Collège Doctoral du Languedoc-Roussillon

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par **l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale de Sciences Chimiques (ED459)
et de l'unité de recherche mixte 5257 à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule CEA/CNRS/UM2/ENSCM

Spécialité : Chimie et physicochimie des matériaux

Présentée par Aude CHARLOT

Élaboration et caractérisation de revêtements submicroniques obtenus par électrodéposition de nanoparticules de silice.

Soutenue le 27 juin 2014 devant le jury composé de

Mme Corine GERARDIN, Directrice de recherche, ICGM	Présidente
Mme Cécile PAGNOUX, Professeur, ENSCI/SPCTS	Rapporteur
Mr Mathieu ETIENNE, Chargé de recherche, LCPME	Rapporteur
Mr Éric LAFONTAINE, Docteur-HDR, DGA/DS/MRIS	Examinateur
Mr Xavier DESCHANELS, Chercheur CEA, ICSM	Directeur de thèse
Mr Guillaume TOQUER, Maître de Conférences, ICSM/LNER	Co-encadrant

ensCM CHIMIE Montpellier

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage (LNER) anciennement dirigé par le Docteur Agnès Grandjean et actuellement par le Docteur Xavier Deschanels. Je leur suis donc très reconnaissante de m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier le Docteur Xavier Deschanels pour m'avoir accompagné et dirigé tout au long de cette thèse, dans les bons et les mauvais moments. Je le remercie pour sa confiance, sa grande disponibilité et ses discussions scientifiques qui ont été fructueuses et probantes pour la réussite de ces travaux. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir accompagnée dans la rédaction d'articles, les présentations orales et surtout la rédaction de ce manuscript. Je remercie également le Docteur Guillaume Coquer qui m'a co-encadré au cours de cette thèse et avec qui nous avons pu échanger nos idées lors de longues discussions.

Je tiens à remercier le Professeur Corine Gerardin pour m'avoir fait l'honneur de présider mon Jury de thèse ainsi que le Professeur Cécile Pagnoux et le Docteur Mathieu Etienne pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs auprès de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Je remercie également le Colonnel Eric Lafontaine pour avoir fait partie de mon jury de thèse en tant qu'examinateur et en tant que représentant de la DGA. Je remercie ces différents acteurs de ce jury pour les discussions scientifiques qui ont été abordées, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce manuscrit et pour le temps qu'ils y ont consacré.

Le laboratoire étant basé au sein de l'Institut de Chimie Séparative de

Marcoule, de nombreux laboratoires se cotoient et se complètent. J'adresse donc un grand merci à l'ensemble du personnel avec qui j'ai eu de très bon rapports. Je citerai en particulier Johan Ravaux, rattaché au Laboratoire de Microscopies Electroniques et Environnementales (LMOE), qui m'a permis de prendre en main le microscope électronique à balayage et m'a apporté son aide pour mettre en place la technique de mesure des épaisseurs EDX-X-film. Les longues cessions ensemble ont permis d'enrichir notre vocabulaire comme il le dit. Je remercie également le personnel de la direction, Myriam, Hélène, Vainina et Mathilde pour leur jovialité et leur accueil très chaleureux, et le personnel rattaché à l'installation, Gilles et Renaud, toujours prêts à nous porter secours. Je remercie également le Docteur Olivier Diat, responsable du Laboratoire Ions aux Interfaces Actives (LIIA), qui m'a permis de prendre place au sein de son laboratoire afin de réaliser l'ensemble de mes expériences.

Au sein du laboratoire, je voudrai remercier l'ensemble des permanents que j'ai cotoyé au cours de ces trois années et plus particulièrement Cyrielle, très investie dans son travail mais aussi très à l'écoute avec qui j'ai partagé de très bons moments tant au quotidien du laboratoire qu'à la vie, une très bonne amitié s'est formée, merci Cyrielle pour ton soutien. Je remercie également les post-docs, doctorants et stagiaires avec qui j'ai partagé de très bons moments. Je pense plus particulièrement à Stéphanie, qui m'a beaucoup accompagnée dans mes débuts et avec qui l'ambiance au labo était très festive et chaleureuse. Ton amitié m'est très chère et aura marqué ma thèse. Voisin du LNER, le LCSM est un laboratoire qui a également apporté sa pierre à l'édifice de ma thèse avec tous les délires que les membres de ce laboratoire engendraient. Guilhem, Raph, Antoine et Sandrine, les repas du midi et les pauses café n'auraient pas été aussi délirants sans vous. Sandrinette, ton investissement et tes précieux conseils m'ont beaucoup apportées au cours de ma thèse, me permettant de surmonter les moments difficiles.

Mes remerciements ne seraient pas complets sans les remerciements à ma famille. Je remercie évidemment mes parents qui m'ont toujours soutenus, surtout dans les mauvais moments, merci mamounette. Mon frère et ma

soeur, bien que nous ne nous voyons pas souvent du fait de la distance, chaque fois que nous nous retrouvons, les moments en famille sont très marquants et ressourçants. J'ai également une pensée pour mes grand-parents, bien que disparus pour la majorité d'entre eux, ils ne m'ont jamais quittés. J'espère avoir rendu tout le monde fier de moi.

Pour terminer, à mon pilier, mon meilleur ami, mon confidant, mon amoureux, Maxou je te remercie pour ton soutien inconditionnel et ta compréhension démesurée...

Acronymes

βCD : beta CycloDextrine
AFM : Atomic Force Microscopy
CE : Contre Electrode
CEH : Couche Externe d'Helmholtz
CIH : Couche Interne d'Helmholtz
DC : *Dip Coating*
DLS : *Dynamic Light Scattering*
EDX : *Electron Diffusion spectroxcopy X*
ELD : *Electrophorèse Laser Doppler*
ENH : Electrode Normale Hydrogène
EPD : *ElectroPhoretic Deposition*
ER : Electrode de Référence
ET : Electrode de Travail
IR : InfraRouge
MEB : Microscope Electronique à Balayage
MEBE : Microscope Electronique à Balayage Environnemental
PAA : Poly(Acide Acrylique)
PEH : Plan Externe d'Helmholtz
PEI : PolyEthylènImine
PIH : Plan Interne d'Helmholtz
PVA : Poly(Alcool Vinylique)
QCM : *Quartz Crystal Microbalance*
RRX : Réflectivité des Rayons X
SAXS : *Small Angle X ray Scattering*
TMAH : Hydroxyde de TetraMethylAmonium
UV : UltraViolet

Table des matières

Introduction générale **1**

1 La technique de dépôt par électrodéposition de nanoparticules (EPD) **5**

1.1 Qu'est-ce que l'électrodéposition de particules ? 6

1.2 Suspension colloïdale et stabilité 8

1.2.1 L'état colloïdal 8

1.2.2 Charge de surface d'un oxyde 9

1.2.2.1 Création des charges de surface 9

1.2.2.2 Distribution de la charge de surface 10

1.2.2.3 Valeur et signe de la charge de surface 12

1.2.2.4 Potentiel zêta et EPD 13

1.2.2.5 Additifs 13

1.2.3 Critères favorables pour le dépôt de colloïdes par EPD. 15

1.2.3.1 Milieu dispersif 15

1.2.3.2 Taille des particules 17

1.2.3.3 Conductivité de la suspension 18

1.3 Conditions de dépôt et EPD 19

1.3.1 Champ électrique appliqué 19

1.3.2 Concentration en solides dans la suspension 21

1.3.3 Conductivité et nature du substrat 21

1.3.4 Cinétiques du dépôt par EPD 22

1.3.5 Mécanismes du dépôt par EPD 24

1.4 Applications de la technique de dépôt par EPD 26

1.4.1 Revêtement et nanoparticules 26

1.4.2 Silice et EPD 28

1.4.2.1 Revêtements de nanoparticules de silice en milieu aqueux (EPD) 31

1.4.2.2 Revêtements sélectifs pour le solaire thermique 32

1.5 Conclusion 34

2 Techniques expérimentales et méthodes d'analyse 37
2.1 Suspensions . . . 38
2.1.1 Le Ludox® HS-40 . . . 38
2.1.2 Utilisations du Ludox® HS-40 . . . 39
2.1.3 Caractérisation des suspensions . . . 40
2.1.3.1 Diffusion dynamique de la lumière . . . 40
2.1.3.2 Diffusion des rayons X aux petits angles . . . 43
2.1.3.3 Electrophorèse Laser Doppler . . . 45
2.1.3.4 Démarche mise en oeuvre pour la caractérisation des suspensions . . . 47
2.2 EPD . . . 48
2.2.1 Démarche expérimentale . . . 48
2.2.2 Matériel . . . 48
2.2.2.1 Appareillage . . . 48
2.2.2.2 Électrodes . . . 51
2.3 Caractérisation des revêtements . . . 53
2.3.1 Techniques abordées pour caractériser les épaisseurs et la morphologie des revêtements . . . 53
2.3.1.1 Microscopie électronique à balayage . . . 53
2.3.1.2 EDX-X-film . . . 54
2.3.1.3 Réflectivité des Rayons X . . . 57
2.3.1.4 Microscopie à force atomique . . . 59
2.3.2 Microbalance à crystal de quartz . . . 61
2.3.3 Techniques abordées pour caractériser les propriétés optiques des systèmes . . . 63
2.3.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible-procheIR . . . 63
2.3.3.2 Spectrophotométrie IR . . . 63
2.3.3.3 Calculs de la sélectivité . . . 64
2.3.4 Démarche pour la caractérisation des épaisseurs . . . 65
2.4 Conclusion . . . 66

3 EPD en milieu aqueux 67
3.1 Système d'étude . . . 68
3.1.1 La suspension . . . 68
3.1.1.1 Préparation des suspensions . . . 68
3.1.1.2 Caractérisations du Ludox® HS-40 . . . 68
3.1.1.3 En résumé . . . 74
3.1.2 Les substrats . . . 74
3.2 Réalisation de revêtements par EPD . . . 76
3.2.1 Système SiO_2/Pt . . . 77
3.2.1.1 Influence du potentiel appliqué . . . 77

3.2.1.2 Influence de la concentration initiale 82
3.2.1.3 Influence de la durée de dépôt 83
3.2.1.4 Discussion 85
3.2.1.5 Conclusion 88
3.2.2 Système SiO_2/Si 88
3.2.2.1 Influence du potentiel appliqué 88
3.2.2.2 Influence des conditions de dépôt 90
3.2.2.3 Oxydation du wafer de silicium 98
3.2.2.4 Conclusion 107
3.3 Avantage de l'EPD : EPD vs Dip Coating 109
3.4 Conclusion 112

4 EPD à partir de systèmes modifiés et propriétés optiques 115
4.1 Modification du milieu dispersif : ajout d'éthanol 116
4.1.1 Étude du mélange eau(pH 9,7)-éthanol 117
4.1.2 Étude de la formulation Ludox®-éthanol 118
4.1.3 Dépôts 119
4.1.3.1 Système $SiO_2(EtOH)/Pt$ 121
4.1.3.2 Système $SiO_2(EtOH)/Si$ 121
4.1.4 En résumé 124
4.2 Modification de la conductivité du système 124
4.2.1 Modification de la suspension : ajout de Na_2SO_4 124
4.2.1.1 Suspensions 124
4.2.1.2 Dépôts 126
4.2.1.3 En résumé 128
4.2.2 Modification du substrat 128
4.2.2.1 EPD : $SiO_2/Pt/Si$ face à SiO_2/Pt 130
4.2.2.2 EPD : $SiO_2/Au/Si$ face à SiO_2/Au 132
4.2.2.3 En résumé 133
4.3 Modification du potentiel zêta 134
4.3.1 Stabilisation stérique 134
4.3.1.1 Caractéristiques du PVA 134
4.3.1.2 Suspensions : préparation et caractérisation 134
4.3.1.3 Dépôts 137
4.3.1.4 Discussion 139
4.3.2 Stabilisation électrostérique 141
4.3.2.1 Caractéristiques du PAA 141
4.3.2.2 Suspensions : préparation et caractérisations 141
4.3.2.3 Dépôts 143
4.3.2.4 Discussion 145
4.3.3 Conclusion modification du potentiel zêta 145

4.4 Propriétés optiques 149
4.4.1 Propriétés optiques des revêtements de silice à partir de PAA et de PVA 149
4.4.2 Propriétés optiques des revêtements de silice avec ajout de βCD . 152
4.4.3 Conclusion 153
4.5 Conclusion 154

Conclusion générale **155**

Annexes **159**
A Interactions et théories DLVO 159
A1 Interactions attractives : forces de Van der Waals 159
A2 Interactions répulsives : forces électrostatiques 159
A3 Théorie DLVO 160
A4 Interactions polymériques 161
B Annexe B 163

Bibliographie **165**

Liste des figures

1 Représentation de la luminance relative du spectre solaire et du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde. 2

1.1 Représentation schématique de la technique de dépôt par EPD. 7
1.2 Représentation schématique des épaisseurs d'objets mis en forme par différentes techniques à partir d'une suspension de particules. 8
1.3 Schéma de la chimisorption de l'eau et de l'hydroxylation à la surface d'un oxyde métallique. 9
1.4 Modèle de Stern de la double couche et évolution du potentiel électrique au sein de la double couche. 11
1.5 Schéma du mécanisme de dépôt par distorsion et affinement de la lyosphère. 25
1.6 Représentation graphique du nombre de publications portant sur l'EPD au cours des années. 28
1.7 Représentation graphique des épaisseurs de revêtements obtenues dans la littérature en fonction de la taille des nanoparticules en suspension. 30
1.8 Conversion de l'énergie solaire en énergie thermique transmise à un fluide caloporteur. 33

2.1 Propriétés de suspensions de type Ludox®. 39
2.2 Configuration de la surface d'une silice colloïdale de type Ludox® HS-40. . 40
2.3 Différentes étapes pour la mesure de la distribution en taille de particules par DLS. 42
2.4 Schéma de fonctionnement d'une DLS. 44
2.5 Schéma de fonctionnement d'un SAXS. 44
2.6 Schéma de fonctionnement d'une ELD. 46
2.7 Cellule zêta utilisée pour la mesure du potentiel zêta. 47
2.8 Schéma du ZetaSizer NanoZS et du titrateur MPT-2. 47
2.9 Photographie du système de dépôt réalisé. 49
2.10 Allure générale de la caractéristique I = f(E) du système solution d'électrolyte support et électrode utilisée. 50
2.11 Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions entre un faisceau d'électrons et la matière d'un échantillon. 53
2.12 Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage. . . . 55

2.13 Poires d'interaction entre le faisceau incident et la matière de l'échantillon pour différentes tensions d'accélération. 56
2.14 Description de la multicouche dans le logiciel X-film. 58
2.15 Correspondance entre les points expérimentaux et les courbes théoriques pour déterminer les épaisseurs. 58
2.16 Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert q. 59
2.17 Réflectivité mesurée sur un wafer de silicium et un revêtement de silice déposé sur un wafer de silicium par EPD. 60
2.18 Photographie du cantilever (a) et de sa pointe (b). 60
2.19 Schéma représentatif du principe de fonctionnement de l'AFM Caliber. . . 61
2.20 Photographie du cristal de quartz de la microbalance (a) et de ce même crystal encapsulé dans une cellule en téflon (b). 62
2.21 Schéma du système de mesure optique basé sur la sphère d'intégration au $BaSO_4$. 64
2.22 Photographie de la sphère d'intégration PIKE. 64

3.1 Évolutions de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta et de la conductivité de la suspension en fonction de la concentration en nanoparticules des suspensions du Ludox® HS-40 dilué. 69
3.2 Micrographie des grains de silice du Ludox® HS-40, obtenue au MEB en mode transmission à partir d'une goutte séchée. 70
3.3 Intensités diffusées en fonction de q, mesurées par SAXS sur les suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 5, 1 et 0,1 %mass. 71
3.4 Courbes de variation du potentiel zêta des nanoparticules et de la conductivitéen fonction du pH, pour des suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 1 et 3 %mass. 72
3.5 Évolutions de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta et de la conductivité d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. en fonction du temps. 73
3.6 Image AFM de la surface d'une feuille de platine. 75
3.7 Image AFM de la surface d'un wafer de silicium. 75
3.8 Voltampérogrammes du wafer de silicium et du platine à partir d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. 76
3.9 Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus avec le système SiO_2/Pt en fonction du potentiel appliqué. 78
3.10 Évolutions des densités de courant en fonction de la durée du dépôt pour différents champ électriques appliqués à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. (SiO_2/Pt). 79
3.11 Évolutions des résistances de dépôt calculées à partir de l'équation (3.1) et des densités de courant de la figure 3.10 (SiO_2/Pt). 80

3.12 Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration initiale en nanoparticules, pour trois champs électriques appliqués +2 , +3 et +4 $V.cm^{-1}$ et une durée de dépôt de 1h (SiO_2/Pt). 82
3.13 Évolutions des épaisseurs en fonction de la durée de dépôt pour trois champs électriques appliqués +2, +3 et +4 $V.cm^{-1}$, à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass (SiO_2/Pt). 84
3.14 Évolutions de la masse déposée calculée à partir des données expérimentales et à partir des modèles cinétiques en fonction de la durée du dépôt, pour un champ électrique appliqué de +2 $V.cm^{-1}$ et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. 86
3.15 Évolutions de la masse déposée calculée à partir des données expérimentales et à partir du modèle de Hamaker, en fonction de la concentration initiale en nanoparticules en appliquant un champ électrique de +2 $V.cm^{-1}$ pendant 1h. 87
3.16 Évolutions des épaisseurs en fonction du potentiel appliqué pour les revêtements obtenus avec le système SiO_2/Si. 89
3.17 Évolutions des densités de courant en fonction de la durée du dépôt pour différents potentiels appliqués à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si). 91
3.18 Évolutions des épaisseurs en fonction de la durée de dépôt pour deux valeurs du champ électrique appliqué +6 et +60 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si). 93
3.19 Évolutions de la masse déposée calculée à partir des données expérimentales et du modèle de Hamaker, en fonction de la durée de dépôt pour un champ électrique appliqué de +6 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si). 95
3.20 *É*volutions de la masse calculée à partir des données expérimentales et du modèle de Sarkar et Nicholson, en fonction de la durée de dépôt en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. 97
3.21 Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration initiale en nanoparticules pour deux champs électriques appliqués +6 et +60 $V.cm^{-1}$ pendant une durée de dépôt de 1 h (SiO_2/Si). 99
3.22 Réflectivités mesurés par RRX sur un wafer de silicium exempt de traitement et sur un wafer de silicium traité par polarisation anodique en milieu basique en appliquant un potentiel de +30 V. 102
3.23 Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus par EPD avec le système SiO_2/Si et des couches d'oxydation sur wafer de silicium en fonction du potentiel appliqué. 103
3.24 Spectre de réflectance mesuré par spectroscopie infrarouge sur les wafer de silicium oxydés en appliquant différentes valeurs de potentiel. 104

3.25 Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus par EPD avec le système SiO_2/Si et des couches d'oxydation sur wafer de silicium en fonction de la durée d'application du potentiel. 106
3.26 Pourcentage différentiel entre les épaisseurs des revêtements obtenus par EPD et DC pour différentes concentrations, en fonction de la durée. . . . 110

4.1 Évolutions des densités de courant en fonction du potentiel appliqué en milieu alcalin (-) et en milieu alcalin contenant 50 %vol. d'éthanol (- -) avec le Pt ou le Si positionné à l'ET. 118
4.2 Évolutions de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta et de la conductivité de la formulation en fonction du volume d'éthanol. 119
4.3 Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus par EPD avec les systèmes $SiO_2(EtOH)/Pt$ et $SiO_2(EtOH)/Si$ en fonction du % volumique d'éthanol. 120
4.4 Évolutions des densité de courant en fonction de la durée de dépôt pour deux potentiels appliqués, +2 et +6 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(EtOH)/Pt$). 122
4.5 Évolutions de la taille des nanoparticules et de leur potentiel zêta en fonction de la conductivité de la suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. et contenant différents ajouts de Na_2SO_4. 125
4.6 Évolution des épaisseurs des revêtements en fonction de la conductivité de la suspension, obtenus par EPD à partir des systèmes $SiO_2(Na_2SO_4)/Si$ et $SiO_2(Na_2SO_4)/Pt$. 127
4.7 Voltampérogrammes à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3%mass. avec le Pt, le Pt/Si, ou le Si (gauche) et l'Au, l'Au/Si ou le Si (droite) comme ET. 129
4.8 Évolutions des épaisseurs des revêtements pour les systèmes SiO_2/Pt et $SiO_2/Pt/Si$ en fonction du potentiel appliqué pour une durée de dépôt de 1h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3%mass. . . . 130
4.9 Évolutions des densités de courant en fonction de la durée de dépôt pour différents potentiels appliqués avec les systèmes SiO_2/Pt et $SiO_2/Pt/Si$. 131
4.10 Évolutions des épaisseurs en fonction du potentiel appliqué pour les systèmes SiO_2/Au et $SiO_2/Au/Si$ pour une durée de dépôt de 1h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3%mass. 132
4.11 Évolutions des densités de courant en fonction de la durée de dépôt pour différents potentiels appliqués avec les systèmes $SiO_2/Au/Si$ et SiO_2/Au. 133
4.12 Évolutions de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta et de la conductivité des formulations en fonction du % massique de PVA ajouté par rapport à la masse de silice. 136
4.13 Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration en PVA pour les systèmes $SiO_2(PVA)/Pt$ et $SiO_2(PVA)/Si$. 139

4.14 Évolutions de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta, de la conductivité et de la viscosité des formulations en fonction du % massique en PAA ajouté par rapport à la masse de silice. 142
4.15 Évolutions du potentiel zêta et de la conductivité en fonction du pH pour une dispersion du Ludox® HS-40 sans PAA (❍) et avec PAA (❑). 143
4.16 Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration en PAA incorporée aux formulations pour les systèmes $SiO_2(PAA)/Pt$ et $SiO_2(PAA)/Si$. 144
4.17 Évolutions du rapport α/ϵ à partir des systèmes $SiO_2 + C/Pt$ et $SiO_2 + C/Pt/Si$. 151
A1 Représentation schématique d'une stabilisation électrostatique. 160
A2 Graphique représentant le profil de l'énergie totale d'interaction entre deux particules. 161
A3 Représentation schématique d'une stabilisation stérique. 162
A4 Représentation schématique d'une stabilisation électrostérique. 162
A5 Représentation schématique d'une stabilisation par déplétion. 162

Liste des tableaux

1.1 Applications à partir différentes natures de matériaux mis en forme par EPD. 27
1.2 Différentes applications de l'EPD à partir de nanoparticules. 29
1.3 Rapports α/ϵ de différents revêtements sélectifs obtenus dans la littérature pour les capteurs solaires thermiques. 34

2.1 Différentes natures de substrat envisagées. 51

3.1 Conditions de dépôt à potentiel appliqué variable pour le système SiO_2/Pt. 77
3.2 Épaisseurs de revêtements obtenus avec le système SiO_2/Pt pour différentes concentrations en appliquant un champ électrique de +2 $V.cm^{-1}$ pendant une durée de dépôt de 1h. 78
3.3 Images MEB et photographies des revêtements obtenus par EPD pour différents champs électriques appliqués pendant une durée de 1 h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Pt). . . 81
3.4 Conditions de dépôt à concentration variable pour le système SiO_2/Pt. . 82
3.5 Conditions de dépôt à durée variable pour le système SiO_2/Pt. 83
3.6 Conditions de dépôt à potentiel variable pour le système SiO_2/Si. 88
3.7 Épaisseurs de revêtements obtenus avec le système SiO_2/Si pour différentes concentrations en appliquant un champ électrique de +3 $V.cm^{-1}$ pendant une durée de dépôt de 1h. 89
3.8 Images MEB et photographies de revêtements obtenus par EPD en appliquant trois champs électriques différents pendant 1 h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si). 92
3.9 Conditions de dépôt à durée variable pour le système SiO_2/Si. 93
3.10 Photographies des revêtements obtenues entre 1 et 60 minutes au cours d'EPD à +60 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. 96
3.11 Couleur d'un revêtement de silice suivant son épaisseur. 96
3.12 Image MEB et photographie du revêtement obtenu sur silicium au cours d'un EPD de 16 h en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ (SiO_2/Si). 98

3.13 Conditions de dépôt à concentrations variable pour le système SiO_2/Si. . 98
3.14 Images MEB d'une coupe transversale des revêtements obtenus à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 1, 3, 5 et 10 %mass. en appliquant un champ électrique de +6 ou +60 $V.cm^{-1}$. 100
3.15 Image MEB et photographie d'un wafer de silicium oxydé par polarisation anodique à + 30 V en milieu alcalin pendant 1 h. 101
3.16 Coupes transversales du revêtement comparé (EPD à +60 $V.cm^{-1}$ à partir du Ludox® HS-40 dilué à 3 %mass.) et des revêtements obtenus avec les essais n°1 et 2 (SiO_2/Si). 108
3.17 Pourcentage différentiel entre les épaisseurs obtenues par EPD et par DC avec les systèmes SiO_2/Pt et SiO_2/Si. 109
3.18 Images MEB de revêtements obtenus par EPD et DC à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 1 %mass. (SiO_2/Si). 111
3.19 Images MEB de revêtements obtenus par EPD et DC à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si). 112
3.20 Images MEB de revêtements obtenus par EPD et DC à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 10 %mass. (SiO_2/Si). 113

4.1 Conditions de dépôt à partir des formulations contenant de l'éthanol. . . . 120
4.2 Photographies des revêtements de silice sur platine en fonction du % volumique d'éthanol utilisé. 122
4.3 Photographies de revêtements obtenus en appliquant un champ électrique égal à +6 ou +60 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(EtOH)/Si$). 123
4.4 Quantités de Na_2SO_4 ajoutées aux suspensions de Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. 124
4.5 Conditions de dépôt à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. contenant différents ajouts de Na_2SO_4. 126
4.6 Conditions de dépôt pour l'étude de la modification de l'ET. 128
4.7 Masse molaire moyenne et représentation topologique du PVA. 134
4.8 Proportions en PVA ajoutées lors de la réalisation de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. 135
4.9 Conditions de dépôt à partir de suspensions contenant du PVA. 137
4.10 Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de +2 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PVA)/Pt$) 138
4.11 Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant une champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PVA)/Si$). 140
4.12 Masse molaire moyenne et représentation topologique du PAA. 141
4.13 Proportions en PAA ajoutées lors de la réalisation de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. 142
4.14 Conditions de dépôt à partir de suspensions contenant du PAA. 144

4.15 Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de +2 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PAA)/Pt$). 146
4.16 Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PAA)/Si$). 147
4.17 Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PAA)/Si$). 148
4.18 Absorbances et émissivités des revêtements calcinés à base de silice et de carbone résiduel issu du PVA ou du PAA. 150
4.19 Absorbances, émissivité et épaisseurs pour deux revêtements obtenus avec le système $SiO_2(PAA)/Pt$. 152
4.20 Caractéristiques mesurées par DLS et ELD d'une formulation à base de βCD à 18,5 $g.L^{-1}$ sans nanoparticules de silice (n°1) et avec nanoparticules de silice (n°2). 153
4.21 Conditions de dépôt pour la réalisation de revêtements à base de βCD. . . 153
4.22 Absorbances, émeissivités et épaisseurs des revêtemeents calcinés à base de βCD. 153
B1 Conditions de dépôt et épaisseurs obtenues par EPD à partir de nanoparticules de silice en milieu aqueux. 164

Introduction générale

La réalisation d'un revêtement nanostructuré présente un intérêt majeur dans différents domaines d'application (solaire, électronique,...). Pour obtenir un tel revêtement, différentes techniques de mise en forme existent. Les techniques les plus communes sont l'évaporation, la pulvérisation, le procédé sol-gel (*dip-coating* ou *spin-coating*) et l'électrodéposition. Ces techniques sont des techniques de mise en forme dites par voie humide. Elles utilisent généralement une solution présentant un taux de charge solide élevé afin d'améliorer la densité du dépôt, d'accélérer la formation du revêtement et de minimiser le retrait au cours du séchage [1]. La technique faisant exception à cette approche est la technique d'électrodéposition à partir d'une suspension de particules. Des suspensions faiblement concentrées sont généralement utilisées.

L'électrodéposition de particules a été utilisée dans de nombreux domaines d'application. Dans le domaine de l'aéronautique, des biomatériaux et des outils de coupe, la mise en forme d'un revêtement protecteur permet de prévenir la dégradation chimique ou physique du matériau. Dans le domaine de la microélectronique, des revêtements peuvent être réalisés sur des pièces miniaturisées. Dans le domaine de la catalyse ou de l'optique, des revêtements dits actifs, présentant des propriétés spécifiques, peuvent être obtenus. Pour la conversion de l'énergie solaire en énergie thermique, le revêtement doit présenter une sélectivité optique fonction de la longueur d'onde. Cette dernière application est l'application visée dans ce travail.

Un revêtement sélectif est une surface qui absorbe le rayonnement solaire pour le transformer en chaleur, transmise à un fluide caloporteur. Cette surface recouvre généralement un substrat métallique bon conducteur thermique (Al, Cu, acier...) et possédant une forte réflectance dans le domaine infrarouge afin de limiter les pertes liées au rayonnement du corps noir. Typiquement, la réflectance d'une surface sélective est représentée sur la figure 1, elle possède une forte absorbance α dans le domaine Ultra Violet - visible -proche Infra Rouge du spectre solaire, et une faible émissivité ϵ dans le domaine IR. Cette surface peut également être utilisée dans le domaine de la furtivité (camouflage IR).

Ce projet consiste à étudier la réalisation, à partir d'une suspension colloïdale, de revêtements submicroniques présentant des propriétés contrôlées. La technique de dépôt mise en œuvre est l'électrodéposition de nanoparticules. Cette technique est basée sur la migration de particules chargées en suspension suite à l'application d'un champ

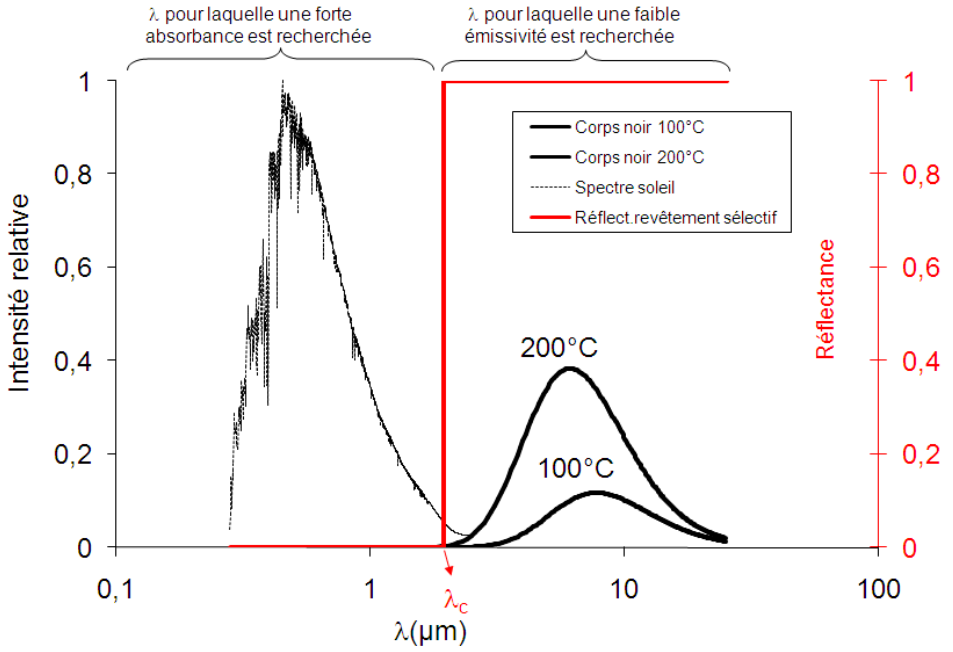


Figure 1 – Représentation de la luminance relative du spectre solaire et du rayonnement du corps noir en fonction de la longueur d'onde. La courbe en rouge représente la réflectance recherchée pour un revêtement sélectif idéal.

électrique. Cette technique est dite versatile [1] [2] car elle permet la modification de l'épaisseur du revêtement formé en modulant les paramètres du procédé, elle donne la possibilité de recouvrir de grandes surfaces et des formes complexes. De plus, ce procédé peu commun, nouvellement développé au sein du laboratoire, permet de mettre en forme et de structurer des revêtements présentant des épaisseurs submicroniques (cf. chapitre 1).

Dès lors, la silice est utilisée pour réaliser cette étude car ce composé peut facilement être obtenu sous forme colloïdale. De plus, la silice peut être présente au sein d'un absorbeur sélectif en tant que revêtement anti-réflecteur permettant de minimiser les pertes de lumière dues à la réflexion du rayon solaire incident. Elle peut aussi être utilisée en combinaison avec le carbone pour réaliser un revêtement absorbeur (cf. section 1.5.2.3). Cet oxyde métallique a fait déjà l'objet de plusieurs études portant sur ses voies de synthèse (sol-gel, pyrolyse, co-précipitation) [3], sa formulation [4], sa mise en forme (coulage, extrusion, pressage, électrodéposition) et ses applications. Plus particulièrement, la synthèse de sol colloïdal est une voie de synthèse connue, développée et commercialisée. Ces sols de silice, généralement réalisés en milieux aqueux, produisent des suspensions colloïdales stables. Il est donc intéressant de réaliser l'électrodéposition à partir d'un sol de silice commercial aqueux présentant une dispersion stable dans le temps et dont les propriétés physico-chimiques peuvent être modifiées. Le sol commercial utilisé est le Ludox® HS-40. Ses propriétés sont plus largement exposées au chapitre

2. Notons simplement que ce type de sol permet de réaliser une électrodéposition anodique, suite à la charge surface négative des nanoparticules en suspension, en milieu aqueux.

Ce travail se compose de cinq chapitres dont chacun est divisé en plusieurs sections.

Le **chapitre 1** s'attache à expliquer le procédé de dépôt par électrophorèse au travers des différents paramètres permettant de maîtriser la formation d'un dépôt par ce procédé.

Le **chapitre 2** aborde les différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les dispersions et les revêtements, ainsi que les méthodes expérimentales développées.

L'objectif de l'étude étant de comprendre le dépôt de silice par EPD dans un milieux aqueux exempt d'additifs dans un premier temps, le **chapitre 3** expose les différents résultats obtenus sur la variation des paramètres liés au procédé c'est-à-dire le potentiel appliqué, la durée du dépôt et la concentration en nanoparticules.

Le **chapitre 4** étudie l'impact de la modification des propriétés physico-chimiques du Ludox® HS-40 (conductivité, potentiel zêta des nanoparticules) sur les revêtements formés dans les conditions optimales définies au chapitre 3.

Dans l'optique de réaliser un capteur solaire thermique, les propriétés recherchées sont directement liées à la nature de la nano-céramique utilisée (oxydes, carbures, nitrures) et aux caractéristiques du revêtement. L'ajout de carbone aux revêtements de silice réalisés dans les chapitres précédents est une première approche pour la réalisation d'un revêtement absorbeur sélectif. Pour cela, les additifs polymériques ajoutés vont permettre d'avoir un premier apport en carbone suite à la calcination des revêtements. La dernière section de ce chapitre expose les propriétés optiques mesurées à partir des revêtements calcinés de silice contenant un apport variable en additif polymérique (βcyclodextrine notée βCD, PAA, PVA).

Chapitre 1

La technique de dépôt par électrodéposition de nanoparticules (EPD)

Sommaire

1.1 Qu'est-ce que l'électrodéposition de particules ? 6
1.2 Suspension colloïdale et stabilité 8
1.2.1 L'état colloïdal 8
1.2.2 Charge de surface d'un oxyde 9
1.2.3 Critères favorables pour le dépôt de colloïdes par EPD. 15
1.3 Conditions de dépôt et EPD 19
1.3.1 Champ électrique appliqué 19
1.3.2 Concentration en solides dans la suspension 21
1.3.3 Conductivité et nature du substrat 21
1.3.4 Cinétiques du dépôt par EPD 22
1.3.5 Mécanismes du dépôt par EPD 24
1.4 Applications de la technique de dépôt par EPD 26
1.4.1 Revêtement et nanoparticules 26
1.4.2 Silice et EPD 28
1.5 Conclusion 34

Ce chapitre a pour objet d'introduire la technique de dépôt par électrodéposition de colloïdes. Dans une première partie, les avancées récentes de cette technique sont présentées. Dans la deuxième partie, l'ensemble des phénomènes assurant la stabilité de particules solides dispersées dans un milieu liquide afin d'obtenir une suspension colloïdale sont décrits. Les critères favorables pour obtenir un dépôt de particules colloïdales par électrodéposition seront plus particulièrement précisés. Dans la troisième partie, les paramètres liés aux conditions de dépôt, permettant de contrôler la formation d'une couche mince par électrodéposition, seront présentés. Les différents mécanismes et cinétiques du dépôt par électrodéposition décrits dans la littérature seront discutés. Pour terminer, un état de l'art de la technique par EPD sera exposé, ciblé sur le dépôt de couche mince. Les revêtements obtenus à partir de dispersions de particules nanométriques seront détaillés en particulier.

1.1 Qu'est-ce que l'électrodéposition de particules ?

Le terme anglais *electrodeposition* est souvent utilisé de manière ambiguë pour faire référence aux dépôts électrolytiques ou électrophorétiques. La différence de base entre un processus de dépôt électrophorétique, noté EPD pour *ElectroPhoretic Deposition*, et un processus de dépôt électrolytique, noté ELD pour *ElectroLytic Deposition*, repose sur la nature des composés déposés. L'EPD est réalisé à partir d'une suspension de particules dispersées dans un solvant alors que l'ELD est réalisé à partir d'une solution ionique. Il peut y avoir deux types de dépôt par EPD. Si les particules sont chargées positivement, le dépôt se produit sur la cathode, il s'agit alors d'EPD cathodique. Le dépôt de particules

chargées négativement s'effectue sur l'anode, il s'agit dans ce cas d'EPD anodique [5]. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à un dépôt de type anodique comme annoncé dans l'introduction générale.

L'EPD est connu depuis 1808, lorsque le scientifique russe Ruess observa un mouvement du champ électrique induit par des particules d'argile en suspension dans l'eau. Mais la première application de cette technique a eu lieu en 1933 par le dépôt de particules de thorine sur une cathode de platine utilisée comme émetteur pour l'application au tube électronique (aussi appelé tube à vide), breveté aux États-Unis. L'EPD est une méthode de dépôt qui suscite un intérêt croissant en tant que technique de mise en forme des céramiques. L'un de ses principaux avantages est d'apporter un contrôle de l'organisation du dépôt des particules sur des substrats présentant les formes les plus diverses. De plus l'utilisation de nanoparticules permet d'obtenir une nano-organisation à la surface du substrat [5].

Le processus de dépôt de particules par EPD implique deux étapes principales (cf. figure 1.1). La première étape, **1**, concerne la migration des particules chargées vers l'électrode de charge opposée. Il s'agit à proprement parler du phénomène d'électrophorèse. La deuxième étape, **2**, concerne le dépôt des particules à la surface de l'électrode pour créer un film [6]. Pour mettre en œuvre cette technique, il est essentiel d'utiliser une suspension stable de particules, présentant une charge de surface suffisamment élevée pour être sensible au champ électrique appliqué. Ainsi, l'EPD peut être réalisé à partir de tout type de matériaux se présentant sous la forme d'une poudre fine (taille caractéristique des particules $<$ 30 µm). Il a été utilisé pour obtenir des dépôts à partir de métaux, de polymères, de céramiques. Après séchage du dépôt, une étape de traitement thermique est généralement nécessaire pour améliorer la densité du film et/ou son accroche au substrat [5].

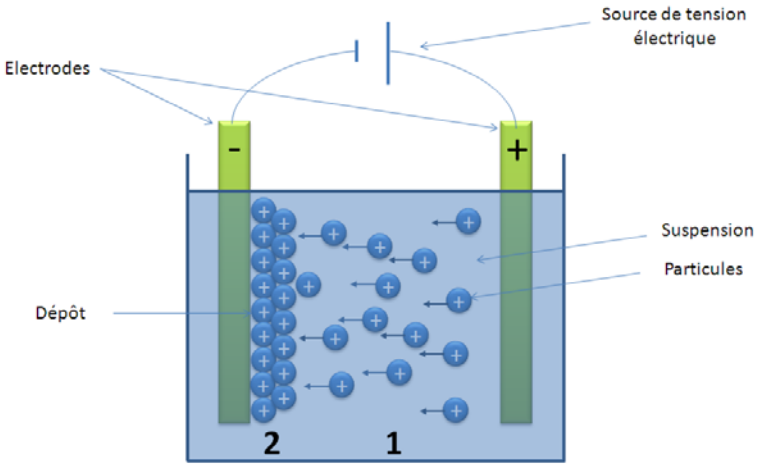


Figure 1.1 – Représentation schématique de la technique de dépôt par EPD.

En comparaison avec d'autres procédés de mise en forme des matériaux, l'EPD est

capable de produire des dépôts uniformes (revêtement) ayant une homogénéité élevée. L'EPD est reconnu comme la technique la plus polyvalente pour contrôler l'épaisseur. Sur le schéma de la figure 1.2, est reporté une comparaison faite par Boccaccini [7], qui met en évidence la gamme d'épaisseur des dépôts obtenus par EPD en comparaison avec d'autres techniques.

