybrid DCMS/HiPIMS or reactive DCMS process », *Applied Surface Science*, vol. 537, p. 147903, janv. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147903.
- [11] Z. Hubička *et al.*, « Plasma Diagnostics in Reactive High-Power Impulse Magnetron Sputtering System Working in Ar + H₂S Gas Mixture », *Coatings*, vol. 10, n° 3, p. 246, mars 2020, doi: 10.3390/coatings10030246.
- [12] A. Zairi, « Elaboration et Caractérisation de revêtements à base de nitrure de chrome par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive : propriétés mécaniques et tribologiques. Ce document est validé par le jury de soutenance, il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que la version papier. ce qui implique obligation de citation de référencement lors son utilisation. Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite entraîne une poursuite pénale. www.cfcopies.com », 2013, doi: 10.13140/RG.2.2.24541.00488.
- [13] A. Kelemen, D. Biró, A.-Z. Fekete, L. Jakab-Farkas, et R. R. Madarász, « Macroscopic Thin Film Deposition Model for the Two-Reactive-Gas Sputtering Process », *Acta Universitatis Sapientiae Electrical and Mechanical Engineering*, vol. 8, n° 1, p. 62-78, déc. 2016, doi: 10.1515/auseme-2017-0005.
- [14] H. Baránková, S. Berg, P. Carlsson, et C. Nender, « Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases », *Thin Solid Films*, vol. 260, n° 2, p. 181-186, mai 1995, doi: 10.1016/0040-6090(94)06501-2.

- [15] W. D. Sproul, D. J. Christie, et D. C. Carter, « Control of reactive sputtering processes », *Thin Solid Films*, vol. 491, n° 1-2, p. 1-17, nov. 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2005.05.022.
- [16] C. Petitjean, « Étude de films de Fe-O-N à composition et propriétés optiques et électriques ajustables élaborés par pulvérisation magnétron en conditions réactives ».
- [17] S. Venkataraj, H. Kittur, R. Drese, et M. Wuttig, « Multi-technique characterization of tantalum oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, 2006.
- [18] N. Martin, J.-M. Cote, J. Gavaille, et J.-Y. Rauch, « Titanium oxynitride thin films by the reactive sputtering process with an independent pulsing of O₂ and N₂ gases », *Thin Solid Films*, vol. 796, p. 140340, mai 2024, doi: 10.1016/j.tsf.2024.140340.
- [19] A. Belosludtsev *et al.*, « Structure and properties of Hf-O-N films prepared by high-rate reactive HiPIMS with smoothly controlled composition », *Ceramics International*, vol. 43, n° 7, p. 5661-5667, mai 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.102.
- [20] J. Choi, W. Jeon, J. Mun, et J. Jo, « Hydrogen-assisted nitrogen incorporation in zinc oxynitride films grown by rf sputtering », *Electronics Letters*, vol. 57, n° 7, p. 292-293, mars 2021, doi: 10.1049/ell2.12053.
- [21] A. Osonkie *et al.*, « Chemical and electronic structures of cobalt oxynitride films deposited by NH₃ vs. N₂ plasma: theory vs. experiment », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, n° 42, p. 24640-24648, 2020, doi: 10.1039/D0CP04168H.
- [22] E. Ariza *et al.*, « Corrosion resistance of ZrN_xO_y thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering », 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.08.091.
- [23] P. Carvalho, L. Cunha, E. Alves, N. Martin, E. Le Bourhis, et F. Vaz, « ZrO_xN_y decorative thin films prepared by the reactive gas pulsing process », sept. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/19/195501.
- [24] G. I. Cubillos, J. J. Olaya, M. Bethencourt, G. Antorrena, et K. El Amrani, « Synthesis and characterization of zirconium oxynitride ZrO_xN_y coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, n° 1, p. 42-51, août 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.04.012.
- [25] C. I. Da Silva Oliveira *et al.*, « Zr-O-N coatings for decorative purposes: Study of the system stability by exploration of the deposition parameter space », *Surface and Coatings Technology*, vol. 343, p. 30-37, juin 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.056.
- [26] I. Bilecka et M. Niederberger, « New developments in the nonaqueous and/or non-hydrolytic sol-gel synthesis of inorganic nanoparticles », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 26, p. 7717-7725, nov. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.12.066.
- [27] R. Borah, K. R. Ag, A. C. Minja, et S. W. Verbruggen, « A Review on Self-Assembly of Colloidal Nanoparticles into Clusters, Patterns, and Films: Emerging Synthesis Techniques and Applications », *Small Methods*, vol. 7, n° 6, p. 2201536, juin 2023, doi: 10.1002/smt.202201536.
- [28] K. Byrappa et M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing*. Norwich, N.Y: Noyes Publications, 2001.
- [29] M. A. Malik, M. Y. Wani, et M. A. Hashim, « Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials », *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 5, n° 4, p. 397-417, oct. 2012, doi: 10.1016/j.arabjc.2010.09.027.
- [30] I. Gurrappa et L. Binder, « Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization—A review », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, n° 4, p. 043001, déc. 2008, doi: 10.1088/1468-6996/9/4/043001.

- [31] H. Wender, P. Migowski, A. F. Feil, S. R. Teixeira, et J. Dupont, « Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, n° 17-18, p. 2468-2483, sept. 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.013.
- [32] A. Sergievskaya, A. Chauvin, et S. Konstantinidis, « Sputtering onto liquids: a critical review », *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 13, p. 10-53, janv. 2022, doi: 10.3762/bjnano.13.2.
- [33] G. Ye, Q. Zhang, C. Feng, H. Ge, et Z. Jiao, « Structural and electrical properties of a metallic rough-thin-film system deposited on liquid substrates », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 20, p. 14754-14757, nov. 1996, doi: 10.1103/PhysRevB.54.14754.
- [34] M. Wagener, B. S. Murty, et B. Günther, « Preparation of Metal Nanosuspensions by High-Pressure DC-Sputtering on Running Liquids », *MRS Proc.*, vol. 457, p. 149, 1996, doi: 10.1557/PROC-457-149.
- [35] L. Deng, M. T. Nguyen, et T. Yonezawa, « Sub-2 nm Single-Crystal Pt Nanoparticles via Sputtering onto a Liquid Polymer », *Langmuir*, vol. 34, n° 8, p. 2876-2881, févr. 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.7b04274.
- [36] M. I. Qadir, A. Kauling, G. Ebeling, M. Fartmann, T. Grehl, et J. Dupont, « Functionalized Ionic Liquids Sputter Decorated with Pd Nanoparticles », *Aust. J. Chem.*, vol. 72, n° 2, p. 49, 2019, doi: 10.1071/CH18183.
- [37] A. Sergievskaya *et al.*, « Magnetron sputter deposition of silver onto castor oil: The effect of plasma parameters on nanoparticle properties », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 615, p. 126286, avr. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.126286.
- [38] A. Sergievskaya *et al.*, « Insights on the Formation of Nanoparticles Prepared by Magnetron Sputtering Onto Liquids: Gold Sputtered Onto Castor Oil as a Case Study », *Front. Nanotechnol.*, vol. 3, p. 710612, août 2021, doi: 10.3389/fnano.2021.710612.
- [39] A. Choukourov *et al.*, « Residual- and linker-free metal/polymer nanofluids prepared by direct deposition of magnetron-sputtered Cu nanoparticles into liquid PEG », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 336, p. 116319, août 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116319.
- [40] S. Ibrahim *et al.*, « Reactive sputtering onto an ionic liquid, a new synthesis route for bismuth-based nanoparticles », *Nanoscale*, vol. 15, n° 11, p. 5499-5509, 2023, doi: 10.1039/D2NR07028F.
- [41] S. Suzuki *et al.*, « Compositional control of AuPt nanoparticles synthesized in ionic liquids by the sputter deposition technique », *CrystEngComm*, vol. 14, n° 15, p. 4922, 2012, doi: 10.1039/c2ce25235j.
- [42] L. Deng *et al.*, « Preparation and Growth Mechanism of Pt/Cu Alloy Nanoparticles by Sputter Deposition onto a Liquid Polymer », *Langmuir*, p. acs.langmuir.9b01112, juin 2019, doi: 10.1021/acs.langmuir.9b01112.
- [43] C. Liu *et al.*, « One-step synthesis of AuPd alloy nanoparticles on graphene as a stable catalyst for ethanol electro-oxidation », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 31, p. 13476-13484, août 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.194.
- [44] X.-L. Cai *et al.*, « Synergistic Effects in CNTs-PdAu/Pt Trimetallic Nanoparticles with High Electrocatalytic Activity and Stability », *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, n° 4, p. 48, oct. 2017, doi: 10.1007/s40820-017-0149-1.
- [45] T. Ayguavives, « Dépôt de films minces ferroélectriques de Pb(Zr,Ti)O₃ par pulvérisation cathodique RF magnétron. ».
- [46] J. T. Gudmundsson, « Physics and technology of magnetron sputtering discharges », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 29, n° 11, p. 113001, nov. 2020, doi: 10.1088/1361-6595/abb7bd.

- [47] S. Gauter, F. Haase, et H. Kersten, « Experimentally unraveling the energy flux originating from a DC magnetron sputtering source », *Thin Solid Films*, vol. 669, p. 8-18, janv. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2018.10.021.
- [48] P. Brault, « Practical classical molecular dynamics simulations for low-temperature plasma processing: a review », *Rev. Mod. Plasma Phys.*, vol. 8, n° 1, p. 2, janv. 2024, doi: 10.1007/s41614-023-00140-5.
- [49] L. Xie, P. Brault, J.-M. Bauchire, A.-L. Thomann, et L. Bedra, « Molecular dynamics simulations of clusters and thin film growth in the context of plasma sputtering deposition », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 47, n° 22, p. 224004, juin 2014, doi: 10.1088/0022-3727/47/22/224004.
- [50] A.-L. Thomann et A. Caillard, « Etude des transferts d'énergie plasma/surface dans différents régimes de pulvérisation magnétron ».
- [51] S. D. Ekpe et S. K. Dew, « Energy Deposition at the Substrate in a Magnetron Sputtering System », in *Reactive Sputter Deposition*, vol. 109, D. Depla et S. Mahieu, Éd., in Springer Series in Materials Science, vol. 109., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, p. 229-254. doi: 10.1007/978-3-540-76664-3_7.
- [52] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman, et J. E. Greene, « Microstructural evolution during film growth », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 21, n° 5, p. S117-S128, sept. 2003, doi: 10.1116/1.1601610.
- [53] H. Y. Liu, G. S. Tang, F. Zeng, et F. Pan, « Influence of sputtering parameters on structures and residual stress of AlN films deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature », *Journal of Crystal Growth*, vol. 363, p. 80-85, janv. 2013, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2012.10.008.
- [54] D. V. Kolodko, D. G. Ageychenkov, V. Y. Lisenkov, et A. V. Kaziev, « Evidence of 1000 eV positive oxygen ion flux generated in reactive HiPIMS plasma », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 32, n° 6, p. 06LT01, juin 2023, doi: 10.1088/1361-6595/acda5b.
- [55] P.-A. Cormier *et al.*, « Measuring the energy flux at the substrate position during magnetron sputter deposition processes », *Journal of Applied Physics*, vol. 113, n° 1, p. 013305, janv. 2013, doi: 10.1063/1.4773103.
- [56] A. Caillard, M. El'Mokh, T. Lecas, et A.-L. Thomann, « Effect of the target temperature during magnetron sputtering of Nickel », *Vacuum*, vol. 147, p. 82-91, janv. 2018, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.10.016.
- [57] K. Honglertkongsakul, S. Chaiyakun, N. Witit-anun, W. Kongsri, et P. Limsuwan, « Single Langmuir Probe Measurements in an Unbalanced Magnetron Sputtering System », *Procedia Engineering*, vol. 32, p. 962-968, 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.039.
- [58] S. M. Rossnagel et H. R. Kaufman, « Langmuir probe characterization of magnetron operation », *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, vol. 4, n° 3, p. 1822-1825, mai 1986, doi: 10.1116/1.573947.
- [59] P. Špatenka, J. Vlček, et J. Blažek, « Langmuir probe measurements of plasma parameters in a planar magnetron with additional plasma confinement », *Vacuum*, vol. 55, n° 2, p. 165-170, nov. 1999, doi: 10.1016/S0042-207X(99)00144-X.
- [60] Y. A. Ussenov, E. Von Wahl, Z. Marvi, T. S. Ramazanov, et H. Kersten, « Langmuir probe measurements in nanodust containing argon-acetylene plasmas », *Vacuum*, vol. 166, p. 15-25, août 2019, doi: 10.1016/j.vacuum.2019.04.051.
- [61] F. Thiéry, Y. Pauleau, J. J. Grob, et D. Babonneau, « Structural characteristics of copper/hydrogenated amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma-assisted deposition processes from methane–argon and acetylene–argon gas mixtures », *Thin Solid Films*, vol. 466, n° 1-2, p. 10-15, nov. 2004, doi: 10.1016/j.tsf.2004.01.105.