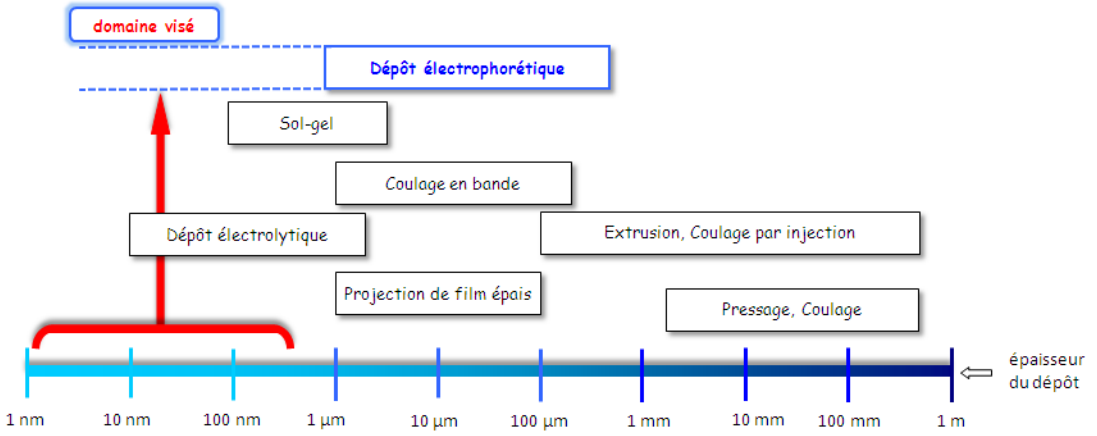


Figure 1.2 – Représentation schématique des épaisseurs d'objets mis en forme par différentes techniques à partir d'une suspension de particules [7].

1.2 Suspension colloïdale et stabilité

1.2.1 L'état colloïdal

L'état colloïdal est défini comme étant une dispersion de fines particules (1-100 nm), appelées particules colloïdales, au sein d'un milieu liquide, gazeux ou solide. Du fait de leur taille caractéristique, elles possèdent des propriétés appartenant aux domaines moléculaires et macroscopiques. Une des propriétés caractéristiques d'une solution colloïdale concerne ses propriétés optiques. Les particules colloïdales diffusent la lumière. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet Tyndall, est possible car la taille des particules est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière visible (380-780 nm).

La caractéristique principale d'une suspension colloïdale est l'effet négligeable de la gravitation par rapport à l'agitation thermique. La stabilité d'une suspension colloïdale dépend de l'équilibre entre les interactions attractives (forces de Van der Waals) et répulsives (forces électrostatiques) qui s'exercent sur les particules. L'adsorption de polymères ioniques ou non-ioniques peut également contribuer à cette stabilisation. Lorsque des polymères non-ioniques sont utilisés, il s'agit de stabilisation stérique. Ces différents potentiels qui sont intégrés dans le cadre général de la théorie DLVO sont reportés en annexe A.

Iler [3] indique que la stabilité de certaines suspensions a été observée sur des périodes très longues (plusieurs années). Une dispersion reste stable si toutes les particules présentent une répulsion mutuelle. En revanche, les mécanismes de floculation et d'agrégation, entrainant l'instabilité, peuvent prendre le pas si la force de répulsion entre les particules est faible ou inexistante. Les termes de floculation, agrégation, coagulation sont souvent utilisés de manière interchangeable mais sont bien distincts. La coagulation est un phénomène irréversible alors que la floculation est un phénomène réversible par le processus de dé-floculation. Un agrégat formé suite à l'interaction de particules les unes aux autres par floculation peut se densifier, ce qui produit alors le phénomène de coagulation. Ces interactions dépendent notamment de la température, du pH et des électrolytes dissous.

1.2.2 Charge de surface d'un oxyde

1.2.2.1 Création des charges de surface

La dispersion de particules solides dans un liquide constitue un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface qui constitue une zone de discontinuité où s'effectue des échanges de matière. Ces échanges mettent en jeu des réactions chimiques qui vont modifier les propriétés physico-chimiques des particules en suspension. Comme il l'a été dit, la stabilité des suspensions colloïdales est régie par l'équilibre des potentiels d'attraction et de répulsion entre les particules. Le terme de répulsion est un terme électrostatique qui dépend des charges au niveau de cette interface. Dans le cas des oxydes, les surfaces sont chargées et fortement hydratées. Ces charges de surface, variables ou permanentes, sont induites par la dissociation de groupements fonctionnels de surface ou par l'adsorption physique des ions se trouvant dans une solution électrolytique. Dans le premier cas, il existe entre le solide et la solution une différence de potentiel chimique des constituants dans les deux phases en contact. Celui de l'oxygène peut s'abaisser par adsorption d'eau et dissociation des molécules adsorbées, ce qui entraine la formation de groupes hydroxyles à la surface comme illustré par le schéma de la figure 1.3.

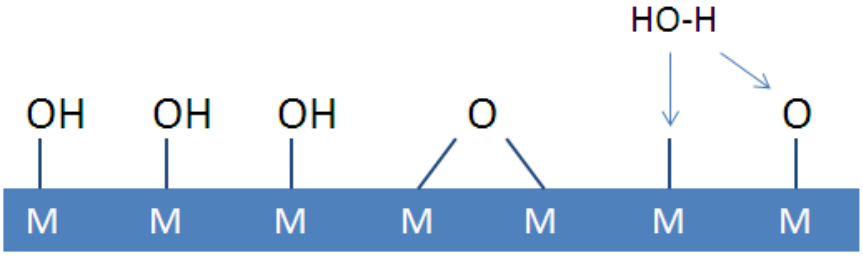


Figure 1.3 – Schéma de la chimisorption de l'eau et de l'hydroxylation à la surface d'un oxyde métallique (M = métal, H = hydrogène, O = oxygène).

En suspension (ou à l'humidité atmosphérique), les atomes de surface complètent leur coordinence par chimisorption d'eau. Il se forme alors une monocouche de groupes M-OH, soit Si-OH dans le cas de la silice, qui comme l'eau ont des propriétés acido-basiques. Ces groupes hydroxyles étant amphotères, deux réactions d'ionisation en surface sont possibles. Elles sont à l'origine de l'établissement de la charge électrique superficielle (cf. équation (1.1)) [8]. Ces réactions de protonation-déprotonation entre la surface du solide et la solution sont caractérisées par les constantes d'équilibre Ka_1 et Ka_2.

$$-MOH \underset{Ka_1}{\Leftrightarrow} -MO^- + H^+ \; et \; -MOH_2^+ \underset{Ka_2}{\Leftrightarrow} -MOH + H^+ \tag{1.1}$$

avec : $Ka_1 = \frac{[M-O^-][H_3O^+]}{[M-OH]}$ et $Ka_2 = \frac{[M-OH][H^+]}{[M-OH_2^+]}$

L'ionisation de ces groupes dépend du pH de la suspension et il confère à la surface un caractère acide, basique, ou neutre. Le pH du milieu pour lequel la densité superficielle globale de charge nette s'annule s'appelle le point isoélectrique, noté PIE. Pour un pH inférieur au PIE, la charge est positive et pour un pH supérieur au PIE, elle est négative. Le PIE ne doit pas être confondu avec le PCN, point de charge nulle. Ce dernier caractérise également l'annulation de la charge superficielle de l'oxyde mais par l'absence de charges négatives ou positives [8]. Dans le cas de la silice, son PCN est atteint pour un pH égal à 1,8.

La valeur et le signe de la charge d'une particule solide dépendent également des phénomènes d'adsorption d'ions ou de molécules à sa surface, ce qui correspond au deuxième cas de formation de charges de surface. Généralement un électrolyte est présent dans la solution et certains ions présentent une affinité particulière pour la surface. Ces différents effets sont expliqués au travers de la modélisation de l'interface solide-liquide présenté dans le paragraphe qui suit.

1.2.2.2 Distribution de la charge de surface

Différents modèles existent dans la littérature [9] pour représenter l'interface solide-liquide d'oxydes solides. Dans le cas du modèle de Stern, l'interface est constituée d'une première couche compacte dite couche de Stern contenant des contre ions puis d'une deuxième couche diffuse contenant des co-ions, c'est-à-dire les ions possédant le même signe que la surface chargée. Connu également sous le nom de modèle de la double couche électrique, cette modélisation n'est pas suffisante pour interpréter les expériences. La couche dense, aussi nommée couche de Stern, d'une épaisseur de quelques angström, peut être subdivisée en deux couches : la Couche Interne d'Helmholtz, notée CIH et la Couche Externe d'Helmholtz, noté CEH.

La CIH est une couche de surface où sont adsorbés les ions H^+, OH^- et des ions fortement adsorbés. Cette couche, caractérisée par sa charge de surface σ_0 (en C), rayonne un champ électrostatique vers l'extérieur du colloïde. Le potentiel électrique induit est noté ψ_0 (en V). La CEH est une couche intermédiaire ou couche β où les ions sont faiblement

adsorbés. Cette couche présente une charge totale notée σ_β et un potentiel électrique noté ψ_β (en V). Ces deux couches sont séparées par le Plan Interne d'Helmholtz, noté PIH. Il correspond à la zone de structuration des ions (cf. figure 1.4).

La couche diffuse débute au Plan Externe d'Helmholtz, noté PEH (cf. figure 1.4), qui délimite la CEH et la couche diffuse, pour s'arrêter dès que le potentiel électrique redevient nul. La figure 1.4 représente l'évolution du potentiel électrique d'un colloïde chargé négativement en fonction de l'éloignement de la particule dans la solution. Le potentiel à la surface de la particule, ψ_0, est très élevé du fait de la proximité immédiate du colloïde chargé négativement. En s'éloignant au fur et à mesure de la particule, celle-ci attire de moins en moins d'ions positifs jusqu'à n'en attirer plus aucun. Les contre-ions ont alors achevé de compenser la charge électrique apportée par le colloïde et le potentiel électrique devient nul. Au-delà de la double-couche, le colloïde n'a plus aucune influence sur les ions en solution.

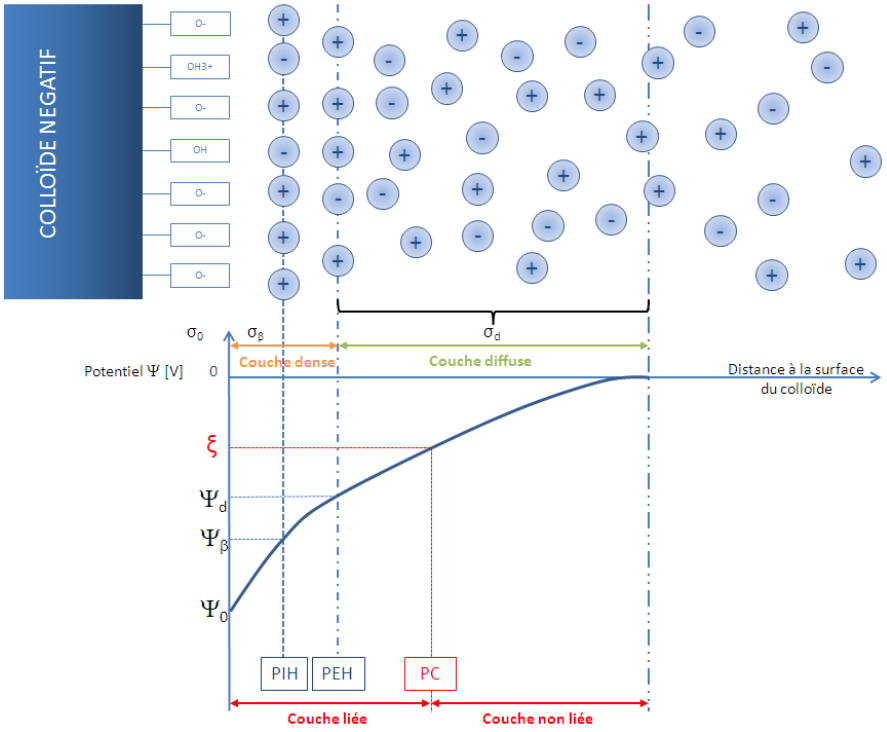


Figure 1.4 – Modèle de Stern de la double couche et évolution du potentiel électrique au sein de la double couche.

L'épaisseur de cette double couche électrique est décrite par la longueur de Debye-Hückel (κ^{-1}). Son expression est donnée par la relation de l'équation (1.2).

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{2e^2 N_a F I}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{1.2}$$

avec ε la permittivité du solvant, k_B la constante de boltzmann, T la température absolue, e la charge de l'électron, N_a le nombre d'Avogadro et FI la force ionique égale

à $\frac{1}{2}\sum Z_i^2 C_i$ où Z_i correspond à la charge de l'espèce i (valence) et C_i à la concentration de l'espèce i.

La longueur de Debye-Hückel s'étend sur une dizaine de nanomètres mais dépend de la concentration et de la charge des ions en suspension, c'est-à-dire de la force ionique du milieu. Ainsi, pour des surfaces très chargées dans une solution d'électrolytes diluée, soit une longueur de Debye grande, une forte répulsion à longue distance est créée. Dans une solution d'électrolytes plus concentrée, il y a un minimum secondaire significatif (cf. figure A.2), généralement au-delà de 3 nm avant la barrière d'énergie. Pour des surfaces de densité de charge plus faible, soit une longueur de Debye plus courte, la barrière d'énergie (cf. figure A.2) sera plus basse conduisant à une coagulation ou une floculation. Au-dessus d'une certaine concentration critique en électrolyte (concentration de coagulation critique = ccc), la barrière d'énergie tombe en-dessous de 0 et les particules coagulent rapidement.

1.2.2.3 Valeur et signe de la charge de surface

Pour déterminer la valeur et le signe de la charge d'une particule solide, il faut se baser sur des critères hydrodynamiques. En effet, lorsqu'une particule chargée, soit un colloïde, est en mouvement, seule une partie du liquide contenant les contre-ions s'adsorbe à elle. Avec l'autre partie plus mobile, la double couche comprend une couche liée et une couche non liée (cf. figure 1.4). Le plan de cisaillement, noté PC sur la figure 1.4, sépare ces deux types de comportement. La différence de potentiel entre la solution électriquement neutre et le potentiel au plan de cisaillement peut être mesurée lorsque la particule, par exemple un colloïde, est en mouvement. Ce potentiel correspond au potentiel zêta ζ. Il va donner une indication de la stabilité potentielle du système colloïdal [10]. Il peut être déterminé en mesurant la mobilité électrophorétique par le phénomène d'électrophorèse (cf. 2.1.3.3). La valeur mesurée, en mV, est attendue d'autant plus élevée que la répulsion électrostatique entre les particules est grande. Il est généralement considéré qu'une suspension est stable à partir de 30 mV en valeur absolue [11].

L'équation de Henry permet de relier la mobilité électrophorétique μ_e au potentiel zêta ζ (cf. équation (1.3)).

$$\mu_e = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varepsilon_r}{\eta} f(\kappa^{-1}, a) \tag{1.3}$$

avec ε_0 la constante diélectrique du vide, ε_r la constante diélectrique de la suspension, η la viscosité de la suspension (Pa.s), $f(\kappa^{-1}, a)$ la fonction dépendant du rayon de la particule a (nm) et de la longueur de Debye κ^{-1} (nm).

Le potentiel zêta ζ est entièrement déterminé par la nature de la surface, la charge dépendant du pH, la concentration en électrolyte dans la solution et la nature de l'électrolyte et du solvant. La valeur absolue du potentiel zêta est comprise entre le potentiel associé à la couche de Stern ψ_d et le potentiel de la Couche Diffuse $|\psi_{CD}|$: $|\psi_{CD}| < |\zeta| < |\psi_d|$. La différence entre $|\psi_d|$ et $|\zeta|$ est fonction de la force ionique : à faible force ionique, la

décroissance du potentiel en fonction de la distance est petite et $|\zeta| \approx |\psi_d|$; à une force ionique élevée, la décroissance est importante et $|\zeta| \leqslant |\psi_d|$. Ainsi, une solution de plus en plus concentrée en sel voit son potentiel zêta diminuer en valeur absolue et sa couche diffuse rétrécir. L'électroneutralité est alors atteinte à une distance du colloïde plus faible. A cette distance, les forces attractives de Van der Waals sont alors suffisamment fortes pour faire s'agglomérer deux particules colloïdales qui se rencontreraient.

Des suspensions qui présentent un potentiel zêta similaire peuvent montrer de larges différences de mobilité électrophorétique des particules, car celle-ci dépend de la constante diélectrique et de la viscosité du solvant. Considérant l'approche de Smoluchowski pour une fine double couche et de larges particules ($a >> \kappa^{-1}$) ou l'approche d'Hückel pour une large double couche et de petites particules ($a << \kappa^{-1}$), les particules solides présentant un potentiel zêta similaire se déplacent plus vite dans des solvants possédant une constante diélectrique élevée et/ou une faible viscosité, comme l'eau et l'acétone.

Le paragraphe qui suit s'intéresse à mettre en avant l'importance du potentiel zêta pour réaliser un dépôt par EPD.

1.2.2.4 Potentiel zêta et EPD

Le potentiel zêta est un paramètre clé pour l'EPD. Il intervient dans la stabilisation de la suspension comme il l'a été expliqué précedemment, en déterminant l'intensité de l'interaction répulsive entre les particules. Il détermine la direction et la vitesse de migration des particules. Il va également affecter la densité en cru du dépôt formé par EPD [5] [12]. En effet, au cours du dépôt, les particules sont amenées à se rapprocher les unes des autres ce qui augmente les forces d'attraction. Dès lors, si leur charge de surface est faible, les particules vont s'agglomérer à partir de larges distances inter-particules. Un dépôt poreux se forme, suite à un dépôt d'agglomérats. Si leur charge de surface est forte, les particules vont se repousser les unes des autres jusqu'à de courtes distance inter-particules. Un dépôt dense est alors formé. Il est donc important de contrôler la charge de surface des particules en suspension qui vont être déposées par EPD. Pour cela, la valeur du potentiel zêta est un paramètre à considérer suivant le milieu dispersif et la nature de l'additif incorporé à la dispersion, apportant ou renforçant la charge de surface des particules ou les forces répulsives. L'utilisation de certains additifs est abordée au paragraphe qui suit.

1.2.2.5 Additifs

L'EPD nécessite d'utiliser des particules en suspension présentant des surfaces chargées dans un milieu liquide. Dans quelques cas, des suspensions stables à fort potentiel zêta peuvent être préparées par simple ajout d'électrolytes ou suivant le mode de synthèse des particules. En général pour obtenir des particules chargées positivement ou négativement, une quantité appropriée d'acide, de base ou de polyélectrolyte présen-

tant des groupes fonctionnels tels que des groupes amino et des groupes carboxyliques peuvent être ajoutés à la suspension [13]. Ces additifs vont permettre de créer une dispersion électrostatique, électrostérique ou stérique. Ces différents effets sont reportés de manière schématique en annexe A sur les figures A.1, A.3 et A.4.

Dès lors, ces ajouts doivent être réalisés en quantité nécessaire pour obtenir la charge désirée et suffisante pour ne pas créer une trop grande quantité d'autres porteurs de charge pouvant perturber la migration des particules.

D'après la littérature différents additifs récurrents ont été utilisés en milieu aqueux au sein d'une dispersion de nanoparticules d'oxydes métalliques, utilisée pour le dépôt par EPD. Pour modifier leur potentiel zêta, le TMAH (hydroxyde tetramethylammonium [14] [15], le PEI (PolyEthylènImine) [16] [17] [18], le PAA (poly(acide acrylique)) [19] [20] ou encore le PVA (poly(alcool vinylique)) [21] [22] [23] [24] ont fait l'objet de différentes études.

Le TMAH est une base forte utilisée comme modificateur de pH. Ce composé apporte une stabilisation électrostatique. Le PEI et le PAA font partie de la catégorie des dispersants. En milieu aqueux en fonction de la valeur du pH, ils vont s'adsorber à la surface des particules et renforcer ou inverser la charge de surface des particules. Ces polymères sont utilisés pour obtenir un mécanisme de stabilisation électrostatique. Le PVA fait partie de la catégorie des liants. Polymère non-ionique, son adsorption à la surface des particules va permettre de renforcer la dispersion des particules par effet stérique. Il permet également de renforcer la cohésion des particules entre elles lorsqu'elles sont déposées à la surface d'un objet.

En milieu non-aqueux, des travaux mentionnent l'ajout de TMAH [25] ou de PEI [26] pour stabiliser les particules. Toutefois, de nombreuses études font état de l'utilisation de diiode pour stabiliser différents oxydes (ZrO_2 [27] [28], YBCO [29] [30], SiO_2 [31] [32] [33] [34], TiO_2 [35] [36]) dans un milieu cétone (acétone [37] [30], acétylacétone [38] [39] [36]) ou alcool (isopropanol [27] [40]) [32]. La réaction entre le solvant et I_2 (équation (1.4))permet de générer des porteurs de charge pouvant venir s'adsorber à la surface des particules et leur conférer une charge de surface [29] [32] [30].

$$CH_3COCH_3 + I_2 = CH_3COCH_2I + I^- + H^+ \tag{1.4}$$

En milieu cétonique, Koura [29] et Takayama [32] expliquent l'origine de la charge positive des particules en suspension par l'adsorption des protons H^+ générés par la réaction entre le solvant et I_2. Dusoulier et al. [30] indiquent que lorsque de l'iode est incorporée à un solvant comme l'acétone, certes des protons H^+ sont générés mais ils ne peuvent pas être à l'origine de la formation d'une charge positive à la surface des particules car dans ce cas il n'existe pas de sites –OH à leur surface, où les H^+ pourraient venir s'y adsorber. Selon lui, les protons interviennent seulement au niveau de la double couche et ne peuvent pas inverser le signe des charges. Une autre espèce positive influence

la charge des particules. Dusoulier et al. proposent que l'origine de la charge positive résulte de l'adsorption d'un complexe positif $(acétone - I)^+$ en surface des particules.

Ces notions de stabilité vont permettre d'aborder les critères déterminant liés à la suspension colloïdale pour réaliser un dépôt par EPD.

1.2.3 Critères favorables pour le dépôt de colloïdes par EPD.

Les principales difficultés rencontrées au cours du processus d'EPD peuvent être classées en quatre catégories : (i) faible dépôt de particules, (ii) mauvais contrôle de l'épaisseur du revêtement, (iii) hétérogénéité structurale des couches déposées, (iv) fissuration des revêtements. Ces problèmes résultent la plupart du temps d'un mauvais contrôle de la préparation des suspensions utilisées. En règle générale, les suspensions adaptées pour l'EPD exigent les caractéristiques suivantes :

- Les particules doivent être chargées à leur surface.
- Les particules doivent être bien dispersées. Si la suspension est coagulée, une faible densité de particules est déposée.
- Un compromis doit être trouvé entre l'excès d'ions présents dans la suspension et la stabilité de celle-ci. Si l'excès d'ions est trop important, la double couche électrique présente à la surface des particules est compressée ce qui réduit la stabilité de la suspension [13].

Ces caractéristiques sont généralement obtenues lorsque la concentration en solide dans la suspension est faible. Par ailleurs, les propriétés de la suspension telles que la constante diélectrique du milieu dispersif, la taille des particules, le potentiel zêta et la conductivité sont des paramètres à considérer. Ces différents paramètres vont être discutés dans les paragraphes qui suivent.

1.2.3.1 Milieu dispersif

(a) Nature du milieu et conséquences

L'EPD peut être réalisé en milieu aqueux mais également dans des milieux organiques. Dans ce paragraphe, les avantages et les inconvénients de ces différents milieux de dispersion vont être précisés.

La réalisation de dépôts à partir de milieux dispersifs organiques a été largement étudiée. Jusqu'à des potentiels élevées compatibles avec le dépôt de particules par EPD ($<$ 200-300 V), les milieux organiques permettent d'éviter les phénomènes d'électrolyse qui sont à l'origine de dégagements gazeux responsables de défauts structuraux au sein du dépôt [41]. Cependant ils présentent des inconvénients bien connus. Leurs constantes diélectriques sont généralement faibles de 1 à 30 pour les alcools, valeurs inférieures à celle de l'eau (80). Ils s'évaporent dès les basses températures ce qui peut compliquer le maintien d'une concentration constante en particules au cours du dépôt. Par ailleurs, ils peuvent être dangereux, couteux et non respectueux de l'environnement. De plus, il est plus complexe d'obtenir une dispersion stable de nanoparticules en milieu organique, car

la dissociation sous forme ionique de ce type de solvant est beaucoup moins aisée que celle de l'eau. Un moyen utilisé pour parvenir à cela comme indiqué précédemment pour les milieux cétone ou alcool, est d'ajouter du diiode. Cet ajout permet la formation de H^+ et de complexes (acétone-I^+), qui peuvent venir s'adsorber à la surface des particules pour augmenter leur stabilité (cf. paragraphe 1.2.2.5) [30]. Ces restrictions sont à l'origine de la mise en œuvre du milieu dispersif aqueux bien que dans ce cas le problème de l'électrolyse de l'eau devienne crucial. Ce phénomène conduit à un dégagement gazeux réduisant la qualité des dépôts, tant à la cathode qu'à l'anode suivant ces réactions :

Anode :

$$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \tag{1.5}$$

Cathode :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2HO^- \tag{1.6}$$

Il est nécessaire d'imposer des tensions très faibles 1 à 2 V pour que ce phénomène ne soit plus effectif. La mise en œuvre de tension intermédiaire, de quelques dizaines à la centaine de volts est un compromis qui est parfois utilisé. Le milieu aqueux présente l'avantage de permettre des cinétiques de dépôt plus rapides.

Les études relatives à la dispersion de colloïdes en milieu aqueux sont nombreuses car beaucoup de synthèses sont réalisées dans ce milieu, notamment dans le cas des oxydes et des hydroxydes. Comme annoncé dans l'introduction de ce document, l'eau est le milieu dispersif choisi pour la réalisation de cette étude. Il a également été tenté dans un second temps de limiter le phénomène d'électrolyse par différents moyens qui sont décrits dans le paragraphe qui suit.

(b) Solutions à l'électrolyse de l'eau

Différentes approches reportées dans la littérature ont été utilisées pour palier à l'électrolyse de l'eau. La solution la plus simple est d'imposer un potentiel inférieur potentiel de décomposition, c'est-à-dire inférieur à 1,23 V/ENH à 25 °C pour un dépôt anodique. Néanmoins, cette solution ne permet pas d'obtenir de dépôts épais [42].

La modification du milieu aqueux par l'ajout d'un co-solvant a été abordée par différents auteurs [43] [44] [45] [46] [47] pour minimiser l'impact de l'électrolyse de l'eau. Par exemple, l'ajout d'éthanol permet de contre carrer l'électrolyse de l'eau par une autre réaction électrochimique. En effet, l'électro-oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde est provoquée à partir d'un potentiel appliqué de +1 V, en milieu acide ou basique [45].

Une solution originale proposée par différents auteurs [42] [15] a consisté à travailler en milieu aqueux en utilisant un moule poreux ou une membrane microporeuse perméable aux ions positionnés en face de l'électrode. Cette approche permet de séparer les bulles du dépôt. La seconde solution s'est avérée plus efficace que la première, toutefois les dépôts présentent une faible densité.

L'utilisation d'une anode oxydable est une autre solution envisagée pour palier à l'électrolyse de l'eau [48] [49]. Cette approche permet d'obtenir des dépôts exempts de

défauts liés au bullage. L'oxydation de l'électrode absorbe les gaz formés et ne provoque pas de dissolution sous forme d'impuretés. Tang utilisa ainsi une électrode absorbant l'hydrogène comme le palladium [50].

Le rajout d'un composé « piégeant l'hydrogène » dégagé à la cathode a été imaginé par Winckle pour empêcher le dégagement gazeux [51]. L'électrolyse produit de l'hydrogène qui est adsorbé à la surface de la cathode métallique. Cet hydrogène adsorbé réagit avec le « piégeur d'hydrogène » pour produire une forme réduite de ce piégeur d'hydrogène. Tout composé pouvant réagir avec l'hydrogène peut être utilisé.

L'utilisation d'un champ électrique pulsé a permis à Besra de diminuer l'impact de l'électrolyse de l'eau sur la morphologie du dépôt. Bien que les épaisseurs obtenues soient plus minces qu'en champ continu, ils ont identifié pour leur système une fenêtre de potentiel ou de courant pulsé pour laquelle un dépôt est obtenu, exempt de défauts formés suite aux dégagements gazeux [52] [42].

Parmi l'ensemble des solutions présentées ci-dessus, dans le cadre de ce travail, l'application d'un potentiel inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau est abordée. L'utilisation d'une anode oxydable est utilisée pour certaines gammes de potentiel appliqué. Cette approche est détaillée au chapitre 3. De même, la solution consistant à modifier le milieu aqueux par ajout d'un co-solvant a été mise en oeuvre. Cette approche est détaillée au chapitre 4.

1.2.3.2 Taille des particules

(a) Taille et EPD

Cette étude est orientée sur le dépôt de nanoparticules afin d'atteindre des épaisseurs submicroniques. Vis à vis de l'EPD, il n'existe aucune règle générale pour spécifier des tailles de particules appropriées. La flexibilité des conditions de dépôt permet de déposer des particules présentant des tailles allant de la dizaine de nanomètres à la centaine de micromètres. L'EPD a été largement utilisé avec des céramiques ou des argiles pour une gamme de tailles comprises entre 1 et 20 µm [5]. Comme expliqué précédemment, les particules doivent être stables et bien dispersées pour obtenir un dépôt homogène et uniforme. Idéalement, la mobilité électrophorétique des particules doit prendre le dessus sur celle dû à la gravité. La sédimentation des suspensions, souvent rencontrée lorsque des microparticules sont utilisées, a pour conséquence la formation d'un gradient en épaisseur au niveau du dépôt formé lorsque l'électrode de travail est positionnée à la verticale. Besra préconise la mise en œuvre de suspensions faiblement concentrées pour éviter ce problème [5]. Toutefois, l'utilisation de nanoparticules est peu répandue dans le domaine du dépôt par EPD.

(b) Distribution en taille et EPD

La distribution en taille des particules en suspension est un paramètre qui influence la structure du dépôt. Tabellion et Clasen [5] ont mis en évidence ce phénomène dans le cas

du dépôt de nanoparticules d'or, d'argent et de carbure de terres rares. Ils observèrent que les particules ayant une répartition granulométrique monomodale ont tendance à s'organiser pour former une couche plus ordonnée par rapport à des particules présentant une distribution granulométrique plus large.

(c) Influence sur le séchage

A la suite du dépôt des particules à la surface de l'électrode, le conditionnement des particules par évaporation du solvant est un mécanisme de compaction commun à plusieurs procédés de mise en forme comme le trempage (*dip coating*), la centrifugation (*spin coating*) et le coulage en bande (*tape casting*). La différence entre l'EPD et ces autres techniques de dépôt est que l'évaporation du solvant est précédée de la formation assistée électriquement d'une couche cohésive de particules qui reproduit la forme de l'électrode de travail.

Il a été montré que la taille des particules peut jouer un rôle important sur la fissuration du dépôt après séchage. Sato et al. [53] menèrent des études sur la réduction de la taille de particules $d'YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pour minimiser la fissuration des films déposés par EPD. Ils ont mis en évidence le fait que les fissurations des films déposés à partir d'une suspension contenant des particules relativement petites (60 nm) sont moins importantes que celles observées sur un film déposé à partir d'une suspension contenant de plus larges particules (3 µm). Ainsi, la diminution de la taille des particules permet d'améliorer la morphologie du film. Ceci suggère que l'EPD de nanoparticules permettrait de minimiser la fissuration des dépôts.

Ainsi, la taille des particules utilisées pour réaliser un dépôt par EPD est un choix à fixer suivant l'objectif de dépôt à réaliser.

1.2.3.3 Conductivité de la suspension

(a) Conductivité et sel

La conductivité de la suspension est un paramètre qui influence la stabilité. Metin et al [54] ont étudié ce paramètre dans une suspension de silice en milieu aqueux en fonction de l'ajout de différents types de sels (NaCl, $CaCl_2, MgCl_2, BaCl_2$). L'addition de ces sels induit une agrégation des nanoparticules de silice suite à la compression de la double couche électrique. Une concentration en sel critique (CSC) en dessous de laquelle les nanoparticules de silice ne floculent pas ni ne s'agrègent a été observée par ces auteurs.

Différentes publications relatent une évolution de la taille, de la viscosité ou du potentiel zêta avec l'augmentation de la concentration en sel pour des suspensions de silice de type Ludox®. Le modèle d'une fine couche de gel à la surface des particules semble expliquer certaines évolutions. Ce modèle assimile le colloïde à une sphère comprenant un noyau solide autour duquel est formé une couche de gel diffus d'une épaisseur uniforme. Allison [55] montre que l'épaisseur de cette couche de gel augmente avec la diminution

de la concentration en sel en milieu basique. Cette couche de gel se comporte comme un réseau de polyélectrolyte [56], c'est pourquoi une diminution de la valeur du potentiel zêta est observée avec l'augmentation de la concentration en sel.

Un travail mené par Kim [57] sur une suspension aqueuse de silice concentrée à 30 $\%mass.$ (Ludox® HS-30) étudie l'impact de la concentration en ion sur le séchage de la suspension. L'ajout d'un sel, de type NaCl, modifie la stabilité de la suspension en diminuant la longueur de Debye et en diminuant la valeur du potentiel zêta. L'augmentation de la force ionique du système induit des différences de structuration du film séché : plus la force ionique augmente, plus l'agrégation des particules est non-uniforme et plus la surface est rugueuse. Augmenter la force ionique diminue les forces répulsives au cours du procédé de séchage ce qui conduit à la formation de films rugueux et poreux alors qu'un système fortement répulsif conduit à la formation d'un film dense. En présence d'un polymère, l'adsorption de SiO_2 à la surface d'un quartz (quartz crystal microbalance) a été étudiée par Lvov et al. [58]. Ils montrent que les épaisseurs des revêtements augmentent avec la force ionique du système. Cependant, dans certains cas, une forte rugosité est à noter.

(b) Conductivité et EPD

Pour l'EPD, la conductivité de la suspension va avoir un impact sur l'homogénéité du dépôt. Elle est généralement prise faible. Il a été montré, par Ferrari et Moreno [59], qu'une suspension trop conductrice induit un mouvement des particules trop lent. Un étroit domaine de conductivité, dépendant de la température et de la quantité de dispersant ajouté, a été identifié par ces auteurs.

Comme annoncé plus haut, l'impact de la conductivité de la suspension et donc de la force ionique, dépend du système étudié. Au-delà de la conductivité de la suspension, c'est la conductivité globale du système, qui dépend également de la conductivité électrique du substrat, qu'il faut prendre en considération dans le procédé d'EPD. Ce point sera discuté au paragraphe 1.3.3.

1.3 Conditions de dépôt et EPD

1.3.1 Champ électrique appliqué

Au voisinage de l'électrode une déstabilisation de la suspension colloïdale est observée et conduit à la coagulation des particules par les phénomènes discutés au paragraphe 1.2. Toutefois, la formation d'un dépôt à la surface de l'électrode n'est rendu possible que si le potentiel appliqué est suffisamment élevé. Böhmer [60] a bien mis en évidence ce phénomène par des observations en microscopie optique *in situ* lors du dépôt par électrodéposition de particules de latex de taille submicronique sur un substrat de type ITO (indium étain oxyde). De forts agrégats de particules à deux dimensions sont observés à la surface des électrodes lorsqu'un potentiel supérieur à +3 V est appliqué pour de

courtes durées de dépôt. En dessous de ce potentiel, les particules restent en approche de l'électrode mais ne s'immobilisent pas à sa surface.

Le champ électrique à appliquer va dépendre du système utilisé, des épaisseurs visées, de la qualité du dépôt recherchée. Basu et al. [61] observèrent qu'il existe un optimum en terme de valeur du champ électrique appliqué. Au-delà d'une certaine valeur de ce champ, l'organisation des revêtements est détériorée. Il explique ce phénomène par le fait que, les particules déposées sous un champ électrique trop important ont été déplacées trop rapidement pour pouvoir s'organiser à la surface de l'électrode et former un dépôt de bonne qualité. Appliquer un champ électrique au sein d'une cellule de dépôt électrophorétique implique de faire traverser un courant à travers les électrodes. Des réactions électrochimiques peuvent soit sérieusement diminuer l'efficacité du procédé et l'uniformité des dépôts soit les favoriser.

Le potentiel appliqué au système, noté U, diminue en raison des chutes de potentiel à l'anode et à la cathode, et des pertes ohmiques dans la suspension et dans la couche solidifiée. La chute de potentiel entre les électrodes prend la forme de l'équation (1.7) [13].

$$U = \Delta\Phi_{anode} + IR_s(d - \delta) + IR_\delta\delta + \Delta\Phi_{cathode} \tag{1.7}$$

avec $\Delta\Phi_{anode}$ et $\Delta\Phi_{cathode}$ respectivement les chutes de potentiel à l'anode et à la cathode, R_s et R_δ respectivement les valeurs de la résistance apparente (en $\Omega.m^{-1}$) de la suspension et de la couche solidifiée, d la distance entre les électrodes, δ l'épaisseur de la couche solidifiée et I le courant (A).

Lorsque le procédé d'électrophorèse est effectué en mode potentiostatique soit à potentiel constant, la diminution du courant du circuit en fonction du temps traduit la progression du dépôt des particules. En mode galvanostatique soit à courant constant, l'augmentation de la tension en fonction du temps indique la progression du dépôt des particules [13].

Différentes formes du champ électrique ont été testées. Généralement, un champ électrique DC (*Direct Current*) est imposé. Appliquer d'autres formes de champ électrique : courant direct pulsé (PDC), courant alternatif (AC) ou AC non-uniforme est plus rare dans le domaine de l'EPD. Certains chercheurs se sont intéressés à étudier l'influence de ces paramètres sur les caractéristiques des dépôts. Dans le cas d'un champ de forme AC, Hirita et al. montrèrent que le procédé n'est pas contrôlé par le dépôt électrophorétique des particules mais par la diffusion des particules d'alumine dans la suspension [62]. Cette approche apporte cependant un taux de dépôt trop faible. L'utilisation d'un champ électrique AC non-uniforme a été abordée par Neirinck et al. [63] et Riahifar et al. [62] pour palier à ce faible taux de dépôt dans le cas d'électrodes très rapprochées (L $\approx$ 150 µm). Dans le cas d'un champ électrique pulsé, comme cité dans le paragraphe milieu dispersif (cf. paragraphe 1.2.3.1), Besra et al. utilisent ce type de champ pour pallier aux conséquences de l'électrolyse de l'eau sur la qualité du dépôt.

Pour réaliser un dépôt exempt de réactions électrochimiques perturbant la formation du dépôt de nanoparticules, le potentiel appliqué doit être compris dans le domaine appelé fenêtre électrochimique qui correspond à un courant résiduel faible. Ces notions d'électrochimies sont expliquées plus en détail dans le chapitre 2.

1.3.2 Concentration en solides dans la suspension

La fraction volumique en solide dans la suspension joue un rôle important, plus particulièrement dans le cas d'un EPD de plusieurs composés [64]. Dans le cas d'un EPD d'un seul composé, en restant dans des gammes de concentration respectant la stabilité de la suspension, le dépôt est de plus en plus conséquent avec l'augmentation de la concentration. Il peut alors se poser la question si la qualité du revêtement reste la même. Riahifar et al. [62] ont étudié l'effet de la concentration en nanoparticules d'oxyde de titane dans une suspension à base d'acétone sur le dépôt par EPD. Pour des mêmes conditions, un dépôt obtenu à partir d'une suspension concentrée à 1 $g.L^{-1}$ présente une fissuration plus importante que lorsque la concentration n'est que de 0,1 $g.L^{-1}$. Cet auteur explique ce phénomène par le fait qu'une suspension trop concentrée apporterait un nombre de particules trop important à la surface de l'électrode pour pouvoir réaliser une organisation progressive du dépôt. De plus, un phénomène d'appauvrissement de la suspension est à considérer. Ce facteur est un frein pour la croissance du dépôt. Radice [65] a également identifié des valeurs seuil de concentration en particules en dessous desquelles la croissance du dépôt est aléatoire voire impossible. Cette concentration minimale augmente avec la diminution de la taille des particules.