- [62] P. J. Bruggeman, A. Bogaerts, J. M. Pouvesle, E. Robert, et E. J. Szili, « Plasma–liquid interactions », *Journal of Applied Physics*, vol. 130, n° 20, p. 200401, nov. 2021, doi: 10.1063/5.0078076.
- [63] P. Vanraes et A. Bogaerts, « Plasma physics of liquids—A focused review », *Applied Physics Reviews*, vol. 5, n° 3, p. 031103, sept. 2018, doi: 10.1063/1.5020511.
- [64] P. Vanraes et A. Bogaerts, « The essential role of the plasma sheath in plasma–liquid interaction and its applications—A perspective », *Journal of Applied Physics*, vol. 129, n° 22, p. 220901, juin 2021, doi: 10.1063/5.0044905.
- [65] J. T. Holgate, M. Coppins, et J. E. Allen, « Electrohydrodynamic stability of a plasma-liquid interface », *Applied Physics Letters*, vol. 112, n° 2, p. 024101, janv. 2018, doi: 10.1063/1.5013934.
- [66] V. P. Carey, *Liquid-Vapor Phase-Change Phenomena: An Introduction to the Thermophysics of Vaporization and Condensation Processes in Heat Transfer Equipment*, 3^e éd. CRC Press, 2020. doi: 10.1201/9780429082221.
- [67] P. J. Bruggeman *et al.*, « Plasma–liquid interactions: a review and roadmap », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 25, n° 5, p. 053002, sept. 2016, doi: 10.1088/0963-0252/25/5/053002.
- [68] V. P. Carey et A. P. Wemhoff, « Relationships Among Liquid–Vapor Interfacial Region Properties: Predictions of a Thermodynamic Model », *International Journal of Thermophysics*, vol. 25, n° 3, p. 753–786, mai 2004, doi: 10.1023/B:IJOT.0000034236.88209.fl.
- [69] A. Morita et B. C. Garrett, « Molecular theory of mass transfer kinetics and dynamics at gas–water interface », *Fluid Dyn. Res.*, vol. 40, n° 7-8, p. 459–473, juill. 2008, doi: 10.1016/j.fluiddyn.2007.12.003.
- [70] « 1361-6463_2Feb208e.pdf ».
- [71] K. Patel, A. Sergievskaya, S. Chauhan, et S. Konstantinidis, « Heating of liquid substrate by low-pressure sputtering plasma », *Journal of Applied Physics*, vol. 131, n° 20, p. 203301, mai 2022, doi: 10.1063/5.0089214.
- [72] V. Orozco-Montes *et al.*, « Synthesis of Platinum Nanoparticles by Plasma Sputtering onto Glycerol: Effect of Argon Pressure on Their Physicochemical Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 5, p. 3169–3179, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c09746.
- [73] R. Brown, B. Lönn, R. Pfeiffer, H. Frederiksen, et B. Wickman, « Plasma-Induced Heating Effects on Platinum Nanoparticle Size During Sputter Deposition Synthesis in Polymer and Ionic Liquid Substrates », *Langmuir*, vol. 37, n° 29, p. 8821–8828, juill. 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01190.
- [74] Fan Wu, « Planar Defects in Metallic Thin Film Heterostructures ». 2014.
- [75] M. Ohring, *The materials science of thin films*. Boston San Diego New York [etc.]: Academic press, 1992.
- [76] C. Friesen et C. V. Thompson, « Reversible Stress Relaxation during Precoalescence Interruptions of Volmer-Weber Thin Film Growth », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, n° 12, p. 126103, sept. 2002, doi: 10.1103/PhysRevLett.89.126103.
- [77] J. A. Venables, « Atomic processes in crystal growth », *Surface Science*, vol. 299–300, p. 798–817, janv. 1994, doi: 10.1016/0039-6028(94)90698-X.
- [78] N.-E. Lee, D. G. Cahill, et J. E. Greene, « Evolution of surface roughness in epitaxial Si_{0.7}Ge_{0.3}(001) as a function of growth temperature (200–600 °C) and Si(001) substrate miscut », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, n° 4, p. 2199–2210, août 1996, doi: 10.1063/1.363113.

- [79] C. Eisenmenger-Sittner, H. Bangert, H. Störi, J. Brenner, et P. B. Barna, « Stranski–Krastanov growth of Sn on a polycrystalline Al film surface initiated by the wetting of Al by Sn », *Surface Science*, vol. 489, n° 1-3, p. 161-168, août 2001, doi: 10.1016/S0039-6028(01)01174-8.
- [80] J. A. Thornton, « Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings », *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, n° 4, p. 666-670, juill. 1974, doi: 10.1116/1.1312732.
- [81] A. Anders, « A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching », *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 15, p. 4087-4090, mai 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2009.10.145.
- [82] P. Brault *et al.*, « Molecular dynamics simulations of initial Pd and PdO nanocluster growth in a magnetron gas aggregation source », *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 13, n° 2, p. 324-329, juin 2019, doi: 10.1007/s11705-019-1792-5.
- [83] M. Khojasteh et V. V. Kresin, « Influence of source parameters on the growth of metal nanoparticles by sputter-gas-aggregation », *Appl Nanosci*, vol. 7, n° 8, p. 875-883, nov. 2017, doi: 10.1007/s13204-017-0627-2.
- [84] W. M. Haynes, « CRC Handbook of Chemistry and Physics ».
- [85] S. Pratontep, S. J. Carroll, C. Xirouchaki, M. Streun, et R. E. Palmer, « Size-selected cluster beam source based on radio frequency magnetron plasma sputtering and gas condensation », *Review of Scientific Instruments*, vol. 76, n° 4, p. 045103, avr. 2005, doi: 10.1063/1.1869332.
- [86] N. B. Üner, « Growth of Small Particles in Nonequilibrium Plasmas ».
- [87] I. Pilch, D. Söderström, M. I. Hasan, U. Helmersson, et N. Brenning, « Fast growth of nanoparticles in a hollow cathode plasma through orbit motion limited ion collection », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, n° 19, p. 193108, nov. 2013, doi: 10.1063/1.4828883.
- [88] V. K. LaMer et R. H. Dinegar, « Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 72, n° 11, p. 4847-4854, nov. 1950, doi: 10.1021/ja01167a001.
- [89] A. Kirakosyan, J. Kim, S. W. Lee, I. Swathi, S.-G. Yoon, et J. Choi, « Optical Properties of Colloidal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ Nanocrystals by Controlled Growth of Lateral Dimension », *Crystal Growth & Design*, vol. 17, n° 2, p. 794-799, févr. 2017, doi: 10.1021/acs.cgd.6b01648.
- [90] J. Polte, « Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective », *CrystEngComm*, vol. 17, n° 36, p. 6809-6830, 2015, doi: 10.1039/C5CE01014D.
- [91] H. Wender *et al.*, « Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil », *Chem. Commun.*, vol. 46, n° 37, p. 7019, 2010, doi: 10.1039/c0cc01353f.
- [92] Y. Ishida, I. Akita, T. Sumi, M. Matsubara, et T. Yonezawa, « Thiolate–Protected Gold Nanoparticles Via Physical Approach: Unusual Structural and Photophysical Characteristics », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 29928, juill. 2016, doi: 10.1038/srep29928.
- [93] D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, et T. Torimoto, « Single-step preparation of two-dimensionally organized gold particles via ionic liquid/metal sputter deposition », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 19, p. 13150-13159, 2015, doi: 10.1039/C5CP01602A.
- [94] K. Nakagawa, T. Narushima, S. Udagawa, et T. Yonezawa, « Preparation of Copper Nanoparticles in Liquid by Matrix Sputtering Process », *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 417, p. 012038, mars 2013, doi: 10.1088/1742-6596/417/1/012038.
- [95] T. Sumi, S. Motosono, Y. Ishida, N. Shirahata, et T. Yonezawa, « Formation and Optical Properties of Fluorescent Gold Nanoparticles Obtained by Matrix Sputtering Method with Volatile Mercaptan Molecules in the Vacuum Chamber and Consideration of Their Structures », *Langmuir*, vol. 31, n° 14, p. 4323-4329, avr. 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b00294.

- [96] M. I. Qadir, A. Kauling, G. Ebeling, M. Fartmann, T. Grehl, et J. Dupont, « Functionalized Ionic Liquids Sputter Decorated with Pd Nanoparticles », *Aust. J. Chem.*, vol. 72, n° 2, p. 49, 2019, doi: 10.1071/CH18183.
- [97] H. Wender *et al.*, « Sputtering onto Liquids: From Thin Films to Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 33, p. 16362-16367, août 2011, doi: 10.1021/jp205390d.
- [98] T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, et S. Kuwabata, « Sputter deposition onto ionic liquids: Simple and clean synthesis of highly dispersed ultrafine metal nanoparticles », *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 24, p. 243117, déc. 2006, doi: 10.1063/1.2404975.
- [99] T. Suzuki, K. Okazaki, T. Kiyama, S. Kuwabata, et T. Torimoto, « A Facile Synthesis of AuAg Alloy Nanoparticles Using a Chemical Reaction Induced by Sputter Deposition of Metal onto Ionic Liquids », *Electrochemistry*, vol. 77, n° 8, p. 636-638, 2009, doi: 10.5796/electrochemistry.77.636.
- [100] C.-H. Liu *et al.*, « Small and uniform Pd monometallic/bimetallic nanoparticles decorated on multi-walled carbon nanotubes for efficient reduction of 4-nitrophenol », *Carbon*, vol. 94, p. 295-300, nov. 2015, doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.003.
- [101] Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, et K. Nishikawa, « Small-Angle X-ray Scattering Study of Au Nanoparticles Dispersed in the Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate », *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, n° 10, p. 3917-3922, mars 2009, doi: 10.1021/jp807046u.
- [102] Y. Hatakeyama, K. Onishi, et K. Nishikawa, « Effects of sputtering conditions on formation of gold nanoparticles in sputter deposition technique », *RSC Adv.*, vol. 1, n° 9, p. 1815, 2011, doi: 10.1039/c1ra00688f.
- [103] A. Reznickova, P. Slepicka, N. Slavikova, M. Staszek, et V. Svorcik, « Preparation, aging and temperature stability of PEGylated gold nanoparticles », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 523, p. 91-97, juin 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.04.005.
- [104] A. Sergievskaya *et al.*, « Sputtering onto liquids: how does the liquid viscosity affect the formation of nanoparticles and metal films? », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, n° 4, p. 2803-2809, 2023, doi: 10.1039/D2CP03038A.
- [105] M. M. De Luna et M. Gupta, « Effects of surface tension and viscosity on gold and silver sputtered onto liquid substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 112, n° 20, p. 201605, mai 2018, doi: 10.1063/1.5026513.
- [106] L. Calabria *et al.*, « Confined naked gold nanoparticles in ionic liquid films », *Nanoscale*, vol. 9, n° 47, p. 18753-18758, 2017, doi: 10.1039/C7NR06167F.
- [107] H. Meyer, M. Meischein, et A. Ludwig, « Rapid Assessment of Sputtered Nanoparticle Ionic Liquid Combinations », *ACS Comb. Sci.*, vol. 20, n° 4, p. 243-250, avr. 2018, doi: 10.1021/acscombsci.8b00017.
- [108] Y. Hatakeyama, T. Morita, S. Takahashi, K. Onishi, et K. Nishikawa, « Synthesis of Gold Nanoparticles in Liquid Polyethylene Glycol by Sputter Deposition and Temperature Effects on their Size and Shape », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 8, p. 3279-3285, mars 2011, doi: 10.1021/jp110455k.
- [109] X. Carette *et al.*, « On the Sputtering of Titanium and Silver onto Liquids, Discussing the Formation of Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 46, p. 26605-26612, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06987.
- [110] K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, et T. Torimoto, « Single-step synthesis of gold–silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique », *Chem. Commun.*, n° 6, p. 691-693, 2008, doi: 10.1039/B714761A.

- [111] C.-H. Liu *et al.*, « Size-controllable self-assembly of metal nanoparticles on carbon nanostructures in room-temperature ionic liquids by simple sputtering deposition », *Carbon*, vol. 50, n° 8, p. 3008-3014, juill. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.02.086.
- [112] L. Deng *et al.*, « Highly Correlated Size and Composition of Pt/Au Alloy Nanoparticles via Magnetron Sputtering onto Liquid », *Langmuir*, vol. 36, n° 12, p. 3004-3015, mars 2020, doi: 10.1021/acs.langmuir.0c00152.
- [113] C. Liu, N. Chen, J. Li, X. Gao, T.-K. Sham, et S.-D. Wang, « Fingerprint Feature of Atomic Intermixing in Supported AuPd Nanocatalysts Probed by X-ray Absorption Fine Structure », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 51, p. 28385-28394, déc. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b10470.
- [114] M. Hirano, K. Enokida, K. Okazaki, S. Kuwabata, H. Yoshida, et T. Torimoto, « Composition-dependent electrocatalytic activity of AuPd alloy nanoparticles prepared via simultaneous sputter deposition into an ionic liquid », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, n° 19, p. 7286, 2013, doi: 10.1039/c3cp50816a.
- [115] M. Zhu, « Synthesis of mono-, bi-, and tri-metallic alloy nanoparticles by co-sputtering onto liquid substrate [an abstract of entire text] ».
- [116] M. T. Nguyen, L. Deng, et T. Yonezawa, « Control of nanoparticles synthesized *via* vacuum sputter deposition onto liquids: a review », *Soft Matter*, vol. 18, n° 1, p. 19-47, 2022, doi: 10.1039/D1SM01002F.
- [117] T. Tsuda, K. Yoshii, T. Torimoto, et S. Kuwabata, « Oxygen reduction catalytic ability of platinum nanoparticles prepared by room-temperature ionic liquid-sputtering method », *Journal of Power Sources*, vol. 195, n° 18, p. 5980-5985, sept. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.027.
- [118] I. Y. Cha *et al.*, « Synthesis and growth mechanism of carbon-supported nanoparticle catalysts by physical vapor deposition onto a liquid medium substrate », *Applied Surface Science*, vol. 471, p. 1083-1087, mars 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.144.
- [119] T. Sasaki, R. Izumi, T. Tsuda, et S. Kuwabata, « Innovative Approach for Preparing a CNT-Supported Pt Nanoparticle Functional Electrocatalyst Using Protic Ionic Liquids », *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 4, n° 7, p. 7298-7308, juill. 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c01410.
- [120] R. Brown, B. Lönn, R. Pfeiffer, H. Frederiksen, et B. Wickman, « Plasma-Induced Heating Effects on Platinum Nanoparticle Size During Sputter Deposition Synthesis in Polymer and Ionic Liquid Substrates », *Langmuir*, vol. 37, n° 29, p. 8821-8828, juill. 2021, doi: 10.1021/acs.langmuir.1c01190.
- [121] I. Khalakhan *et al.*, « In situ probing of magnetron sputtered Pt-Ni alloy fuel cell catalysts during accelerated durability test using EC-AFM », *Electrochimica Acta*, vol. 245, p. 760-769, août 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.202.
- [122] P. Briois, M. Arab-Pour-Yazdi, N. Martin, et A. Billard, « Pt-Ti Alloy Coatings Deposited by DC Magnetron Sputtering: A Potential Current Collector at High Temperature », *Coatings*, vol. 10, n° 3, p. 224, mars 2020, doi: 10.3390/coatings10030224.
- [123] A. Caillard *et al.*, « PdPt catalyst synthesized using a gas aggregation source and magnetron sputtering for fuel cell electrodes », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, n° 47, p. 475302, déc. 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/47/475302.
- [124] P. Brault *et al.*, « Molecular dynamics simulations of ternary PtxPdyAuz fuel cell nanocatalyst growth », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n° 47, p. 22589-22597, déc. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.08.035.
- [125] P. Brault, C. Coutanceau, A. Caillard, et S. Baranton, « Pt₃MeAu (Me = Ni, Cu) Fuel Cell Nanocatalyst Growth, Shapes, and Efficiency: A Molecular Dynamics Simulation Approach », *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, n° 49, p. 29656-29664, déc. 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b06476.

- [126] A. Ishihara, M. Chisaka, Y. Ohgi, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, et K. Ota, « Synthesis of nano-TaO_x oxygen reduction reaction catalysts on multi-walled carbon nanotubes connected via a decomposition of oxy-tantalum phthalocyanine », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n° 12, p. 7643-7647, 2015, doi: 10.1039/C5CP00317B.
- [127] M. Chisaka *et al.*, « Zirconium Oxynitride-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction at Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes », *ACS Omega*, vol. 2, n° 2, p. 678-684, févr. 2017, doi: 10.1021/acsomega.6b00555.
- [128] A. Ishihara *et al.*, « Emergence of Oxygen Reduction Activity in Partially Oxidized Tantalum Carbonitrides: Roles of Deposited Carbon for Oxygen-Reduction-Reaction-Site Creation and Surface Electron Conduction », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 37, p. 18837-18844, sept. 2013, doi: 10.1021/jp405247m.
- [129] A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski, et D. A. Schiraldi, « Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells », *Carbon*, vol. 45, n° 7, p. 1506-1517, juin 2007, doi: 10.1016/j.carbon.2007.03.023.
- [130] J.-H. Kim, G. Kwon, H. Lim, C. Zhu, H. You, et Y.-T. Kim, « Effects of transition metal doping in Pt/M-TiO₂ (M = V, Cr, and Nb) on oxygen reduction reaction activity », *Journal of Power Sources*, vol. 320, p. 188-195, juill. 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.019.
- [131] Z. A. Che Ramli *et al.*, « Evaluating electrocatalytic activities of Pt, Pd, Au and Ag-based catalyst on PEMFC performance: A review », *International Journal of Hydrogen Energy*, p. S0360319924014708, avr. 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.177.
- [132] W.-J. Lee *et al.*, « Synthesis of highly dispersed Pt nanoparticles into carbon supports by fluidized bed reactor atomic layer deposition to boost PEMFC performance », *NPG Asia Mater*, vol. 12, n° 1, p. 40, déc. 2020, doi: 10.1038/s41427-020-0223-x.
- [133] A. Bousquet, F. Zoubian, J. Cellier, T. Sauvage, et E. Tomasella, « Control the Composition of Tantalum Oxynitride Films by Sputtering a Tantalum Target in Ar/O₂/N₂ Radiofrequency Magnetron Plasmas », *Plasma Processes & Polymers*, vol. 10, n° 11, p. 990-998, nov. 2013, doi: 10.1002/ppap.201300036.
- [134] M. Fenker, H. Kappl, O. Banakh, N. Martin, et J. F. Pierson, « Investigation of Niobium oxynitride thin films deposited by reactive magnetron sputtering », *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, n° 7, p. 4152-4157, déc. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.104.
- [135] S. Fazeli *et al.*, « Atomistic insight into the defect-induced tunable plasticity and electronic properties of tetragonal zirconia », *Materials Today Communications*, vol. 36, p. 106731, août 2023, doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.106731.
- [136] M. Verma, V. Kumar, et A. Katoch, « Synthesis of ZrO₂ nanoparticles using reactive magnetron sputtering and their structural, morphological and thermal studies », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 212, p. 268-273, juin 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.049.
- [137] K. P., P. M., R. Samuel Rajendran, G. Annadurai, et S. Rajeshkumar, « Characterization and toxicology evaluation of zirconium oxide nanoparticles on the embryonic development of zebrafish, *Danio rerio* », *Drug and Chemical Toxicology*, vol. 42, n° 1, p. 104-111, janv. 2019, doi: 10.1080/01480545.2018.1523186.
- [138] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, et K. Ota, « Influence of sputtering power on oxygen reduction reaction activity of zirconium oxides prepared by radio frequency reactive sputtering », *Electrochimica Acta*, vol. 55, n° 3, p. 1239-1244, janv. 2010, doi: 10.1016/j.electacta.2009.10.042.
- [139] Y. Maekawa, A. Ishihara, J.-H. Kim, S. Mitsushima, et K. Ota, « Catalytic Activity of Zirconium Oxynitride Prepared by Reactive Sputtering for ORR in Sulfuric Acid », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 11, n° 7, p. B109, 2008, doi: 10.1149/1.2916441.