1.3.3 Conductivité et nature du substrat

Les matériaux électriquement conducteurs tels que les métaux et le graphite sont généralement utilisés comme substrat et comme électrode. Mais la question qui se pose est de savoir de quelle manière la nature de l'électrode peut influencer la formation du dépôt. Uchikoshi et al. [50] ont étudié les caractéristiques d'un dépôt cathodique obtenu à partir de suspensions aqueuses d'oxydes métalliques (Al_2O_3 et ZrO_2). Le dépôt a été effectué, à courant constant, en utilisant plusieurs types de substrat métallique dont le platine, le palladium et le nickel. Ces substrats sont classés dans la catégorie des bons conducteurs avec des valeurs de conductivité de $9,5.10^6$ $S.cm^{-1}$ pour le palladium, de $9,6.10^6$ $S.cm^{-1}$ pour le platine et de 14.10^6 $S.cm^{-1}$ pour le nickel. Un impact est observé au niveau de la qualité du dépôt formé. Un grand nombre de macropores sont présentes au sein des dépôts suite à la formation de bulles de gaz issues de l'électrolyse de l'eau. La taille de ces macropores augmente avec la densité de courant imposée. Cependant, aucune macropore n'a été formée au sein du dépôt lorsque le palladium est utilisé et ceci quel que soit le courant imposé. Le palladium absorbe dans le cas présent l'hydrogène formé ce qui empêche la dégradation du dépôt par dégagement gazeux (cf. paragraphe 1.2.3.1 (b)). De plus, pour une même valeur du courant imposé, les tensions mesurées

sont différentes suivant la nature du substrat, donc suivant sa conductivité. Au bout de 30 minutes de dépôt, la tension mesurée passe de 3 V à ≈ 22 V pour le palladium, à ≈ 28 V pour le platine et à ≈ 65 V pour le nickel. Cette valeur mesurée de la tension en fin de dépôt augmente avec la conductivité du substrat utilisé. Ce travail montre que la conductivité du substrat utilisé comme électrode est un paramètre important, critique vis-à-vis de la qualité du revêtement obtenu.

Ces substrats classés dans la catégorie des bons conducteurs peuvent être comparés à des semi-conducteurs. L'utilisation d'un semi-conducteur laisse passer un faible courant électrique ce qui induit des différences de comportement au cours d'un dépôt par EPD par rapport à un substrat conducteur. Le platine est un substrat souvent utilisé en EPD pour ses qualités de bon conducteur et de substrat inerte quand aucune réaction électrochimique n'est recherchée. En comparaison, un semi-conducteur pouvant être utilisé est le wafer de silicium. Le wafer de silicium est un substrat sensible à l'oxydation. Dopé de type n ou p, la surface du silicium a une forte affinité pour l'oxygène. Une des réactions décrivant cette affinité est l'équation (1.8) [66].

$$Si_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow SiO_{2(s)} \tag{1.8}$$

Dès lors, il peut être attendu à ce que le wafer de silicium ait un comportement identique au palladium c'est-à-dire interférant avec l'électrolyse de l'eau. Utilisé pour réaliser une polarisation alcaline, à un potentiel proche de l'électrolyse de l'eau, l'évolution d'oxygène est une réaction parallèle à la croissance du film d'oxyde par EPD.

1.3.4 Cinétiques du dépôt par EPD

Dans le cas typique d'un EPD à potentiel constant, la courbe d'évolution de la masse déposée en fonction du temps présente généralement un phénomène de saturation [61] [67] [68]. Pour de courtes durées de dépôt, une relation linéaire s'établit entre la masse déposée et la durée du dépôt. Pour des durées plus longues, bien que la différence de potentiel entre les électrodes soit maintenue constante, le champ électrique auquel sont soumises les particules diminue car un revêtement se dépose à la surface de l'électrode [69].

Le premier modèle cinétique a été proposé par Hamaker en 1940. Il relie la masse déposée, m (g), aux propriétés de la suspension, telles que la concentration en solide, C_s ($g.cm^{-3}$), et la mobilité électrophorétique, μ_e ($cm^2.s^{-1}.V^{-1}$), et aux conditions physiques et électriques imposées au système telles que le champ électrique, E ($V.cm^{-1}$), l'aire de l'électrode immergée, S (cm^2) et la durée du dépôt, t (s) (cf. équation (1.9)).

$$m = C_s.\mu_e.S.E.t \tag{1.9}$$

Cette équation (1.9) linéaire permet aisément d'estimer l'épaisseur d'un dépôt produit par EPD. Elle suppose que tous les paramètres expérimentaux soient constants

au cours de l'expérience, ce qui n'est en pratique généralement pas réalisé. C'est pour cette raison que ce modèle ne reproduit pas le phénomène de saturation observé expérimentalement. Sa validité n'est bonne que pour de courtes durées de dépôt. Au cours des années, ce modèle a fait l'objet de différentes améliorations pour rendre compte du phénomène de saturation.

Sarkar et Nicholson proposèrent en 1996 une équation plus générale permettant de considérer des variations du champ électrique et/ou de la concentration (cf. équation (1.10)) [70].

$$\frac{dm}{dt} = f.C_S(t).\mu_e.S.E(t) \tag{1.10}$$

Cette équation (1.10) prend en compte un facteur d'efficacité f aussi nommé *sticking parameter*. Peu d'études tentent de donner une signification physique à ce paramètre. Farrokhi-Rad et Shahrabi [71], à partir d'études *in situ*, le relie principalement au décrochage des particules au cours du dépôt. Lorsque f est égale à 1, cela signifie que toutes les particules en approche de l'électrode prennent part à la formation du dépôt. Le paramètre f est également utilisé par certains auteurs dans l'équation (1.9).

Si aucune sédimentation ne se produit, la variation de concentration au sein de la suspension peut être considérée comme conséquence de la seule masse déposée lors du dépôt par EPD. La masse déposée peut alors être exprimée en fonction de cette variation en posant :

$$\text{à } t = 0 : C_{S,0} = \frac{m_0}{V} \tag{1.11}$$

$$\text{à } t : C_S(t) = \frac{m_0 - m(t)}{V} \tag{1.12}$$

avec V le volume de suspension utilisée (en cm^{-3}) et m_0 la masse initiale de poudre en suspension dans le volume V (en g).

En considérant qu'à t = 0, m(0) = 0, l'équation différentielle de Sarkar et Nicholson (1.10) a donc pour solution :

$$m(t) = m_0(1 - e^{-kt}) \tag{1.13}$$

Le paramètre k est défini par Sarkar et Nicholson comme un paramètre universel de cinétique égal à :

$$k = \frac{f\mu eSE}{V} \tag{1.14}$$

Cette équation (1.13) rend compte du phénomène de saturation observé expérimentalement. Une dernière amélioration a été apportée à ce modèle. Elle a consisté à prendre en compte l'augmentation de la résistance occasionnée par le revêtement déposé à la surface des électrodes. Cette résistance se traduit par une diminution du champ électrique

E appliqué qui n'est plus de la forme de l'équation (1.15) et (1.16) mais prend la forme de l'équation (1.17).

$$E = \frac{U}{d} \tag{1.15}$$

$$E = \frac{I}{\sigma A} \tag{1.16}$$

$$E = \frac{\Delta\Psi}{L + \delta(\frac{\rho_s}{\rho_\delta} - 1)} \tag{1.17}$$

avec $\Delta\Psi$ la chute de potentiel entre les électrodes (V), L la distance entre les électrodes (cm), δ l'épaisseur du dépôt (cm), ρ_S la résistivité de la suspension ($\Omega.m$) et ρ_δ la résistivité du dépôt ($\Omega.m$).

Sarkar et Nicholson obtiennent alors l'équation cinétique qui suit pour un potentiel constant et une concentration variable :

$$R'm(t) + (R'm_0 + L)\ln\frac{m_0 - m(t)}{m_0} + k'\Delta\Psi t = 0 \tag{1.18}$$

avec $R' = \frac{\frac{\rho_s}{\rho_\delta} - 1}{\sigma S}$ et $k' = \frac{fS\mu_e}{V}$

1.3.5 Mécanismes du dépôt par EPD

Au paragraphe 1.1, il est indiqué que l'EPD implique deux étapes consécutives : la migration des particules chargées par électrophorèse et le phénomène de coagulation des particules à la surface de l'électrode de charge opposée. Le principe de l'électrophorèse est bien connu et utilisé depuis le siècle dernier mais le mécanisme d'arrangement de ces particules à la surface de l'électrode en dépôt cohésif reste à éclaircir. Plusieurs propositions ont été formulées pour expliquer cette coagulation.

La première décrite par Hamaker et Verwey, consiste à dire que l'accumulation de particules près de l'électrode suite à leur migration par électrophorèse, induit un phénomène de floculation par accumulation qui prévaut sur la répulsion inter-particulaire. Cependant, cette approche n'explique pas l'organisation des particules observée à la surface du substrat [72].

La deuxième explication proposée par Koelmans, consiste à dire qu'en milieu aqueux, les réactions à l'électrode génèrent des ions qui entrainent une augmentation de la force ionique et une diminution de la double couche électrique autour des particules. Ce phénomène induit une diminution de la répulsion entre les particules et *in fine* leur coagulation [73].

La troisième explication proposée par Grillon [74], explique le dépôt de particules isolées et en monocouche sur l'électrode, par le fait que les charges à la surface des colloïdes se neutralisent lorsqu'elles s'approchent de l'électrode, créant ainsi une liaison de type électrostatique.

La dernière approche, de loin la plus complexe, a été proposée par Sarkar et Nicholson [70]. Elle consiste à dire que sous l'application d'un champ électrique continu, la double couche électrique entourant les particules (cf. paragraphe 1.2.2.2) se déforme, en s'affinant à l'avant et s'évasant à l'arrière comme le montre la figure 1.5. A la suite de cela, les contre ions, de charges négatives dans l'exemple proposé sur la figure 1.5, sont soumis à une attraction vers la particule chargée positivement et peuvent plus facilement réagir avec d'autres cations se déplaçant vers la cathode. Ce processus réduit l'épaisseur de la double couche et par conséquent facilite la coagulation avec une autre particule. Ce mécanisme est plausible si une concentration élevée de particules près de l'électrode est considérée. De ce fait, le champ électrique doit être en mesure de développer une force suffisante pour vaincre la répulsion entre les particules en approche de l'électrode au cours du dépôt.

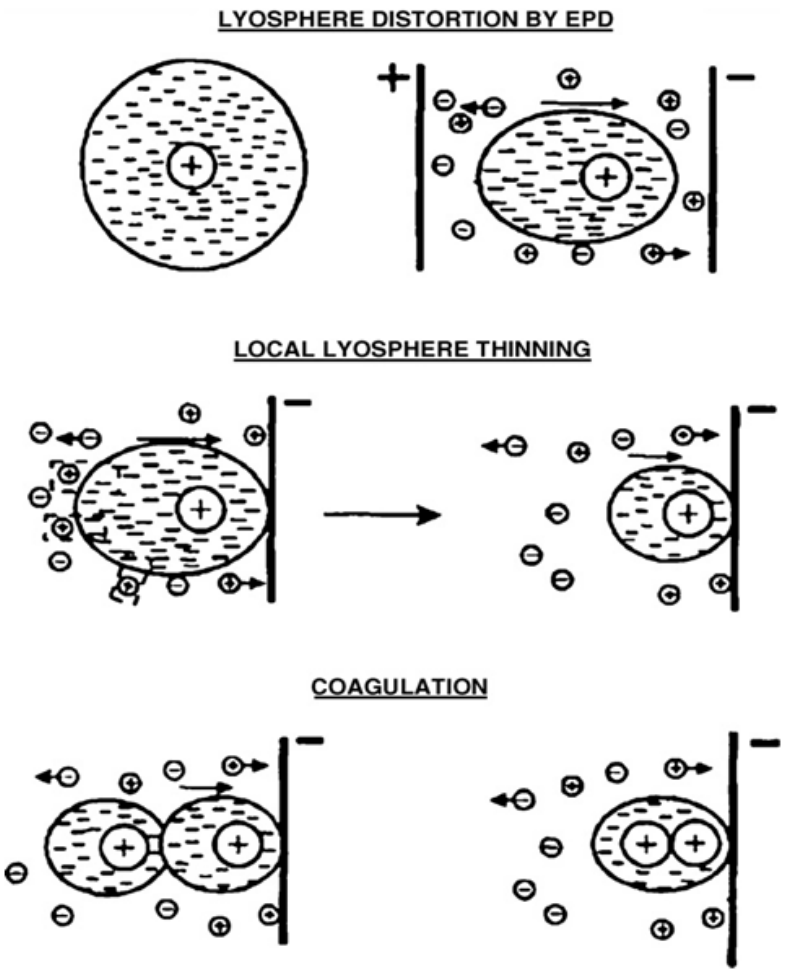


Figure 1.5 – Schéma du mécanisme de dépôt par distorsion et affinement de la lyosphère [70].

Plusieurs études ont tentées de mettre en évidence par des techniques expérimentales, le mécanisme proposé par Sarkar et Nicholson. Giersig et Mulvaney observèrent par microscopie à la surface d'une électrode en graphite, la formation d'une monocouche

de nanoparticules d'or structurée en réseau hexagonal. Cette organisation est obtenue lorsqu'un faible champ électrique est appliqué ($< 1\ V.cm^{-1}$) n'induisant pas de désorption des molécules stabilisantes adsorbées à la surface des particules d'or. Ainsi, lors de la formation du réseau de particules, il existe des forces attractives entre les particules d'or. Cette interaction de type dipôle-dipôle a aussi été suggérée par Lavrov [75]. Böhmer étudia le dépôt de particules de polystyrène de 3 et 10 µm chargées négativement [60]. Il chercha à expliquer l'origine des agrégats déposés à la surface de l'électrode d'ITO suite à la coagulation des particules. Ses observations lui permirent de montrer que ces regroupements ne sont pas la conséquence des interactions de type DLVO, car une diminution de l'agrégation des particules est observée lorsque la force ionique est augmentée.

De même, une étude intéressante est celle qui a été proposée par Sarkar et al. [25] sur l'observation de la formation d'une monocouche de silice par dépôt électrophorétique en fonction du temps. Sarkar et al. comparent la croissance d'un film colloïdal de particules de silice sur un wafer de silicium utilisé comme substrat, obtenue par EPD par rapport au procédé d'épitaxie par jets moléculaire (MBE : *Molecular Beam Epitaxy*) destiné à former des monocouches atomiques. Des similarités dans le mécanisme de mise en forme ont été observées. En effet, la croissance du revêtement monocouche par monocouche imite le modèle de croissance de film fin atome par atome de la technique MBE. Le dépôt des particules de 500 nm chargées négativement est observé à la surface de l'anode. Les particules commencent à se déposer aléatoirement à la surface du substrat pour former un dépôt de particules isolées. La formation de clusters de particules est ensuite observée lorsque certaines d'entre elles se rencontrent. La croissance de la monocouche se fait donc par la croissance horizontale de ces clusters. Les particules viennent s'ajouter au bord du cluster afin d'atteindre une énergie minimale et une structure compacte.

1.4 Applications de la technique de dépôt par EPD

L'utilisation de l'EPD comme technique de mise en forme des matériaux est de plus en plus utilisée comme l'atteste l'augmentation du nombre de publications sur ce domaine répertorié au cours des quinze dernières années (cf. figure 1.6). Dans le tableau 1.1 est présenté un état non exhaustif des différents domaines d'application et des différentes formes de produit (membrane, substrat métallique, graphite, fibres ...) pouvant être obtenus par EPD. La taille des particules est un paramètre clé pour cette technique. Ce point est discuté dans le paragraphe suivant.

1.4.1 Revêtement et nanoparticules

Plusieurs revues, Sarkar (1996) [70], Boccaccini (2002) [95], Van der Biest (1999) [96] et Besra (2007) [5], traitent de la question de la taille des particules, notamment de l'influence de leur caractère nanométrique, sur les caractéristiques des dépôts obtenus.

Matériaux	Applications
SiO_2	films protecteur épais sur substrat métallique [77] [78] [16]
Zéolithe	membranes pour la séparation de molécules [79]
HA	revêtements d'hydroxyapatite sur un substrat en métal pour des applications biomédicales [80] [81]
$Y_3Al_5O_{12} : Ce_{0,05}$; ZnS :Ag (P-11)	matériaux luminescents [82] [83]
Bi-Sr-Ca-Cu-O	films supraconducteurs à haute température critique [84]
C-PTFE	électrodes et capteurs de diffusion de gaz [85] [86]
HAP/YSZ/BT/ST/PZT	composites multicouches [87] [John wiley and sons]
$3Al_2O_3.2SiO_2$	composites à matrice céramique et verre par infiltration de particules céramiques sur tissus de fibres [88]
$SiO_2.TiO_2; BaTiO_3, Sr_2Nb_2O_7, Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_{-3}$	nanotiges d'oxyde [89]
C	films de nanotubes de carbone [90]
WC-Co ; $Al_2O_3/YSZ; Al_2O_3/MoSi_2; Al_2O_3/Ni; YSZ/Ni$	céramiques à gradient fonctionnel [91] [92]
$Al_2O_3/Y-TZP$	céramiques multicouches [93]
$Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})_{0,976}Nb_{0,024}O_3$	matériaux piézoélectriques [94]

Tableau 1.1 – Applications à partir différentes natures de matériaux mis en forme par EPD.

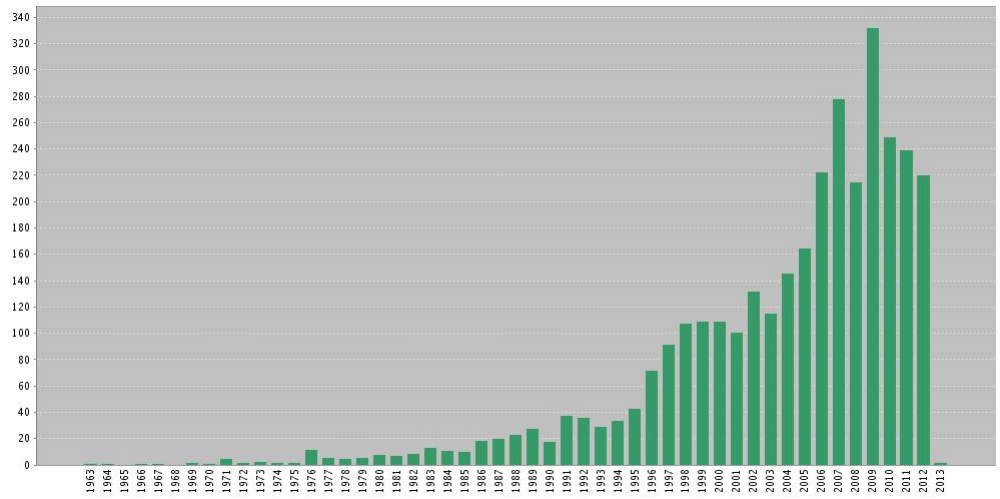


Figure 1.6 – Représentation graphique du nombre de publications portant sur l'EPD au cours des années [76].

Dans le tableau 1.2 sont présentées les principales études mettant en œuvre des particules de taille inférieure à 100 nm.

A partir d'un grand nombre d'études présentées dans la littérature, l'épaisseur du revêtement réalisé par EPD a été corrélée à la taille des particules utilisées. Ces résultats sont présentés sur les graphiques de la figure 1.7. Ces graphiques montrent, qu'hormis quelques études particulières sur lesquelles nous ne nous appesantirons pas trop, lorsqu'un système colloïdal est utilisé, des épaisseurs comprises entre 30 nm et 100 µm peuvent être obtenues, la gamme la plus observée étant comprise entre 1 µm et 100 µm. Ces résultats montrent la possibilité de réaliser des revêtements submicroniques qui est l'axe principal de notre travail. Bien qu'ils présentent un intérêt certain, notamment pour l'obtention de revêtements sélectifs pour le solaire thermique (cf. paragraphe 1.4.2.3), ce domaine d'étude est peu investigué. Notre approche consistera également à confronter les modèles cinétiques existants, comme exposé dans les paragraphes précédents de ce chapitre, avec des résultats expérimentaux.

1.4.2 Silice et EPD

La silice est un matériau qui fait partie de la catégorie des céramiques. Lorsqu'elle est cristalline, ses propriétés physico-chimiques vont dépendre de sa forme polymorphique mais ses propriétés diélectriques et sa dureté élevée sont communes aux formes cristalline et amorphe. Plus particulièrement, la silice amorphe présente des propriétés uniques : un faible coefficient de dilatation thermique, une stabilité chimique élevée et une transparence optique de l'infrarouge à l'ultraviolet. La silice est donc un matériau approprié pour être utilisé dans les applications de revêtement protecteur et optique.

Types de dépôt		Nature des nanoparticules	Applications
Revêtements	Protecteurs	TiO_2 [38][39][36]	Protection thermique
		SiO_2, Al_2O_3 [97]	Protection à l'oxydation
		$Y_2Si_2O_7$ [36]	
		ZrO_2-Ni [12]	Protection aux impacts et aux chocs thermiques
		SiO_2-B_2O_3-P_2O_5-Na_2O [98]	Protection à l'abrasion et à la corrosion
	Structurés	SiO_2 [99]	Micromécanique
		Eu_2O_3 [100]	Optique
		TiO_2 [101]	Renforcement
	Bioactifs	HA [69][102][103][104][105][106]	Implants dentaires et biocompatibles
	Fonctionnels	TiO_2 [107][108]	Photocatalitique
		YBCO [37]	Superconducteur
		PZT [109], SiC[110]	Ferroélectrique
		V_2O_5 [111]	Electroactif
		Fe_2O_3 [112], $NiFe_2O_3$[113]	Magnétique
	Poreux	RuO_2 [114]	Condensateur électrochimique
		Nano tubes TiO_2 [115][116]	
		TiO_2[117] [118]	Cellule photovoltaïque
		SiO_2[119]	Isolation thermique
	Composites à matrice céramique	Al_2O_3 [26]	Applications à haute température
		$NdPO_4$, ZrO_2 [120]	
	Gradient fonctionnel	SiO_2/SiC/SiN [121]	
		$SiO_2/Al_2O_3/ZrO_2$ [122]	
Monolithes	Films	$(Ba, Sr)TiO_3$[123]	Ferroélectrique
		$BaTiO_3$, Eu-dopé $BaTiO_3$[124]	Matériau pour condensateur électrique
		ZnO [48]	Capteurs
	Formes complexes	SiO_2[15]	Verre transparent
		ZrO_2[14][125]	Couronnes dentaires, $TBCs_{ThermalBarrierCoatings}$

Tableau 1.2 – Différentes applications de l'EPD à partir de nanoparticules.

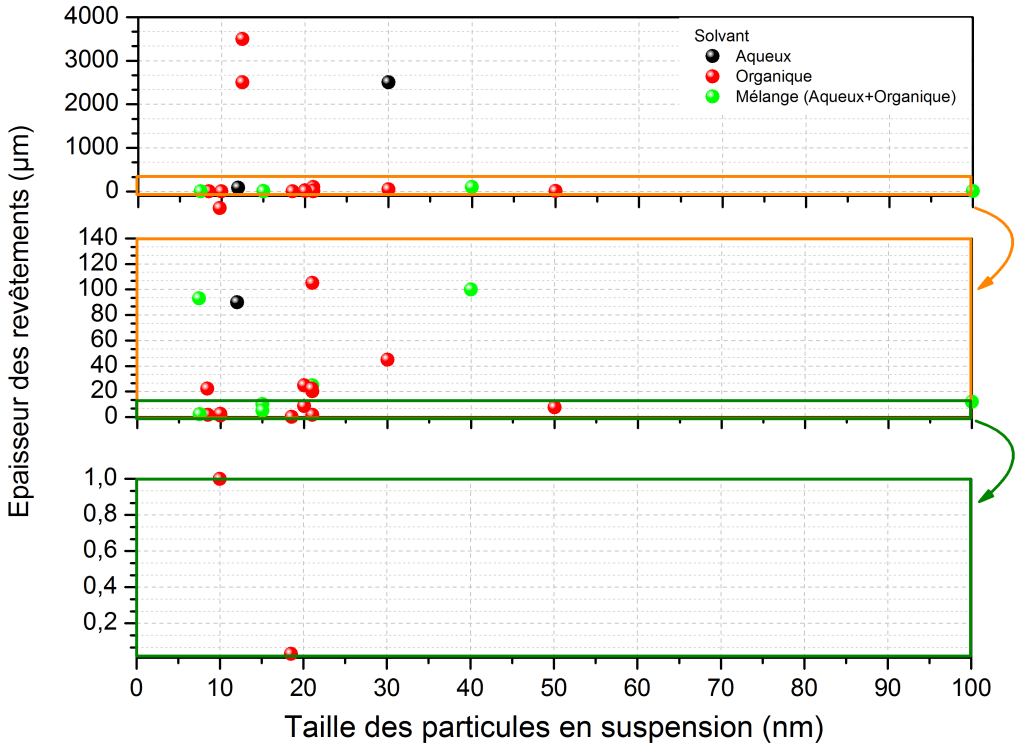


Figure 1.7 – Représentation graphique des épaisseurs de revêtements obtenues dans la littérature en fonction de la taille des nanoparticules en suspension.

1.4.2.1 Revêtements de nanoparticules de silice en milieu aqueux (EPD)

L'EPD de nanoparticules de silice apparait dans la littérature à partir de 1988 avec les travaux de Clasen [126]. Dans le tableau présenté en annexe B, sont présentées les différentes études ayant permis de réaliser des dépôts à partir de dispersions de nanoparticules de silice en milieux aqueux. Appliqué à des céramiques de haute performance, des travaux pour la réalisation de revêtements protecteurs à la corrosion ont été publiés [78] [127] [19]. Des revêtements protecteurs contre l'oxydation [97] et à haute température [128] ont également été développés.

Les revêtements de silice peuvent être obtenus à partir du dépôt par EPD d'une solution d'alcoolate de silicium (sol-gel polymérique) qui en se déposant conduit à la formation de silice, ou d'une suspension colloïdale de silice (sol-gel colloïdal). La voie sol-gel est connue comme étant une voie de synthèse adaptée pour préparer des revêtements fins d'oxyde suite au mécanisme de transformation du sol en gel [127]. Généralement associée aux techniques de dépôt nommées *dip-coating* ou *spin-coating* [129] [130], les épaisseurs des revêtements obtenues sont de l'ordre du micron. Nishimori et al. [127] montrèrent qu'il est également possible d'obtenir des revêtements épais de silice, de l'ordre de la dizaine de micromètres par EPD . Ainsi, la technique d'EPD à partir de suspensions gélifiées de nanoparticules a également donné lieu depuis deux décennies à un nombre important de travaux [5] [131] [132] [15]. Des revêtements de silice submicroniques ont pu être obtenus pour des applications potentielles dans le domaine de la photonique [132], de l'optique en tant que couche anti-réflective [133] ou de revêtement anti corrosion [46].

Ces deux états ont conduit à des interprétations différentes sur l'origine de la formation d'un revêtement de silice par EPD. Certains auteurs considèrent que l'application d'un champ électrique dans une suspension colloïdale de silice a principalement pour effet de faire migrer les particules vers l'électrode de travail, qui se déposent ensuite sur celle-ci. Bien qu'encore discutés, les phénomènes fondamentaux qui conduisent à la formation d'un film par EPD ont été présenté aux paragraphes 1.3.4 et 1.3.5. Dans le cas de solution polymérique de silice, d'autres auteurs [134] [135] considèrent que la modification des conditions acido-basiques au niveau de l'électrode de travail suite à l'application d'un champ électrique, entraine le phénomène d'hydrolyse et de condensation de l'alkoxide de silicium conduisant au dépôt de silice. Entre ces deux cas limites, certains travaux envisagent des processus hybrides. Collinson [131] reporte la formation d'un film de silice sur une électrode en carbone vitreux placée à l'anode, par électrodéposition d'une solution colloïdale de Ludox® (5 % en masse). Le processus élémentaire à l'origine de ce dépôt est, selon lui, lié à la formation d'un gel à la surface des colloïdes de silice consécutif à la diminution locale du pH. Lors du séchage du gel les liaisons siloxanes sont formées et permettent de réticuler les nanoparticules de silice pour obtenir un revêtement. Castro [46] parvient à obtenir des films de silice à la surface d'une électrode (anode) en acier inoxydable par l'EPD d'une suspension obtenue après le mélange de TEOS avec du MTES et d'une suspension colloïdale de silice (Levasil® 200A, pH

9). Cette combinaison d'un sol colloïdal avec une solution polymérique de silicium lui a permis d'augmenter les épaisseurs formées par rapport à un dépôt à partir d'une solution polymérique de silicium seule. L'augmentation de cette épaisseur permet de renforcer la fonction protectrice du revêtement.

Dans le cas du dépôt de silice à partir d'une dispersion de poudre de silice, Kershner et al. [136] ont étudié la distribution du champ électrique entre deux électrodes afin de comprendre le comportement et la vitesse des particules à proximité de l'électrode de travail et dans le liquide à mi-chemin entre les deux électrodes. D'après ses résultats, sous l'action d'un potentiel appliqué en continue, les particules sont ralenties quand elles atteignent l'électrode de travail. Une diminution du pH à l'électrode a été identifiée à l'origine de ce phénomène suite à l'hydrolyse de l'eau suivant la réaction de l'équation (1.5).Ce phénomène est suivi par un mécanisme de coagulation responsable du dépôt des particules à la surface de l'électrode.

Ainsi, différents mécanismes semblent expliquer la formation de dépôt par EPD suivant la formulation de silice utilisée.

1.4.2.2 Revêtements sélectifs pour le solaire thermique

(a) Principe

Différents concepts de système récepteur solaire ont été développés. La conversion du rayonnement solaire incident est réalisée soit directement par adsorption par un fluide caloporteur (de l'air ou de l'eau) soit indirectement par l'intermédiaire d'une surface absorbante par laquelle la chaleur est collectée et transférée à un fluide caloporteur. Cette surface peut être obtenue à partir d'un matériau monochrome comme le plastique noir. La combinaison la plus efficace énergétiquement parlant pour une mise en oeuvre à basse température, est l'utilisation d'une plaque de métal surmontée d'une couche d'absorbeur solaire spécifique, couche exposée aux rayonnements solaires. Différents types de plaque métallique peuvent être utilisés comme l'acier au carbone, l'acier galvanisé, l'acier inoxydable, le cuivre, l'aluminium, etc. De même, différents matériaux offrent une absorption suffisante du rayonnement de l'énergie solaire mais aussi agissent comme des matériaux rayonnant dans la région spectrale infrarouge-thermique [137] [138].

Le revêtement absorbeur solaire le plus commun est une peinture noir résistante à la chaleur et non brillante. Ainsi, des pigments ou des peintures appropriées pourraient être utilisés. Cependant, une quantité significative de l'énergie solaire soit de la chaleur, est réémise en rayons IR par des mécanismes de relaxation au sein du matériau. Ces pertes impliquent une diminution des transferts thermiques entre la surface absorbante et le fluide caloporteur (cf. figure 1.8). Ce comportement est à l'origine d'un problème d'efficacité en termes de rendement énergétique. Dès lors, des revêtements sélectifs absorbeurs doivent être considérés. La sélectivité est obtenue grâce à un matériau présentant des propriétés optiques qui varient d'une région spectrale à une autre [139].

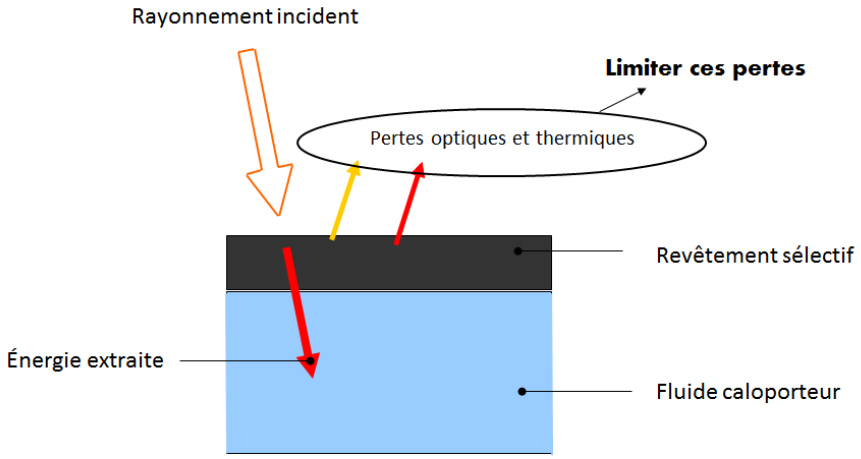


Figure 1.8 – Conversion de l'énergie solaire en énergie thermique transmise à un fluide caloporteur [139].

(b) Concept

Un revêtement sélectif absorbeur est caractérisé par une absorbance solaire α élevée dans l'UV-visible-proche IR, et par une émissivité ϵ basse dans le domaine IR. Un absorbeur sélectif idéal serait un matériau qui absorbe tout le rayonnement solaire sans émission. En pratique, un absorbeur sélectif est considéré bon lorsque son émissivité est inférieure ou égale à 0,1 ($\epsilon \leq 0,1$) et son absorbance supérieure ou égale à 0,9 ($\alpha \geq 0,9$). Pour optimiser ces caractéristiques, trois conceptes différents existent [140] :

1 Une surface constituée d'un matériau présentant une sélectivité spectrale intrinsèque.

2 Une surface constituée de matériaux tandems du type absorbeur/réflecteur, absorbeurs multicouches ou encore absorbeur composite.

3 Une surface constituée d'un matériau texturé en surface.

L'optimisation des propriétés optiques de ces surfaces sélectives a fait l'objet de bien des recherches cependant les aspects de durabilité sur le plan énergétique et environnemental de ces matériaux doivent être considérés. Les surfaces d'absorbeurs sélectifs sont pour la plupart des matériaux cermet de type composites métal-diélectrique. Leur design est communément basé sur le dépôt de particules métalliques, nickel, cobalt ou chrome dans des substrats poreux. Le substrat apporte la réflectance dans l'IR et les particules l'absorption dans l'UV-visible-proche IR. Ces matériaux absorbeurs commerciaux présentent des propriétés optiques qui varient avec le temps suite à des processus de dégradation variés et qui vont diminuer les capacités d'absorbance solaire du revêtement. De plus, ils sont partiellement toxiques et non recyclables. Il existe donc des candidats plus respectueux de l'environnement permettant de répondre aux critères d'un système solaire sélectif, comme la silice et le carbone [137].

Il est à noter qu'au-delà du concept retenu pour obtenir une bonne sélectivité, la

Revêtement(/substrat)	α/ϵ
Electroblack	0,86/0,05
Solarox	0,92/0,2
Solartex	0,95/0,16
PbO_2/Cu	0,98/0,3
CrOx-Cr(BCr)	0,95/0,1
CoOx(BCD)	0,93/0,24
CoOx(/Ni)(BCo)	0,95/0,1
CoS	0,95/
NiS-ZnS(BNi)	0,96/0,07
Ni(NiOx)	0,95/0,3

Tableau 1.3 – Rapports α/ϵ de différents revêtments sélectifs obtenus dans la littérature pour les capteurs solaires thermiques [138].

mise en forme du revêtement qui conditionne son épaisseur joue un rôle important sur les propriétés d'absorbance et d'émissivité. Une épaisseur trop faible induit une faible absorbance tandis qu'une épaisseur trop importante induit une forte émissivité. Un compromis doit être adopté pour obtenir des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres [141].

(c) Mise en forme

De nombreux procédés ont été utilisés pour la mise en forme d'un revêtement sélectif : la pulvérisation, l'évaporation sous vide, le dépôt chimique en phase vapeur, le dipcoating, l'électrodéposition. Ces procédés mettent en forme différents types de matériaux. Plus particulièrement, dans les années 1970-1980, le dépôt électrolytique est développé pour réaliser des revêtements de sulfure, de chrome noir, de nickel de cuivre, de cobalt [142] [138]. Le ratio α/ϵ est utilisé pour qualifier les performances du revêtement sélectif (cf. tableau 1.3). Cependant, ces différents matériaux posent des problèmes de toxicité et donc de recyclage.

Différents auteurs [137] [143] ont imaginé le développement de revêtements sélectifs constitués de silice et de carbone déposés sur un substrat métallique. Mastai synthétise le composé par voie sol-gel en réalisant l'hydrolyse-condensation du TMOS (Tétraméthylorthosilane) avec la cyclodextrine (sucre). Le composite obtenu après calcination à 600 °C sous atmosphère inerte, est constitué de carbone amorphe et de silice. Pour ce type de revêtement, le carbone a pour fonction d'absorber le rayonnement solaire, le substrat métallique permet d'obtenir l'émissivité recherchée dans le domaine infra-rouge et la silice a un rôle de couche protectrice et de couche anti-reflet [144] [137] [143] [145].

1.5 Conclusion

L'EPD est une technique de mise en forme qui a fait ses preuves dans des applications industrielles qui vont de l'automobile à la mise en forme de céramiques techniques. Cette

technique est très flexible tant par la nature du milieu pouvant être utilisée que par le type de dépôt pouvant être formé (massif, revêtement,...) qu'il soit anodique ou cathodique, par le potentiel pouvant être appliqué et par les différentes formes simples ou complexes pouvant être obtenues.

Les différentes études menées, dans la littérature et exposées dans ce chapitre, sur l'EPD et les revêtements de silice obtenus par EPD, les phénomènes mis en jeu ne sont pas une évidence. Leurs complexités sont liées aux différents paramètres liés au procédé et qui vont conditionner la qualité du dépôt, son épaisseur, son adhésion au substrat et sa cohésion.

Chapitre 2

Techniques expérimentales et méthodes d'analyse

Sommaire

2.1 Suspensions 38
2.1.1 Le Ludox® HS-40 38
2.1.2 Utilisations du Ludox® HS-40 39
2.1.3 Caractérisation des suspensions 40
2.2 EPD 48
2.2.1 Démarche expérimentale 48
2.2.2 Matériel 48
2.3 Caractérisation des revêtements 53
2.3.1 Techniques abordées pour caractériser les épaisseurs et la morphologie des revêtements 53
2.3.2 Microbalance à crystal de quartz 61
2.3.3 Techniques abordées pour caractériser les propriétés optiques des systèmes 63
2.3.4 Démarche pour la caractérisation des épaisseurs 65
2.4 Conclusion 66

Ce chapitre présente les différentes méthodes d'analyse de suspension colloïdale et de revêtement submicronique ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration de dépôts par EPD. Il s'agit également d'expliquer les protocoles mis en place pour préparer les suspensions et les substrats utilisés.

2.1 Suspensions

2.1.1 Le Ludox® HS-40

Le Ludox® HS-40 est un sol concentré de silice (Sigma Aldrich). Il s'agit d'une dispersion de silice nanométrique concentrée à 40 en masse (%*mass.*) dans un milieu aqueux basique dont le pH est stabilisé à 9,7. Ses caractéristiques sont répertoriées dans le tableau de la figure 2.1.

D'après le fabriquant, les nanoparticules de silice ont un diamètre de 12 nm. Ce sol de silice est issu d'un procédé qui a été breveté en 1951 par Bechtold et Snyder de E. I. du Pont de Nemours & Co. Il est obtenu en éliminant le sodium d'une solution de silicate de sodium à l'aide d'une résine échangeuse d'ions à laquelle est ajouté de l'oxyde de sodium et une quantité d'alcali suffisante pour augmenter le pH. Une portion de ce mélange est chauffée à 100 °C afin de convertir la silice en particules d'au moins 4-6 nm de diamètre. Le reste de la solution alcaline d'acide polysilicique au sein de laquelle les particules font moins de 3-4 nm, est ajouté progressivement au sol chaud qui a été concentré par évaporation. En menant cet ajout suffisamment lentement, toute la silice ajoutée se dépose sur les particules d'origine ce qui les fait croitre uniformément. Ce procédé produit ainsi des sols translucides stables contenant 30 %mass. de silice d'un

TYPICAL PROPERTIES OF *LUDOX*® COLLOIDAL SILICA

	GRADES								
	HS-40%	**HS-30%**	**TM**	**SM**	**AM[a]**	**AS**	**LS**	**WP[a]**	**CL-X**
Stabilizing counter ion	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Ammonium	Sodium	Sodium	Sodium
Particle charge	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative	Negative
Av. particle diameter, nm	12	12	22	7	12	22	12	22	22
Specific surface area, m^2/g	230	230	140	360	230	140	220	140	140
Silica (as SiO_2), wt %	40	30	50	30	30	40	30	35[b]	45.8
pH (25 C, 77 F)	9.7	9.8	9.0	9.9	8.9	9.2	8.4	10.7	9.1
Titratable alkali (as Na_2O), wt %	0.41	0.32	0.21	0.56	0.24	c	0.10	0.62	0.19
SiO_2/Na_2O (by wt)	95	95	230	54	125	255	290	55	230
Chlorides (as NaCl), wt %	0.01	0.01	0.03	0.01	0.007	0.002	0.003	0.02	0.03
Sulfates (as Na_2SO_4), wt %	0.05	0.04	0.07	0.03	0.006	0.005	0.003	0.05	0.07
Viscosity (25 C, 77 F), cP, (mPa·s)	20	5	35	6	11	9	7	4	20
Wt. per gallon (25 C, 77 F), lb	10.8	10.1	11.6	10.1	10.0	10.7	10.0	10.4	11.4
Specific gravity (25 C, 77 F)	1.31	1.21	1.40	1.22	1.21	1.30	1.21	1.26	1.37

[a] Surface modified with aluminate ions
[b] Concentration includes SiO_2 - Al_2O_3
[c] Sol contains 0.16% NH_3 and 0.08% Na_2O (occluded)

The above table gives typical properties based on historical production performance. Du Pont does not make any express or implied warranty that these products will continue to have these properties.