- [140] S. Sinha, T. Vegge, et H. A. Hansen, « Bending the ORR Scaling Relations on Zirconium Oxynitride for Enhanced Oxygen Electrocatalysis », *ChemCatChem*, vol. 15, n° 14, p. e202300349, juill. 2023, doi: 10.1002/cctc.202300349.
- [141] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, et K. Ota, « Zirconium Oxide for PEFC Cathodes », *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, n° 8, p. A400, 2005, doi: 10.1149/1.1943550.
- [142] P.-A. Cormier *et al.*, « Titanium oxide thin film growth by magnetron sputtering: Total energy flux and its relationship with the phase constitution », *Surface and Coatings Technology*, vol. 254, p. 291-297, sept. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.037.
- [143] C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado, et J. A. Carvalho Jr., « Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 27, p. 475-493, nov. 2013, doi: 10.1016/j.rser.2013.06.017.
- [144] M. A. B. Abdelwahed, « Docteur en Mécanique Spécialité : Matériaux Présentée par », 2012.
- [145] A. A. Minea, « State of the Art in PEG-Based Heat Transfer Fluids and Their Suspensions with Nanoparticles », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 1, p. 86, janv. 2021, doi: 10.3390/nano11010086.
- [146] S. Adio, M. Sharifpur, et J. Meyer, « Investigation into Effective Viscosity and Electrical Conductivity of α -Al₂O₃-Glycerol Nanofluids in Einstein Concentration Regime ».
- [147] M. Marcos *et al.*, « PEG 400-Based Phase Change Materials Nano-Enhanced with Functionalized Graphene Nanoplatelets », *Nanomaterials*, vol. 8, n° 1, p. 16, déc. 2017, doi: 10.3390/nano8010016.
- [148] H. M. Mott-Smith et I. Langmuir, « The Theory of Collectors in Gaseous Discharges », *Phys. Rev.*, vol. 28, n° 4, p. 727-763, oct. 1926, doi: 10.1103/PhysRev.28.727.
- [149] O. M. Londoño, P. Tancredi, P. Rivas, D. Muraca, L. M. Socolovsky, et M. Knobel, « Small-Angle X-Ray Scattering to Analyze the Morphological Properties of Nanoparticulated Systems », in *Handbook of Materials Characterization*, S. K. Sharma, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2018, p. 37-75. doi: 10.1007/978-3-319-92955-2_2.
- [150] P. C. Rivas Rojas, P. Tancredi, O. Moscoso Londoño, M. Knobel, et L. M. Socolovsky, « Tuning dipolar magnetic interactions by controlling individual silica coating of iron oxide nanoparticles », *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 451, p. 688-696, avr. 2018, doi: 10.1016/j.jmmm.2017.11.099.
- [151] P. Tancredi *et al.*, « Synthesis process, size and composition effects of spherical Fe₃O₄ and FeO@Fe₃O₄ core/shell nanoparticles », *New J. Chem.*, vol. 41, n° 24, p. 15033-15041, 2017, doi: 10.1039/C7NJ02558K.
- [152] R. Lazzari, « IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands », *J Appl Crystallogr*, vol. 35, n° 4, p. 406-421, août 2002, doi: 10.1107/S0021889802006088.
- [153] M. Mayer, « Improved physics in SIMNRA 7 », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 332, p. 176-180, août 2014, doi: 10.1016/j.nimb.2014.02.056.
- [154] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, et J. G. Han, « Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends », *Thin Solid Films*, vol. 475, n° 1-2, p. 208-218, mars 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.07.041.
- [155] I. Safi, « Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review », *Surface and Coatings Technology*, vol. 127, n° 2-3, p. 203-218, mai 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00566-1.
- [156] A. Brostrøm, K. I. Kling, K. S. Hougaard, et K. Mølhave, « Analysis of Electron Transparent Beam-Sensitive Samples Using Scanning Electron Microscopy Coupled With Energy-

- Dispersive X-ray Spectroscopy », *Microsc Microanal*, vol. 26, n° 3, p. 373-386, juin 2020, doi: 10.1017/S1431927620001464.
- [157] P. Pokorný, M. Novotný, J. Musil, P. Fitl, J. Bulíř, et J. Lančok, « Mass Spectrometric Characterizations of Ions Generated in RF Magnetron Discharges during Sputtering of Silver in Ne, Ar, Kr and Xe Gases: Mass Spectrometric Characterizations of Ions during RF Magnetron Sputtering of Silver », *Plasma Process. Polym.*, vol. 10, n° 7, p. 593-602, juill. 2013, doi: 10.1002/ppap.201200145.
- [158] P. Pokorný, J. Musil, P. Fitl, M. Novotný, J. Lančok, et J. Bulíř, « Contamination of Magnetron Sputtered Metallic Films by Oxygen From Residual Atmosphere in Deposition Chamber », *Plasma Processes & Polymers*, vol. 12, n° 5, p. 416-421, mai 2015, doi: 10.1002/ppap.201400172.
- [159] K. P. S. S. Hembram, G. Dutta, U. V. Waghmare, et G. Mohan Rao, « Electrical and structural properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 399, n° 1, p. 21-26, oct. 2007, doi: 10.1016/j.physb.2007.05.022.
- [160] G. I. Cubillos, J. J. Olaya, M. Bethencourt, G. Antorrena, et K. El Amrani, « Synthesis and characterization of zirconium oxynitride ZrO_xN_y coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 141, n° 1, p. 42-51, août 2013, doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.04.012.
- [161] G. Lim, W. Parrish, C. Ortiz, M. Bellotto, et M. Hart, « Grazing incidence synchrotron x-ray diffraction method for analyzing thin films », *J. Mater. Res.*, vol. 2, n° 4, p. 471-477, août 1987, doi: 10.1557/JMR.1987.0471.
- [162] S. Wroński, K. Wierzbowski, A. Baczmański, A. Lodini, Ch. Braham, et W. Seiler, « X-ray grazing incidence technique—corrections in residual stress measurement—a review », *Powder Diffr.*, vol. 24, n° S1, p. S11-S15, juin 2009, doi: 10.1154/1.3139054.
- [163] T. Breuer, « Gemischt valente Orthoferrite La(1/3)Sr(2/3)FeO(3): Targetpräparation für Dünnschichten und Bestimmung der Ordnungsphänomene », 2012, *Unpublished*. doi: 10.13140/RG.2.1.4136.1129.
- [164] X. Niu, G. Dong, S. Wei, Y. Wang, B. Wang, et H. Tian, « Effects of nitrogen flow rate on the microstructure and mechanical and tribological properties of TiAlN films prepared via reactive magnetron sputtering », *Ceramics International*, vol. 49, n° 12, p. 19885-19894, juin 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.03.108.
- [165] H. Cruz-Martínez *et al.*, « Current progress of Pt-based ORR electrocatalysts for PEMFCs: An integrated view combining theory and experiment », *Materials Today Physics*, vol. 19, p. 100406, juill. 2021, doi: 10.1016/j.mtphys.2021.100406.
- [166] T. Crdl, « Oxygen Reduction Reaction Activity Measurement for Fuel Cell Catalysts Using the Rotating Disk Electrode Technique », 2018.
- [167] A. Ishihara, H. Imai, et K. Ota, « Transition Metal Oxides, Carbides, Nitrides, Oxynitrides, and Carbonitrides for O₂ Reduction Reaction Electrocatalysts for Acid PEM Fuel Cells », in *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014, p. 183-204. doi: 10.1002/9783527664900.ch5.
- [168] M. Chisaka *et al.*, « Zirconium Oxynitride-Catalyzed Oxygen Reduction Reaction at Polymer Electrolyte Fuel Cell Cathodes », *ACS Omega*, vol. 2, n° 2, p. 678-684, févr. 2017, doi: 10.1021/acsomega.6b00555.
- [169] S. Venkataraj, H. Kittur, R. Drese, et M. Wuttig, « Multi-technique characterization of tantalum oxynitride films prepared by reactive direct current magnetron sputtering », *Thin Solid Films*, vol. 514, n° 1-2, p. 1-9, août 2006, doi: 10.1016/j.tsf.2005.08.320.

- [170] N. Martin, J.-M. Cote, J. Gavaille, et J.-Y. Rauch, « Titanium oxynitride thin films by the reactive sputtering process with an independent pulsing of O₂ and N₂ gases », *Thin Solid Films*, vol. 796, p. 140340, mai 2024, doi: 10.1016/j.tsf.2024.140340.
- [171] H. Von Harrach, D. Klenov, B. Freitag, P. Schlossmacher, P. Collins, et H. Fraser, « Comparison of the Detection Limits of EDS and EELS in S/TEM », *Microsc Microanal*, vol. 16, n° S2, p. 1312-1313, juill. 2010, doi: 10.1017/S1431927610058940.
- [172] N. L. P. Andrews, J. Z. Fan, R. L. Forward, M. C. Chen, et H.-P. Loock, « Determination of the thermal, oxidative and photochemical degradation rates of scintillator liquid by fluorescence EEM spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, n° 1, p. 73-81, 2017, doi: 10.1039/C6CP06015C.
- [173] T. Matei *et al.*, « Band-gap engineering of zirconia by nitrogen doping in reactive HiPIMS: a step forward in developing innovative technologies for photocatalysts synthesis », *Front. Chem.*, vol. 11, p. 1239964, août 2023, doi: 10.3389/fchem.2023.1239964.
- [174] G. I. Cubillos, E. Romero, et A. Umaña-Perez, « ZrN-ZrO_xN_y vs ZrO₂-ZrO_xN_y coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering », *Sci Rep*, vol. 11, n° 1, p. 18926, sept. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-98052-2.
- [175] A. Rydosz, K. Kollbek, N.-T. H. Kim-Ngan, A. Czapla, et A. Brudnik, « Optical diagnostics of the magnetron sputtering process of copper in an argon-oxygen atmosphere », *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 31, n° 14, p. 11624-11636, juill. 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03713-z.
- [176] A. A. Camacho-Berríos, V. M. Pantojas, et W. Otaño, « Reactive sputtered ZnO thin films: Influence of the O₂/Ar flow ratio on the oxygen vacancies and paramagnetic active sites », *Thin Solid Films*, vol. 692, p. 137641, déc. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.137641.
- [177] A. Shih, J. Yater, C. Hor, et R. Abrams, « Secondary electron emission studies », *Applied Surface Science*, vol. 111, p. 251-258, févr. 1997, doi: 10.1016/S0169-4332(96)00729-5.
- [178] J. R. M. Vaughan, « A new formula for secondary emission yield », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 36, n° 9, p. 1963-1967, sept. 1989, doi: 10.1109/16.34278.
- [179] A.-L. Thomann et E. Millon, « Pulvérisation magnétron d'une cible chaude de titane : étude du procédé et caractérisation des couches minces métalliques ou d'oxydes ».
- [180] N. O. of D. and Informatics, « Glycerin ». Consulté le: 6 janvier 2025. [En ligne]. Disponible sur: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Mask=200>
- [181] A. N. Zavilopulo, O. B. Shpenik, et L. G. Romanova, « IONIZATION AND DISSOCIATIVE IONIZATION OF GLYCERIN MOLECULES BY ELECTRON IMPACT NEAR THRESHOLD ».
- [182] C. V. Sternling et L. E. Scriven, « Interfacial turbulence: Hydrodynamic instability and the marangoni effect », *AIChE Journal*, vol. 5, n° 4, p. 514-523, déc. 1959, doi: 10.1002/aic.690050421.
- [183] L. Zheng et X. Zhang, « Embedding-Parameters Perturbation Method », in *Modeling and Analysis of Modern Fluid Problems*, Elsevier, 2017, p. 39-77. doi: 10.1016/B978-0-12-811753-8.00002-5.
- [184] M. A. B. Abdelwahed, « Docteur en Mécanique Spécialité : Matériaux Présentée par », 2012.
- [185] S. Adio, M. Sharifpur, et J. Meyer, « Investigation into Effective Viscosity and Electrical Conductivity of α -Al₂O₃-Glycerol Nanofluids in Einstein Concentration Regime ».
- [186] M. Sharifpur, N. Tshimanga, J. P. Meyer, et O. Manca, « Experimental investigation and model development for thermal conductivity of α -Al₂O₃-glycerol nanofluids », *International Communications in Heat and Mass Transfer*, vol. 85, p. 12-22, juill. 2017, doi: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.04.001.