Figure 2.1 – Propriétés de suspensions colloïdales de silice de type Ludox® dont le Ludox® HS-40 [146].

diamètre compris entre 10 et 15 nm. Lors de sa formulation commerciale, la suspension de silice colloïdale est stabilisée par l'ajout d'une base, Na_2O. La silice présente des sites acides prédominant en milieu basique et sa charge de surface est négative (cf. figure 2.2)

Pour atteindre une concentration plus élevée, de 40 %mass. comme le Ludox® HS-40, une certaine quantité de sel est ajoutée à la suspension. Pour les suspensions de particules de taille supérieure à 10 nm de diamètre et à une concentration pouvant être supérieure à 500-700 g.L-1 en SiO_2, la viscosité peut devenir très importante [3]. Elle peut alors être abaissée par une réduction, même minime, de la double couche (cf. paragraphe 1.2.2.2) en ajoutant une petite quantité de sel, sans altérer la stabilité. Dans le cas du Ludox® HS-40, les particules en suspensions présentent un diamètre de 12 nm pour une concentration de 520 $g.L^{-1}$ en SiO_2 qui contient une quantité suffisante de sulfate de sodium (Na_2SO_4) permettant d'obtenir une viscosité de 20 cP.

.

2.1.2 Utilisations du Ludox® HS-40

Cette dispersion commerciale a été étudiée par le biais de mesures de diffusion dynamique de la lumière [147] et de diffusion des rayons X aux petits angles [148]. Le Ludox® HS-40 est une dispersion de nanoparticules sphériques (de taille comprise entre 13 et 35 nm suivant les différentes publications) présentant une faible polydispersité et un fort

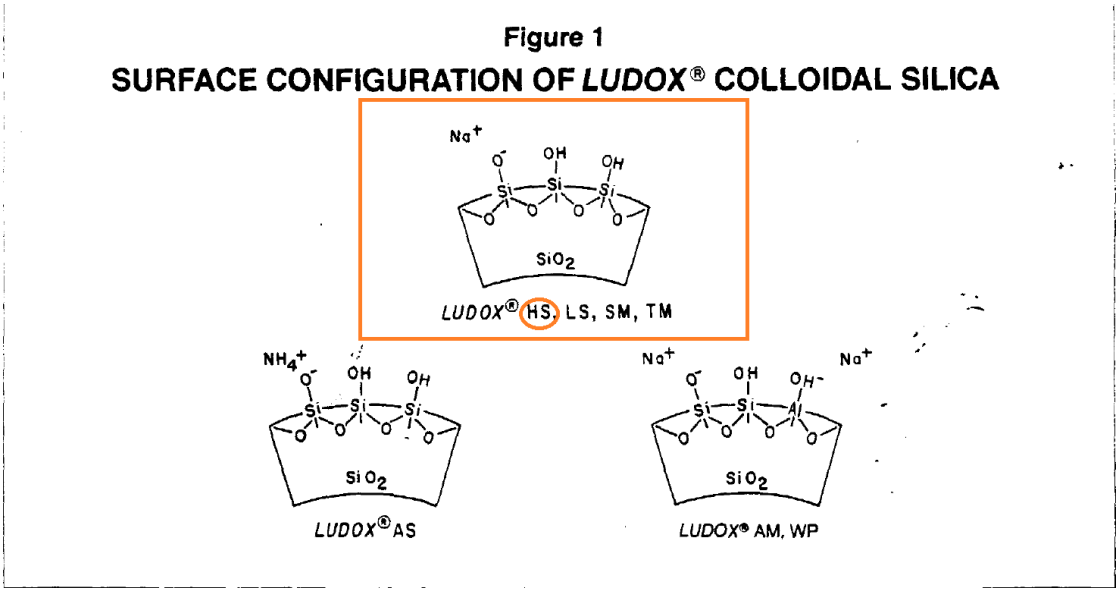


Figure 2.2 – Configuration de la surface d'une silice colloïdale de type Ludox® [146].

potentiel zêta traduisant des forces répulsives importantes. La stabilité de la suspension à différentes concentrations a également permis de réaliser des étalonnages de différentes techniques de caractérisation comme la diffusion de la lumière [149]. Pour réaliser des revêtements, le Ludox® HS-40 a été utilisé au travers de la technique de dépôt par électrodéposition couplé à des réactions sol-gel. Sur ce principe, le Ludox® HS-40 est par exemple utilisé par Collinson pour réaliser des revêtements poreux [131].

2.1.3 Caractérisation des suspensions

Deux techniques de diffusion ont été utilisées pour caractériser la taille et sa distribution, la forme et les interactions entre les nanoparticules en suspension. Ce paragraphe s'attache à décrire ces deux techniques en apportant les notions de théorie nécessaires à l'interprétation des mesures et des observations.

2.1.3.1 Diffusion dynamique de la lumière

(a) Théorie et principe

La diffusion dynamique de la lumière notée DLS pour *Dynamic Light Scattering*, aussi appelée spectroscopie par corrélation de photons (PCS) ou diffusion quasi-élastique de la lumière (QLS), est une technique développée pour mesurer la taille de particules ou de molécules en suspension dans un liquide. Cette technique de caractérisation est basée sur l'identification de la vitesse de déplacement des particules en suspension. Pour cela, elle utilise une source lumineuse laser dont la longueur d'onde, λ_0, est comprise entre 400 et 700 nm suivant l'appareillage. L'intensité de la lumière diffusée est mesurée, à un angle donné. Cette intensité fluctue au cours du temps car les particules en suspension sont

soumises au mouvement brownien. Cette agitation induit des fluctuations d'intensité temporelles observées par la production d'interférences constructives et destructives. L'intensité totale mesurée (❶ sur la figure 2.3) contient alors les informations permettant de calculer la vitesse du mouvement des particules. Ainsi, une fonction d'autocorrélation (équation (2.1)) est utilisée, permettant de comparer le signal mesuré avec un écart temporel noté Δt.

$$g^2(\Delta t) = \langle I(t).I(t+\Delta t)\rangle \tag{2.1}$$

Cette fonction mesure la corrélation de l'intensité entre l'instant t et l'instant $t+\Delta t$. Lorsque le signal est comparé à lui-même au temps t = 0, la corrélation est parfaite car le signal est le même. Cette corrélation est reportée à 1. Si le signal au temps t = 0 est comparé au signal au temps $t+\Delta t$, la corrélation diminue avec le temps et tend vers 0 lorsque t tend vers ∞ (❷ sur la figure 2.3).

La modélisation de cette courbe de corrélation, *via* une exponentielle décroissante, permet de déterminer un temps caractéristique de décroissance appelé temps de relaxation, noté τ. Ce temps est directement relié au coefficient de diffusion D_T par l'équation (2.2) .

$$\frac{1}{\tau} = D_T q^2 \tag{2.2}$$

avec q le vecteur d'onde défini par la relation $q = \frac{4\pi n}{\lambda_\theta}\sin(\frac{\theta}{2})$ où n est l'indice de réfraction du milieu dispersant et θ l'angle de diffusion.

Ce calcul du coefficient de diffusion permet ensuite d'obtenir le diamètre hydrodynamique des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein (cf. équation (2.3)). Ce diamètre hydrodynamique correspond au diamètre d'une sphère théorique présentant le même coefficient de diffusion que la particule considérée.

$$D_h = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_T} \tag{2.3}$$

avec D_h le diamètre hydrodynamique, k_B la constante de Boltzmann, T la température thermodynamique et η la viscosité dynamique.

Le logiciel intégré fournit ainsi la distribution en taille de l'échantillon. Elle est générée en distribution d'intensité en fonction du diamètre et peut être convertie en une distribution en volume par le biais de la théorie de Mie. Cette distribution en volume peut également être convertie en une distribution en nombre (❸ sur le figure 2.3).

(b) Appareillage et préparation

Pour déterminer la taille des particules en suspension, l'appareil utilisé est un Zêta Sizer NanoZS (Malvern). Un volume minimum de 12 μl et maximum de 1 ml de la suspension à caractériser est introduit dans une cuvette en polystyrène jetable. Cette cuvette est ensuite positionnée dans l'appareil. Un système peltier est intégré à l'appareil

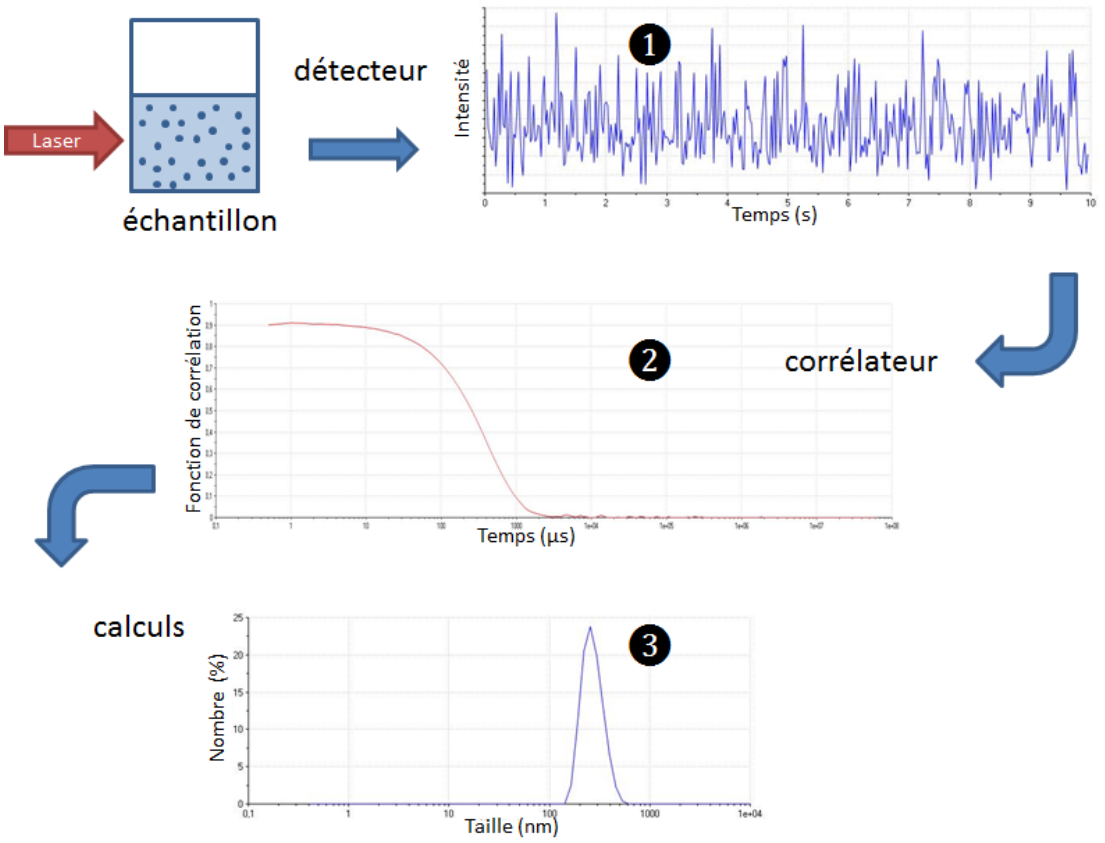


Figure 2.3 – Différentes étapes pour la mesure de la distribution en taille de particules par DLS.

de manière à stabiliser la température de l'échantillon. La gamme de taille pouvant être mesurée par ce type d'appareil est comprise entre 0,3 nm et 10 μm.

Les particules en suspension sont éclairées par une source laser He-Ne présentant une longueur d'onde égale à 633 nm avec une puissance maximale de 4 mW. La détection des intensités diffusées se fait en mode de détection à 173° appelé *Backscatter detection*. Cette technologie de rétrodiffusion non invasive, notée NIBS sur le schéma de le figure 2.4, a l'avantage de moins atténuer le rayon incident, en ne traversant pas tout l'échantillon pour acquérir la mesure. Ainsi, les échantillons peuvent avoir une concentration un peu plus élevée. De ce fait, pour des tailles comprises en 10 et 100 nm, la gamme de concentration peut s'étendre de 0,0001 à 5 %mass. Ce mode permet aussi de réduire l'effet de diffusion multiple. Pour les impuretés de taille plus large que les particules à mesurer, elles vont diffuser dans la même direction que le rayon incident de ce fait, l'effet des impuretés est diminué.

Suite à la diffusion de la lumière par ces particules, une succession de zones claires et sombres est détectée au cour du temps. Les zones claires correspondent à la lumière diffusée par les particules qui ont la même phase soit à la formation d'interférences constructives. Les zones sombres correspondent à l'addition des phases soit à la formation d'interférences destructives. L'appareil détecte au moyen d'un détecteur photodiode à avalanche (APD sur la figure 2.4) les fluctuations temporelles d'intensité des zones claires et sombres. La présence d'un auto-corrélateur numérique permet ensuite de mesurer le degré de similarité entre deux signaux sur une période de temps t puis $t + \Delta t$. A la suite de ces mesures, une fonction de corrélation (puis son exploitation) est obtenue par le logiciel DTS Nano-ZS de l'instrument.

2.1.3.2 Diffusion des rayons X aux petits angles

(a) Principe et théorie

La diffusion des rayons X aux petits angles est communément nommée SAXS, acronyme de *Small Angle X-ray Scattering*. Cette technique utilise le signal de rayons X diffusés aux petits angles par l'échantillon, typiquement entre 0,1 et 10 °. Ce faisceau est focalisé sur l'échantillon grâce à la succession d'un miroir et de deux fentes de collimation (cf. figure 2.5). L'intensité diffusée est collectée très près du faisceau direct traversant l'échantillon. La détection à ces faibles angles de diffusions induit une modulation du signal enregistré provenant de l'organisation des atomes et des molécules sondées présentant des tailles comprises entre le nanomètre et la centaine de nanomètres [151].

Dans le cas d'une structure isotrope, la diffusion 2D peut être transformée en un signal 1D étant donné que la diffusion est symétrique par rapport au faisceau incident. Ce signal 1D de l'intensité diffusée est récolté sous la forme d'une image de cercles diffus dont le traitement permet de tracer la courbe de l'intensité diffusée en fonction de q à l'aide du logiciel fit-2D. Dans un premier temps, le centre du spectre 2D est déterminé

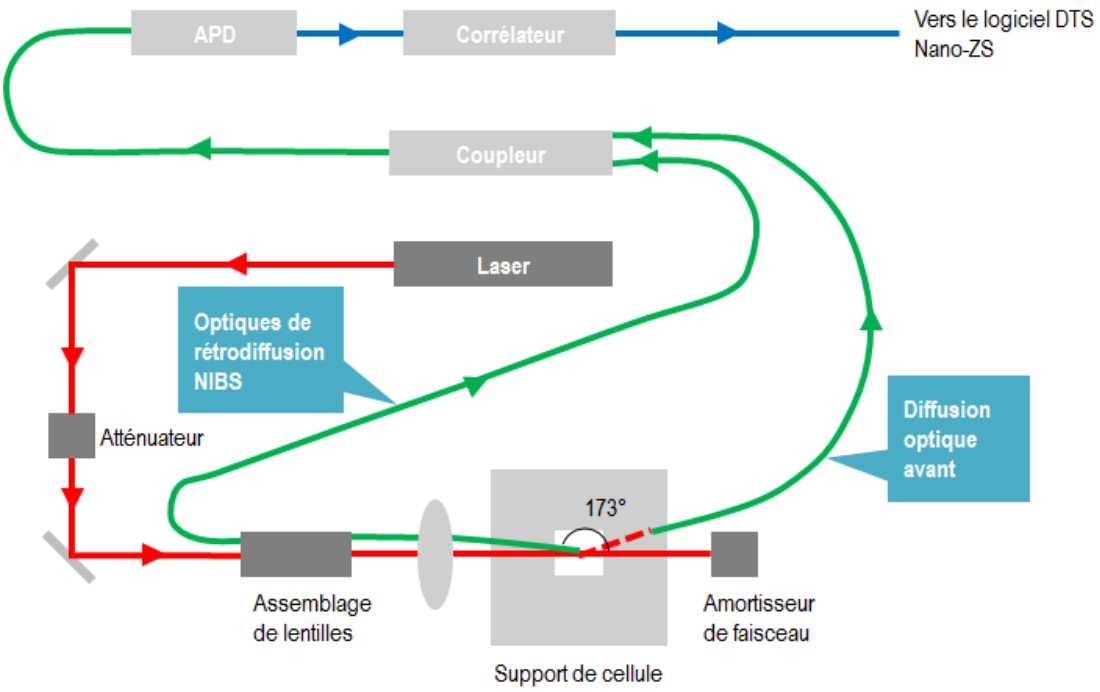


Figure 2.4 – Schéma de fonctionnement d'une DLS (ZetaSizer) [150].

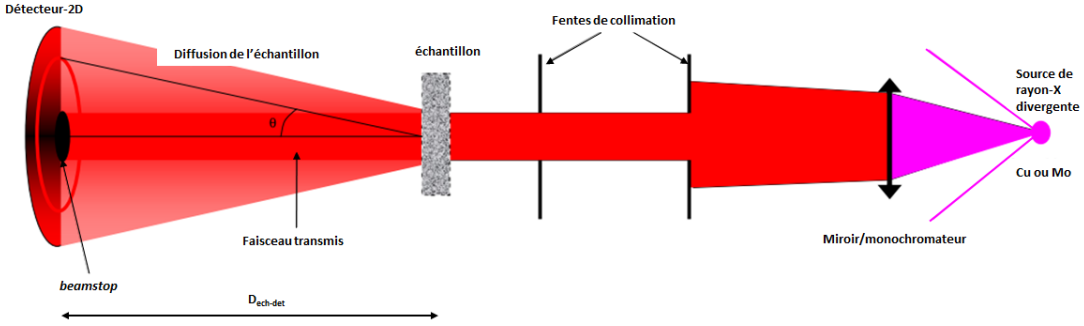


Figure 2.5 – Schéma de fonctionnement d'un SAXS [152].

grâce au spectre de diffusion du behenate d'argent qui correspond à des anneaux concentriques fins de diffraction. Dans un deuxième temps, la distance entre l'échantillon et le détecteur est déterminée en utilisant le spectre de diffusion du behenate d'argent puisque son premier pic de diffraction se situe à q = 0,1076 $Å^{-1}$. Dans un troisième temps, un masque est appliqué au spectre 2D afin de supprimer tout signal parasite comme l'ombre du *beamstop*. Le spectre est ensuite normalisé à l'aide du spectre de diffusion du PE dont l'intensité absolue est de 4,9 cm^{-1} pour q = 0,035 $Å^{-1}$ [152]. Ces différentes étapes permettent d'obtenir le tracé de la courbe I(q). L'intensité diffusée peut s'écrire simplement dans le cas d'objets monodisperses suivant l'équation (2.4).

$$I(q) = \phi.V.(\Delta\rho)^2.P(q).S(q,\phi) \tag{2.4}$$

avec ϕ la fraction volumique en objets diffusants, V (cm^3) le volume d'un objet diffusant, $\Delta\rho$ (cm^2) le contraste de longueur de diffusion électronique, P(q) le facteur de forme résultant des interférences intra-objets et S(q, ϕ) le facteur de forme résultant des interférences inter-objets.

L'analyse du facteur de forme permet de remonter à la taille et à la forme des particules en suspension. L'analyse du facteur de structure permet de remonter aux interactions entre les particules.

(b) Appareillage et préparation

L'appareillage utilisé au sein de l'ICSM possède un faisceau de rayons X issu d'une anode au Molybdène délivrant un faisceau monochromatique à 0,71 Å avec une énergie de 17,5 keV. Ce faisceau est très intense et présente une divergence inférieure à un milliradian.

Les suspensions à caractériser sont introduites dans un capillaire en verre présentant un diamètre de 2 mm (Hilgenberg) et une épaisseur de paroi de 0,01 mm. Le temps d'acquisition des échantillons est fixé à 3600 s.

2.1.3.3 Electrophorèse Laser Doppler

(a) Principe

La technique de caractérisation par électrophorèse laser Doppler, noté ELD, consiste à mesurer la vitesse des particules placées dans un champ électrique. Suite à cela, des effets électrocinétiques, dont l'électrophorèse, permettent de déterminer le potentiel zêta des particules. Ces effets sont la conséquence de l'existence de charges électriques à la surface des particules (cf. paragraphe 1.2.2.). Quand un champ électrique est appliqué à travers une solution contenant des particules chargées, celles-ci vont se déplacer vers l'électrode de charge opposée. Les forces de viscosité agissant sur ces particules ont alors tendance à s'opposer à leur mouvement. Lorsqu'un équilibre est atteint entre ces deux forces, les particules se déplacent à une vitesse constante. Dès lors, la détermination de

la vitesse d'une particule et plus précisément de sa mobilité électrophorétique, permet de calculer le potentiel zêta par l'équation de Henry (cf. équation (1.3)).

La mobilité électrophorétique est déterminée par vélocimétrie laser doppler notée LDV d'après l'acronyme *Laser Doppler Velocimetry* qui est une technique optique mesurant le décalage en fréquence entre le faisceau diffusé par des particules en suspension dans un fluide et le faisceau d'origine. Le rayon diffusé à un angle de 17° est combiné au rayon de référence (cf. figure 2.6). Cela produit une fluctuation d'intensité du signal. Ce taux de fluctuation est alors proportionnel à la vitesse des particules.

(b) Appareillage et préparation

L'appareil utilisé est le même appareil utilisé pour la mesure des tailles c'est-à-dire le ZetaSizer Nano ZS. Le schéma du système de mesure est repris sur la figure 2.6.

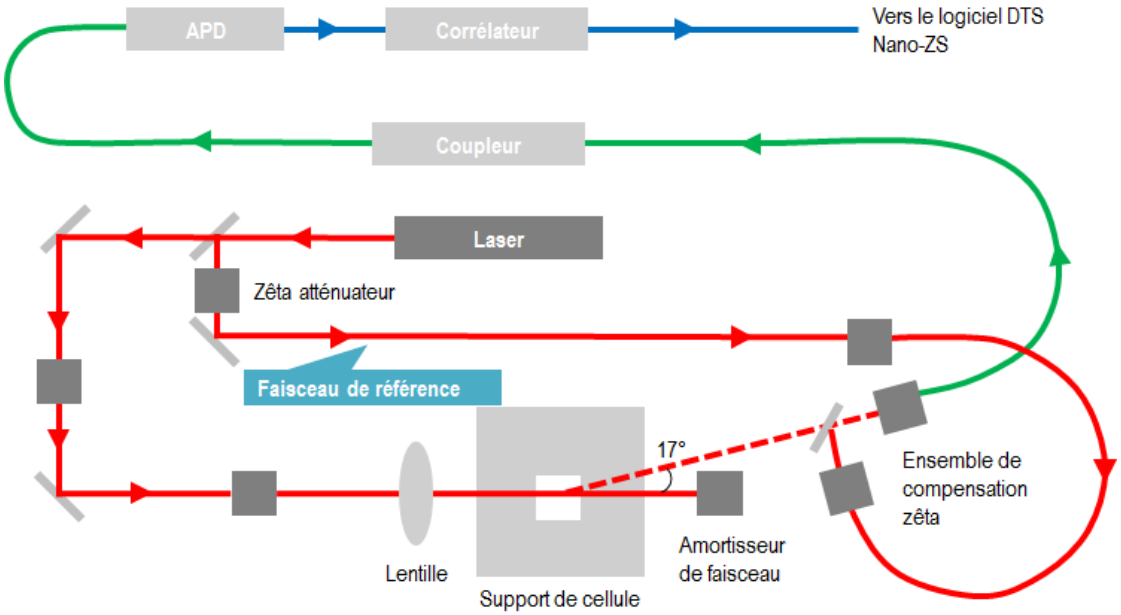


Figure 2.6 – Schéma de fonctionnement d'une ELD (ZetaSizer) [150].

Un volume de 1 ml d'échantillon est requis pour l'analyse. La cellule utilisée est représentée sur la figure 2.7. Une fois la cellule remplie de liquide (en ayant pris soin de ne pas avoir introduit de bulle) celle-ci est positionnée dans le porte cellule de l'appareil. Les électrodes extérieures de la cellule sont mises en contact avec des points de connexions situés dans le porte cellule. Ces points de connexion permettent d'appliquer le champ électrique entre les électrodes en contact avec la suspension. Le faisceau incident du laser atteint la partie basse de la cellule comme indiqué sur la figure 2.7.

Un appareil de titration est également connecté en parallèle du ZetaSizer Nano ZS lorsque des mesures du potentiel zêta sont réalisées en fonction de la variation du pH. Le titrateur MPT-2 permet de réaliser des mesures automatisées (cf. figure 2.8). Un volume de 10 ml de suspension est incorporé dans le récipient (❷ sur le figure 2.8). Le pH initial

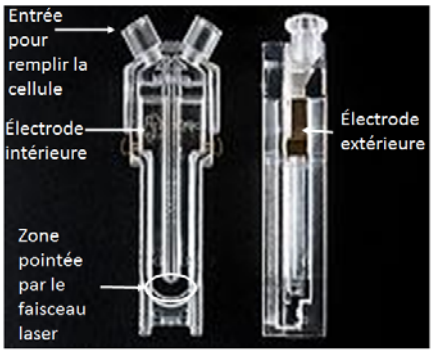


Figure 2.7 – Cellule zêta utilisée pour la mesure du potentiel zêta [150].

de la suspension est indiqué dans le logiciel ainsi que le pH final à atteindre avec un pas spécifique. A l'aide des solutions titrantes (❸ sur le figure 2.8), l'appareil réalise des ajouts dans l'échantillon afin de faire varier son pH et en le contrôlant à l'aide de la sonde pH (❺ sur le figure 2.8). A chaque pH intermédiaire, la solution est pompée vers la cellule zêta via un circuit de tuyaux et une pompe intégrés au MPT-2. Une fois la circulation stabilisée, le potentiel zêta est mesuré.

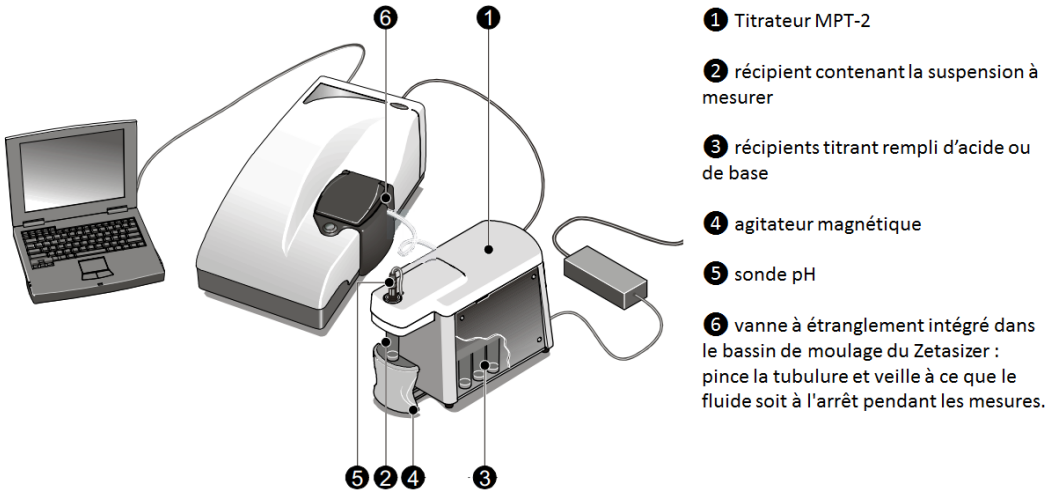


Figure 2.8 – Schéma du ZetaSizer NanoZS et du titrateur MPT-2 [150].

2.1.3.4 Démarche mise en oeuvre pour la caractérisation des suspensions

La DLS est la technique utilisée systématiquement pour caractériser les dilutions du Ludox® HS-40 et ses modifications par l'ajout de divers adjuvants. Cette technique permet de mettre facilement en œuvre la mesure d'un échantillon sur un temps de mesure très court. Pour l'ensemble des mesures présentées dans cette étude, une séquence de cinq mesures est effectuée pour chaque échantillon. Cette séquence permet d'identifier la répétabilité des mesures liée à la stabilité de la dispersion.

Le SAXS a permis de confirmer ou d'infirmer les observations faites sur des dilutions du Ludox® HS-40 caractérisées par DLS.

L'ELD est également utilisée de manière systématique. Elle est utilisée pour sonder l'état de stabilité de la suspension lorsque certains paramètres sont modifiés comme le pH. Elle permet d'apporter une information rapidement en prenant soin d'avoir préparé une suspension suffisamment diluée. Cinq mesures consécutives ont été réalisées sur le même échantillon afin d'obtenir une valeur moyenne et un écart type. De plus, une mesure de la conductivité est réalisée par l'appareil en parallèle de la mesure du potentiel zêta.

2.2 EPD

2.2.1 Démarche expérimentale

Pour réaliser les dépôts, le protocole mis en place est le suivant :

1. Préparation de la suspension.
2. Incorporation d'un volume de 60 ml de suspension dans un bécher de 100 ml.
3. Préparation les électrodes : les découper aux bonnes dimensions et les nettoyer.
4. Positionnement des électrodes dans les pinces crocodiles reliées au générateur en fixant la distance entre l'électrode de travail (ET) et la contre électrode (CE) (= distance de travail = d) à 0,5 cm.
5. Immersion des électrodes dans le volume de 60 ml de la suspension (cf. figure 2.9).
6. Lancement du programme (chronoampérométrie ou voltampérométrie)
7. Retrait des électrodes immédiatement après l'arrêt du programme.
8. Positionnement de l'électrode de travail à la verticale pour son séchage

Les conditions de dépôts seront indiquées dans des tableaux lorsqu'un paramètre du système sera modifié. Ces conditions de dépôt correspondent à la concentration en silice dans la suspension, la nature de l'électrode de travail, de la contre électrode et leurs dimensions, le potentiel appliqué et la durée du dépôt. Un système correspond à la combinaison entre la silice et l'électrode de travail (ET) sur laquelle elle est déposée et sera noté «SiO_2/ET».

2.2.2 Matériel

2.2.2.1 Appareillage

Deux appareils ont été utilisés. Le potentiostat permet de réaliser les dépôts à faible potentiel appliqué à partir d'un système à trois électrodes, c'est-à-dire une électrode de travail, notée ET, une contre électrode, notée CE, et une électrode de référence notée ER (cf. figure 2.9). Le générateur de puissance permet de réaliser des dépôts à plus fort potentiel appliqué à partir d'un système à deux électrodes.

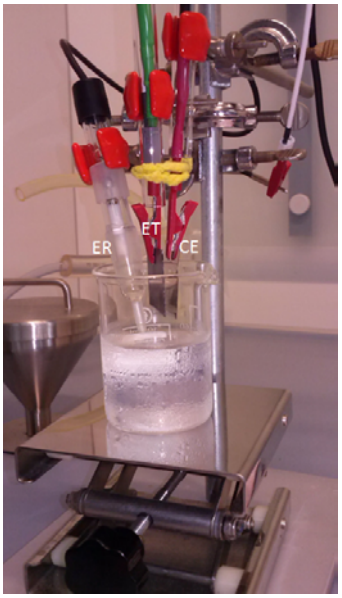


Figure 2.9 – Photographie du système de dépôt réalisé.

(a) Le potentiostat

Le potentiostat est un appareil qui remplit un double rôle : générateur de signaux d'une part et contrôle du paramètre appliqué (potentiel ou courant) d'autre part. Lors de mesures, il est intéressant de pouvoir à la fois contrôler (ou mesurer) la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et mesurer (ou contrôler) le courant qui traverse le circuit. Cette double fonction ne peut pas être réalisée à l'aide d'une simple alimentation stabilisée ou un générateur de tension continue car elle nécessite une rétroaction.

L'appareillage utilisé est un VersaSTAT 4 couplé avec le logiciel VersaStudio (Princeton Applied Research). Cet appareil est un potentiostat/galvanostat.

En mode potentiostatique, le VersaSTAT 4 contrôle le potentiel à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. Le potentiostat impose une différence de potentiel $E_{ET} - E_{CE}$. Lorsque la tension est appliquée, le potentiostat maintient cette différence constante en modifiant le potentiel de la CE, E_{CE} [66]. La contre électrode est donc conduite au potentiel requis (compatible avec une tension de compliance de ± 12 V de l'amplificateur de commande) pour établir le potentiel de travail désiré. La plage sur laquelle le potentiel de l'électrode de travail peut être contrôlé est de ± 10 V.

En mode galvanostatique, le VersaSTAT 4 contrôle le courant entre la contre électrode et l'électrode de travail à la fraction spécifiée de la plage de courant sélectionnée. La contre électrode est conduite au potentiel pour établir le courant de cellule désiré.

Pour les travaux de cette thèse, seul le mode potentiostatique a été utilisé. Le potentiel est imposé et le courant résultant est mesuré. Ainsi, en mode potentiostatique, deux programmes ont été utilisés : la voltampérométrie et la chronoampérométrie.

➪ *Voltampérométrie*

La voltampérométrie consiste à imposer des créneaux de potentiel à une certaine vitesse et à mesurer la réponse en courant du système électrochimique. Le balayage en potentiel à vitesse lente permet d'obtenir la courbe de polarisation I = f(E) révélant éventuellement des réactions électrochimiques mises en jeu. Ces courbes permettent d'identifier une fenêtre nommée fenêtre électrochimique au niveau de laquelle le courant mesuré est un courant résiduel reflétant l'absence de réactions électrochimiques à l'interface électrode-solution (cf. figure 2.10).

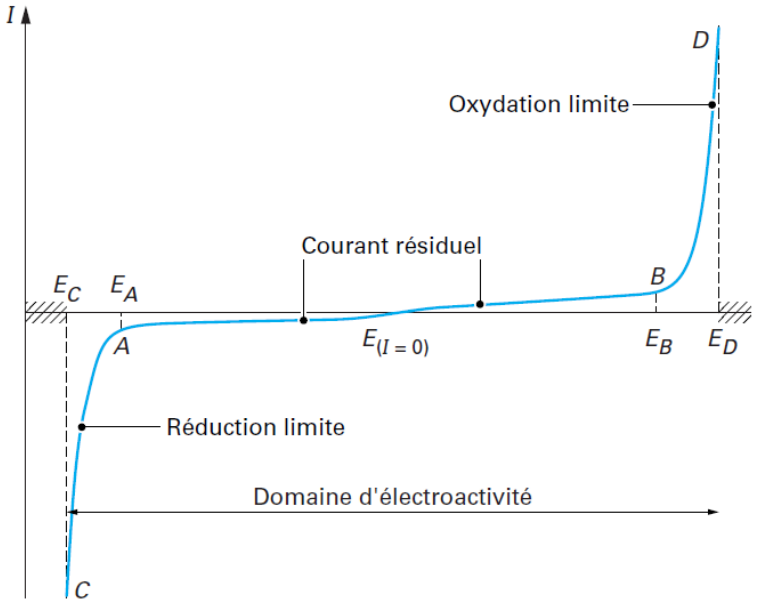


Figure 2.10 – Allure générale de la caractéristique I = f(E) du système solution d'électrolyte support et électrode utilisée. Représentation du courant résiduel et des limites du domaine d'électroactivité [153].

De la voltampérométrie à balayage linéaire du potential a été réalisée. Le potentiel de l'électrode varie avec une vitesse $v = |\frac{dE_{ET}}{dt}|$ constante [154]. Pour les mesures présentées dans cette étude, cette vitesse est fixée à 1 m$V.s^{-1}$. Cette valeur permet de minimiser le courant capacitif qui est d'autant plus important avec la vitesse de balayage. Ce phénomène s'observe par l'augmentation de la largeur des hystérésis de cycle de voltampérométrie [155]. Dans certains cas, un processus d'overload est observé lorsqu'une tension de compliance de ±12 V doit être appliquée pour pouvoir atteindre le potentiel imposé. Lors de la réalisation de cycles de voltampérométrie, il n'a pas été possible dans certains cas de réaliser des cycles de +10 V à -10 V en raison de ces problèmes de limitation en tension de compliance. Le plus fort potentiel appliqué lors de la réalisation des cycles de voltampérométrie correspond au maximum pouvant être appliqué avec cet appareil.

➪ *Chronoampérométrie*

La chronoampérométrie est un mode de contrôle du potentiel appliqué et de mesure du courant traversant le système. Lorsque ce programme est utilisé, un potentiel continu est appliqué au sein de la cellule. L'évolution du courant induit est mesurée par le déplacement des espèces chargées au sein de la cellule. Ce courant est enregistré *via* le logiciel.

(b) Le générateur de puissance

Pour pouvoir imposer des tensions supérieures à +10 V, un générateur de puissance PS 9009 TX (APELEX) permet d'imposer des tensions allant de 10 à 3000 V avec un pas de 10 V pour un courant maximum de 300 mA et une puissance de 300 W. Le dispositif est réalisé seulement avec deux électrodes. Le courant traversant le système n'est pas horodaté mais relevé manuellement par lecture directe du cadran numérique.

2.2.2.2 Électrodes

(a) Nature

Lorsqu'une cellule à trois électrodes est utilisée, la CE est une feuille de platine utilisée dans les mêmes dimensions que l'ET. L'ER est une électrode au chlorure d'argent contenant une solution de chlorure de potassium à 3,5 M (Ag,AgCl/KCl). Le potentiel standard de l'électrode au chlorure d'argent est de 0,22 V à 25 °C par rapport à l'électrode ENH (Electrode à dihydrogène dite normale). Différentes natures d'électrode de travail ont été envisagées. Leurs caractéristiques sont reportées dans le tableau 2.1.

Substrat		Résistivité ohm.cm	épaisseur	Fournisseur
Wafer de silicium	Si	0,01-0,03	525 $\pm$25 μm	Sil'Tronix
Indium étain oxyde sur verre	ITO	15	ITO = 135 $\pm$ 20 nm	SWI
Cuivre	Cu	17.10^{-9}	$\sim$ 1 mm	
Or	Au	22.10^{-9}	0,1 mm	AMTS
Aluminium	Al	26.10^{-9}	$\sim$ 1 mm	
Platine	Pt	94.10^{-9}	0,1 mm	AMTS
Platine sur wafer de silicium	Pt/Si		Pt $\sim$ 100 nm Si = 525 $\pm$ 25 μm	Sil'Tronix
Or sur wafer de silicium	Au/Si		Or $\sim$ 100 nm Si = 525 $\pm$ 25 μ m	Sil'Tronix

Tableau 2.1 – Différentes natures de substrat envisagées.

Suite aux premiers essais d'EPD anodique réalisés à partir d'une dilution du Ludox® HS-40, il s'est avéré que certains substrats de ce tableau présentent des réactions non recherchées. En effet, l'oxydation du cuivre se produit, formant un revêtement bleuté à sa surface. Ce phénomène n'est pas souhaitable car il pollue le revêtement. Concernant l'aluminium, des pics de corrosion sont observés à sa surface. Ce phénomène pollue également la formation du dépôt et empêche aussi sa formation. Dès lors, le platine et le wafer

de silicium ont constitués les deux principaux systèmes d'étude de ce projet (chapitre 3). L'or et les autres substrats à base de silicium ont permis d'étudier le changement de nature du substrat par rapport aux deux principaux systèmes (chapitre 4).

(b) Protocole de préparation de l'ET

Un protocole, mis en place par le laboratoire, pour dégraisser les électrodes en aluminium, cuivre et platine est utilisé. Essentiellement utilisé pour le platine, ce protocole permet également de réutiliser les feuilles de platine. L'ET à nettoyer est maintenue par une pince reliée à la borne négative d'un générateur. La borne positive est reliée à une pince maintenant une grille en titane recouvert de platine. Les deux substrats sont immergés dans une solution d'acide commerciale UNICLEAN. Un courant de 0,5 A est imposé pendant une minute produisant un bullage à la surface de l'ET à nettoyer. Ce bullage permet de dégraisser l'ET. A la fin de cette durée de traitement, l'ET est plongée dans une solution d'H_2SO_4 puis rincée à l'eau. L'ET dégraissée et nettoyée est séchée à l'aide d'un filet d'argon.

Concernant les substrats de wafer de silicium, ceux-ci sont immergés dans de l'éthanol contenu dans un bécher. Ce bécher est positionné dans un bain d'ultra-sons pendant 5 minutes. A la fin de ce traitement, le wafer de silicium est également séché à l'aide d'un filet d'argon.

(c) Taille de l'ET

La taille du substrat est fixée dans un premier temps en fonction des techniques de caractérisation utilisées.

La caractérisation par UV-visible-proche IR (cf. paragraphe 2.3.2.1) impose de mesurer un échantillon devant recouvrir l'ouverture de la zone de mesure correspondant à un cercle d'un diamètre d'environ 2 cm.

La caractérisation par IR (cf. paragraphe 2.3.2.2) impose de mesurer un échantillon devant recouvrir l'ouverture de la zone de mesure correspondant à un cercle d'un diamètre d'environ 1,5 cm.

Suite à ces contraintes, la taille d'un substrat à base de wafer de silicium a été fixée à 2,5x3 cm. Concernant l'utilisation des feuilles de platine, différentes tailles de substrat ont été testées pour étudier la reproductibilité des dépôts. Aucun effet significatif n'a été observé. La taille du substrat de platine est donc fixée à une taille minimale permettant de caractériser les revêtement en spectroscopie optique 1,5x2 cm.