- [187] A. J. Fontana, J. Varith, J. Ikediala, J. Reyes, et B. Wacker, « THERMAL PROPERTIES OF SELECTED FOODS USING A DUAL NEEDLE HEAT-PULSE SENSOR. »,
- [188] B. Jameel, T. Hornowski, R. Bielas, et A. Józefczak, « Ultrasound Study of Magnetic and Non-Magnetic Nanoparticle Agglomeration in High Viscous Media », *Materials*, vol. 15, n° 10, p. 3450, mai 2022, doi: 10.3390/ma15103450.
- [189] N. Beemkumar, D. Yuvarajan, M. Arulprakasajothi, K. Elangovan, et T. Arunkumar, « Control of room temperature fluctuations in the building by incorporating PCM in the roof », *J Therm Anal Calorim*, vol. 143, n° 4, p. 3039-3046, févr. 2021, doi: 10.1007/s10973-019-09226-0.
- [190] R. Parveen, S. Ullah, R. Sgarbi, et G. Tremiliosi-Filho, « One-pot ligand-free synthesis of gold nanoparticles: The role of glycerol as reducing-cum-stabilizing agent », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 565, p. 162-171, mars 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.01.005.
- [191] S. Yan, H. Kamal, J. Amundson, et N. Hershkowitz, « Use of emissive probes in high pressure plasma », *Review of Scientific Instruments*, vol. 67, n° 12, p. 4130-4137, déc. 1996, doi: 10.1063/1.1147559.
- [192] S. N. Mazhir, M. K. Khalaf, S. K. Taha, et H. K. Mohsin, « Measurement of plasma electron temperature and density by using different applied voltages and working pressures in a magnetron sputtering system », *IJET*, vol. 7, n° 3, p. 1177, juin 2018, doi: 10.14419/ijet.v7i3.9459.
- [193] F. Haase, D. Lundin, S. Bornholdt, et H. Kersten, « On the Impact of Electron Temperature in Magnetron Sputtering Benchmarked with Energy Flux Measurements », *Contrib. Plasma Phys.*, vol. 55, n° 10, p. 701-713, déc. 2015, doi: 10.1002/ctpp.201510020.
- [194] M. Spolaore *et al.*, « Automatic Langmuir probe measurement in a magnetron sputtering system », *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 1083-1088, sept. 1999, doi: 10.1016/S0257-8972(99)00122-X.
- [195] H. Biederman *et al.*, « Deposition and properties of hydrophilic films prepared by plasma polymerization of Ar/n-hexane/H₂O », *Vacuum*, vol. 46, n° 12, p. 1413-1418, déc. 1995, doi: 10.1016/0042-207X(95)00163-8.
- [196] V. Orozco-Montes *et al.*, « Synthesis of Platinum Nanoparticles by Plasma Sputtering onto Glycerol: Effect of Argon Pressure on Their Physicochemical Properties », *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, n° 5, p. 3169-3179, févr. 2021, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c09746.
- [197] P.-A. Cormier, « Etude des transferts d'énergie lors d'interactions plasma/surface ».
- [198] A. Sergievskaya *et al.*, « Insights on the Formation of Nanoparticles Prepared by Magnetron Sputtering Onto Liquids: Gold Sputtered Onto Castor Oil as a Case Study », *Front. Nanotechnol.*, vol. 3, p. 710612, août 2021, doi: 10.3389/fnano.2021.710612.
- [199] A. Choukourov *et al.*, « Residual- and linker-free metal/polymer nanofluids prepared by direct deposition of magnetron-sputtered Cu nanoparticles into liquid PEG », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 336, p. 116319, août 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2021.116319.
- [200] H. Cheng, C. Xi, X. Meng, Y. Hao, Y. Yu, et F. Zhao, « Polyethylene glycol-stabilized platinum nanoparticles: The efficient and recyclable catalysts for selective hydrogenation of o-chloronitrobenzene to o-chloroaniline », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 336, n° 2, p. 675-678, août 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.04.076.
- [201] K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, et T. Torimoto, « Single-step synthesis of gold-silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique », *Chem. Commun.*, n° 6, p. 691-693, 2008, doi: 10.1039/B714761A.

- [202] C.-H. Liu *et al.*, « Size-controllable self-assembly of metal nanoparticles on carbon nanostructures in room-temperature ionic liquids by simple sputtering deposition », *Carbon*, vol. 50, n° 8, p. 3008-3014, juill. 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2012.02.086.
- [203] H. Meyer, M. Meischin, et A. Ludwig, « Rapid Assessment of Sputtered Nanoparticle Ionic Liquid Combinations », *ACS Comb. Sci.*, vol. 20, n° 4, p. 243-250, avr. 2018, doi: 10.1021/acscombsci.8b00017.
- [204] I. Y. Cha *et al.*, « Synthesis and growth mechanism of carbon-supported nanoparticle catalysts by physical vapor deposition onto a liquid medium substrate », *Applied Surface Science*, vol. 471, p. 1083-1087, mars 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.144.
- [205] K. Wasa, I. Kanno, et H. Kotera, *Handbook of sputter deposition technology: fundamentals and applications for functional thin films, nano-materials and MEMS*, 2nd ed. Waltham, MA: William Andrew, 2012.
- [206] F. Ait Hellal, C. Andreazza-Vignolle, P. Andreazza, et J. Puibasset, « Silver-platinum nanoparticles and nanodroplets supported on silica surfaces: Structure and chemical ordering », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 961, p. 171080, oct. 2023, doi: 10.1016/j.jallcom.2023.171080.
- [207] S.-M. Lee, S.-H. Lee, et J.-S. Roh, « Analysis of Activation Process of Carbon Black Based on Structural Parameters Obtained by XRD Analysis », *Crystals*, vol. 11, n° 2, p. 153, févr. 2021, doi: 10.3390/cryst11020153.
- [208] X. Carette *et al.*, « On the Sputtering of Titanium and Silver onto Liquids, Discussing the Formation of Nanoparticles », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 46, p. 26605-26612, nov. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcc.8b06987.
- [209] T. Suzuki *et al.*, « Fabrication of Transition Metal Oxide Nanoparticles Highly Dispersed in Ionic Liquids by Sputter Deposition », *Chemistry Letters*, vol. 39, n° 10, p. 1072-1074, oct. 2010, doi: 10.1246/cl.2010.1072.
- [210] Hong, Seong Min *et al.*, « Simple Preparation of Anatase TiO₂ Nanoparticles via Pulsed Laser Ablation in Liquid », *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 34, n° 1, p. 279-282, janv. 2013, doi: 10.5012/BKCS.2013.34.1.279.
- [211] P. Jafarkhani, S. Dadras, M. J. Torkamany, et J. Sabbaghzadeh, « Synthesis of nanocrystalline titania in pure water by pulsed Nd:YAG Laser », *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 12, p. 3817-3821, avr. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.01.032.
- [212] F. Barreca, N. Acacia, E. Barletta, D. Spadaro, G. Currò, et F. Neri, « Small size TiO₂ nanoparticles prepared by laser ablation in water », *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 21, p. 6408-6412, août 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.04.026.
- [213] P. J. Bhatt, L. J. Tomar, R. K. Desai, et B. S. Chakrabarty, « Pure single crystallographic form of TiO₂ nanoparticles: Preparation and characterization », présenté à NANOFORUM 2014, Rome, Italy, 2015, p. 050125. doi: 10.1063/1.4917766.
- [214] H. Wender, P. Migowski, A. F. Feil, S. R. Teixeira, et J. Dupont, « Sputtering deposition of nanoparticles onto liquid substrates: Recent advances and future trends », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 257, n° 17-18, p. 2468-2483, sept. 2013, doi: 10.1016/j.ccr.2013.01.013.
- [215] H. Wender *et al.*, « Synthesis of gold nanoparticles in a biocompatible fluid from sputtering deposition onto castor oil », *Chem. Commun.*, vol. 46, n° 37, p. 7019, 2010, doi: 10.1039/c0cc01353f.
- [216] P. Brault, « Multiscale Molecular Dynamics Simulations of Fuel Cell Nanocatalyst Plasma Sputtering Growth and Deposition », *Energies*, vol. 13, n° 14, p. 3584, juill. 2020, doi: 10.3390/en13143584.
- [217] W. L. Bragg, « The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal**Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, 43–57 (1913). Communicated by Professor Sir J. J.

- Thomson. Read 11 November 1912. », in *X-ray and Neutron Diffraction*, Elsevier, 1966, p. 109-125. doi: 10.1016/B978-0-08-011999-1.50015-8.
- [218] A. M. Ferraria, A. P. Carapeto, et A. M. Botelho Do Rego, « X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited », *Vacuum*, vol. 86, n° 12, p. 1988-1991, juill. 2012, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.05.031.
- [219] M. Varela *et al.*, « MATERIALS CHARACTERIZATION IN THE ABERRATION-CORRECTED SCANNING TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE », *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 35, n° 1, p. 539-569, août 2005, doi: 10.1146/annurev.matsci.35.102103.090513.

Annexes

1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique non destructive très employée dans le domaine de la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer la structure cristalline et d'identifier les phases du matériau étudié. Son principe repose sur l'interaction entre le rayonnement X et la matière cristalline, permettant ainsi de déduire la disposition atomique des cristaux. Lorsqu'un rayonnement X d'une longueur d'onde spécifique rencontre un matériau cristallisé, les interférences entre les rayons X diffusés par les atomes se produisent en raison de l'arrangement périodique des cristaux. Ces interférences conduisent au phénomène de diffraction. En orientant de manière appropriée un faisceau de rayons X par rapport à un échantillon, le détecteur peut enregistrer le signal diffracté par une famille de plans cristallins (hkl), tout en obéissant aux conditions de Bragg [217]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (6)$$

Où λ représente la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle d'incidence, d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans de la famille hkl et n l'ordre de diffraction (un nombre entier). Les données enregistrées par le détecteur sont ensuite analysées pour identifier les différentes phases présentes dans l'échantillon.

Dans notre étude, nous avons utilisé le diffractomètre D8 Discover de Bruker, situé au laboratoire GREMI. L'optique primaire contient le tube de rayons X avec une anticathode en cuivre. Le miroir de Goebel est aussi utilisé dans le chemin optique. Dans l'optique secondaire, nous avons fentes solaires qui sont utilisées uniquement dans la configuration rasante. Le détecteur est un Lynxeye sélectif en énergie qui élimine la raie $K\beta$. Nous avons utilisé les deux configurations Bragg-Brentano et en incidence rasante pour la caractérisation des échantillons, avec un pas d'incrément de 0.1 et un temps par pas de 10 secondes. Les résultats sont traités par le logiciel DIFRAC.EVA qui nous permet d'effectuer l'analyse des pics, l'identification et la quantification des phases à l'aide des fiches ICDD, ainsi que la détermination de la cristallinité et de la taille des cristallites.

Nous avons employé cette technique pour étudier les couches minces de ZrO_xN_y synthétisées avec le réacteur ATHOS. Étant donné que nous avons travaillé dans un milieu réactif, cette technique s'est avérée utile pour déterminer les conditions expérimentales optimales en vue de l'obtention des oxynitrures. Nous avons également utilisé cette méthode pour caractériser les couches minces déposées sur silicium, obtenues lors du dépôt dans un liquide avec le réacteur ARAMIS.

Bien que cette technique soit principalement connue pour son utilisation avec les couches minces, elle est ainsi employée pour la caractérisation des poudres. Cela nous a permis d'étudier la cristallinité des NPs obtenues par voie liquide, en effectuant la caractérisation des poudres carbone + NPs.