Ces différents essais ont conduit à utiliser pour l'ET des substrats ayant au minima une bande de 5 mm de hauteur pour positionner la pince crocodile. La surface immergée a été maintenue identique pour tous les essais : 6,25 cm^2 pour un substrat à base de wafer de silicium et 2,25 cm^2 pour un substrat de platine.

2.3 Caractérisation des revêtements

2.3.1 Techniques abordées pour caractériser les épaisseurs et la morphologie des revêtements

2.3.1.1 Microscopie électronique à balayage

(a) Principe

La microscopie électronique à balayage, notée MEB, est une technique qui exploite le principe des interactions entre les électrons et la matière (cf. figure 2.11). Le MEB permet de produire des images en haute résolution (jusqu'à la dizaine de nanomètres) de la surface d'un échantillon. Cette technique, traditionnellement utilisée dans l'analyse des surfaces, permet d'analyser la morphologie et la composition chimique de la plupart des matériaux solides.

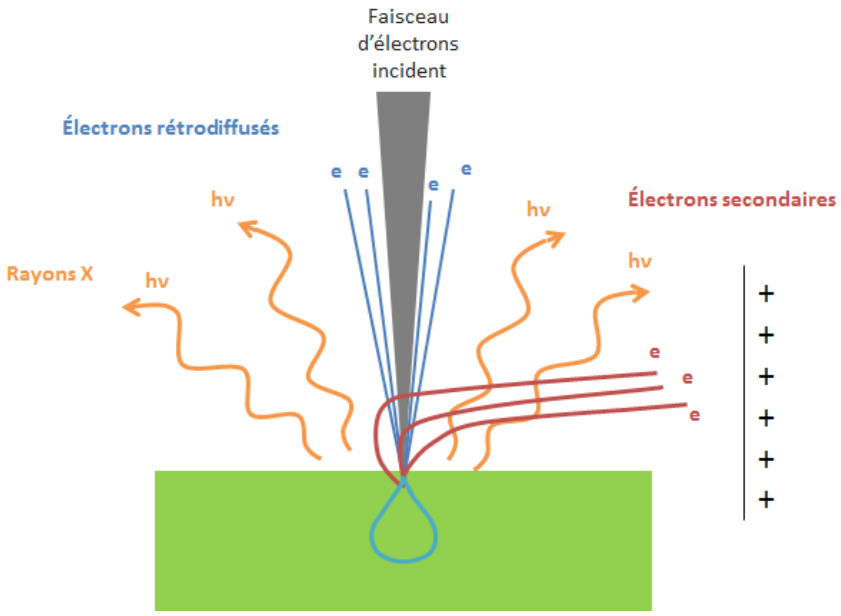


Figure 2.11 – Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions entre un faisceau d'électrons et la matière d'un échantillon.

Un MEB est constitué d'un canon à électrons produisant un faisceau d'électrons à partir d'un filament de tungstène chauffé par un courant (cf. figure 2.12) ou à partir d'un système à émission par effet de champ ou encore à partir d'une Schottky à émission de champ de plus en plus employée. Ce faisceau d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et présentant une énergie de quelques keV à 50 keV, est focalisé sur l'échantillon. Cette focalisation est obtenue grâce à une série de trois lentilles électromagnétiques (cf. figure 2.12). Le faisceau est guidé de manière à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Lorsque le faisceau d'électrons entre en contact avec l'échantillon, des électrons secondaires, rétrodiffusés ou des rayons X sont générés suite

aux interactions électron-matière. Ces particules sont collectées par différents détecteurs puis converties en un signal électrique. Le signal recueilli sur le moniteur est également balayé en synchronisation avec le faisceau. Ainsi, chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond à un point visualisé sur le moniteur.

La détection des électrons secondaires (cf. figure 2.12) permet de réaliser la topographie de l'échantillon. Ces électrons sont émis lorsque le faisceau primaire qui a perdu une partie de son énergie excite les atomes de l'échantillon.

La détection des électrons rétrodiffusés (cf. figure 2.12) permet d'observer en contraste de phase. Ces électrons sont des électrons du faisceau qui sont rentrés en collision avec des noyaux d'atome de l'échantillon et ont réagi de façon quasi élastique avec eux. Les zones présentant des éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé, produisant beaucoup d'électrons rétrodiffusés, vont apparaitre plus blanches que les zones présentant des éléments chimiques possédant un numéro atomique plus faible. Le contraste de phase permet de sonder l'homogénéité chimique d'un échantillon.

La détection des rayons X (cf. figure 2.12) se fait à l'aide d'un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie. Cette détection est plus largement abordée au paragraphe 2.3.1.2.

(b) Appareillage

Le microscope utilisé à l'ICSM est un Quanta 200 F (FEI). Il peut être utilisé suivant trois modes : faible vide, vide poussé et environnemental (MEBE). Ce microscope est caractérisé par une plage de tension d'accélération comprise entre 0,2 et 30 kV, une pression en mode faible vide inférieure à 200 Pa et en mode environnemental inférieure à 4000 Pa et une résolution à 30 kV de 2 nm.

Grâce au mode environnemental, les échantillons observés ne nécessitent pas de préparation préalable. Lorsqu'une vue transversale des revêtements est réalisée (pour le cas d'un substrat à base de wafer de silicium), une simple coupe transversale du substrat est réalisée par clivage du wafer de silicium. Celle-ci est alors positionnée sur un plot biaisé. Le porte échantillon dans la chambre du MEB est incliné de manière à pouvoir observer nettement la tranche du revêtement.

2.3.1.2 EDX-X-film

(a) EDX

⇨ *Principe et appareillage*

L'EDX de l'acronyme *Electron Diffraction spectroscopy X*, est couplé au MEB. Il s'agit d'un détecteur qui permet de récolter les photons produits par le faisceau d'électrons primaires (cf. figure 2.11 et 2.12). Ce dispositif permet d'obtenir une analyse élémentaire chimique des éléments présents au sein de l'échantillon. Le détecteur est capable de déterminer l'énergie des photons qu'il reçoit et obtenir ainsi le nombre de photons reçus en fonction des énergies des photons.

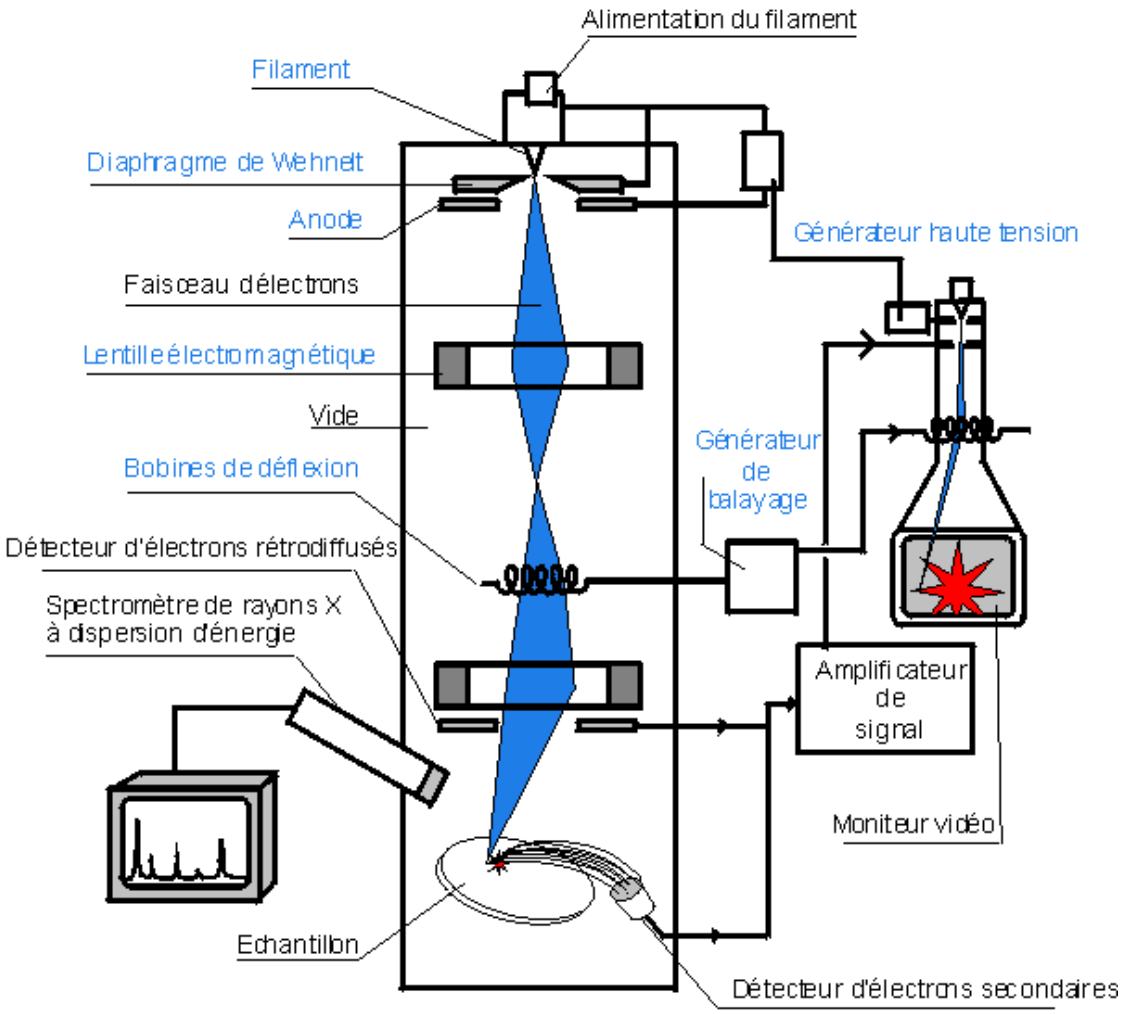


Figure 2.12 – Schéma de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage [156].

En mode *full frame*, c'est-à-dire pour la formation d'une image, l'analyse correspond à toute la surface de l'image. Le balayage peut être stoppé pour réaliser l'analyse en un point de l'image en mode *spot*. Le volume analysé dépend des conditions expérimentales puisque la pénétration des électrons dépend de la tension d'accélération, du numéro atomique de l'échantillon et de l'angle d'incidence du faisceau avec la surface. La pénétration des électrons est d'autant plus grande que la tension d'accélération est forte (cf. figure 2.13). Pour un échantillon de composition chimique fixe et pour un angle d'incidence fixe, la variation de la tension d'accélération permet d'avoir une information sur la composition de l'échantillon sur différentes profondeurs. La profondeur peut varier de quelques dixièmes de microns à plusieurs μm.

Ainsi, pour un échantillon, la variation d'intensité des raies extraites pour un élément à différentes tension d'accélération, vont permettre d'analyser en profondeur la composition du revêtement et également d'évaluer l'épaisseur d'un revêtement.

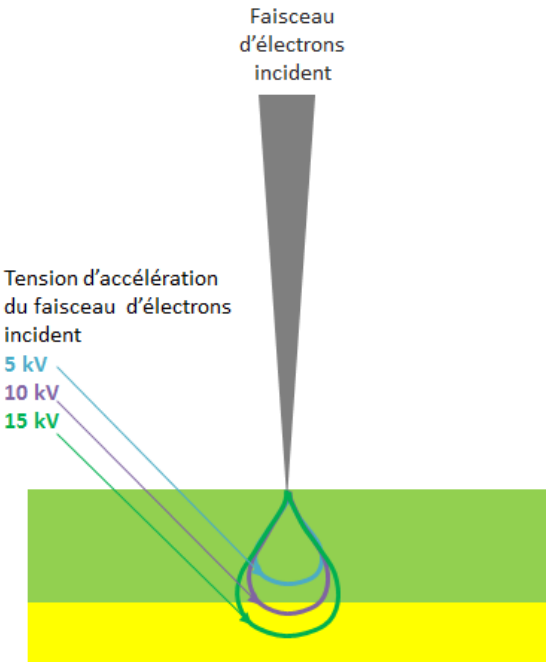


Figure 2.13 – Poires d'interaction entre le faisceau incident et la matière de l'échantillon pour différentes tensions d'accélération.

➪ *Utilisation*

Pour un échantillon, les mesures sont réalisées sur un grandissement fois 1000 ce qui correspond à une zone rectangulaire de 13,103 μm^2. Sur cette zone, dix *spot* différents sont repérés. Pour chaque *spot*, trois tensions d'accélération sont appliquées. Ainsi, chaque point résulte de trois analyses EDX soit pour un échantillon un ensemble de 30 points d'analyse. Pour un dépôt de silice sur du platine par exemple, les éléments silicium, oxygène et platine doivent être mesurés pour chaque *spot* d'analyse. Avec la

variation de la tension, la pénétration du faisceau d'électrons dans le revêtement varie ce qui induit des variations d'intensité des raies de chaque élément. Ces variations étant caractéristiques de la proportion d'un élément présent dans l'une des couches constituant l'échantillon, elles peuvent être traitées pour remonter à l'épaisseur du revêtement de silice.

Ce traitement se fait à l'aide d'un logiciel X-film (Bruker). Il va permettre de retranscrire les écarts d'intensité des raies pour chaque élément en fonction de la tension d'accélération du faisceau d'électron. Il va également permettre de déterminer une épaisseur du revêtement. Le paragraphe qui suit s'attache à expliquer le fonctionnement de ce logiciel.

(b) X-film

Le logiciel « X-film » permet d'accéder à l'épaisseur de couches minces et de multicouches à partir d'analyses de spectrométrie de rayons X à sélection d'énergie (EDX) et en décrivant la composition de ces couches.

Dans un premier temps, pour plusieurs énergies primaires notées E_0 (15, 10 et 5 keV), des analyses EDX sont effectuées sur les revêtements afin de mesurer le plus précisément possible les k-ratio des raies des différents éléments contenus dans la multicouche qui comprend le substrat et le revêtement simple ou multiple.

Le k-ratio d'une raie d'un élément est le rapport entre l'intensité de la raie mesurée sur le matériau et l'intensité de la raie mesurée sur un témoin pur de l'élément. Les deux spectres, du matériau et du témoin, doivent être acquis dans les mêmes conditions expérimentales : l'angle d'émergence des rayons X (de 35° dans le cas présent), l'angle solide de détection, le courant de sonde du faisceau (calibré pour chaque mesure en fonction de l'énergie primaire) et le temps d'acquisition doivent être les mêmes.

Dans un deuxième temps, les valeurs expérimentales des k-ratio en fonction de E_0 ainsi qu'une description de la multicouche (cf. figure 2.14) sont saisies dans le logiciel X-film. Les valeurs d'épaisseur et de composition sont obtenues grâce aux valeurs expérimentales, ce sont les valeurs correspondant aux courbes « k-ratio=f(E_0) » calculées par le logiciel qui sont les plus proches des points expérimentaux (cf. figure 2.15).

2.3.1.3 Réflectivité des Rayons X

(a) Principe

La réflectivité des rayons X permet de réaliser une analyse structurale de couche mince (< 300 nm) sur un substrat plan. La réflectivité permet de mesurer la densité électronique des couches mais aussi la rugosité des interfaces. Combiné avec les connaissances de la composition des couches, elle permet de déterminer l'épaisseur et la densité des couches. Le profil de densité électronique obtenu représente l'évolution de la densité électronique en fonction de l'altitude z.

Lors d'une mesure de réflectivité des rayons X, un faisceau incident de rayons X

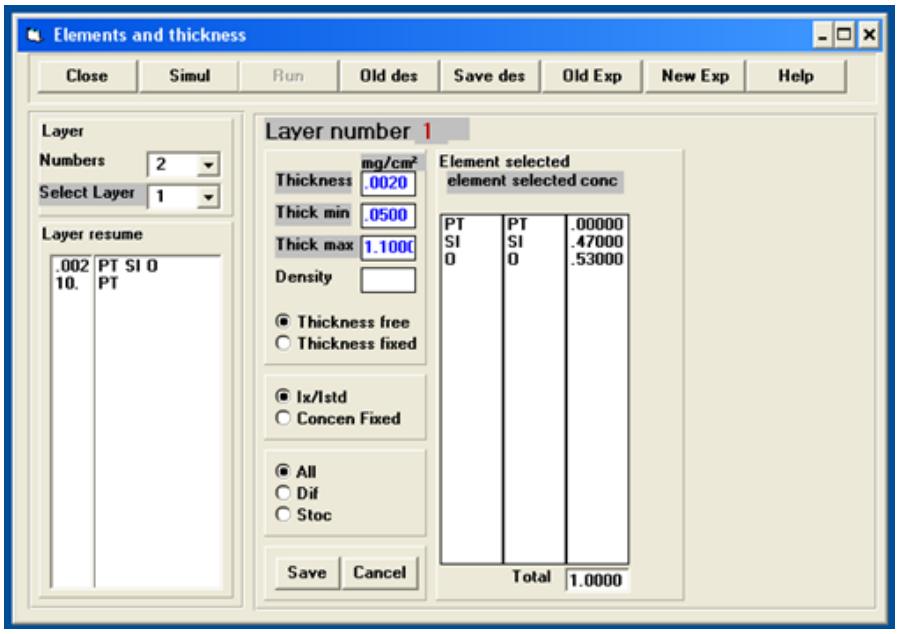


Figure 2.14 – Description de la multicouche dans le logiciel X-film.

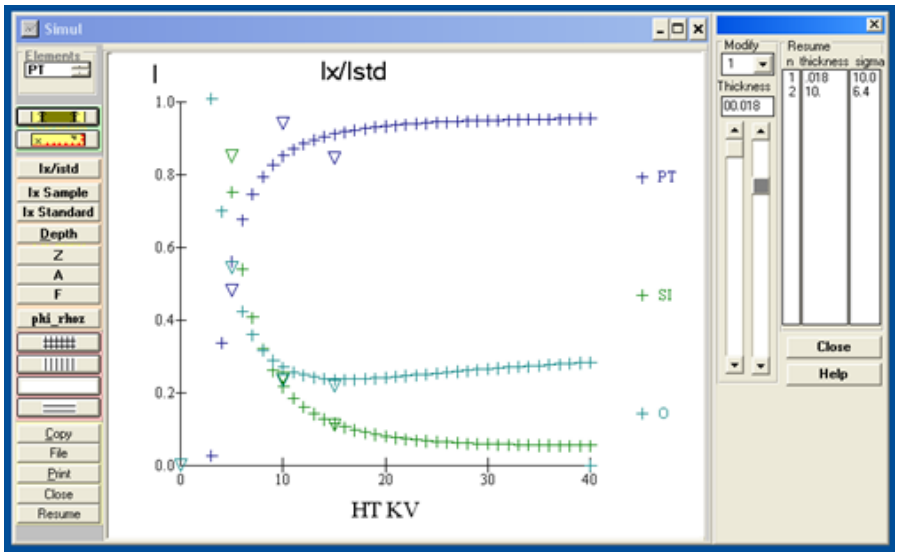


Figure 2.15 – Correspondance entre les points expérimentaux et les courbes théoriques pour déterminer les épaisseurs.

est dirigé vers la surface de l'échantillon à un angle d'incidence θ. L'intensité réfléchie spéculaire est recueillie en fonction de la variation de l'angle θ. Comme indiqué sur le schéma de la figure 2.16, cette intensité diffusée est mesurée dans la direction qz à angle réfléchis égal à l'angle d'incidence θ. La réflectivité R(θ) correspond au rapport de l'intensité réfléchie I(θ) sur l'intensité du faisceau incident I_0.

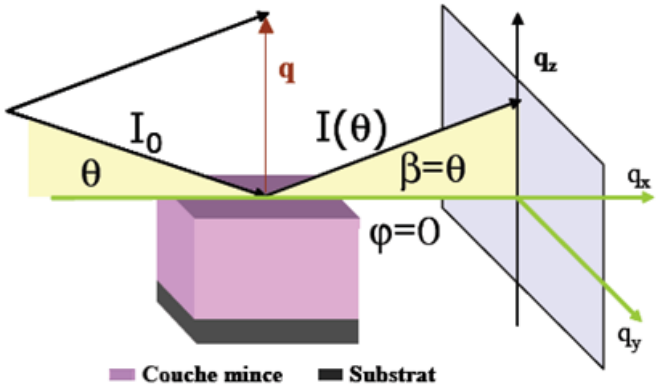


Figure 2.16 – Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert q [157].

(b) Appareillage et mesure

L'instrument utilisé à l'ICSM est un diffractomètre D8 advance (Bruker) équipé d'une source de rayons X (Cu Kα) de longueur d'onde $\lambda = 1{,}5418$ Å. La figure 2.17 représente la réflectivité d'une couche de silice déposée sur un wafer de silicium. Les oscillations présentent une périodicité directement liée à l'épaisseur de la couche. Lorsqu'une seule couche de densité électronique inférieure au substrat est formée à la surfcae du substrat, ces oscillations sont assimilables à des franges de Kiessig [157]. Ces franges, de période t, permettent de remonter à l'épaisseur totale de la couche déposée (cf. équation (2.5)).

$$e = \frac{2\pi}{t} \tag{2.5}$$

avec t = $\Delta q_z = q_z^b - q_z^a$

De plus, la rugosité a également un impact sur la mesure. Elle entraine une diminution de l'intensité réfléchie et de l'amplitude des oscillations caractéristiques de la couche par rapport au substrat (Si sur la figure 2.17) ne présentant pas de couche à sa surface.

2.3.1.4 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique, notée AFM de l'acronyme *Atomic Force Microscopy*, est une technique basée sur la mesure des forces entre un fin stylet et la surface étudiée. Le capteur de force est un ressort-lame (stylet) encastré à une extrémité et muni d'une pointe à l'autre extrémité, encore appelé cantilever (cf. figure 2.18(b)). Les forces d'interaction modifient la déflection ou la torsion statique ou oscillante du cantilever. La mesure de

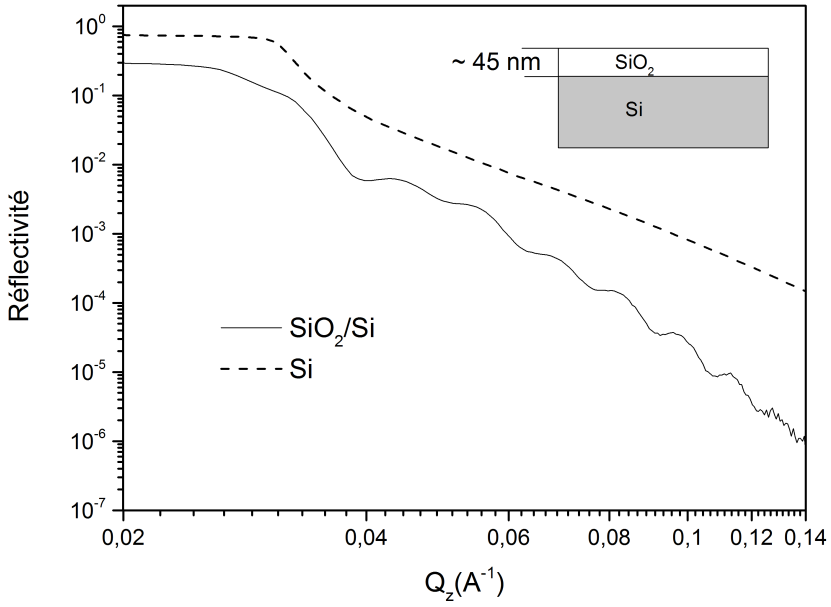


Figure 2.17 – Réflectivité mesurée sur un wafer de silicium et un revêtement de silice déposé sur un wafer de silicium par EPD.

ses déformations s'effectue via la déviation d'un faisceau lumineux (diode laser) réfléchi par la face arrière du cantilever (cf. figure 2.18(a)).

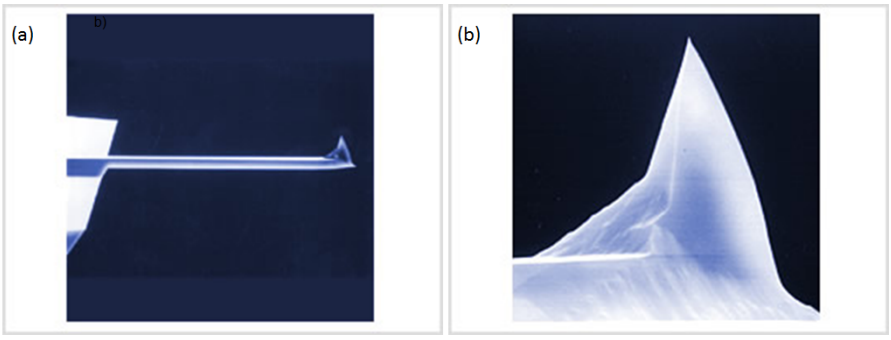


Figure 2.18 – Photographie du cantilever (a) et de sa pointe (b) [158].

L'AFM utilisé est un Caliber (Veeco-Bruker). Il est constitué d'une tête de scan qui comprend un laser, une photodiode et un miroir de renvoi et d'une caméra pour repérer le faisceau laser à la surface du cantilever. Il est également constitué de trois piézoélectriques avec des systèmes de régulation associés permettant les mesures de déflexion, d'amplitude, de torsion, de phase et une correction pour rester à niveau constant. Le Caliber est positionné sur une platine munie d'un porte échantillon magnétique pouvant se déplacer en X et Y.

Une fois le Caliber en place, un faisceau laser visible est positionné à l'extrémité de

la face arrière du cantilever. Il est renvoyé ensuite par l'intermédiaire d'un miroir sur une photodiode qui retranscrit en voltage la déflexion ou l'oscillation de celui-ci suivant le mode choisi (contact ou tapping) (cf. figure 2.19). L'information est retransmise au système de régulation qui va corriger la position en hauteur pour maintenir la valeur du *set point* (consigne) défini, c'est-à-dire une déflexion constante soit une amplitude d'oscillation constante. Les variations en déflexion et /ou en oscillation sont transformées ligne par ligne en image.

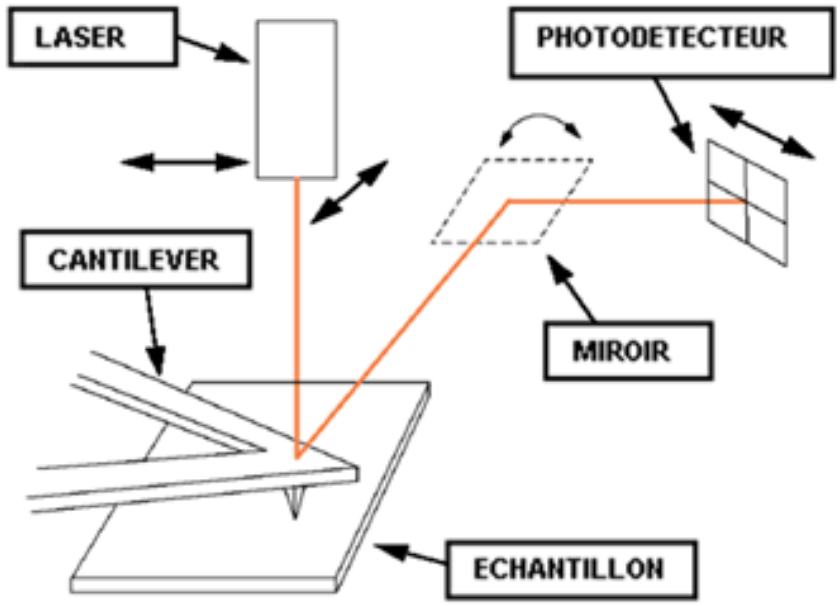


Figure 2.19 – Schéma représentatif du principe de fonctionnement de l'AFM Caliber.

Suivant le contact ou non de la pointe à la surface de l'échantillon, deux modes opératoires peuvent être utilisés : le mode contact et le mode tapping.

Le mode contact correspond à un fonctionnement au voisinage du mur répulsif du potentiel. La pointe « touche » la surface comme dans un dispositif palpeur.

Le mode tapping est un mode résonnant non linéaire, dans lequel les amplitudes d'oscillation sont grandes et la position moyenne de la pointe proche de la surface. À chaque cycle, la pointe vient effleurer le mur répulsif de la surface. Le fonctionnement dans ce mode est plus difficile à analyser mais présente moins de risque de dégradation de la pointe. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie des échantillons. Les forces appliquées sur l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon.

2.3.2 Microbalance à crystal de quartz

La Microbalance à Cristal de Quartz notée QCM pour *Quartz Cristal Microbalance*, est une méthode basée sur les propriétés piézo-électriques du quartz. Elle permet la mesure de très faibles variations de masse. Dès lors, son utilisation nécessite certaines

précautions, qui sont dues au principe de fonctionnement du capteur utilisé, le cristal de quartz.

Une QCM est un résonateur acoustique en mode de vibration en cisaillement d'épaisseur, dans laquelle un disque de quartz fin de coupe AT est positionné entre deux électrodes métalliques en or ou en platine. Une coupe AT correspond à une coupe à 35,25° depuis l'axe optique du minéral de quartz. L'application d'un champ électrique alternatif produit une déformation tangentielle qui génère des vagues acoustiques induites par un déplacement parallèle en direction opposée des deux surfaces. Ces vagues acoustiques se propagent alors dans le cristal. Si le capteur est immergé dans un liquide, les vagues acoustiques se propagent dans le liquide ce qui forme un profil de vitesse d'écoulement à une dimension.

La QCM utilisée est une QCM922 (Princeton Applied Research). Cette QCM utilise un cristal de quartz présentant une fréquence de vibration f_0 de l'ordre de 9 MHz (cf. figure 2.20). Le principe d'analyse d'une QCM est basé sur le changement de la fréquence de résonance du cristal de quartz. La prise de masse à la surface du quartz diminue la fréquence d'oscillation du quartz et ainsi $\Delta f_m < 0$. Pour des couches fines, rigides et homogènes, ce décalage en fréquence est relié à la variation de masse qui peut être calculée en utilisant l'équation (2.6) de Sauerbrey [159] :

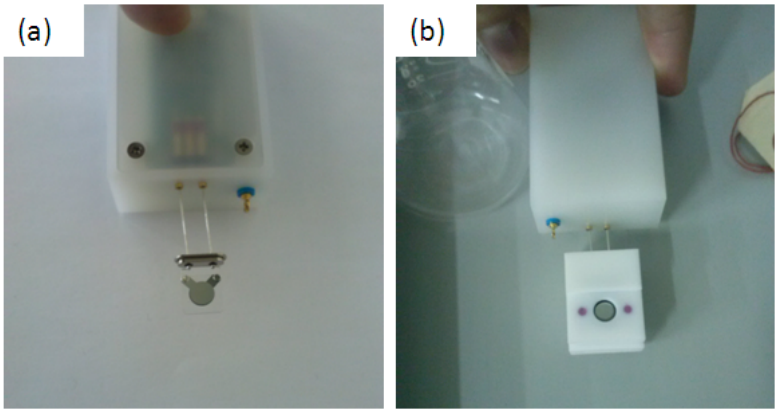


Figure 2.20 – Photographie du cristal de quartz de la microbalance (a) et de ce même crystal encapsulé dans une cellule en téflon pour ne mettre qu'une seule face en contact avec la solution (b).

$$\Delta f_m = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \frac{\Delta m}{S} \tag{2.6}$$

avec Δm la variation de masse, Δf_m la variation de la fréquence d'oscillation du quartz, S l'aire de l'électrode (cm^2), ρ_q la masse volumique du quartz ($g.cm^{-3}$), μ_q son module de cisaillement ($g.cm^{-1}.s^{-2}$).

Ce modèle suppose qu'aucune dissipation d'énergie ne se produit et que le film uniforme, rigide et fin présente les mêmes propriétés que le quartz. Cependant, lorsque le résonateur est immergé dans un fluide et que les propriétés de la couche viscoélastique

sondée diffèrent significativement de celles du quartz, de l'énergie est perdue dans le fluide par un couplage visqueux. Il est supposé que l'utilisation d'une mesure de référence éliminera la plupart des effets de charge liquide parce qu'ils sont considérés égaux dans l'échantillon et la référence.

La possibilité d'utiliser ces oscillateurs pour mesurer des prises de masse en solution n'a été envisagée que dans les années 1980, car les pertes d'énergie liées au contact avec un liquide ont longtemps fait croire à l'impossibilité d'utiliser ces capteurs en milieu liquide. Les premiers travaux sur l'influence du milieu liquide sur la fréquence de vibration sont réalisés par Nomura et Okuhara [160]. Ils démontrent que la QCM peut être utilisée en milieu liquide de manière fiable, préférentiellement en exposant une seule face au milieu liquide (face avant) et l'autre à une phase gazeuse (type air) (cf. figure 2.20(b)).

En contrepartie, quand une couche épaisse ou souple est liée au cristal, un décalage dissipatif élevé a lieu et la masse calculée risque d'être sous-estimée. Des analyses d'impédance (cf. 2.4.2), qui permettent une plus large description du comportement acoustique du capteur, rendent possible l'identification et l'élimination des signaux interférents [161].

Ainsi, l'utilisation de l'équation de Sauerbrey pour des mesures en milieu liquide nécessite que le revêtement soit uniforme, rigide et inférieur à l'épaisseur de la QCM.

2.3.3 Techniques abordées pour caractériser les propriétés optiques des systèmes

Concernant les propriétés optiques, la réflectance des revêtements est mesurée de l'ultraviolet jusqu'à l'infrarouge. Les échantillons sont caractérisés par spectrophotométrie afin de calculer l'absorbance et l'émissivité des revêtements formés. Dans certains cas, la spectrophotométrie a été utilisée pour révéler la présence d'une liaison particulière à la surface du substrat.

2.3.3.1 Spectrophotométrie UV-Visible-procheIR

L'appareil UV-3600 (shimadzu) est utilisé pour réaliser les mesures de la réflectance sur une gamme de longueur d'onde de 200 à 2 600 nm. Afin d'atteindre ces gammes de l'ultraviolet et du visible, le spectrophotomètre dispose de deux sources différentes, une lampe halogène pour le domaine du visible et une lampe au deutérium pour le domaine UV. Une sphère d'intégration recouverte de sulfate de baryum ($BaSO_4$) est intégrée au système optique de l'appareil (cf. figure 2.21). Pour réaliser la mesure avec cette sphère, un blanc est d'abord mesuré pour déterminer la *baseline*. L'échantillon est ensuite positionné comme représenté sur la figure 2.21(b).

2.3.3.2 Spectrophotométrie IR

Les spectres de réflexion en infrarouge sont obtenus à partir d'une sphère d'intégration (PIKE) recouverte d'or. Cette sphère est connectée au système optique d'un

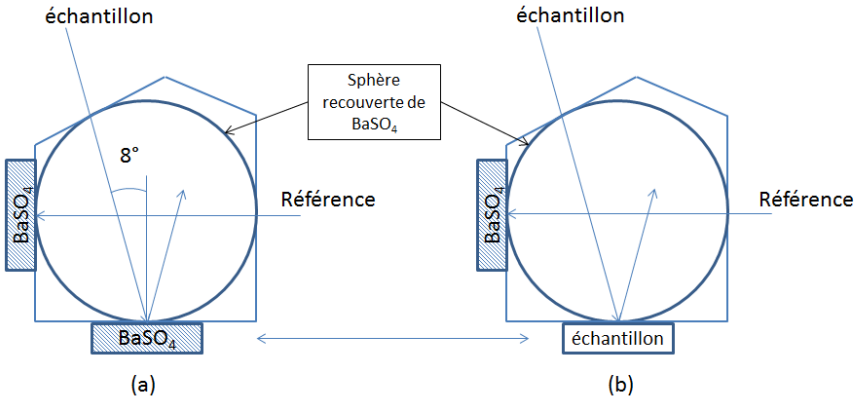


Figure 2.21 – Schéma du système de mesure optique basé sur la sphère d'intégration au $BaSO_4$.

FT-IR Spectrum-100 (Perkin Elmer) (cf. figure 2.22). Les mesures de la réflectance sont réalisées sur une gamme de longueur d'onde de 2 000 nm à 25 000 nm.

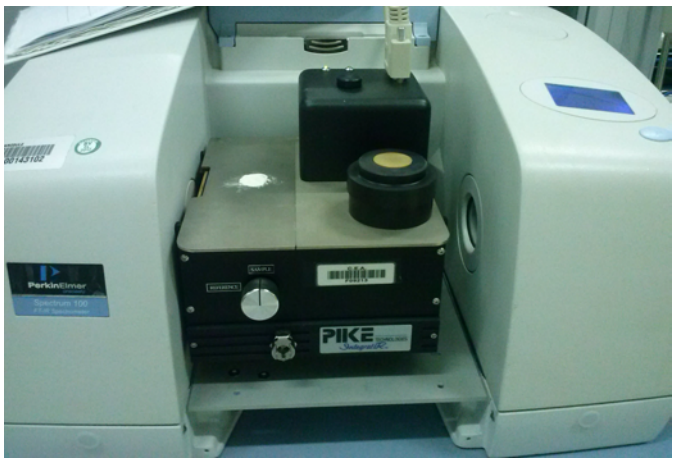


Figure 2.22 – Photographie de la sphère d'intégration PIKE.

2.3.3.3 Calculs de la sélectivité

Pour caractériser la sélectivité du revêtement, le rapport α/ϵ est calculé pour chacun d'eux. L'absorbance et l'émissivité sont calculées par le logiciel mathématica [162] à partir des relations suivantes [141] :

$$\alpha = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}[1 - R(\lambda]P_{SUN}(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_{SUN}(\lambda)d\lambda} \tag{2.7}$$

avec $\lambda_1 = 280$ nm et $\lambda_2 = 2\,500$ nm. $P_{sun}(\lambda)$ représente la luminance monochromatique émise par le soleil.

$$\varepsilon = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2}[1 - R(\lambda)]P_B(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P_B(\lambda)d\lambda} \tag{2.8}$$

avec $\lambda_1 = 2\ 500$ nm et $\lambda_2 = 15\ 000$ nm. $P_B(\lambda)$ représente l'existence spectrale du corps noir en fonction de sa longueur d'onde et de sa température. Elle est donnée par la loi de Planck :

$$P_B = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5(e^{hc\int(\lambda k_B T)} - 1} \tag{2.9}$$

avec h la constante de Planck égale à $6{,}62617.10^{-34}$ J.s, c la vitesse de la lumière égale à 299 792 458 $m.s^{-1}$ et k_B la constante de Boltzmann égale à $1,38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$

2.3.4 Démarche pour la caractérisation des épaisseurs

Les valeurs des épaisseurs représentées sur les graphiques de ce manuscrit sont obtenues par mesures EDX analysées avec le logiciel X-film. Ces mesures sont réalisées sur la zone de l'échantillon apparaissant la plus épaisse et la plus homogène. Cette technique permet de réaliser des mesures *ex-situ* du revêtement, c'est-à-dire après l'étape de séchage. Cette étape est opérée de manière identique pour l'ensemble des résultats présentés. Après l'étape de dépôt par EPD, l'échantillon est sorti de la cellule d'EPD puis est positionné verticalement pour sécher à température ambiante. Au préalable, différents essais ont été réalisés pour aboutir à cette position optimale en comparaison à un séchage à l'horizontale, sous une atmosphère humide ou à l'aide d'un souffle d'air comprimé. A l'horizontale, différents problèmes ont été observés comme la formation de goutte de séchage (non représentative du revêtement formé par EPD), la formation de zones hétérogènes ou encore le décrochage du revêtement.

L'utilisation d'un MEB Environnemental permet de ne pas avoir de contrainte de préparation des échantillons pour réaliser les mesures EDX et acquérir une image de la morphologie de surface pour un fort grandissement permettant d'identifier la taille des nanoparticules constituant le dépôt. De plus, les dépôts réalisés sur le wafer de silicium peuvent être observées directement sur une coupe transversale. Néanmoins, cette observation reste une observation locale dont le clivage pourrait endommager le revêtement et donc biaiser l'interprétation. Cette technique permet d'avoir une observation direct du revêtement mais ne peut pas être appliquée avec tout type de substrat. Le MEB est utilisé de manière systématique seulement pour l'observation de la topographie de surface du revêtement. La facilité de mise en œuvre sans préparation permet d'obtenir une observation assez rapidement.

L'AFM, utilisé en mode tapping, permet également d'observer la topographie de surface des dépôts étant donné que les reliefs des échantillons sont compris dans la gamme des amplitudes mesurables par le cantilever c'est-à-dire [-6 ; 6] μm. Les hauteurs mesurées pour obtenir ces images permettent de déterminer une rugosité de surface moyenne.

Cette mesure reste représentative d'une zone restreinte à 100x100 μm au maximum. Cette technique avait également été envisagée pour réaliser la mesure d'une marche à la surface du revêtement, qui correspondrait à la zone de discontinuité entre le dépôt formé et la partie supérieure du substrat non immergée. Néanmoins, cette approche demande de balayer la zone plane du substrat et la zone plane du revêtement de part et d'autre de la marche. Cette contrainte implique de pouvoir réaliser ce balayage sur une fenêtre plus large que 100x100 μm. Or, le caliber ne permet pas de réaliser une mesure sur une fenêtre aussi large.

La réflectivité des rayons X permet de réaliser une mesure globale de l'échantillon car l'ensemble du revêtement est sondé. Cependant, étant donné qu'une épaisseur moyenne est obtenue, l'échantillon doit être plan et le revêtement homogène. La RRX a donc été utilisée dans un premier temps pour confirmer les mesures d'épaisseur obtenues par EDX-X-film pour des revêtements homogènes obtenus sur wafer de silicium. Les revêtements obtenus sur feuille de platine ne permettent pas de réaliser une mesure fiable étant donné que se sont des feuilles légèrement voilées. Dans un deuxième temps, elle est utilisée pour mettre en évidence la présence de couches présentant ou ne présentant pas des différences de densité.

La QCM est une technique qui a été envisagée pour réaliser des mesures *in situ* de la formation du dépôt au cours de l'EPD. Cette nouvelle technique au sein du laboratoire a nécessité d'appréhander les mesures réalisées de manière critique. Il s'est avéré que des contraintes d'homogénéité n'ont pas permis d'obtenir une mesure du dépôt. Le revêtement ne se formait pas de manière suffisamment homogène à la surface du quartz pour pouvoir avoir une mesure de la différence de masse reproductible et répétable. De plus, les épaisseurs sont largements sous estimées par rapport aux valeurs obtenues par EDX-X-film. Cette technique prometteuse est plus largement utilisée dans la littérature sur le domaine de l'EPD pour observer la formation du dépôt d'un polymère qui permet d'obtenir des revêtements plus minces et homogènes que le dépôt de nanoparticules.

2.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer dans un premier temps la démarche appliquée pour caractériser les suspensions mises en oeuvre au cours de ce projet. Les caractéristiques du Ludox® HS-40 permettent de réaliser une caractérisation facile à mettre en oeuvre, répétable et reproductible.

Dans un deuxième temps, les différentes techniques de caractérisation des dépôts formés par EPD ont été présentées. Suivant les différentes limites de caractérisation de ces appareils, il s'est avéré que certaines techniques ne permettent pas de mettre en oeuvre une caractérisation fiable dans le sens reproductible ou adapté aux contraintes de forme de l'échantillon (revêtement hétérogène, substrat non plan).

Chapitre 3

EPD en milieu aqueux

Sommaire

3.1 Système d'étude 68
3.1.1 La suspension 68
3.1.2 Les substrats 74
3.2 Réalisation de revêtements par EPD 76
3.2.1 Système SiO_2/Pt 77
3.2.2 Système SiO_2/Si 88
3.3 Avantage de l'EPD : EPD vs Dip Coating 109
3.4 Conclusion 112

3.1 Système d'étude

L'étude du dépôt d'un revêtement de silice par EPD a été réalisée à partir d'une suspension de nanoparticules, le Ludox® HS-40, déposées sur des substrats de type platine ou bien silicium (SiO_2/Pt et SiO_2/Si). Cette étude a été entreprise afin d'identifier les paramètres permettant de comprendre et de contrôler la formation d'un revêtement homogène et uniforme d'épaisseur submicronique, typiquement $\leqslant$ 500 nm.

3.1.1 La suspension

3.1.1.1 Préparation des suspensions

L'EPD de nanoparticules utilise généralement une dispersion présentant une concentration $\leqslant$ 20 %mass. (cf. annexe B tableau B1). L'utilisation d'une suspension commerciale, de type Ludox® HS-40 qui est concentrée à 40 %mass., nécessite donc d'effectuer des dilutions. Celles-ci ont été réalisées à l'aide de fioles jaugées de 250 ml. Préalablement, une solution aqueuse de NaOH est réalisée, dont la concentration est fixée à 5.10^{-5} $mol.L^{-1}$ afin de reproduire le milieu à pH 9,7 du Ludox® HS-40. Pour réaliser par exemple une dilution à 3 %mass. dans un volume de 250 ml, un volume de 18,75 ml du Ludox® HS-40 est prélevé. Ce volume est introduit dans la fiole jaugée qui est ensuite complétée jusqu'au trait de jauge par la solution aqueuse à pH 9,7. Le volume de solution est ensuite versé dans un flacon en verre de 250 ml contenant un barreau magnétique. La suspension ainsi obtenue est agitée mécaniquement pendant une durée d'une heure minimum. Le pH de la solution est contrôlé à l'aide d'un pH mètre (Seven Multi, Mettler Toledo). Cette suspension est ensuite conservée au réfrigérateur tout comme le Ludox® HS- 40.

3.1.1.2 Caractérisations du Ludox® HS-40

Différentes mesures (DLS, ELD et SAXS) ont été effectuées sur les suspensions de Ludox® HS-40 diluées, afin de caractériser leurs propriétés physico-chimiques (morphologie des particules, stabilité et charge de surface).

(a) Stabilité en fonction de la concentration en nanoparticules

Les mesures de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta et de la conductivité de la suspension sont représentées sur le graphique de la figure 3.1, pour des suspensions diluées entre 0,05 et 10 %mass. de silice.

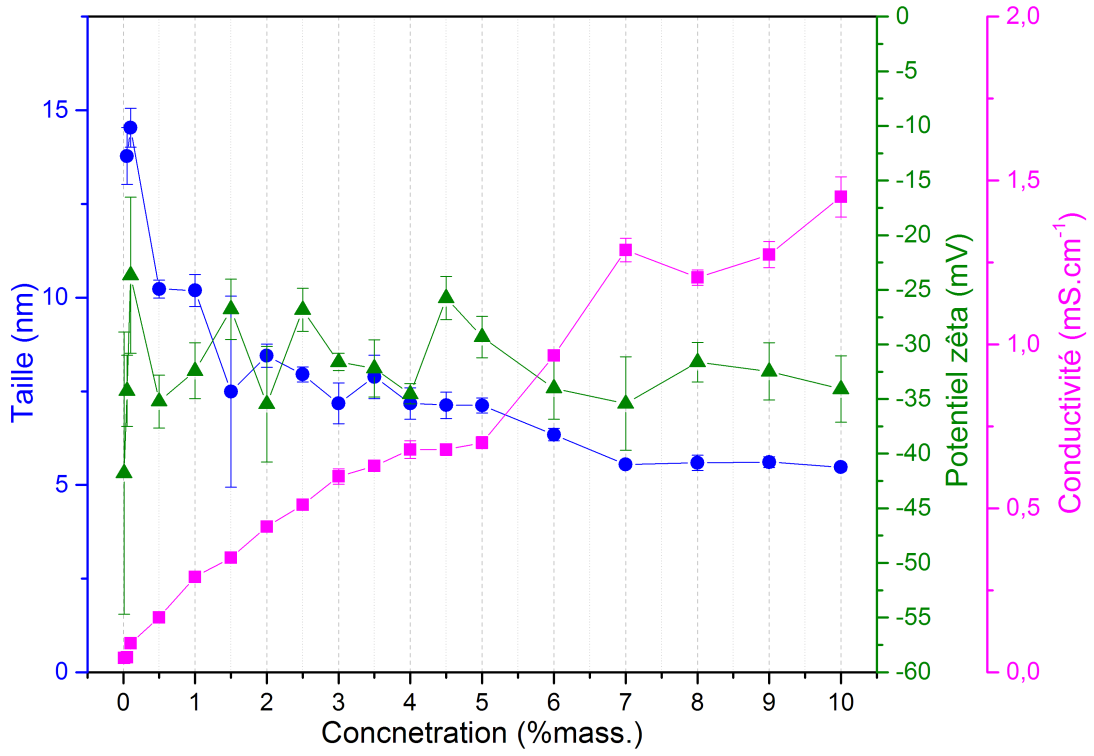


Figure 3.1 – Évolutions de la taille des nanoparticules (●), de leur potentiel zêta (▲) et de la conductivité de la suspension (■) en fonction de la concentration en nanoparticules des suspensions du Ludox® HS-40 dilué.

Une légère diminution du diamètre hydrodynamique des nanoparticules est observé en fonction de l'augmentation de la concentration de la suspension. Cette évolution serait induite par une augmentation des interactions entre les particules ce qui contribue influence la mesure DLS. La valeur la plus probante est celle obtenue pour la plus forte dilution. Dans cette condition, un diamètre de 14 nm a été mesuré pour une dilution à 0,05 %mass. Cette valeur est légèrement supérieure à celle indiquée par le fournisseur, mesurée à partir de particules sèches (12 nm). Une surestimation comparable a déjà été observée par d'autres auteurs pour des particules de Ludox® HS-40 en fonction de la technique de mesure : 23 nm au SAXS (Tamagusuku et Shuin en 1970), 35 ±7 nm à la DLS (Honig et al. en 1990) et entre 17 et 22 nm à la DLS et entre 21 et 23 nm par SLS (Finsy et al. En 1985) [56]. Les écarts entre ces différentes mesures ont été interprétés par Laven et Sein [56] qui ont proposés plusieurs hypothèses. La première suggère que de petits agrégats se sont formés au sein de la dilution. Cependant cette hypothèse reste peu probable car ce type de sol est connu pour être très stable. Une

seconde hypothèse envisagée serait la présence d'une couche de gel à la surface de la particule de silice. Cette couche serait modifiée en fonction du pH et de la concentration en sel et en nanoparticules dans le sol [55], conduisant aux écarts de valeurs mesurés par ces différents auteurs. Cet effet est sans doute opérant. Toutefois il est plus probable que les variations observées résultent d'une dispersion expérimentale des résultats, amplifiée par le fait que les méthodes de mesure soient différentes.

Ces mesures peuvent être recoupées avec les observations MEB. Sur la figure 3.2 est représenté le cliché d'une goutte séchée de Ludox® HS-40 très dilué (0,01 %mass.), observée en mode transmission. Le diamètre « sec » moyen obtenu sur ce cliché est compris entre 10 et 13 nm.

Les mesures SAXS (cf. figure 3.3) sont également proches de celles obtenues par DLS et par microscopie. Une variation du diamètre de l'ordre de ±0,2 nm a été observée en fonction de la concentration : 15,4 nm à 5 %mass., 15,2 nm à 1 %mass. et 15 nm à 0,1 %mass. Ces faibles variations montrent que la taille de l'entité en suspension varie très peu avec la concentration. Cette entité est bien assimilable à une seule nanoparticule en suspension sans phénomène d'agrégation.

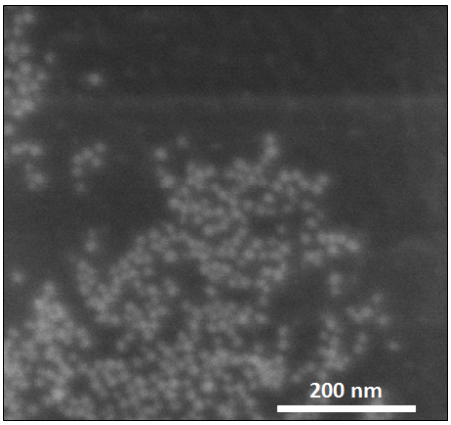


Figure 3.2 – Micrographie des grains de silice du Ludox® HS-40, obtenue au MEB en mode transmission à partir d'une goutte séchée.

Une augmentation de la conductivité de la suspension est mesurée en fonction de la concentration en nanoparticules. Ce résultat est lié au fait que le Ludox® HS-40 est beaucoup plus concentré en sel que la solution de dilution. Enfin, observons que le potentiel zêta n'évolue pas en fonction de la concentration en nanoparticule, ce qui confirme la stabilité de cette suspension lorsqu'elle est diluée. La valeur mesurée, d'environ -50 ±5 mV, est caractéristique d'une suspension stable.

(b) Stabilité en fonction du pH

L'étude de la stabilité en fonction du pH permet de déterminer le point isoélectrique. Pour une concentration en nanoparticules fixe, l'évolution des caractéristiques de la suspension en fonction du pH a été mesurée en utilisant le titrateur à l'aide de solutions

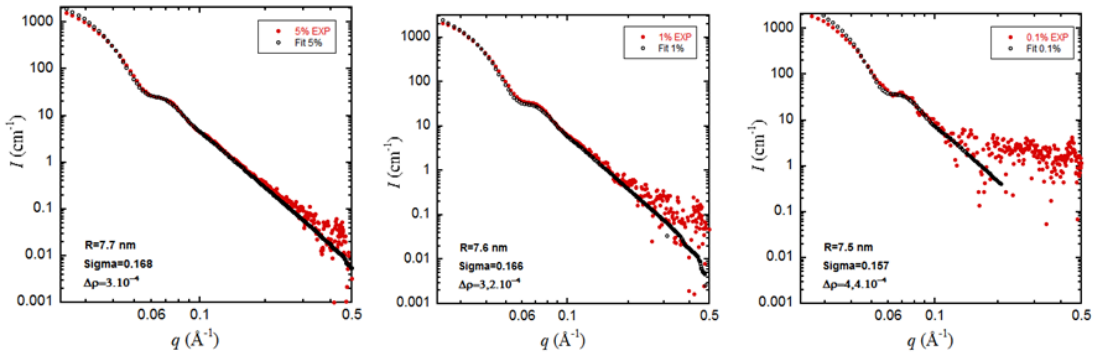


Figure 3.3 – Intensités diffusées en fonction de q, mesurées par SAXS sur les suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 5, 1 et 0,1 %mass.

d'HCl à 1 M et 0,2 M. Deux concentrations ont été étudiées, 1 et 3 %mass. La première concentration a été retenue car dans ces conditions, une taille proche de celle du fournisseur est mesurée par DLS. La deuxième concentration, 3 %mass., correspond à la concentration la plus utilisée pour réaliser l'étude de dépôts par EPD (cf. chapitres 3 et 4).

La conductivité initiale de la suspension est de 0,2 $mS.cm^{-1}$ à 1 %mass. et de 0,4 $mS.cm^{-1}$ à 3 %mass. L'ensemble des données sont représentées sur le graphique de la figure 3.4.

Concernant le potentiel zêta, au fur et à mesure que le pH diminue, la charge de surface diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de zéro pour des pH inférieurs à 2. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature [57]. Le potentiel zêta mesuré présente une valeur de -50 mV à pH 9,7 et diminue vers une valeur de -1 mV à pH 1. Une étude sur le Ludox® HS-40 par Hall [163] a également mis en évidence une diminution du potentiel zêta de -50 mV à -10 mV en passant de pH 10 à pH 4. Ainsi, cette suspension présente un point isoélectrique proche d'un pH nul. Globalement, ces mesures en fonction du pH montrent une très bonne stabilité de suspension, puisqu'en valeur absolue, leur potentiel zêta est élevé, supérieur à 30 mV. Généralement cette valeur est considérée comme un seuil de dispersion en dessous duquel des phénomènes d'agglomération se mettent en place [11].

Une augmentation de la conductivité est mesurée à partir d'un pH égal à 3. Cette valeur augmente de 0,4 $mS.cm^{-1}$ à 40 $mS.cm^{-1}$ de pH 4 à pH 1 respectivement. Cette augmentation est liée à l'ajout progressif d'ions H^+ et Cl^-.

(c) Stabilité en fonction du temps

La stabilité d'une dilution du Ludox® HS-40 a également fait l'objet d'une étude en fonction du temps. Des mesures par DLS et ELD ont été réalisées sur 9 jours à partir d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. Le graphique de la figure 3.5 représente ces données en fonction du temps.

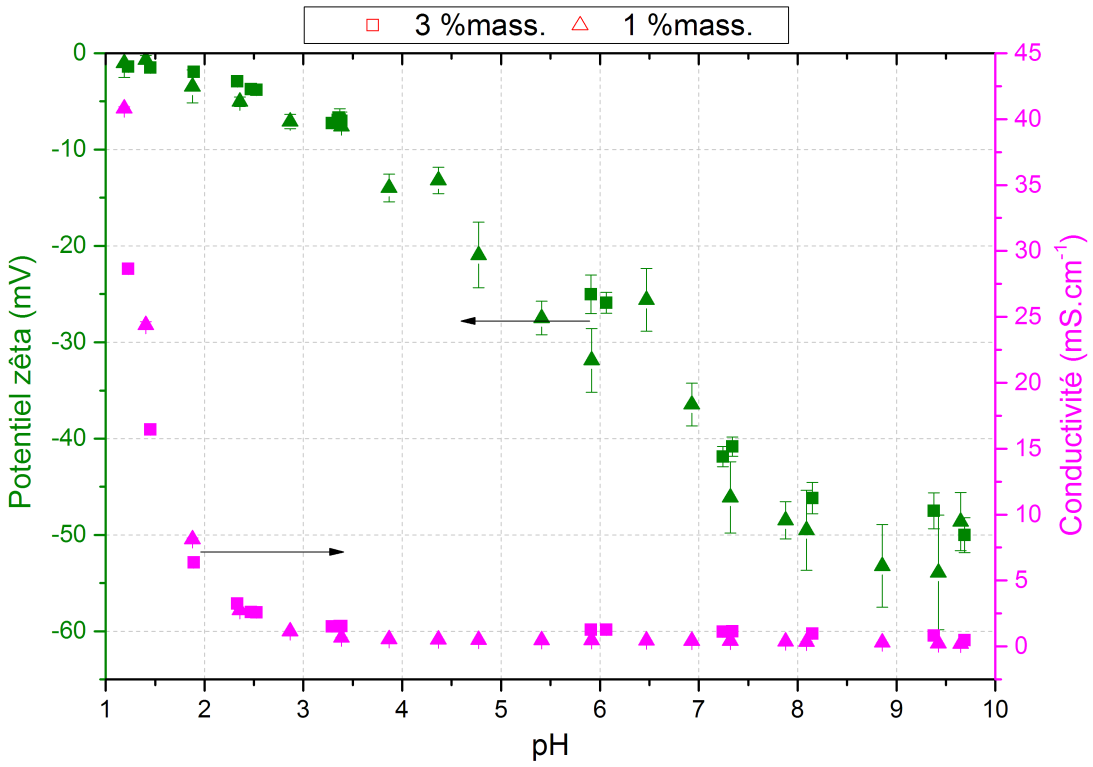


Figure 3.4 – Courbes de variation du potentiel zêta des nanoparticules et de la conductivitéen fonction du pH, pour des suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 1 et 3 %mass.

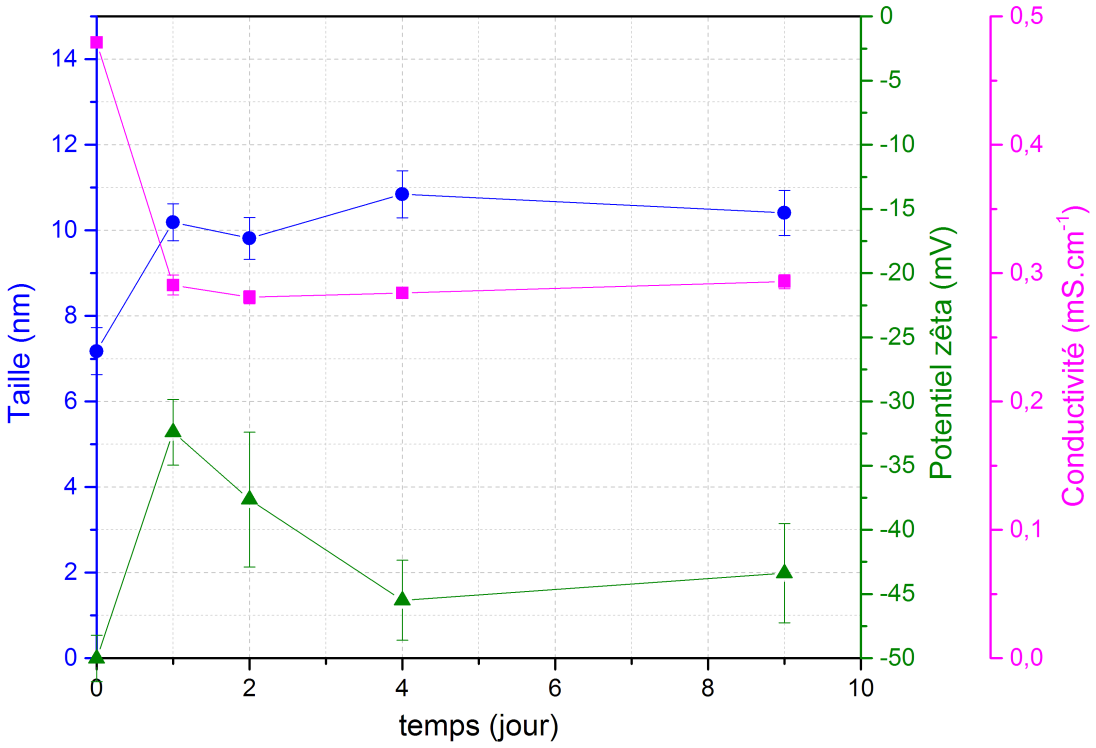


Figure 3.5 – Évolutions de la taille des nanoparticules (●), de leur potentiel zêta (▲) et de la conductivité d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. (■) en fonction du temps.

Les faibles variations de taille et de conductivité permettent d'affirmer que la dispersion reste stable au cours du temps (une semaine). Ces résultats sont conformes à ceux publiés dans la littérature. Iler [3] a montré que la sédimentation n'est significative sur une période de 20 ans que pour des particules dont le diamètre est supérieur à 70 nm environ, ce qui n'est pas le cas du Ludox® HS 40. Les suspensions de plus petites particules restent relativement homogènes grâce aux courants de convection dus aux fluctuations de température entre 20 et 30°C.

Les dilutions obtenues à partir du Ludox® HS-40 ne posent donc pas de problème de limitation sur la durée du dépôt pour l'EPD qui a été réalisé pour une durée maximale de 16 h.

3.1.1.3 En résumé

Le Ludox® HS-40 est un sol de nanoparticules de silice anionique. Elles présentent une charge négative de pH 10 à pH 1. A pH 10, la taille des particules reste constante au cours du temps et aucune agrégation n'est observée. En fonction de la concentration, une diminution de la taille des particules est observée, significative d'un système répulsif. Ces observations impliquent que la force de la double couche répulsive reste suffisamment large avec les dilutions pour assurer la stabilisation électrostatique des particules. Le Ludox® HS-40 remplit donc les critères (cf. paragraphe 1.2.3) pour pouvoir être utilisé en EPD.

3.1.2 Les substrats

Deux substrats ont été utilisés : le platine et le wafer de silicium. Ces deux substrats présentent des résistivités différentes (cf. tableau 2.1). Par AFM, il a été observé que le platine présente des rayures microscopiques (cf. figure 3.6) alors que le wafer de silicium ne présente aucun relief du fait de sa finition poli miroir (cf. figure 3.7). Comme dit précédemment, les revêtements obtenus sur platine ne peuvent pas être caractérisés par RRX, du fait de leur mauvaise planéité et leur forte rugosité, seules des analyses par EDX-X-film ont été utilisées pour caractériser l'épaisseur de ces revêtements. A l'opposé, les analyses par RRX sont réalisables sur le wafer de silicium. De plus, des observations directes des revêtements, au MEB, sur une coupe transversale sont réalisables avec ce substrat.

Les voltampérogrammes présentés sur la figure 3.8 mettent en évidence une augmentation de la densité de courant mesurée en fonction du potentiel appliqué. Ce phénomène est directement lié à la mesure de l'électrolyse de l'eau. En effet, comme présenté au chapitre 1 (cf. paragraphe 1.3.3.1), lorsque le potentiel d'électrolyse de l'eau est atteint, les espèces chargées contribuent à l'augmentation de la densité de courant traversant le système. Ce phénomène est moins intense et se produit pour des potentiels plus élevés, dans le cas du système SiO_2/Si comparativement au système SiO_2/Pt. La fenêtre électrochimique est plus large dans le cas du système SiO_2/Si. Les différences de largeur

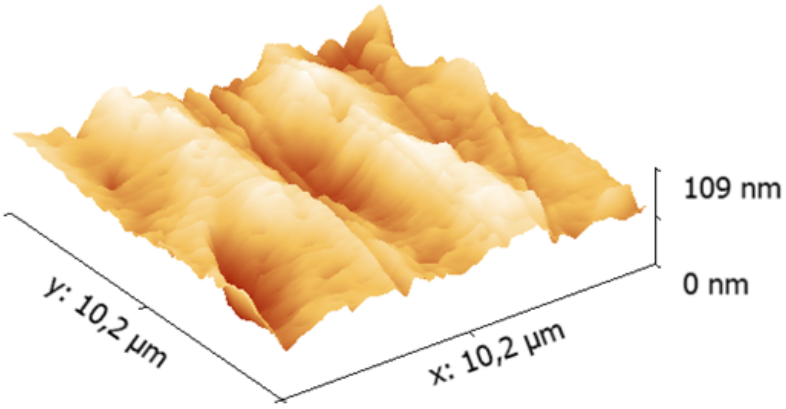


Figure 3.6 – Image AFM de la surface d'une feuille de platine.

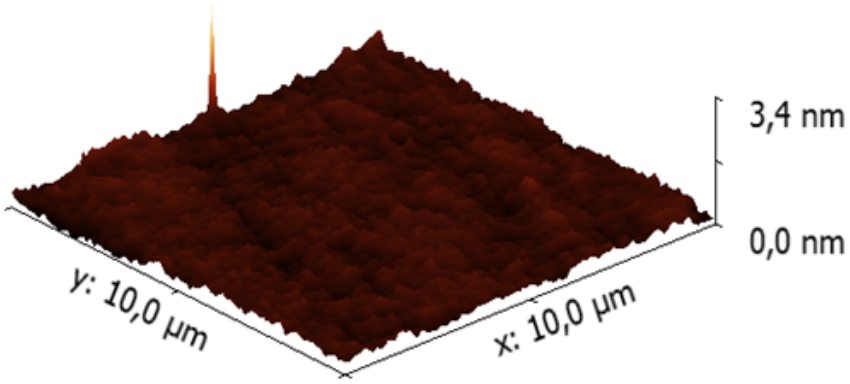


Figure 3.7 – Image AFM de la surface d'un wafer de silicium.

des fenêtres électrochimiques sont supposées dues aux différences de résistivité des substrats (cf. tableau 2.1). Plus un système est résistif, plus il a la capacité de s'opposer à la circulation du courant électrique, ce qui limite l'impact des réactions électrochimiques pouvant se former à l'interface électrode-solution au cours du dépôt par EPD.

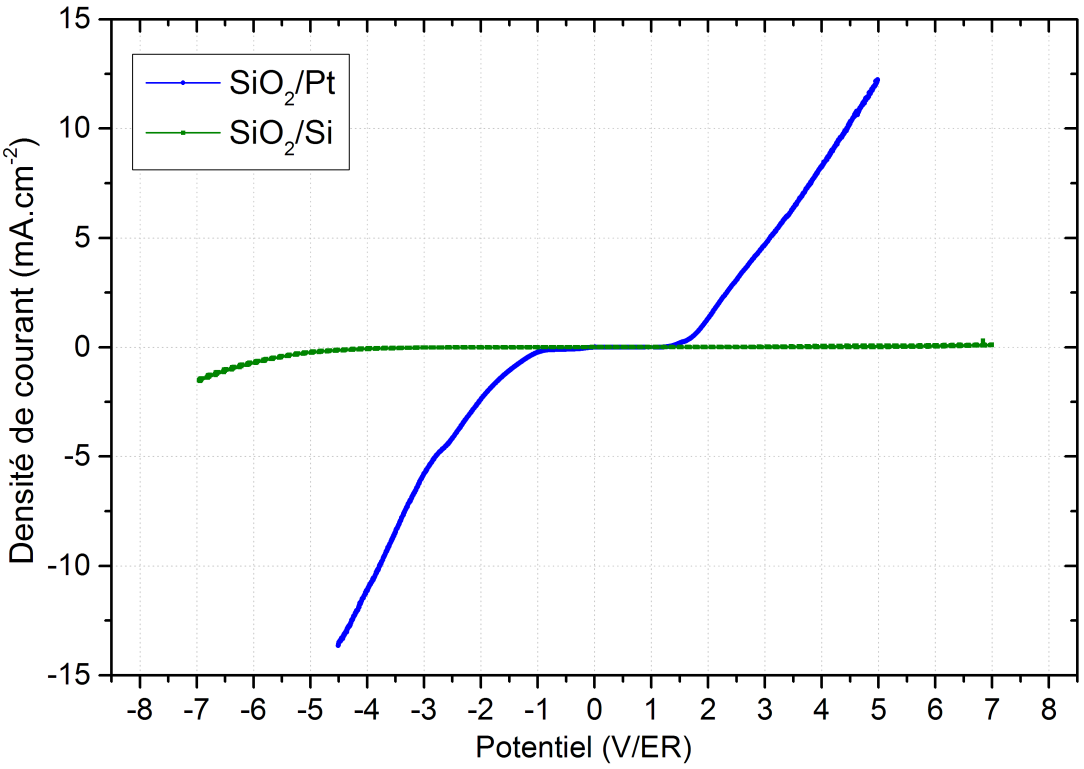


Figure 3.8 – Voltampérogrammes du wafer de silicium et du platine à partir d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass.

La suite de ce chapitre a donc pour objet d'étudier l'impact de la variation des paramètres liés au procédé de dépôt par EPD sur les épaisseurs obtenues en fonction de la nature du substrat. Dans un premier temps, ces paramètres sont étudiés sur le système SiO_2/Pt et dans un deuxième temps sur le système SiO_2/Si.

3.2 Réalisation de revêtements par EPD

Trois conditions expérimentales essentielles au dépôt par EPD sont étudiées dans ce paragraphe : le potentiel appliqué au cours du dépôt, la concentration initiale en nanoparticules au sein de la suspension et la durée du dépôt. Pour étudier ces conditions, chacun des paramètres ont été fixés indépendamment. Rappelons à ce niveau que la distance de travail entre les électrodes est de 0,5 cm et que la CE est une feuille de platine de même taille que l'ET. De plus, afin de comprendre certains comportements, la résistance électrique du dépôt est calculée à partir de l'équation (3.1) [71].

$$R_\delta = \frac{U}{j} - R_s \tag{3.1}$$

avec R_δ la résistance du dépôt ($\Omega.m^2$), U le potentiel appliqué (V), J la densité de courant ($A.m^{-2}$) et R_s la résistance de la suspension ($\Omega.m^2$).

Le domaine de validité de la relation de Hamaker décrite par l'équation (3.2) est par la suite étudiée aux paragraphes 3.2.1.4 et 3.2.2.2 suivant les conditions de dépôt appliquées.

$$z = \frac{f.C_S.\mu_e.E.t}{\rho} \tag{3.2}$$

avec f le *sticking parameter*, C_S la concentration initiale en nanoparticules dans la suspension ($g.cm^{-3}$), μ_e la mobilité électrophorétique des particules en suspension ($cm^2.s^{-1}.V^{-1}$), E le champ électrique ($V.cm^{-1}$), t la durée du dépôt (s) et ρ la masse volumique du revêtement fixée à 1,6 (d'après mesures RRX) ($g.cm^{-3}$).

Il est précisé que les épaisseurs des revêtements présentées dans de ce chapitre sont issues de revêtements non calcinés. Des essais de calcination à 500 °C sous flux d'argon ont été réalisés sur certains revêtements. Les épaisseurs mesurées par EDX-X-film, avant et après cette calcination, ont présentées les mêmes valeurs.

3.2.1 Système SiO_2/Pt

3.2.1.1 Influence du potentiel appliqué

Pour étudier l'influence de ce paramètre, la durée du dépôt est fixée à 1h. L'expérience a montré que pour cette durée le revêtement est uniforme et suffisamment homogène pour pouvoir être caractérisé par EDX-X-film. Cette étude est réalisée à partir de quatre concentrations différentes (cf. tableau 3.1).

Concentration	{ 1 ; 3 ; 5 ; 10 } %mass.
Durée du dépôt	1 h
Potentiel appliqué	**+[0,5 - 30] V**
Distance de travail	0,5 cm
ET (anode)	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)

Tableau 3.1 – Conditions de dépôt à potentiel appliqué variable pour le système SiO_2/Pt.

Sur le graphique de la figure 3.9 sont reportées les valeurs des épaisseurs mesurées sur les revêtements obtenus à partir d'une concentration à 1 (▼), 3 (●), 5 (■) et 10 (▲) %mass. Ces épaisseurs sont représentées en fonction du potentiel appliqué, qui est le paramètre important pour le phénomène d'électrolyse de l'eau, le champ électrique E = U/d est indiqué car lui conditionne la migration des particules par électrophorèse.

L'observation des points expérimentaux montre une diminution des épaisseurs mesurées en fonction du potentiel appliqué, quelle que soit la concentration en nanoparticules initiale. Un maximum est obtenu lorsqu'un potentiel de +1 V est appliqué soit un champ électrique de + 2 $V.cm^{-1}$. Ce maximum est d'autant plus élevé que la concentration en nanoparticules dans la suspension est importante (cf. figure 3.9 et tableau 3.2). Ce paramètre sera plus particulièrement étudié au paragraphe 3.2.1.2.

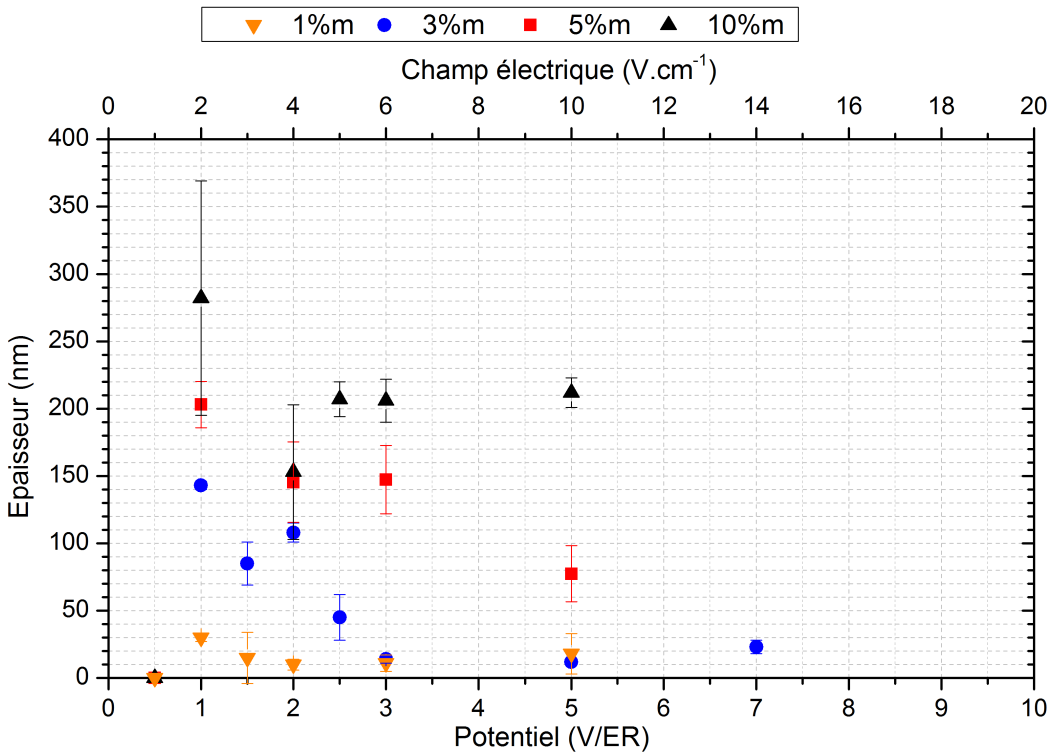


Figure 3.9 – Évolutions des épaisseurs en fonction du potentiel appliqué pour les revêtements obtenus avec le système SiO_2/Pt .

Concentration (%mass.)	z_{max} (nm)
1	30
3	142
5	203
10	241

Tableau 3.2 – Épaisseurs de revêtements obtenus avec le système SiO_2/Pt pour différentes concentrations en appliquant un champ électrique de +2 $V.cm^{-1}$ pendant une durée de dépôt de 1h.

Pour les quatre concentrations étudiées, la diminution des épaisseurs mesurées est directement corrélée à l'électrolyse d'eau. L'électrolyse de l'eau s'établit pour un potentiel égal à 1,23 V par rapport à ENH soit à un potentiel égal à 1,45 V par rapport à l'ER. Ainsi, deux régimes sont observés :

- pour un potentiel appliqué inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau, les épaisseurs est les plus élevées sont obtenues,
- pour un potentiel appliqué supérieur au potentiel d'électrolyse de l'eau, les valeurs des épaisseurs diminuent progressivement avec l'augmentation du potentiel. La formation des revêtements est perturbée par les dégagements gazeux issus de l'électrolyse de l'eau.

Cet effet est également mis en évidence par le biais des mesures du courant électrique traversant le système. Les évolutions des densités de courant sont représentées sur le graphique de la figure 3.10. La réponse du système lors de la polarisation de l'électrode se traduit par un maximum initial de la densité de courant. Ce maximum augmente avec l'amplitude du saut de potentiel et décroît rapidement [154]. De plus, le dépôt des particules à la surface de l'électrode est corrélé avec la décroissance du courant mesuré au cours du dépôt [70] [69]. Cette décroissance est mesurée jusqu'à un champ électrique appliqué de $+3\ V.cm^{-1}$. La densité de courant a une allure croissante lorsqu'un champ électrique supérieur à $+4\ V.cm^{-1}$ est appliqué. Ce phénomène est la conséquence de réactions électrochimiques se produisant à l'interface électrode-solution [164]. Plus particulièrement dans notre cas, le système est perturbé par l'électrolyse de l'eau.

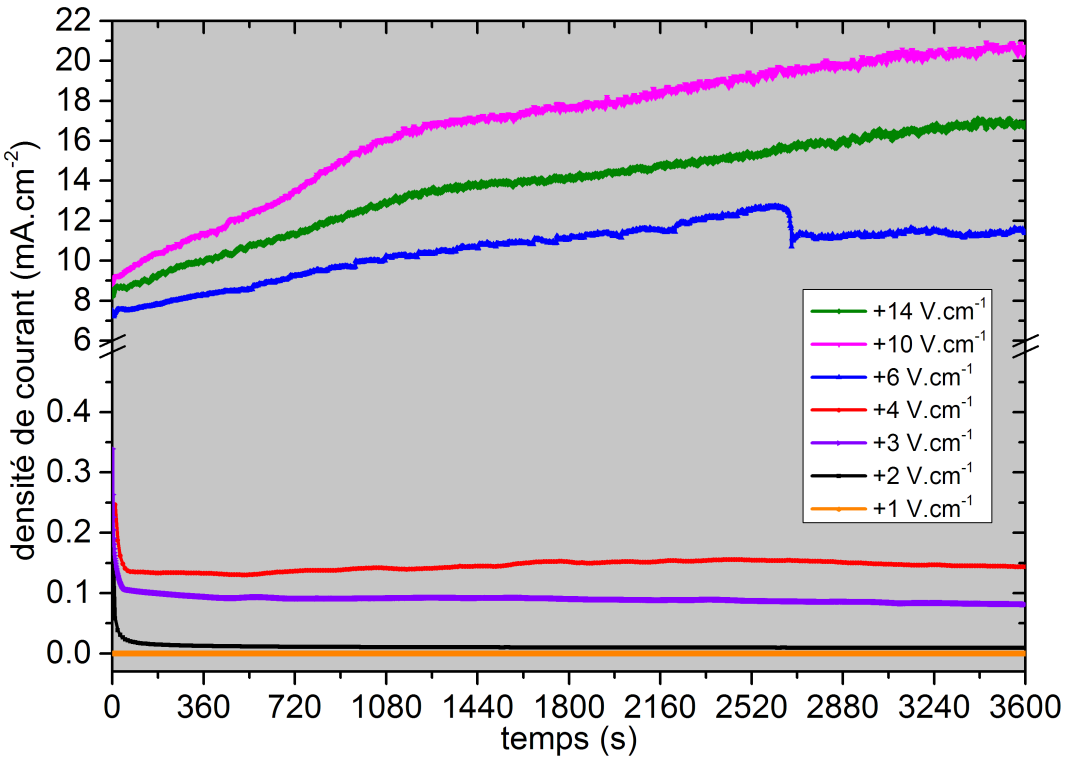


Figure 3.10 – Évolutions des densités de courant en fonction de la durée du dépôt pour différents champ électriques appliqués à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. (SiO_2/Pt).

Ainsi, pour un champ électrique supérieur à $+2\ V.cm^{-1}$, les phénomènes d'électrolyse

de l'eau sont de plus en plus important avec l'augmentation de la valeur du potentiel appliqué et ne permettent pas de contrôler les épaisseurs du dépôt et d'obtenir un revêtement homogène.

Le calcul des résistances électriques des revêtements à partir de l'équation (3.1) permettent d'apporter une information confortant les observations faites. Il est rappelé que plus la résistance électrique calculée relative au dépôt est élevée, plus le revêtement formé est épais [70]. Sur le graphique de la figure 3.11, une nette diminution de cette résistance est observée avec l'augmentation du champ électrique. Ces mesures confortent le fait que le revêtement le plus épais est obtenu avec le plus faible potentiel appliqué.