2. Techniques de spectroscopie

5.1 La spectroscopie de la rétrodiffusion de Rutherford (RBS)

La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, également connue sous le nom de Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), est une méthode d'analyse quantitative et non destructive qui repose sur l'interaction coulombienne élastique entre un projectile et les noyaux atomiques du substrat. Le projectile est un faisceau d'ions légers, généralement des ions d'hélium (particules alpha ${}^4\text{He}^{2+}$), accélérés avec une énergie de 1 à 3 MeV. Ce faisceau entre en collision avec l'échantillon à analyser, et les ions sont ensuite rétrodiffusés près de la surface pour être détectés. L'analyse de la perte d'énergie du projectile due à son interaction avec les noyaux atomiques permet de générer un spectre de distribution en énergie.

Pour la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé le même équipement décrit précédemment pour la technique NRA. Les particules alpha sont émises avec une énergie de 2 MeV et sont recueillies à un angle de rétrodiffusion de 165° pendant une durée suffisante pour atteindre une charge entre 20 μC et 50 μC (selon l'épaisseur de l'échantillon).

La combinaison des deux techniques NRA et RBS nous permet de déterminer avec précision la composition chimique des films de ZrO_xN_y ainsi que la quantité de matière déposée sur Si lors le dépôt sur le liquide.

2.2 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoémission X (XPS) est une technique non destructive pour la caractérisation chimique des surfaces des matériaux. Son principe se base sur l'interaction d'un flux de photons à une énergie de l'ordre de quelques keV avec la cible à étudier, comme il est montré dans le schéma de la *Figure 2*. Si l'énergie des photons est supérieure à celle des électrons liés donc il y a une extraction de photoélectrons du niveau du cœur. L'analyse de l'énergie cinétique de ces électrons nous permet de déterminer la composition chimique de la surface bombardée grâce à la relation (7) qui la relie avec l'énergie de liaison établie par A.Einstein [218] :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi \quad (7)$$

Avec $h\nu$ et Φ l'énergie des photons et le travail d'extraction des électrons de la surface irradiée sont préalablement connus.

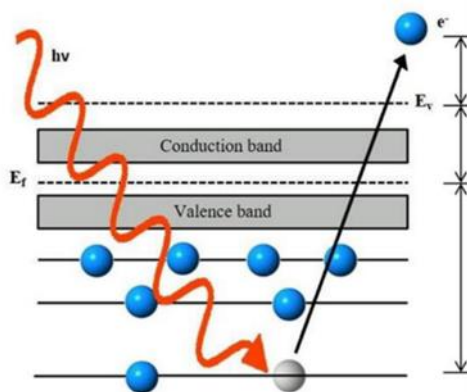


Figure 1 : Principe d'extraction d'un photoélectron des niveaux de cœur des atomes de surfaces d'un matériau irradié par un photon d'énergie $h\nu$.

Pour caractériser nos échantillons, nous avons utilisé un spectromètre de photoélectrons X (Kratos Axis Ultra DLD) dans la plateforme PLATINA au laboratoire IC2MP à Poitiers. Cet appareil est équipé d'une source de rayons X avec une anode en aluminium. Nous avons utilisé une puissance de 150 W lors nos caractérisations. La surface de l'échantillon analysé mesure 300 x 700 μm . Les énergies de liaison ont été calibrées en fonction du pic du C 1s, situé à 284.8 eV. Les décompositions des spectres ont été effectuées en utilisant une fonction de type Shirley comme ligne de base. Pour effectuer une analyse en profondeur, nous avons utilisé des ions d' Ar^+ pour réaliser l'érosion par pulvérisation ionique, permettant de retirer successivement des couches du matériau avant chaque mesure XPS.

2.3 La spectroscopie d'UV-VIS

La spectroscopie UV-VIS est une méthode d'analyse basée sur l'absorption de la lumière dans une solution. L'échantillon est exposé à des rayons électromagnétiques de différentes longueurs d'onde, allant de l'ultraviolet (UV) au visible (VIS). Lorsque ces rayons traversent l'échantillon, certains sont absorbés en fonction de sa composition. La lumière qui n'est pas absorbée, appelée lumière transmise, est mesurée par un détecteur adapté en fonction de la longueur d'onde. Le détecteur génère alors un spectre UV-VIS spécifique de l'échantillon, également connu sous le nom de spectre de transmission. Ce dernier est le résultat d'une division entre les deux spectres des intensités de la lumière transmise par l'échantillon à caractériser et un blanc (voir équation (8)).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

Avec le spectromètre UV-VIS, nous avons la possibilité de choisir la quantité qu'on souhaite observer, soit la transmission ou bien l'absorbance. Ces deux grandeurs physiques sont reliées par la relation suivante (9) :

$$A = -\log T \quad (9)$$

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le spectromètre du GREMI : le Cary 60 UV-VIS fabriqué par Agilent Technologies. La lampe de décharge de ce spectromètre est en tungstène halogène, ses émissions sont entre 200 et 1100 nm. Cette technique nous a servi pour évaluer nos échantillons de polyol + NPs. Le traitement des spectres de transmission/ absorbance nous donne des informations sur la concentration des NPs dans la solution à partir de la loi de Beer Lambert. De propres informations caractéristiques des NPs peuvent être tirées aussi, comme la taille, la forme et la composition chimique.

Les solutions colloïdales obtenues après le dépôt de NPs dans le liquide sont passées au ultrason avant de les caractériser par UV-VIS. Cette étape nous permet d'avoir, dans un premier lieu, des solutions avec une dispersion homogène des NPs mais aussi, elle garantit l'élimination des agglomérats. Avant de procéder à l'analyse, la solution est diluée en mélangeant 0.1 ml dans 1 ml de polyol. Dans notre cas, nous utilisons l'UV-VIS pour vérifier la présence des NPs dans la solution.

3 Techniques de microscopie

3.1 Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse non destructive qui se repose sur l'interaction entre les électrons et la matière. Cette technique permet d'obtenir des images à haute résolution de la surface d'un échantillon. Contrairement aux microscopes optiques, qui sont limités par la diffraction, le MEB utilise des électrons avec une longueur d'onde beaucoup plus courte, ce qui permet une meilleure résolution. Le MEB peut atteindre une résolution allant de 0,4 nm à 20 nm. L'interaction entre le faisceau d'électron et la surface de l'échantillon produit principalement trois types de rayonnement (voir *Figure 2*) : les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X :

- Électrons secondaires (SE) : Les électrons secondaires sont des électrons éjectés de la surface de l'échantillon suite à l'interaction avec le faisceau d'électrons incident. Ils sont générés principalement par des processus de diffusion inélastique et d'ionisation, où les électrons du faisceau transfèrent de l'énergie à des électrons de valence de l'échantillon, les libérant ainsi de la surface. Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon. Ainsi, ils sont couramment utilisés pour obtenir des images à haute résolution topographique des échantillons dans le MEB. Les images SE fournissent des détails morphologiques et topographiques de la surface de l'échantillon.
- Électrons rétrodiffusés (BSE - Backscattered Electrons) : Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau d'électrons qui sont déviés de leur trajectoire initiale à des angles élevés

en raison d'interactions avec les noyaux atomiques de l'échantillon. Ces électrons sont sensibles à la composition chimique de l'échantillon. Les éléments plus lourds et plus denses produisent généralement plus d'électrons rétrodiffusés que les éléments plus légers. Les électrons rétrodiffusés sont souvent utilisés pour obtenir des images de contraste de composition dans le MEB, permettant de visualiser les variations de composition chimique à la surface de l'échantillon.

- Rayons X caractéristiques (EDS - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) : L'interaction du faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon peut également provoquer l'émission de photons X caractéristiques. Ces photons X sont émis lorsque les électrons du faisceau excitent les électrons de valence des atomes de l'échantillon, lesquels retombent ensuite dans des niveaux d'énergie inférieurs en émettant un photon X. L'analyse par spectrométrie des rayons X dispersés en énergie (EDS) permet de détecter et de mesurer ces photons X caractéristiques, fournissant ainsi des informations sur la composition chimique de l'échantillon. L'EDS est couramment utilisée en conjonction avec le MEB pour effectuer des analyses chimiques quantitatives et semi-quantitatives des échantillons à l'échelle microscopique.

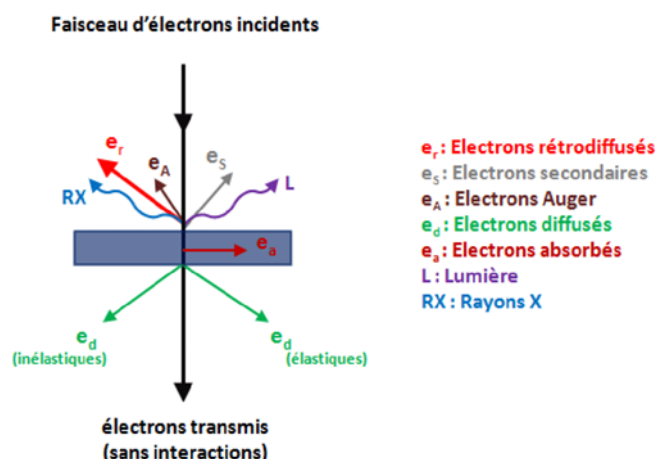


Figure 2 : Interaction des électrons avec la matière dans la microscopie électronique à balayage.

Le MEB utilisé dans le cadre de ce travail est un microscope Supra-40 de Zeiss. Il offre des courants stables allant de 4 pA à 20 nA, une tension ajustable du canon à électrons jusqu'à 15 kV et un grossissement variant de x12 à x900000. Ces caractéristiques permettent d'atteindre une résolution d'une dizaine de nanomètres, ce qui est suffisant pour caractériser des échantillons nanométriques, à condition qu'ils ne soient pas totalement isolants. L'échantillon est positionné sur un plateau ajustable selon cinq axes à l'intérieur du microscope.

L'utilisation du MEB nous a permis de déterminer les épaisseurs de couches minces déposées et donc la détermination des vitesses de dépôt. Cette technique est aussi utilisée pour déterminer la morphologie des couches minces obtenues dans des conditions expérimentales différentes.

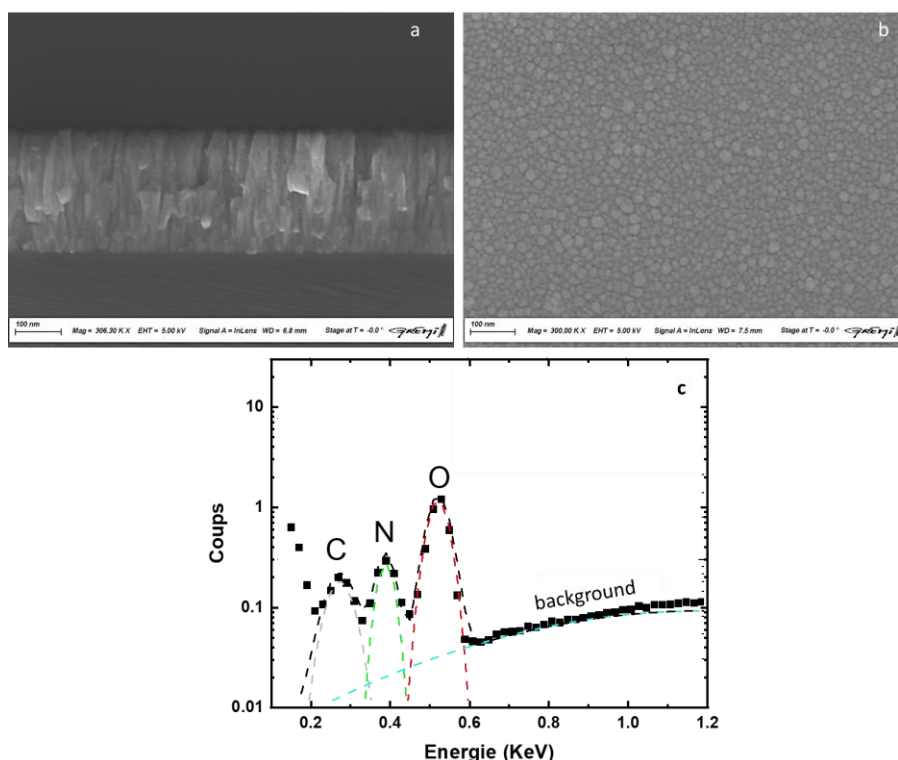


Figure 3 : Images MEB a) coupe transverse et b) coupe plane, d'une couche de ZrO_xN_y . c) graphe EDX d'e cette couche.