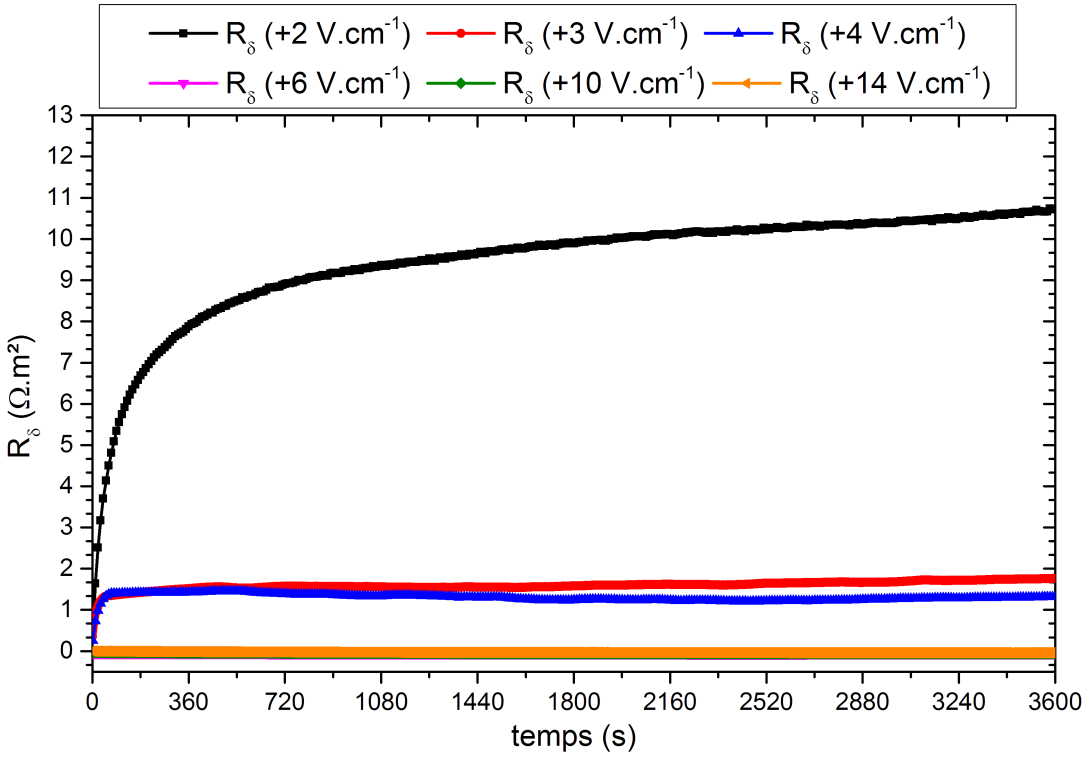


Figure 3.11 – Évolutions des résistances de dépôt calculées à partir de l'équation (3.1) et des densités de courant de la figure 3.10 (SiO_2/Pt).

Les images obtenues par MEB permettent d'observer la surface des revêtements à différentes échelles (cf. tableau 3.3). A l'échelle de la centaine de nanomètres, les dépôts obtenus présentent la même structuration. Les nanoparticules de silice sont déposées de manière organisée les unes par rapport aux autres. A l'échelle de la centaine de micromètres des différences d'homogénéité peuvent être observées. La présence de zones caractéristiques de dégagements gazeux comme dans le cas d'un dépôt réalisé à +4 $V.cm^{-1}$ sont observées.

En conclusion, une étroite fenêtre électrochimique, du fait du phénomène d'électrolyse de l'eau, est utilisable pour réaliser des dépôts par EPD sur le système SiO_2/Pt.

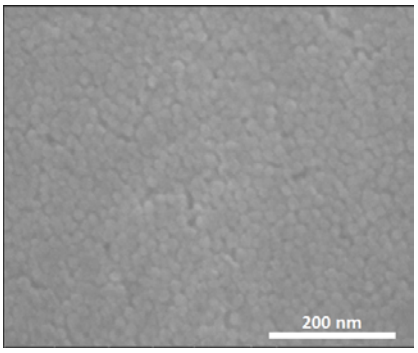
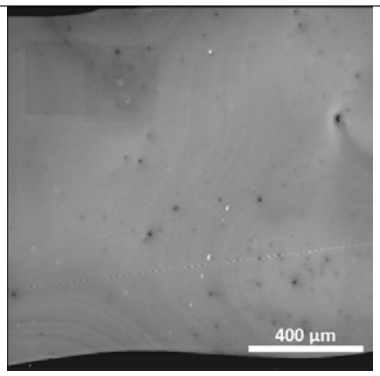
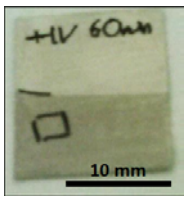
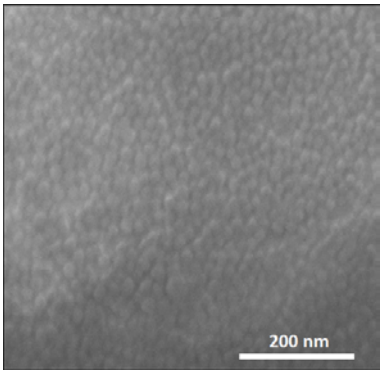
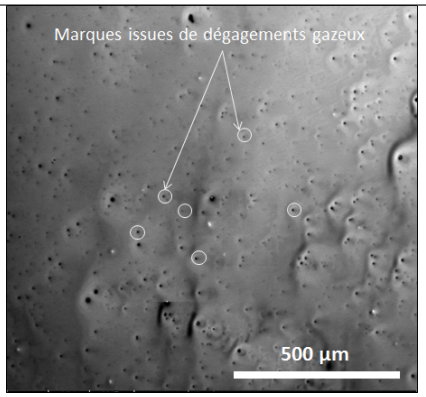
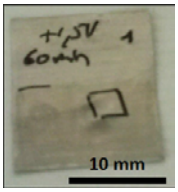
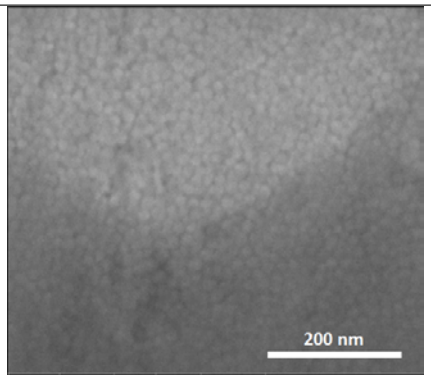
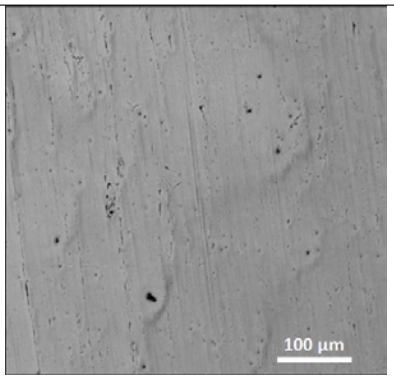
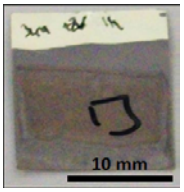
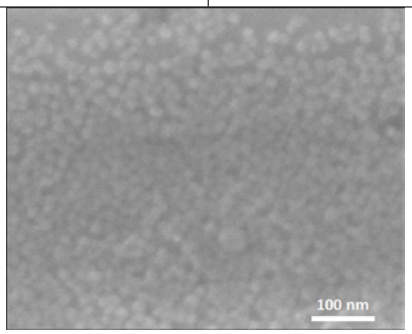
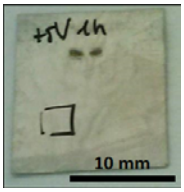
système SiO_2/Pt			
E	images MEB		photos
+2 $V.cm^{-1}$			
+3 $V.cm^{-1}$			
+4 $V.cm^{-1}$			
+10 $V.cm^{-1}$			

Tableau 3.3 – Images MEB et photographies des revêtements obtenus par EPD pour différents champs électriques appliqués pendant une durée de 1 h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Pt).

3.2.1.2 Influence de la concentration initiale

La variation de la concentration a été étudiée entre 1 et 10 %mass. Les autres paramètres du procédé comme précédemment sont fixés (cf. tableau 3.4). Sur le graphique de la figure 3.12, les valeurs des épaisseurs sont représentées en fonction de la concentration initiale en silice au sein de la suspension.

Concentration	**[1 - 10] %mass.**
Durée du dépôt	1 h
Potentiel appliqué	+{ 1 ; 1,5 ; 2 } V
Distance de travail	0,5 cm
ET (anode)	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)

Tableau 3.4 – Conditions de dépôt à concentration variable pour le système SiO_2/Pt.

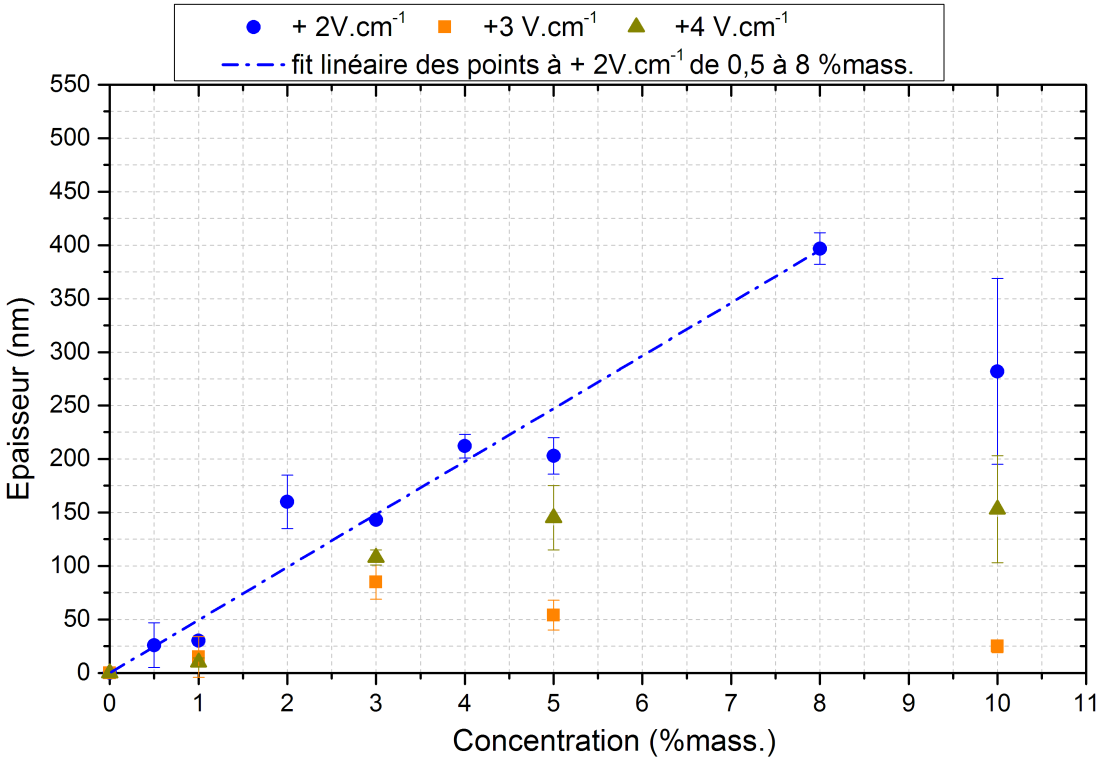


Figure 3.12 – Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration initiale en nanoparticules, pour trois champs électriques appliqués +2 (●), +3 (■) et +4 (▲) $V.cm^{-1}$ et une durée de dépôt de 1h (SiO_2/Pt).

Lorsque le champ électrique est égal à +2 $V.cm^{-1}$, un régime quasi linéaire peut être observé : les épaisseurs augmentent de 30 nm à 400 nm. Cependant, cette droite exclut le dernier point obtenu pour une concentration égale à 10 %mass. Cette concentration serait une limite à partir de laquelle le revêtement présenterait une mauvaise cohésion

et adhérence au substrat. Chen et al. [68] observèrent également qu'au-delà d'une certaine concentration, dans leur cas elle correspond à 10 $g.l^{-1}$ en YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*), les épaisseurs des dépôts diminuent. Pour un même potentiel appliqué sur différentes concentrations initiales en nanoparticules, le revêtement formé ne présenterait pas une cohésion des couches de silice entre elles et une adhérence au substrat suffisantes pour atteindre les 500 nm dans la continuité de la droite tracée sur le graphique de la figure 3.12.

Lorsqu'un champ électrique supérieur à +2 $V.cm^{-1}$ est appliqué, les épaisseurs déposées sont plus faibles. Cependant, pour un champ électrique de +4 $V.cm^{-1}$, elles augmentent encore en fonction de la concentration initiale en nanoparticules. Pour un champ électrique de +3 $V.cm^{-1}$, l'évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction de la concentration initiale en nanoparticules passe par un maximum puis diminue. Ces observations recoupent les résultats obtenus dans la section précédente. Lorsque le potentiel est supérieur à celui de l'électrolyse de l'eau le dépôt de nanoparticules est perturbé.

Au-delà d'une concentration de 10 %mass., les dépôts formés se décrochent du substrat au cours du séchage. Ce décrochage peut être dû à une adhésion entre les couches de silice formées insuffisante. Ainsi, un revêtement plus épais est formé mais sa cohésion semble moins bonne pour se maintenir à la surface du substrat.

3.2.1.3 Influence de la durée de dépôt

Pour étudier les cinétiques de dépôt, la concentration est fixée à 3 %mass. afin d'avoir la formation d'une épaisseur de dépôt suffisante lors de courtes durées de dépôt tout en restant dans la gamme des épaisseurs submicroniques pour de plus longues durées de dépôt. Les conditions de dépôt sont récapitulées dans le tableau 3.5. Le graphique de la figure 3.13 représente l'évolution des épaisseurs en fonction de la durée du dépôt pour les trois champs électriques appliqués (+2, +3 et +4 $V.cm^{-1}$).

Concentration	3 %mass.
Durée du dépôt	**[0-4] h**
Potentiel appliqué	+{ 1 ; 1,5 ; 2 } V
Distance de travail	0,5 cm
ET (anode)	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)

Tableau 3.5 – Conditions de dépôt à durée variable pour le système SiO_2/Pt.

Des fluctuations d'épaisseur sont observées autour d'une valeur de 100 nm. Ces fluctuations ont une plus grande amplitude lorsque le champ électrique appliqué est égal à +3 et +4 $V.cm^{-1}$. Ce phénomène est une conséquence de l'électrolyse de l'eau qui perturbe la formation du dépôt. La force du champ électrique n'est pas suffisante pour

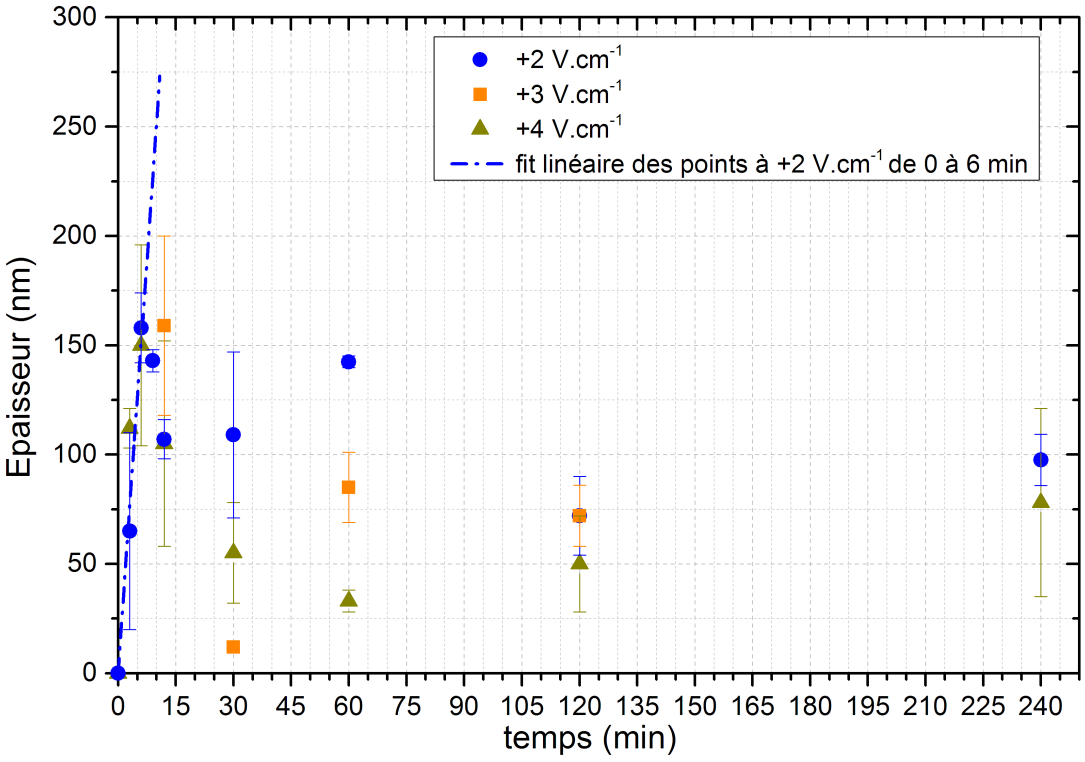


Figure 3.13 – Évolutions des épaisseurs en fonction de la durée de dépôt pour trois champs électriques appliqués +2 (●), +3 (■) et +4 (▲) $V.cm^{-1}$, à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass (SiO_2/Pt).

contre carrer le décrochage induit mécaniquement par les bulles issues du dégagement gazeux.

Les fluctuations observées à $+2\ V.cm{-}1$ ne peuvent pas être la conséquence de l'électrolyse de l'eau. Elles peuvent s'expliquer par une mauvaise accroche, qui serait liée au fait qu'une force insuffisante est exercée sur les particules du fait de la faible intensité du champ électrique. Plusieurs auteurs [70] [165] [166] [167] notent l'importance de considérer le fait que le revêtement déposé forme une résistance électrique à la surface de l'électrode. Ainsi, les 150 nm d'épaisseur semblent exprimer la limite à laquelle la résistance formée par le dépôt induit une diminution du potentiel qui n'est alors plus suffisant pour permettre un dépôt cohésif.

3.2.1.4 Discussion

Cette discussion a pour but de confronter les résultats obtenus avec les différents modèles présentés au paragraphe 1.3.4. pour un potentiel inférieur à celui de l'électrolyse de l'eau. Le système est donc étudié lorsque le champ électrique est égale à $+2\ V.cm^{-1}$.

(a) Cinétique de dépôt

La comparaison avec le modèle de Hamaker (cf. équation (1.9)) a été faite pour une concentration fixée à 3 %mass. Les points expérimentaux sont représentés sur le graphique de la figure 3.14 (●) reportant la masse déposée en fonction de la durée du dépôt. Pour des durées inférieurs à 360 s, l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt est linéaire ce qui est compatible avec le modèle de Hamaker. Un *sticking parameter* égal à $3,6.10^{-3}$ doit être pris en compte pour obtenir cette courbe. Cette valeur est plus faible par rapport à des résultats présentés dans la littérature [71]. Bien que le modèle de Hamaker puisse modéliser ces points expérimentaux, une faible valeur de f indiquerait que le collage des particules à la surface du substrat semble moins efficace.

Au-delà de 360 s, un classique phénomène de saturation est observé. La confrontation des résultats expérimentaux avec le modèle de Sarkar et Nicholson (cf. équation (1.13)) conduit aux valeurs de 1 et $5,5.10^{-5}$ g respectivement pour f et m_0. Comme la valeur de m_0 obtenue est très éloignée de la masse réelle de nanoparticules contenue dans la suspension, nous pouvons conclure que le phénomène de saturation n'est pas lié à un épuisement en silice au sein de la suspension. Il est plus probable que le champ électrique appliqué ne soit pas suffisant pour permettre la coagulation des nanoparticules de silice. La valeur de f obtenue dans ces conditions semble indiquer un bon collage des particules sur l'électrode.

Le modèle de Hamaker n'est pas une bonne modélisation des résultats expérimentaux car la résistance électrique de la couche de silice déposée diminue trop fortement le champ électrique utile pour former le dépôt.

(b) Concentration initiale

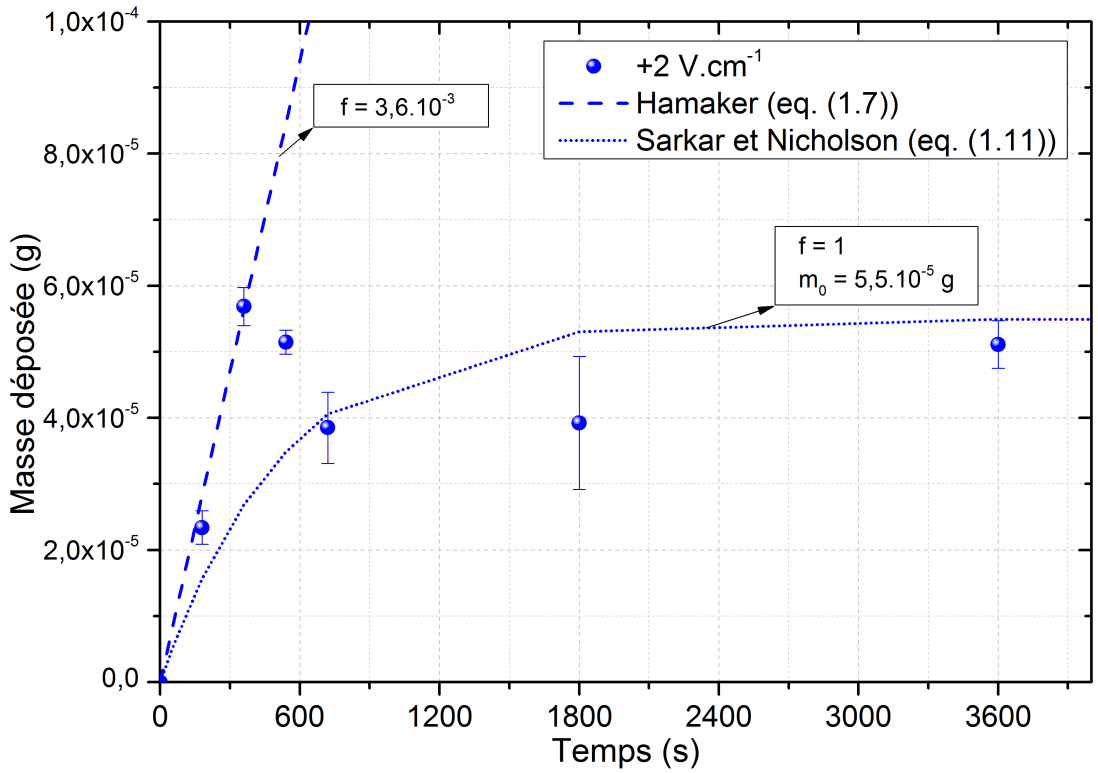


Figure 3.14 – Évolutions de la masse déposée calculée à partir des données expérimentales (●) et à partir des modèles cinétiques (— Hamaker et ... S&N) en fonction de la durée du dépôt, pour un champ électrique appliqué de +2 $V.cm^{-1}$ et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

Nous avons tenté d'évaluer la validité du modèle de Hamaker en fonction de ce paramètre pour une durée de dépôt relativement longue (1h), qui à priori n'est pas compatible avec ce modèle qui n'est valable que pour de courtes durées.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.15. Une assez bonne linéarité est observée entre l'épaisseur du dépôt et la concentration initiale. La durée du dépôt retenue, 1h, correspond à des échantillons qui ont atteint le régime de saturation. Il semble donc que l'épaisseur limite obtenue à la saturation soit dépendante de la concentration inititale en colloïdes dans la suspension. Comme nous avons vu que le *sticking parameter* obtenu avec le modèle de Sarkar et Nicholson est égale à 1, ce qui indique une très forte efficacité de collage, nous pouvons penser que l'épaisseur limite déposée est fonction de la concentration en nanoparticules présente à proximité de l'électrode. Par ailleurs, nous avons indiqué que la saturation était une conséquence de la diminution du champ électrique, donc de l'épaisseur de silice déposée. Dans ces conditions, il est probable que les dépôts obtenus avec des concentrations initiales élevées présentent une cohésion plus faible. C'est ce que semble indiquer le dernier point obtenu (10 %mass.), pour lequel une diminution de l'épaisseur, caractéristique d'une moins bonne accroche, a été observée.

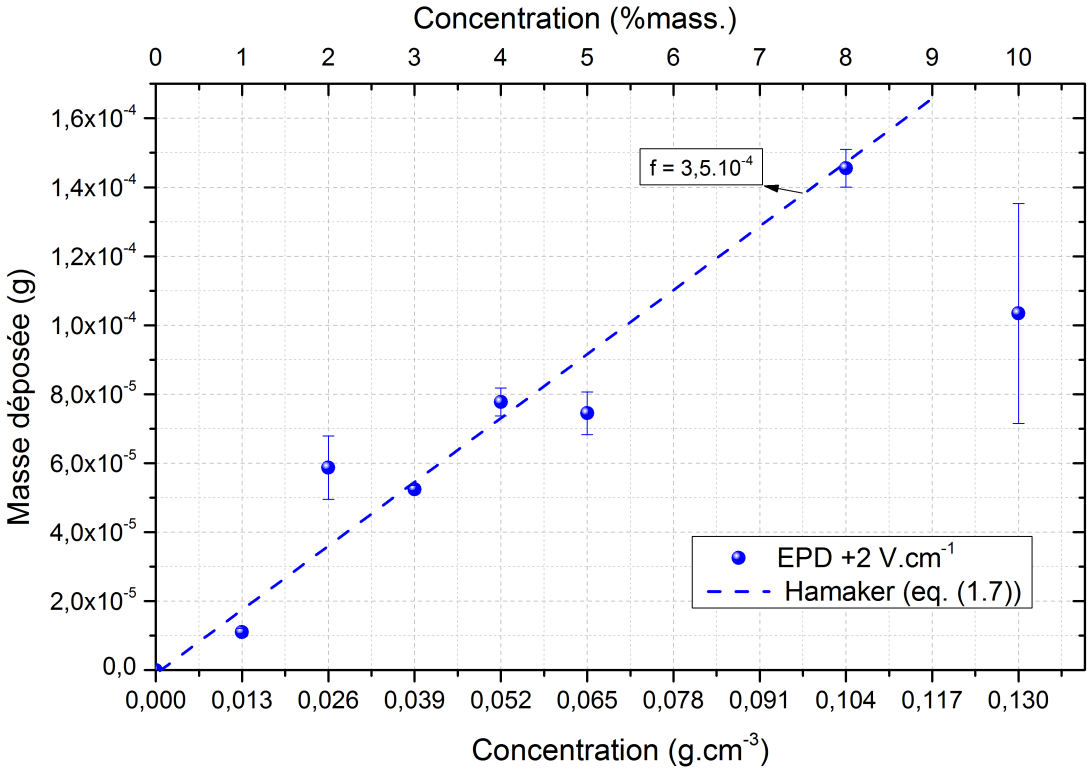


Figure 3.15 – Évolutions de la masse déposée calculée à partir des données expérimentales (●) et à partir du modèle de Hamaker (—) en fonction de la concentration initiale en nanoparticules en appliquant un champ électrique de $+2\ V.cm^{-1}$ pendant 1h.

3.2.1.5 Conclusion

L'électrolyse de l'eau est une réaction électrochimique qui a un impact important sur le dépôt de silice avec le système SiO_2/Pt. Ce phénomène dégrade l'accroche des particules entre elles et au substrat suite aux bulles de gaz dégagées. Cette dégradation est d'autant plus significative avec l'augmentation de la valeur du potentiel appliqué.

Dans un régime où l'électrolyse de l'eau est peu effective, c'est-à-dire lorsqu'un potentiel inférieur à +1,43 V/ER est appliqué, des diminutions des épaisseurs sont observées dans certaines conditions de dépôt. Lorsque Hamaker peut être appliqué, les paramètres E et C_s restent inchangés. Ces conditions correspondent à un EPD réalisé lors d'une courte cinétique à partir d'une concentration inférieure à 10 %mass. en imposant un potentiel inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau. Cependant, une cinétique de dépôt de 1 h permet d'obtenir des revêtements présentant une meilleure homogénéité macroscopique par rapport aux revêtements obtenus pour des durées plus courtes.

Ainsi, les conditions de dépôt sont à considérer suivant le contrôle du revêtement recherché : son épaisseur et son homogénéité.

3.2.2 Système SiO_2/Si

3.2.2.1 Influence du potentiel appliqué

Pour ce système, des dépôts ont été réalisés pour différentes valeurs du potentiel appliqué. Les conditions de dépôt sont récapitulées dans le tableau 3.6.

Concentration	$\{1; 3; 5; 10\}$ %mass.
Durée du dépôt	1 h
Potentiel appliqué	**+[0,5 - 50] V**
Distance de travail	0,5 cm
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)

Tableau 3.6 – Conditions de dépôt à potentiel variable pour le système SiO_2/Si.

Les épaisseurs de l'ensemble des revêtements réalisés à partir d'une concentration à 1 (▼), 3 (●), 5 (■) et 10 (▲) %mass. sont représentées sur le graphique de la figure 3.16 en fonction du potentiel appliqué. Les épaisseurs augmentent avec la concentration en nanoparticules dans la suspension pour un même potentiel appliqué (cf. tableau 3.7). L'effet de la variation de la concentration est plus particulièrement étudié au paragraphe 3.2.2.2.b.

Expérimentalement, les résultats présentés sur la figure 3.16 ont été obtenus à l'aide des deux générateurs électriques présentés au chapitre 2. Par soucis de clarté du propos, trois zones sont définies suivant le potentiel appliqué (①, ②, ③ sur la figure 3.16). Ces

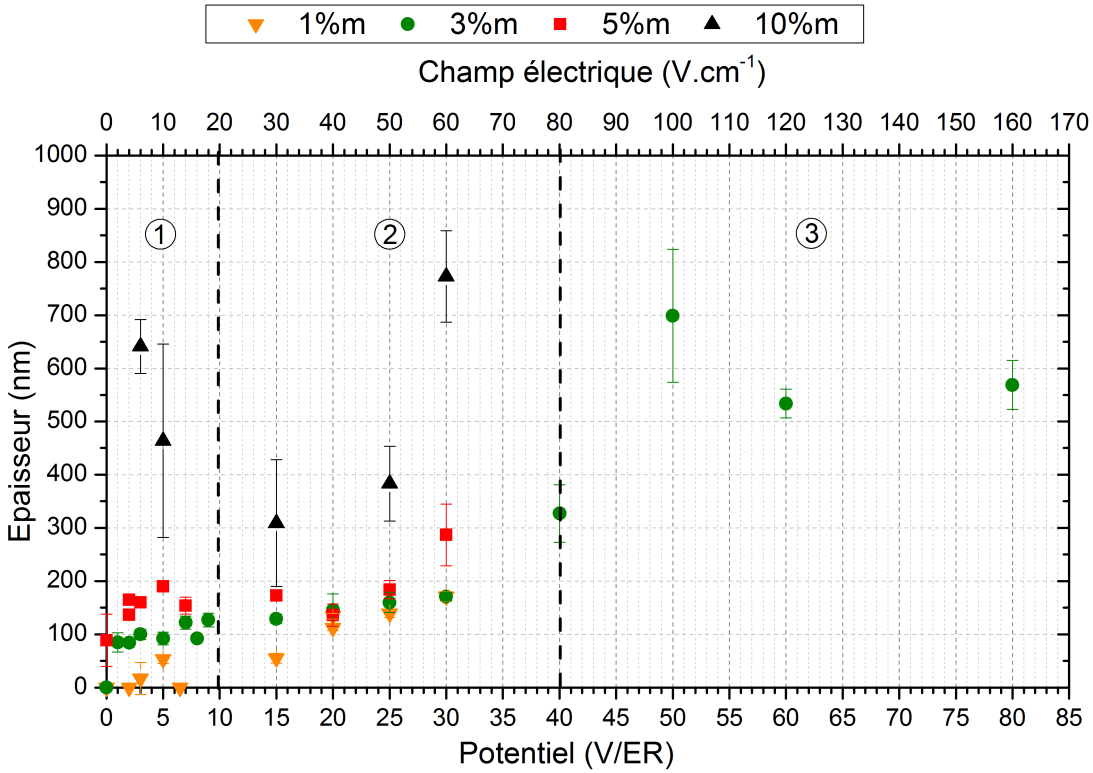


Figure 3.16 – Évolutions des épaisseurs en fonction du potentiel appliqué pour les revêtements obtenus avec le système SiO_2/Si.

Concentration (%mass.)	z_{max} (nm)
1	30
3	107
5	203
10	241

Tableau 3.7 – Épaisseurs de revêtements obtenus avec le système SiO_2/Si pour différentes concentrations en appliquant un champ électrique de $+3\ V.cm^{-1}$ pendant une durée de dépôt de 1h.

zones sont déterminées suivant les évolutions des densités de courant au cours du dépôt, dépendantent du potentiel appliqué (cf. figure 3.17).

À partir d'un potentiel appliqué de +40 V (zone ③ sur la figure 3.16), la mesure des épaisseurs est réalisée sur la zone plane des échantillons comme représentée dans le cas du dépôt obtenu à +50 V (+100 $V.cm^{-1}$) dans le tableau 3.8. Pour des tensions supérieures à +40 V, une augmentation de la densité de courant est mesurée au cours du dépôt (cf. figure 3.17), ce qui indique, comme cela a été observé avec le système SiO_2/Pt, que le phénomène d'électrolyse de l'eau est opérant. De plus, les dépôts obtenus ne présentent plus l'homogénéité recherchée. Ces « îlots » sont une conséquence de l'important bullage observé à la surface des revêtements.

Pour des tensions imposées comprises entre +10 et +40 V (zone ② sur la figure 3.16), les épaisseurs mesurées augmentent avec le potentiel appliqué, conjointement le courant enregistré décroît au cours du dépôt. Cette évolution est comparable à celle observée pour le système SiO_2/Pt lorsque le potentiel appliqué est inférieur à +1,23 V/ENH, ce qui correspond à des conditions favorables pour pouvoir contrôler la formation d'un revêtement uniforme. Néanmoins, le wafer de silicium est un substrat moins inerte que le platine. Une polarisation anodique en milieu alcalin pour un potentiel appliqué compris entre 25 et 50 V entraîne une oxydation du wafer de silicium comme l'a mis en évidence Abburi [168]. Cette couche de passivation se forme suite à la réaction électrochimique entre la surface du silicium et l'eau. Pour un faible potentiel appliqué (proche de 0), cette réaction est lente et catalysée par les ions OH^- [169]. Lorsqu'un potentiel plus élevé est appliqué, la décomposition de l'eau en oxygène gazeux et en protons accélère cette réaction d'oxydation. Ce phénomène est plus précisément étudié à la section 3.2.2.3, il semble favorable à l'accroche des nanoparticules de silice électrodéposées à la surface du substrat (cf. tableau 3.16).

En dessous d'un potentiel appliqué de +10 V (zone ① sur la figure 3.16), les épaisseurs semblent évoluer linéairement avec l'augmentation du potentiel appliqué. Cette gamme de potentiel semble ne pas être affectée par l'électrolyse de l'eau.

Ainsi, la gamme de tension considérée dans la zone ① permet des réaliser un dépôt électrophorétique dans des conditions optimales, c'est-à-dire des conditions de dépôt non perturbées. Pour étudier cette zone, le potentiel est fixé à +3 V, soit un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$. Dans la zone ②, l'oxydation du wafer de silicium interfère avec l'EPD. Pour étudier cette zone ②, le potentiel est fixé à +30 V, soit un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$. Dans la zone ③, l'étude n'a pas été développée étant donné que l'électrolyse de l'eau est prépondérante et dégrade le revêtement.

3.2.2.2 Influence des conditions de dépôt

(a) Durée du dépôt

Pour étudier la cinétique de dépôt dans les zones ① et ②, les conditions expérimentales

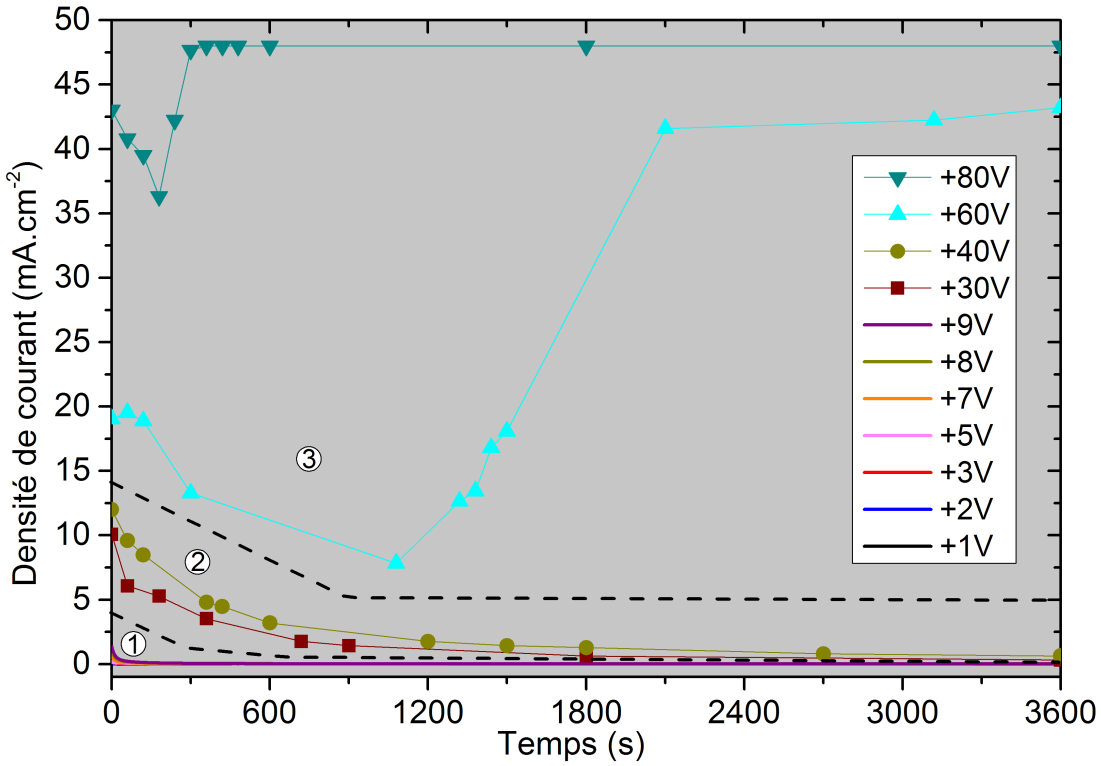


Figure 3.17 – Évolutions des densités de courant en fonction de la durée du dépôt pour différents potentiels appliqués à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si).

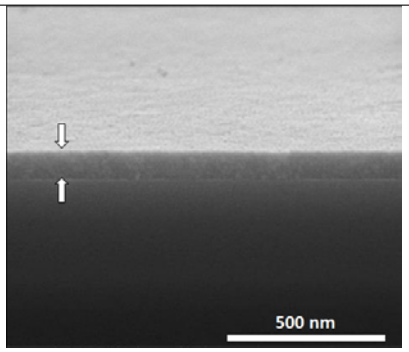
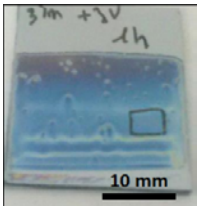
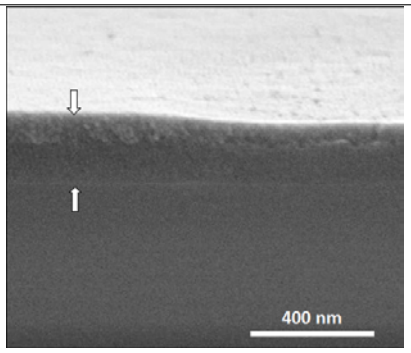
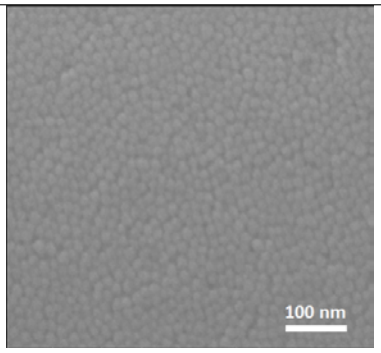
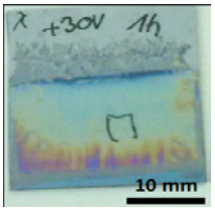
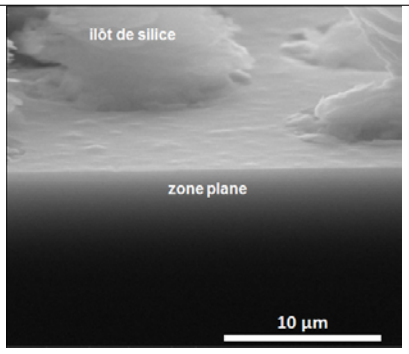
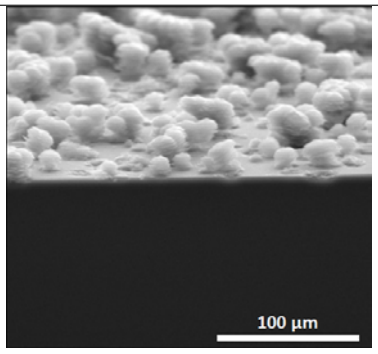
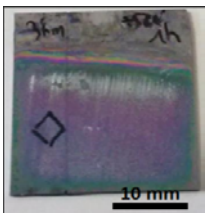
Système SiO_2/Si			
E	images MEB		photos
+6 $V.cm^{-1}$			
+60 $V.cm^{-1}$			
+100 $V.cm^{-1}$			

Tableau 3.8 – Images MEB et photographies de revêtements obtenus par EPD en appliquant trois champs électriques différents pendant 1 h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si).

sont récapitulées dans le tableau 3.9. Les épaisseurs de l'ensemble des revêtements réalisés dans ces conditions sont représentées sur le graphique de la figure 3.18.