La microscopie électronique en transmission MET (ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique d'imagerie qui permet une caractérisation détaillée de la matière jusqu'à l'échelle atomique, ce qui en fait un outil essentiel dans le domaine des nanomatériaux. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière fournit des informations sur la morphologie, la structure, la distribution spatiale et la composition chimique des éléments présents dans l'objet, notamment dans le cas des alliages [219].

Le mode TEM conventionnel et HRTEM :

La Figure 4 illustre le fonctionnement d'un MET. Un canon à électrons produit un faisceau d'électrons, qui passe à travers une série de lentilles condenseur pour ajuster sa taille et son angle d'incidence. Ce faisceau atteint ensuite l'échantillon, où une première image est formée par la lentille objectif. Ensuite, la lentille intermédiaire peut soit former une seconde image si son plan objet correspond à celui de la lentille objectif, soit produire une image du cliché de diffraction si son plan objet correspond au plan focal de la lentille objectif. Enfin, les lentilles projectrices agrandissent l'image ou le cliché de diffraction formé et le projettent sur un détecteur, qui peut être un écran fluorescent, une plaque photo ou plus couramment un scintillateur couplé à une caméra CCD.

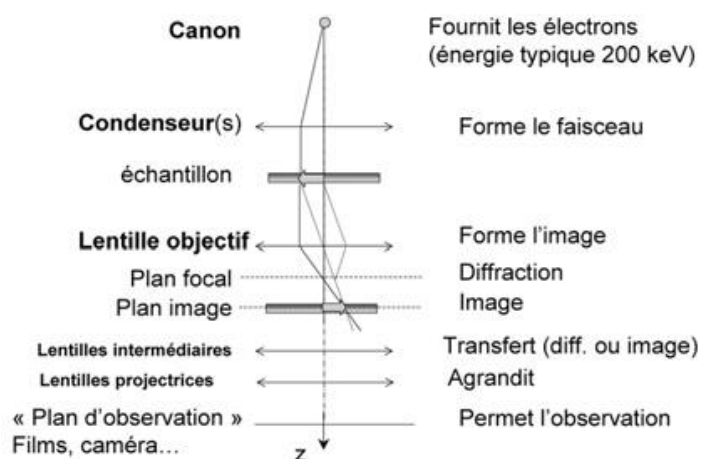


Figure 4 : : Schéma descriptif du principe d'un MET

Le mode de haute résolution en microscopie électronique (HRETEM) exploite les interférences entre le faisceau lumineux transmis et les faisceaux diffractés par l'objet pour visualiser les plans atomiques, fournissant ainsi des informations sur la structure des nanoparticules et les distances entre les atomes. La netteté des images obtenues en mode HRTEM dépend largement de l'aberration sphérique de la lentille objectif. Pour corriger cela, un correcteur d'image est utilisé après cette lentille, composé d'un système complexe de quadrupôles et d'hexapôles, qui permet de converger les faisceaux provenant de différents angles vers un seul point plutôt qu'un disque. Les distances interatomiques peuvent être mesurées directement à partir de l'image haute résolution ou à travers l'analyse de la transformée de Fourier de l'image.

Le mode STEM :

Pour le TEM, l'échantillon est exposé à un faisceau large, tandis que la résolution spatiale se concentre sur le détecteur. En revanche, dans le cas du STEM (voir Figure 5), le processus est inversé : un faisceau focalisé est balayé sur l'échantillon, et les signaux pertinents sont mesurés à chaque point de ce balayage. Ces signaux sont généralement capturés par un détecteur qui n'offre pas de résolution spatiale. L'image est alors construite de manière séquentielle en attribuant à chaque point du balayage l'intensité du signal mesuré. Le mode STEM s'avère particulièrement adapter à des analyses spatialement résolues, notamment dans le domaine de la chimie, où l'un des signaux détectés en plus du signal de fond noir peut être un signal spectroscopique.

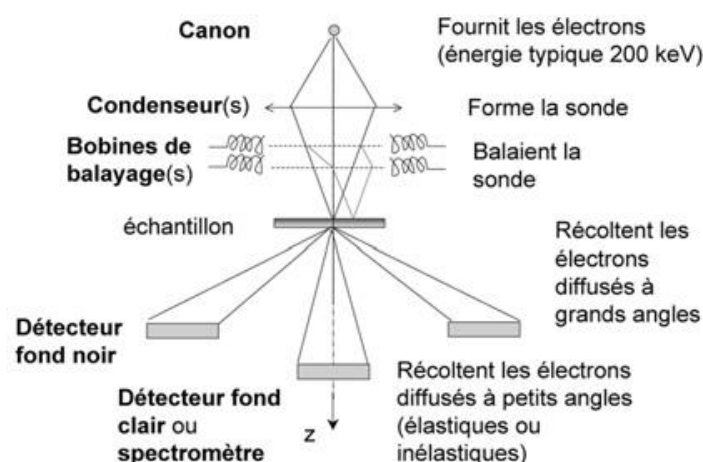


Figure 5 : Schéma descriptif du principe du STEM.

Le mode STEM-HAADF :

L'imagerie en champ Sombre Annulaire à Grand Angle HAADF l'acronyme de High Angle Annular Dark Field, est une technique très efficace pour l'étude structurale des matériaux avec une résolution atomique. La HAADF se concentre sur les électrons dispersés à des angles élevés. Un détecteur annulaire est positionné à un grand angle par rapport à l'échantillon pour recueillir ces électrons dispersés. Cette configuration permet de produire des images en champ sombre où les atomes apparaissent sous forme de points lumineux en fonction de leur densité électronique. Ainsi, les atomes plus lourds ou plus denses dans l'échantillon produisent une intensité de signal plus élevée dans l'image HAADF. L'utilisation de cette technique permet d'obtenir des cartographies des matériaux caractérisés. Elle a notamment été utilisée pour l'analyse des NPs de PtAg, permettant de distinguer les différentes morphologies formées lors d'une pulvérisation d'une cible mixte par SoL.

Le mode EELS :

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (electron energy loss spectroscopy, EELS) est utilisée pour déterminer la structure atomique et les propriétés chimiques d'un échantillon, y compris le type et la quantité d'atomes présents, l'état chimique des atomes et les interactions collectives des atomes avec leurs voisins. Lorsque les électrons traversent un échantillon, ils interagissent avec les atomes, subissant parfois une diffusion inélastique et perdant de l'énergie. Cette perte d'énergie excite l'échantillon, qui peut se désexciter en émettant des photons visibles, des rayons X ou des électrons Auger. Le signal de perte d'énergie des électrons permet de détecter cette interaction, révélant ainsi des informations sur les états électroniques et la composition de l'échantillon. Dans cette thèse, l'EELS a été employée pour caractériser les couches minces de ZrO_xN_y , en particulier pour le dosage précis des éléments azote (y) et oxygène (x). Pour le traitement des données, la calibration du pic d'oxyde de zirconium (ZrO_2) a été réalisée à l'aide d'une poudre commerciale de ZrO_2 utilisée

comme référence, garantissant une identification et une quantification fiables. Un exemple de spectres obtenus par perte d'énergie sont représenté sur la Figure 6.

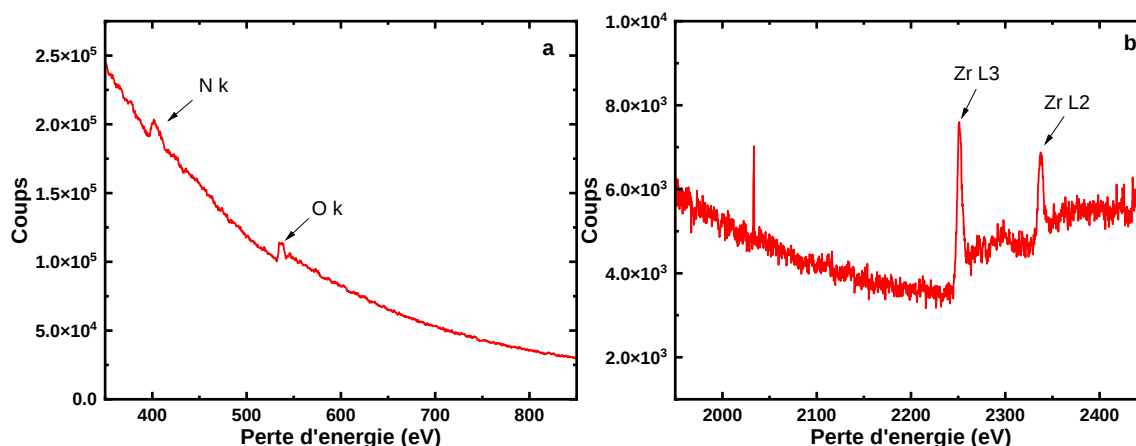


Figure 6 : Spectres EELS pour une couche de ZrO_xN_y préparée par pulvérisation magnétron 0.5 Pa et 0.2/0.4 sccm de O_2 et N_2 .

Dans cette thèse, nous avons utilisé L'ACCELARM 200 Cold FEG qui est un MET analytique double corrigé en aberrations sphériques (sonde et image) présentant une forte brillance et équipé de 2 spectromètres EDX et EELS. Les caractérisations ont été réalisées par Sauldubois Audrey et Corinne Bouillet sur la plateforme MACLE-CVL.

Pour nos caractérisations, nous avons utilisé le mode TEM/HRTEM, où le faisceau incident sur l'échantillon est une onde plane, et le mode STEM (pour Scanning Transmission Electron Microscope), qui s'approche des microscopes optiques confocaux. Les deux spectromètres EDX et EELS ont été ainsi utilisés dans cette thèse.

4 Caractérisation électrochimique

4.1 Matériels

Cellule électrochimique

Pour l'ensemble des caractérisations électrochimique, nous avons utilisé une cellule à trios électrode en vert pyrex. Un schéma détaillé de cette cellule est représenté dans la Figure 7.

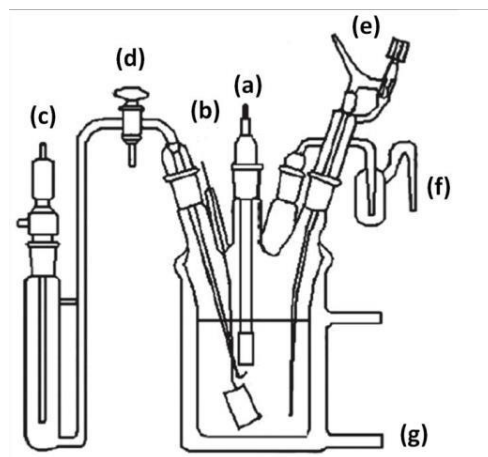


Figure 7 : Schéma de cellule à trois électrode.

- a : L'électrode de travail est principalement un cylindre en téflon dans lequel un embout de carbone de 1cm de hauteur et 3 mm de diamètre (0.071 cm^2). Sur une des surfaces une couche fine de catalyseur est déposée.
- b : La contre électrode est une grande plaque de carbone vitreux. Sa surface est beaucoup plus grande par rapport à la surface de l'électrode de travail.
- c : L'électrode de référence (électrode réversible à hydrogène (ERH)). Elle est préparée avant chaque expérience. Le lien entre cette électrode et la cellule est assuré par un pont de Luggin.
- d : Pont de Luggin, il permet de relier la cellule électrochimique avec l'électrode de référence.
- f : un bulleur pour assurer la sortie de gaz.
- g : Vase à double paroi permettant de thermostatier l'intérieur de la cellule

Nettoyage de la cellule :

Les mesures électrochimiques sont très sensibles, et la présence de contaminants dans les pores de la cellule électrochimique peut altérer les résultats. Par conséquent, un nettoyage de la cellule est obligatoire avant chaque série de mesures. Pour ce faire, un protocole précis doit être suivi.

Dans un premier temps, une solution est préparée en ajoutant 1.2 L d'eau ultrapure (MilliQ, Millipore, $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) à un bécher de 2 litres, auquel on ajoute ensuite 3 cuillères de permanganate de potassium (KMnO_4 , Sigma-Aldrich). Cette solution est ensuite agitée magnétiquement pendant une heure.

Une deuxième solution est préparée dans un deuxième bécher. On y verse 600 ml d'eau ultrapure et on place le bécher dans un bain-marie. On ajoute progressivement 200 ml d'acide sulfurique (Sigma Aldrich, 95-97%) à ce mélange, puis on laisse reposer durant une heure pour permettre au mélange de refroidir.

Les deux solutions sont ensuite mélangées, et on attend 40 minutes avant de plonger toutes les parties de la cellule et de la laisser durant toute la nuit. Après cette étape, la verrerie est retirée de la solution de permanganate et soigneusement rincée avec une solution aqueuse composée de 50% d'eau MilliQ, 25% d'acide sulfurique (Sigma Aldrich, 95-97%) et de 25% de peroxyde d'hydrogène (Sigma-Aldrich >30%). Ensuite, la verrerie est plongée dans un bécher d'eau MilliQ portée à ébullition et maintenue à cette température pendant au moins une heure.

Enfin, la verrerie est rincée à l'eau MilliQ froide et elle est alors prête à être utilisée pour l'étude des réactions électrochimiques. Ce processus de nettoyage minutieux garantit des conditions optimales pour des mesures électrochimiques précises et fiables.

4.2 Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est une technique électrochimique utilisée pour étudier les réactions redox dans une solution électrolytique. Cette méthode permet d'étudier des mécanismes de réactions chimiques et électrochimiques.

Le principe de la voltamétrie cyclique repose sur l'application d'un potentiel électrique variable entre une électrode de travail et une électrode de référence avec une vitesse de balayage spécifique (mV.s^{-1}), tandis que le courant électrique résultant est mesuré en fonction du potentiel appliqué. Cette variation de potentiel est généralement effectuée de manière cyclique, ce qui signifie qu'elle est balayée dans une plage définie de valeurs et de manière répétée jusqu'à l'obtention d'une courbe $I(V)$ stable. Les densités de courant j (mA.cm^{-2}) sont tracées à partir des valeurs de courants obtenues en les divisant par la surface de l'électrode de travail.

La variation du potentiel est assurée par un potentiostat numérique VoltaLab PGZ 402 de la marque Radiometer analytical piloté par ordinateur à l'aide du logiciel VoltaMaster. Cet instrument nous permet d'appliquer une variation linéaire de tension sur une électrode de travail et de suivre la variation de la densité de courant. Ces mesures sont effectuées dans une solution acide perchlorique HClO_4 0.4M. Cette solution est préparée en rajoutant 850 μl de HClO_4 (70%) à 100 ml d'eau ultrapure.

Dans notre étude, notre catalyseur est une couche mince d'oxynitride de Zr préparée préalablement par pulvérisation magnétron sur la surface de l'embout de carbone (électrode de travail). Avant ce dépôt, la surface du carbone a été soigneusement préparée en la polissant jusqu'à l'obtention d'une surface avec un effet miroir. Le polissage est effectué à l'aide de la poudre d'alumine avec des tailles de grains de 0.3 μm puis 0.1 μm . Cette étape permet d'éliminer les impuretés présentes à la surface du carbone. Après le polissage, l'embout est rincé abondamment à l'eau ultra-pure, puis immergé dans un bain à ultrasons pendant quelques minutes pour éliminer les résidus restants. Enfin, l'électrode est séchée à l'aide d'un flux d'azote avant le dépôt, garantissant ainsi une surface propre et homogène pour le dépôt de la couche d'oxyde/oxynitride de zirconium. Les films ont été déposés

sur des embouts de carbone (bâtonnets de carbone) mesurant 1 cm de longueur et ayant un rayon de 3 mm (soit une surface de base circulaire de 7.07 mm^2).

Les CVs sont faites dans un milieu saturé en azote. Un dispositif de dégazage (voir *Figure 7*) est intégré à la cellule électrochimique pour permettre l'introduction d'azote (qualité U, L'Air Liquide) dans la solution. Ce dispositif fait buller l'azote à travers la solution, créant ainsi une atmosphère d'azote en flux continu au-dessus de l'électrolyte. Le gaz excédentaire est évacué par le bulleur. La cellule est conçue avec une double paroi pour faciliter la circulation de l'eau. Cette eau est contrôlée par un thermostat, ce qui permet d'imposer et de maintenir une température constante pendant toute la durée des expériences. La tension de l'électrode est variée entre 0.2 V et 1.1 V vs ERH. Plusieurs cycles à 50 mV.s^{-1} sont réalisés pour nettoyer la surface et stabiliser le voltammogramme. Puis plusieurs cycles plus lents, à 5 mV.s^{-1} sont enregistrés pour caractériser plus finement le catalyseur.

La courbe voltammétrique obtenue lors d'une voltamétrie cyclique présente généralement des pics correspondant aux réactions d'oxydation et de réduction des espèces chimiques présentes dans la solution. Ces pics sont caractérisés par leur potentiel de demi-réaction, leur intensité et leur forme. L'analyse de ces pics permet d'extraire des informations sur les cinétiques de réaction, les mécanismes réactionnels et les propriétés électrochimiques des substances étudiées.

Activité catalytique :

Afin d'analyser les performances d'un catalyseur, une configuration expérimentale spécifique est mise en place. Le support sur lequel est déposé le catalyseur à tester est une électrode modifiée. Cette dernière est couplée à un système mécanique comprenant un moteur et un régulateur de vitesse de rotation. Cet assemblage permet d'imposer une vitesse de rotation définie à l'électrode. L'expérience se déroule dans un électrolyte saturé en oxygène. La rotation contrôlée de l'électrode génère un phénomène de convection forcée dans l'électrolyte. Ceci permet de réguler le transport de matière, en l'occurrence la diffusion de l'oxygène dissous, depuis le cœur de la cellule électrochimique jusqu'à la surface de l'électrode où est immobilisé le catalyseur.

Soumya ATMANE

Synthèse de nanoparticules et de couches minces d'oxynitrures à propriétés électrocatalytiques par pulvérisation magnétron sur liquide de type polyol

Avec l'intérêt croissant pour la commercialisation des piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), il devient crucial de développer des matériaux catalytiques efficaces, économiques et non stratégiques pour la réaction de réduction de l'oxygène (ORR). Les catalyseurs actuels, majoritairement à base de platine limitent une adoption à grande échelle des PEMFC. Cette thèse explore des alternatives catalytiques à base d'oxyde et d'oxynitride de zirconium notamment sous la forme de couches minces et de nanoparticules (NPs) obtenues par pulvérisation plasma magnétron.

Dans une première approche, des couches minces sub-micrométriques ZrO_xN_y ont été synthétisées par pulvérisation magnétron réactive, en contrôlant précisément les débits de gaz réactifs $Ar/O_2/N_2$. Afin d'enrichir ces couches en azote, le processus de pulvérisation magnétron a été assisté par un plasma secondaire radiofréquence dans une atmosphère enrichie d'une petite quantité de H_2 . Ces films ont été caractérisés en terme de morphologie, composition (x et y) et phases structurales (oxydes, nitrures et oxynitrures). Les performances électrocatalytiques ont été évaluées par voltampérométrie cyclique en milieu acide notamment vis-à-vis de l'ORR.

La deuxième partie s'intéresse à la synthèse de NPs par pulvérisation sur des liquides, en particulier sur le glycérol et un polyéthylène glycol. L'influence de la présence d'un liquide sous vide sur les mécanismes physicochimiques se produisant au niveau de la cible, dans la phase gazeuse et au niveau de la surface du liquide ont été caractérisés par différents diagnostics (spectrométrie de masse, sonde de Langmuir, capteur de flux d'énergie). Les paramètres de dépôt, comme la puissance, le temps de dépôt et le mode de dépôt (DC et DC pulsé), ont été explorés pour ajuster la taille des NPs caractérisées par microscopie électronique à transmission haute résolution ou par diffusion des rayons X aux petits angles.

Mots clés : pulvérisation plasma, nanoparticule, liquide, électrocatalyseur, hydrogène, oxynitride.

Synthesis of nanoparticles and thin Films of oxynitrides with electrocatalytic properties by magnetron sputtering onto polyol liquid

With the growing interest in the commercialization of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), it is becoming crucial to develop efficient, cost-effective, and non-strategic catalytic materials for the oxygen reduction reaction (ORR). Current platinum-based catalysts limit the large-scale adoption of PEMFCs. This thesis explores zirconium oxide and oxynitride-based catalytic alternatives, particularly in the form of thin films and nanoparticles (NPs) obtained by magnetron plasma sputtering.

In a first approach, sub-micrometric ZrO_xN_y thin films were synthesized by reactive magnetron sputtering, with precise control over the reactive gas flows of $Ar/O_2/N_2$. To incorporate nitrogen into these layers, the magnetron sputtering process was assisted by a secondary radiofrequency plasma in $Ar/O_2/N_2$ atmosphere enriched with a small amount of H_2 . These films were characterized in terms of morphology, composition (x and y), and structural phases (oxides, nitrides, and oxynitrides). The catalytic performances for ORR were evaluated using cyclic voltammetry in an acidic medium, specifically in relation to the ORR.

The second part focuses on the synthesis of NPs by sputtering onto liquids, particularly glycerol and polyethylene glycol. The influence of the presence of a liquid under vacuum on the physicochemical mechanisms occurring at the target, in the gas phase, and at the liquid surface was characterized using various diagnostics (mass spectrometry, Langmuir probe, and energy flux sensor). Deposition parameters, such as power, deposition time, and deposition mode (DC and pulsed DC), were explored to adjust the size of the NPs, characterized by high-resolution transmission electron microscopy or small-angle X-ray scattering

Keywords : plasma sputtering, liquid, nanoparticle, electrocatalyst, hydrogen, oxynitride.

Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés

14 Rue d'Issoudun BP 6744 45067 Orléans Cedex 2