Concentration	3 %mass.
Durée du dépôt	**[0-16] h**
Potentiel appliqué	+{ 3 ; 30 } V
Distance de travail	0,5 cm
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)

Tableau 3.9 – Conditions de dépôt à durée variable pour le système SiO_2/Si.

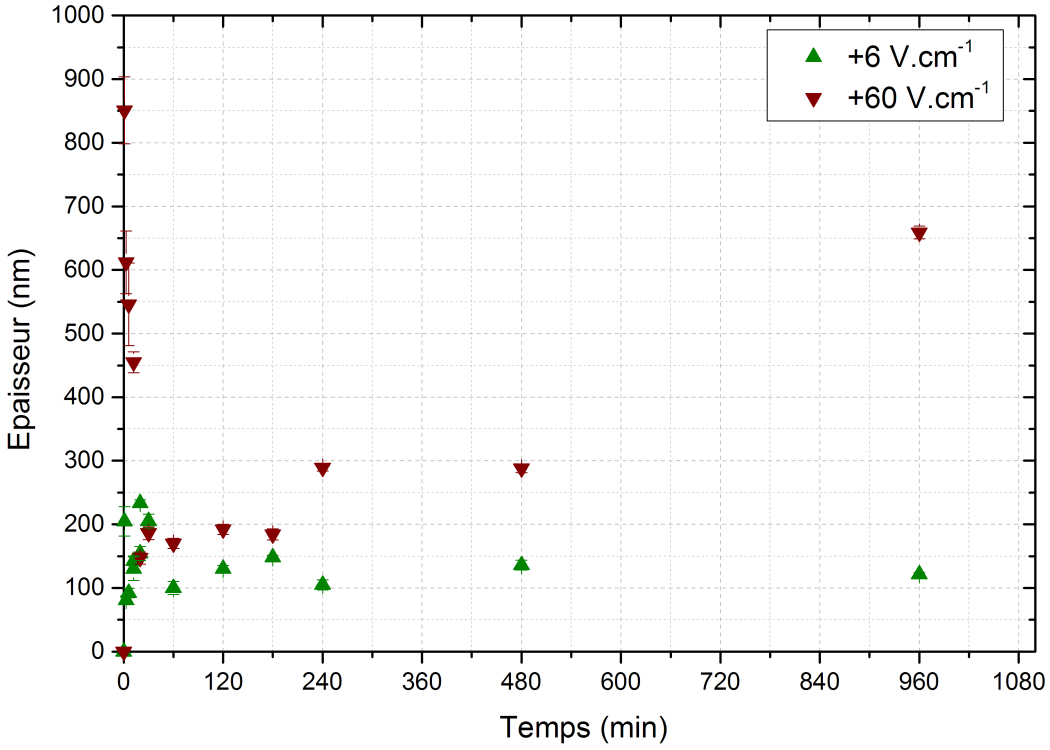


Figure 3.18 – Évolutions des épaisseurs en fonction de la durée de dépôt pour deux valeurs du champ électrique appliqué +6 (▲) et +60 (▼) $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si).

Une augmentation des épaisseurs est observée en fonction de la durée de dépôt, pour les deux potentiels étudiés, suivi d'un phénomène de saturation. Afin d'étudier plus finement ces évolutions, les résultats ont été dissociés en deux domaines :

- ➢ pour des durées variant de 0 à 30 min : *Courte cinétique*
- ➢ pour des durées variant de 30 min à 16 h : *Longue cinétique*

- ➢ *Courte cinétique (0 - 30 min)*

Pour de courte durée de dépôt, un régime linéaire semble s'établir lorsqu'un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ est appliqué.

Sur le graphique de la figure 3.19 sont reportées les données expérimentales pour des revêtements obtenus à partir d'une dilution du Ludox® HS-40 à 3 %mass. en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$. Le tracé de la relation de Hamaker calculée en appliquant ces mêmes conditions de dépôt montre qu'elle est vérifiée pour une courte cinétique en considérant un *sticking parameter* égale à 6.10^{-4}. Dès lors, le fait de pouvoir superposer les points expérimentaux à la relation de Hamaker, nous permet d'avancer que le dépôt se forme suite à un mécanisme de migration-coagulation [170]. En effet, la relation de Hamaker traduit une relation linéaire entre la masse déposée, donc l'épaisseur formée, et les conditions de dépôt. Pour répondre à cette linéarité, le mécanisme de dépôt opérant au cours de l'EPD est un mécanisme de migration-coagulation. Ce mécanisme semble se mettre en place sur des cinétiques de 30 min avec le système SiO_2/Si. Un autre mécanisme est proposé par Collinson [131] et Shacham [171]. Ils suggérèrent un mécanisme de gélation suite à la variation locale du pH à proximité de la surface de l'électrode de travail. Cette variation induit, en présence d'alkoxylane (hydrolysé), la polymérisation. Dans le cas de l'utilisation du Ludox® HS-40, étant donné qu'un gel se comportant comme un polyélectrolyte entoure les nanoparticules de silice, ce mécanisme pourrait se mettre en place. Cependant, pour pouvoir appliquer ce mécanisme une forte variation du pH doit se produire car la suspension reste stable jusqu'à de faibles de pH (cf. paragraphe 3.1.1.2.b). Ce mécanisme s'établit peut être dans des conditions plus agressives lorsqu'un potentiel de la zone ② est appliqué par exemple et sur une longue cinétique. Cependant, lorsque la relation de Hamaker peut être appliquée, il s'agit de conditions de dépôt « douces » correspondant à faible champ électrique appliqué sur une courte durée de dépôt au cours desquelles le dépôt se forme suite à la migration puis la coagulation des nanoparticules à la surface de l'électrode.

Concernant les dépôts obtenus en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$, de fortes épaisseurs (850 nm) sont atteintes pour une durée de dépôt de 1 min. Une décroissance de cette épaisseur est observée jusqu'à une durée d'environ 20 min. Il est rappelé que les épaisseurs mesurées sont réalisées sur la zone de l'échantillon apparaissant la plus épaisse et la plus homogène. Dans le cas des échantillons réalisés entre 1 et 30 minutes (cf. tableau 3.11), le dépôt se présente en deux parties : une partie supérieure (en haut de la zone immergé) très peu épaisse, et une partie inférieure (en bas de la zone immergé) plus épaisse correspondant aux mesures d'épaisseurs représentées sur le graphique de la figure 3.18. Des dégradés de couleurs sont observés (cf. tableau 3.10). Au plus mince, environ 50 nm, le revêtement est de couleur brune. Les différentes nuances de couleur pouvant être observées sont reportées dans le tableau 3.11 [66]. Les dégradés de couleur nommés dans ce tableau sont nettement observés sur la photographie du revêtement obtenu au bout de 3 min de dépôt (cf. tableau 3.10). Le revêtement s'homogénéise à partir d'une durée de dépôt de 30 minutes. Au-delà de cette durée, son épaisseur augmente avec la durée du dépôt. Ce type de répartition du dépôt, plus épais

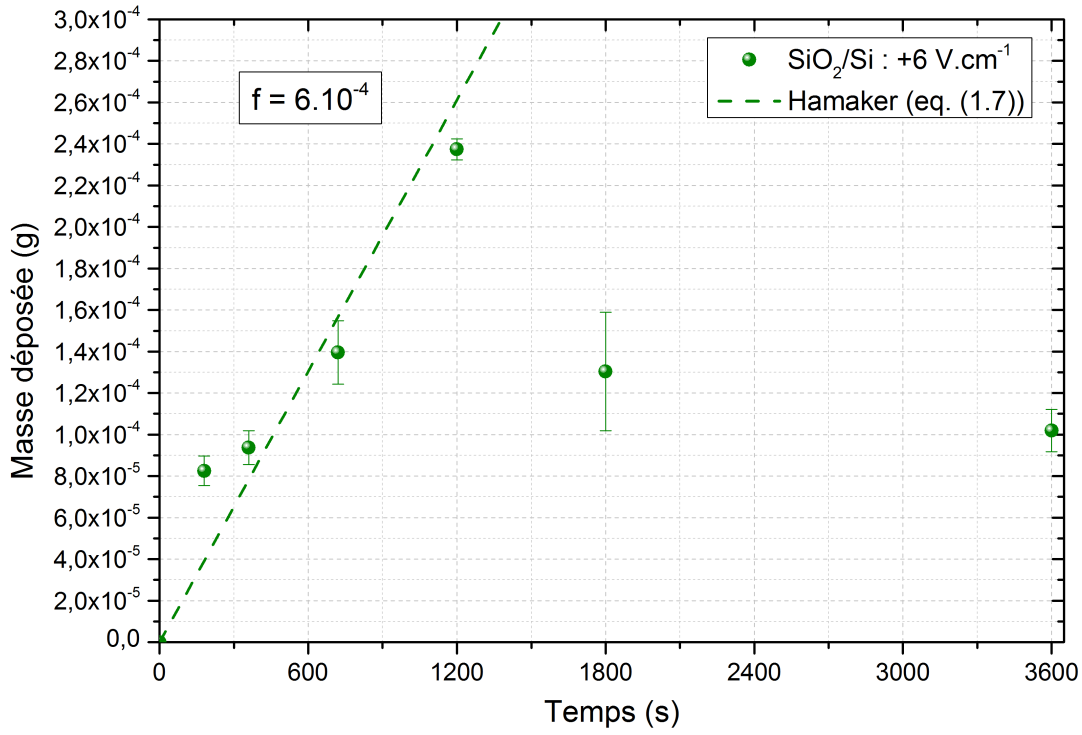


Figure 3.19 – Évolutions de la masse déposée calculée à partir des données expérimentales (●) et du modèle de Hamaker (–), en fonction de la durée de dépôt pour un champ électrique appliqué de +6 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si).

en bas qu'en haut, a également été observé par Dusoulier [6]. Il peut être expliqué par un phénomène de mauvaise accroche suite à un nombre trop important de particules en approche de l'électrode. Par gravité, ces particules s'entassent sur la partie basse du revêtement.

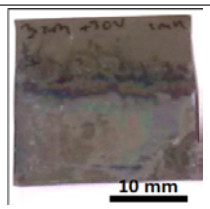
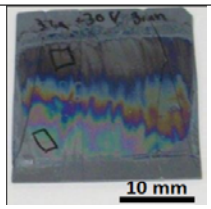
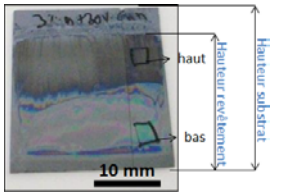
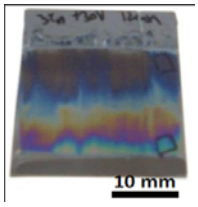
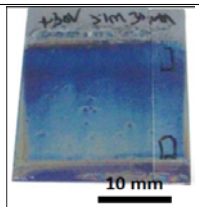
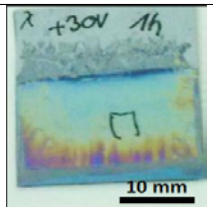
<table>
<tr><td colspan="3">EPD SiO_2-Ludox® (3 %mass.) sur Si à +60 V.cm^{-1}</td></tr>
<tr><td>1 min</td><td>3 min</td><td>6 min</td></tr>
<tr><td> 
</td><td> 
</td><td> 
</td></tr>
<tr><td>12 min</td><td>30 min</td><td>60 min</td></tr>
<tr><td> 
</td><td> 
</td><td> 
</td></tr>
</table>

Tableau 3.10 – Photographies des revêtements obtenues entre 1 et 60 minutes au cours d'EPD à +60 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

Épaisseur	couleur
50	Brun clair
120	Bleu royal
200	Or clair
250	Orange-melon
310	Bleu
390	Jaune
500	Vert bleu
600	Rose oeillet
850	Violet-rouge clair

Tableau 3.11 – Couleur de revêtement de silice suivant son épaisseur [66].

Ainsi, les cinétiques de dépôt sur la gamme de potentiel de la zone ② présentent des singularités qui sont directement liées à la formation simultanée du dépôt de silice et de l'oxydation du wafer de silicium. Dans cette gamme de potentiel, le modèle de Hamaker ne peut pas être appliqué. Le dépôt et l'oxydation contribuent tous deux à la formation du revêtement.

➢ *Longue cinétique (30 min - 16 h)*

Pour un champ électrique appliqué de +6 $V.cm^{-1}$, un phénomène de saturation de l'épaisseur pour une valeur d'environ 150 nm, est observé conformément à ce que

prédisent les modèles cinétiques (cf. figure 3.18). L'appauvrissement en nanoparticules n'explique pas ce phénomène de saturation pour la même raison observée avec le système SiO_2/Pt. La confrontation des résultats expérimentaux avec le modèle de Sarkar et Nicholson (cf. équation (1.13)) conduit aux valeurs de 1 et $1,25.10^{-4}$ g respectivement pour f et m_0. Dès lors, la saturation semble également être une conséquence de la résistance issue de la formation du revêtement bien que la valeur de f semble indiquer un bon collage des particules.

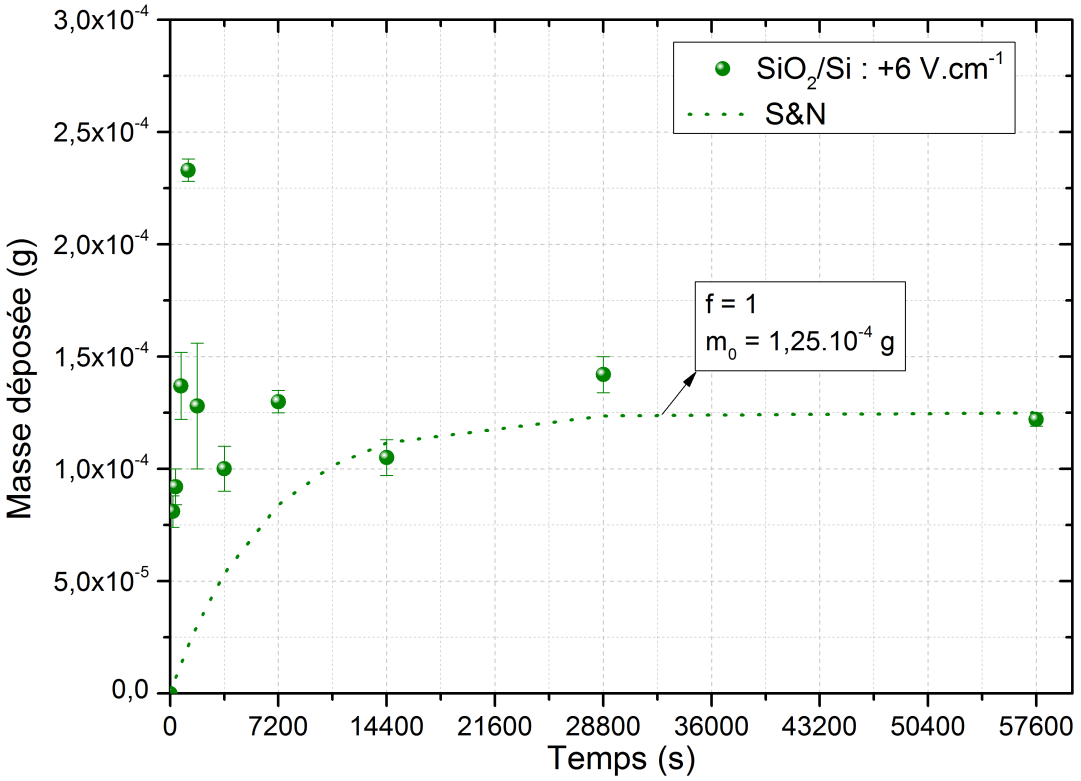


Figure 3.20 – *É*volutions de la masse calculée à partir des données expérimentales (●)et du modèle de Sarkar et Nicholson (...), en fonction de la durée de dépôt en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

Pour un champ électrique appliqué de +60 $V.cm^{-1}$, un phénomène de saturation pour une valeur d'environ 300 nm est également observé (cf. figure 3.18). Cependant, une épaisseur de 650 nm est mesurée pour une durée de dépôt de 16h. L'observation MEB de la coupe transversale de cet échantillon met en évidence une couche compacte probablement grâce à l'oxydation qui se produit simultanément avec le dépôt des nanoparticules (cf. tableau 3.12). Il est probable que l'épaisseur élevée mesurée soit la résultante de ces deux phénomènes.

(b) Concentration en nanoparticules

Pour étudier l'effet de la variation de la concentration initiale en nanoparticules dans la suspension, la durée du dépôt est fixée à 1h. Les conditions expérimentales

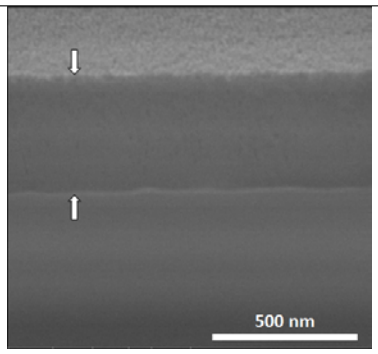
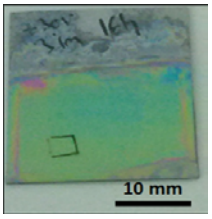
EPD SiO_2-Ludox® (3 %mass.) sur Si à +60 $V.cm^{-1}$ pendant 16 h	
MEB	photographie
	

Tableau 3.12 – Image MEB et photographie du revêtement obtenu sur silicium au cours d'un EPD de 16 h en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ (SiO_2/Si).

sont récapitulées dans le tableau 3.13. Les épaisseurs des revêtements obtenus dans ces conditions sont reportées sur le graphique de la figure 3.21.

Concentration	**[0 - 10] %m**
Durée du dépôt	1 h
Potentiel appliqué	+{ 3 ; 30 } V
Distance de travail	0,5 cm
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)

Tableau 3.13 – Conditions de dépôt à concentrations variable pour le système SiO_2/Si.

Un comportement quasi linéaire est observé lorsque le champ électrique est égal à +6 $V.cm^{-1}$. Ce comportement induit les mêmes observations faites pour le système SiO_2/Pt. Les échanillons obtenus pour une durée de dépôt de 1h correspondant au régime de saturation, l'épaisseur limité déposée est fonction de la concentration en nanoparticules présente à proximité de l'électrode.

Lorsque le champ électrique est plus élevé, +60 $V.cm^{-1}$, les revêtements obtenus résultent du dépôt par EPD et de l'oxydation du wafer de silicium comme le montre les observations MEB de coupes transversales au tableau 3.14. Sur ces clichés deux couches de silice sont observées ce qui n'est pas le cas pour les dépôts obtenus en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$. Nous nous sommes donc intéressés dans la suite de ce chapitre à identifier quelle peut être la part de l'oxydation du wafer de silicium au cours de l'EPD.

3.2.2.3 Oxydation du wafer de silicium

Pour étudier l'oxydation du wafer de silicium, une polarisation anodique en milieu alcalin est réalisée. Pour cela, une solution est préparée à base de NaOH équivalente à

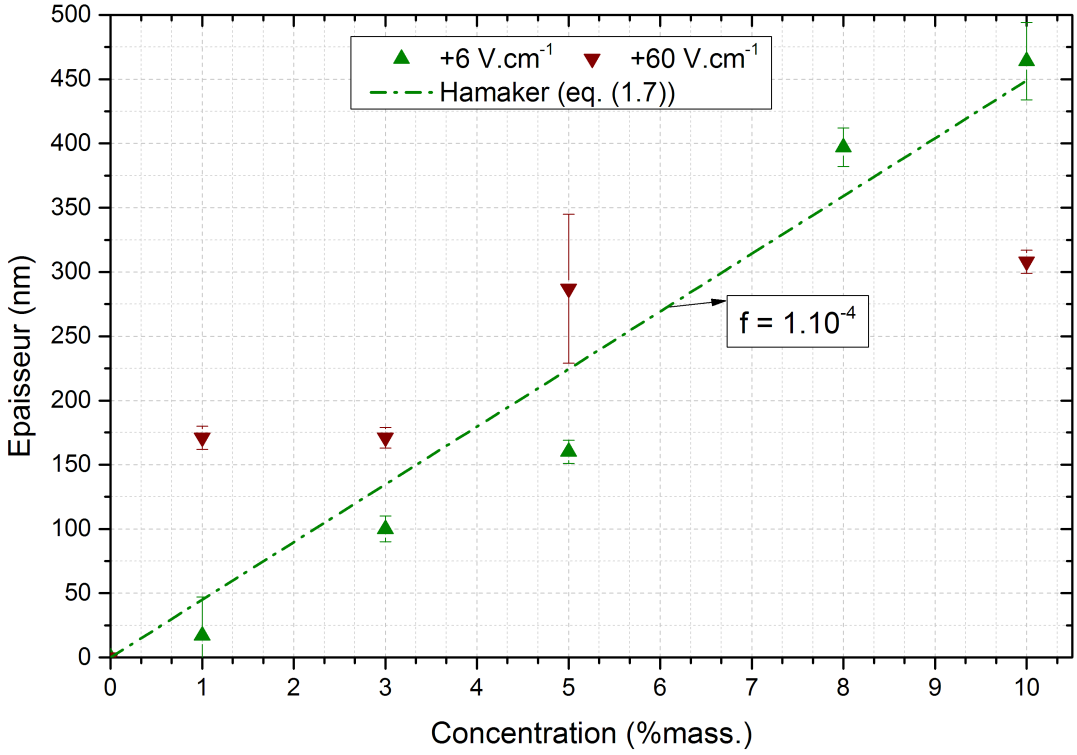


Figure 3.21 – Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration initiale en nanoparticules pour deux champs électriques appliqués +6 (▲) et +60 (▼) $V.cm^{-1}$ pendant une durée de dépôt de 1 h (SiO_2/Si).

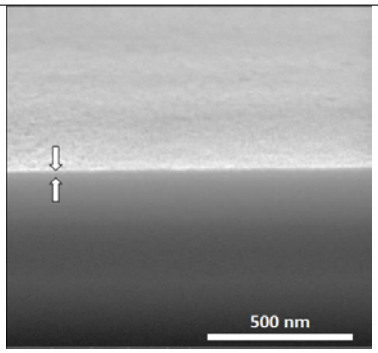
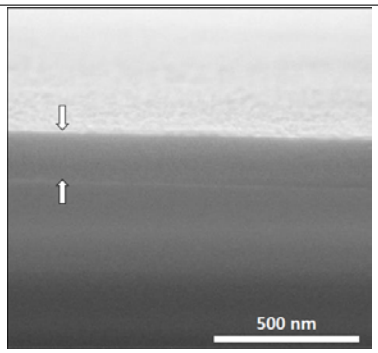
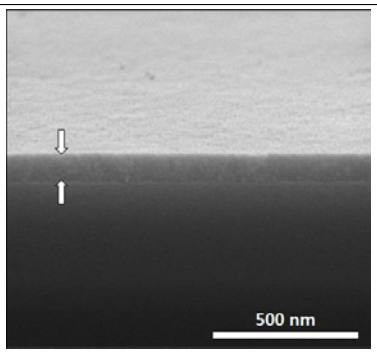
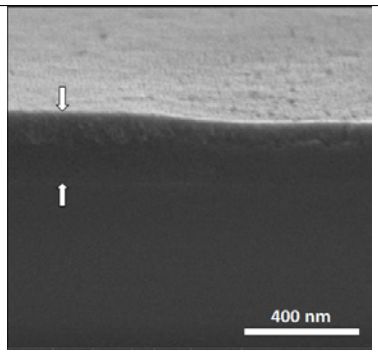
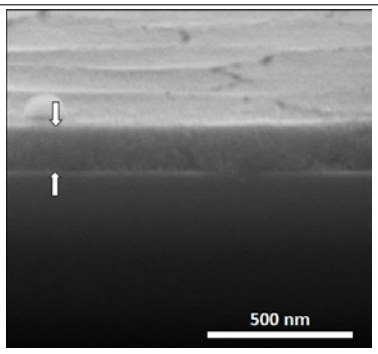
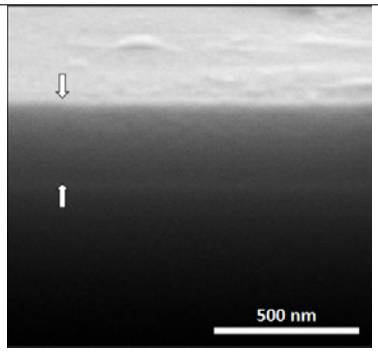
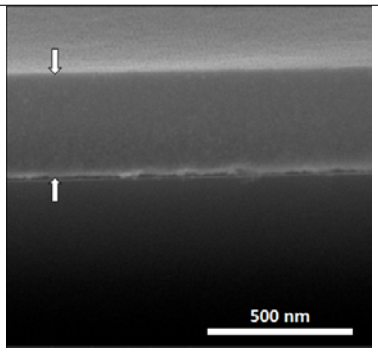
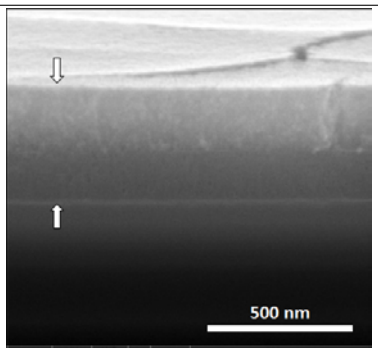
Système SiO_2/Si		
C_s	$+6\ V.cm^{-1}$	$+60\ V.cm^{-1}$
1 %mass.		
3 %mass.		
5 %mass.		
10 %mass.		

Tableau 3.14 – Images MEB d'une coupe transversale des revêtements obtenus à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 1, 3, 5 et 10 %mass. en appliquant un champ électrique de +6 ou +60 $V.cm^{-1}$.

la solution utilisée pour les dilutions du Ludox®,présentant un pH de 9,7. Comme pour l'EPD, le wafer de silicium, positionné à l'électrode de travail, et la contre électrode de platine sont plongés dans la solution ionique.

(a) Observation de l'oxydation

Lorsqu'une polarisation anodique du wafer de silicium est réalisée en milieu basique en appliquant un potentiel de +30 V, un phénomène d'oxydation est directement observé par un changement de couleur à la surface du wafer de silicium (cf. tableau 3.15). La réalisation d'une image MEB sur une coupe transversale de ce wafer de silicium montre la formation d'une couche d'oxyde à sa surface.

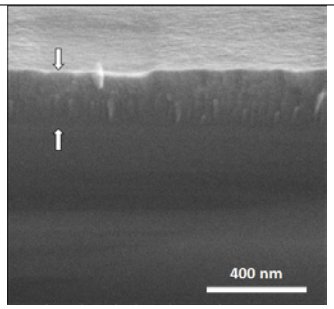
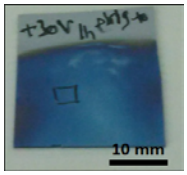
Si oxydé	
MEB : coupe transversale	Photo substrat
	

Tableau 3.15 – Image MEB et photographie d'un wafer de silicium oxydé par polarisation anodique à + 30 V en milieu alcalin pendant 1 h.

Pour conforter le phénomène d'oxydation observé, un wafer de silicium vierge a été caractérisé par réflectivité des rayons X en comparaison avec un wafer de silicium oxydé à +30 V pendant 1h (cf. figure 3.22). Il peut être observé qu'aucune couche d'oxydation naturelle n'est mesurée à la surface du wafer de silicium non traité par l'absence d'oscillations sur les courbes de mesure. Par contre, une couche d'oxydation d'environ 38 nm est mesurée pour le wafer de silicium oxydé à un potentiel de +30 V en milieu basique.

(b) Oxydation en fonction du potentiel appliqué

Pour étudier le phénomène d'oxydation en fonction du potentiel appliqué, la durée des essais a été fixée à 1 h. Comme les revêtements obtenus par EPD, les épaisseurs de la couche d'oxyde formée sont mesurées par EDX-X-film. Sur le graphique de la figure 3.23 sont reportées les épaisseurs de la couche d'oxyde formée à la surface du wafer de silicium (★) quand celle-ci est présente en fonction du potentiel appliqué. Ces valeurs sont positionnées en parallèles des valeurs des épaisseurs mesurées sur des revêtements formés par EPD à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (●).

L'observation des points correspondant à l'oxydation révèlent l'apparition d'une couche d'oxydation à partir d'un potentiel de +20 V. En comparaison avec les épais-

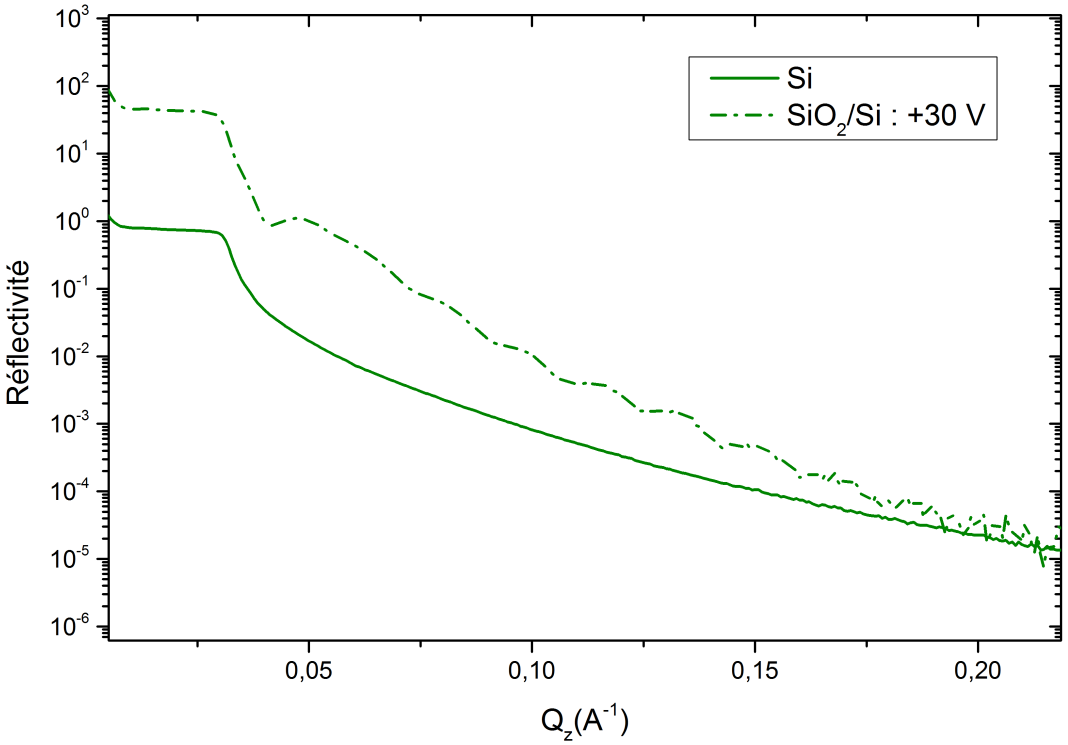


Figure 3.22 – Réflectivités mesurés par RRX sur un wafer de silicium exempt de traitement et sur un wafer de silicium traité par polarisation anodique en milieu basique en appliquant un potentiel de +30 V.

seurs des revêtements obtenus par EPD, l'apparition d'une couche d'oxyde correspond à la remontée des épaisseurs. En effet, les dépôts réalisés par EPD (●) montrent une légère décroissance des épaisseurs pour des potentiels inférieurs à +20 V. Lorsque le potentiel appliqué augmente, ces épaisseurs augmentent avec l'apparition de l'oxydation du wafer de silicium. Ce comportement semble indiquer le fait que l'oxydation aiderait à la formation d'un revêtement lorsqu'un fort potentiel est appliqué (> +10 V) ou bien que la couche d'oxydation formée soit comprise dans la mesure du revêtement de nanoparticules.

Des mesures par spectroscopie infrarouge de la réflectance du substrat ont été réalisées afin de confirmer la formation d'une couche d'oxyde. Sur le graphique de la figure 3.24 sont reportées les spectres de réflectance de ces différents échantillons, mesurés avec la sphère d'intégration (cf. paragraphe 2.3.3.2). D'après ces mesures, le pic caractéristique de la formation de liaisons Si-O-Si, traduisant l'oxydation du wafer de silicium, apparait à partir d'un potentiel appliqué de +10 V. Plus l'épaisseur de la couche d'oxydation augmente, plus l'intensité de ce pic est élevée. Cette épaisseur augmente avec l'augmentation de la valeur du potentiel. Pour une faible épaisseur, à +10 V, celle-ci est détectée par réflectivité mais ne l'est par EDX-X-film. Ceci est simplement dû à la limite de détection de cette technique. Ainsi, l'oxydation semble s'opérer à partir d'un potentiel appliqué de +10 V.

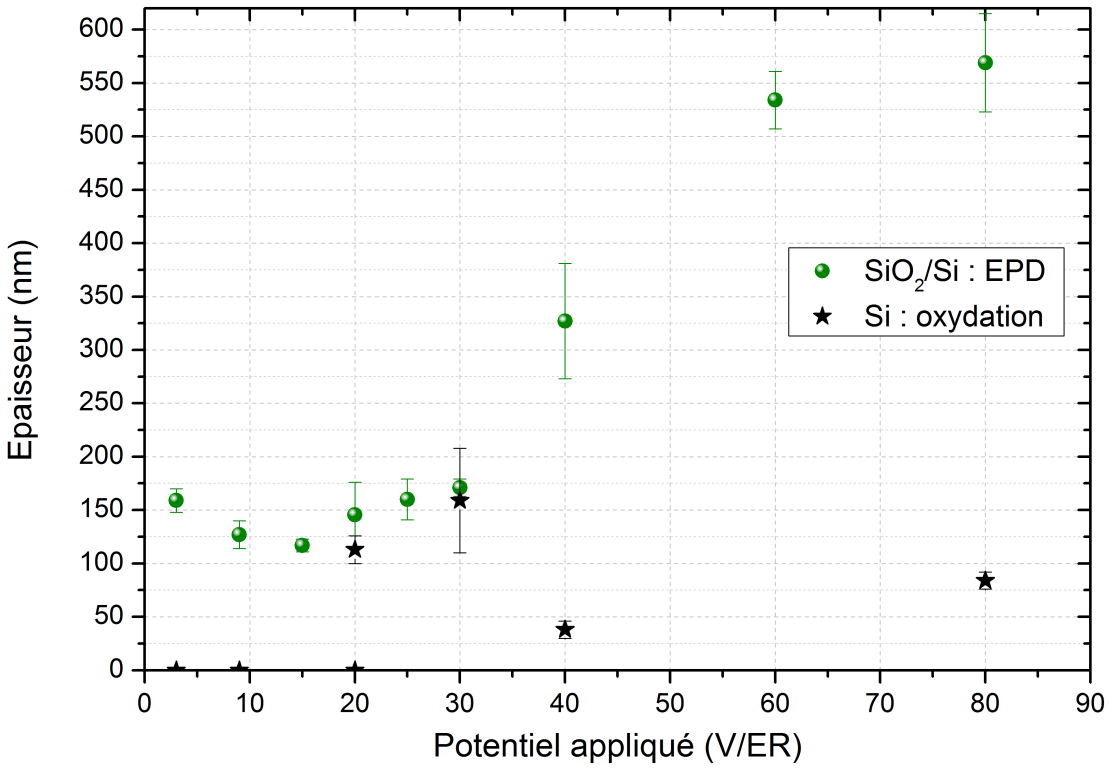


Figure 3.23 – Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus par EPD avec le système SiO_2/Si et des couches d'oxydation sur wafer de silicium en fonction du potentiel appliqué.

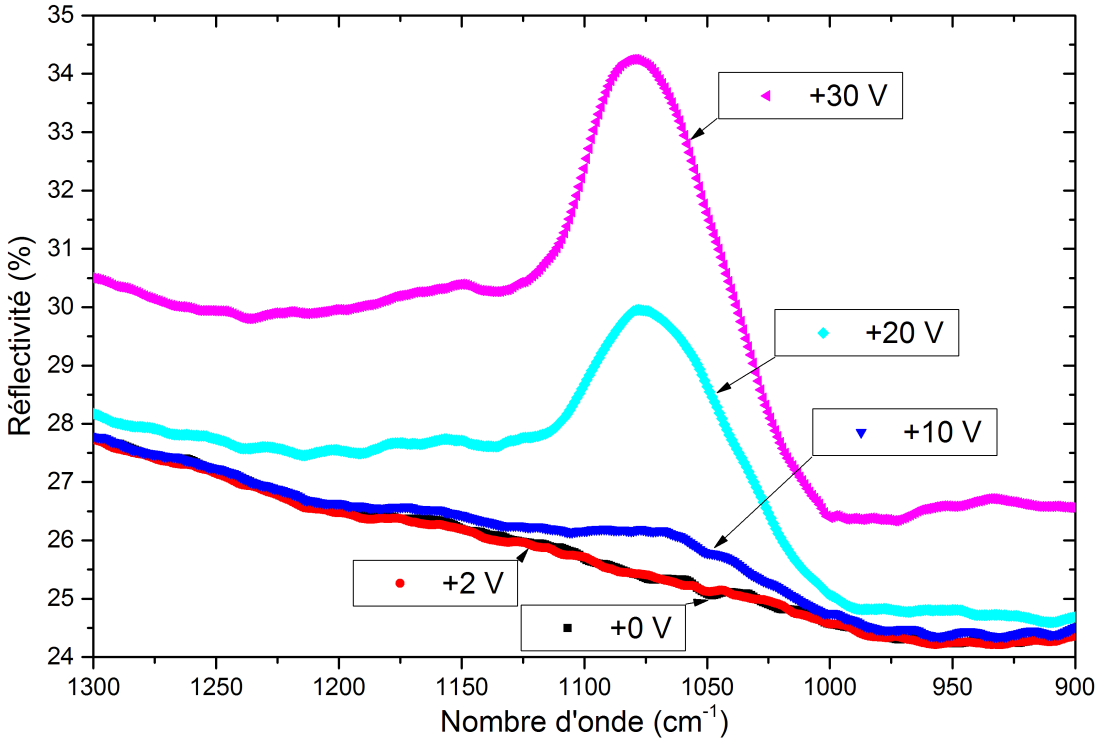


Figure 3.24 – Spectre de réflectance mesuré par spectroscopie infrarouge sur les wafer de silicium oxydés en appliquant différentes valeurs de potentiel.

(c) En fonction de la durée du dépôt

Les échantillons ont été réalisés en imposant un potentiel de +30 V entre 1 et 60 min. Sur le graphique de la figure 3.25 sont reportées les valeurs des mesures par EDX-X-film réalisées sur ces échantillons. Les épaisseurs mesurées sur les revêtements élaborés par EPD à +30 V avec le système SiO_2/Si sont également reportées sur ce graphique. L'allure de ces courbes indique que la diminution des épaisseurs des revêtements formés par EPD semble se stabiliser avec l'apparition de l'oxydation. L'oxydation (★) commence à être mesurée à partir d'une durée de 60 min. La cinétique d'oxydation semble donc être lente.

En milieu alcalin, la réaction d'oxydation anodique du silicium est caractérisée par un potentiel assez négatif (- 0,8 V/ENH à pH = 0) [172]. Le mécanisme de dissolution résulte de la réaction chimique entre les liaisons Si-Si de surface catalysée par les ions OH^- qui assure également la solubilité des produits de réaction [169]. Plus précisément, le groupement SiOH résulte de la rupture d'une liaison superficielle SiH catalysée par les ions OH^-. Ce groupement SiOH polarise les liaisons Si-Si qui peuvent à leur tour être rompues par réaction rapide avec l'eau. Un fois l'atome de silicium oxydé (parti en solution), la surface hydrogénée est régénérée [172]. De bons oxydes anodiques peuvent ainsi être réalisés par électrochimie [173]. La combinaison de l'oxydation alcaline et de la polarisation anodique permet d'avoir la formation d'une couche d'oxyde. Dans notre cas, l'atome de silicium oxydé semble être redéposé à la surface de l'électrode permettant ainsi de renforcer l'adhésion du dépôt de nanoparticules de silice.

(d) Oxydation au cours de l'EPD

Suite à ces différents essais et caractérisations, nous nous sommes demandés s'il était possible de déterminer l'épaisseur de la couche de silice obtenue par EPD de nanoparticules à +60 $V.cm^{-1}$, indépendamment de l'épaisseur de la couche d'oxyde formée suite à l'oxydation du wafer de silicium. Pour cela, deux essais ont été réalisés spécifiquement.

1^{er} **essai** (n°1 tableau 3.16) : dans une première étape, une oxydation du wafer de silicium par polarisation alcaline à +30 V est réalisée. Une fois la couche d'oxyde obtenue et caractérisée, le wafer de silicium est réutilisé pour réaliser un EPD en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ à partir d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. Cette procédure va permettre d'observer le comportement de la couche d'oxyde vis-à-vis du dépôt de nanoparticules.

2^{nd} **essai** (n°2 tableau 3.16) : cette 2^{nde} expérience est également constituée de deux étapes. La première étape consiste à réaliser un EPD en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ à partir d'une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. Une fois ce revêtement obtenu est caractérisé, le wafer de silicium est réutilisé comme précédemment pour réaliser un EPD en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ à partir d'une autre suspension du Ludox® HS-40 diluée

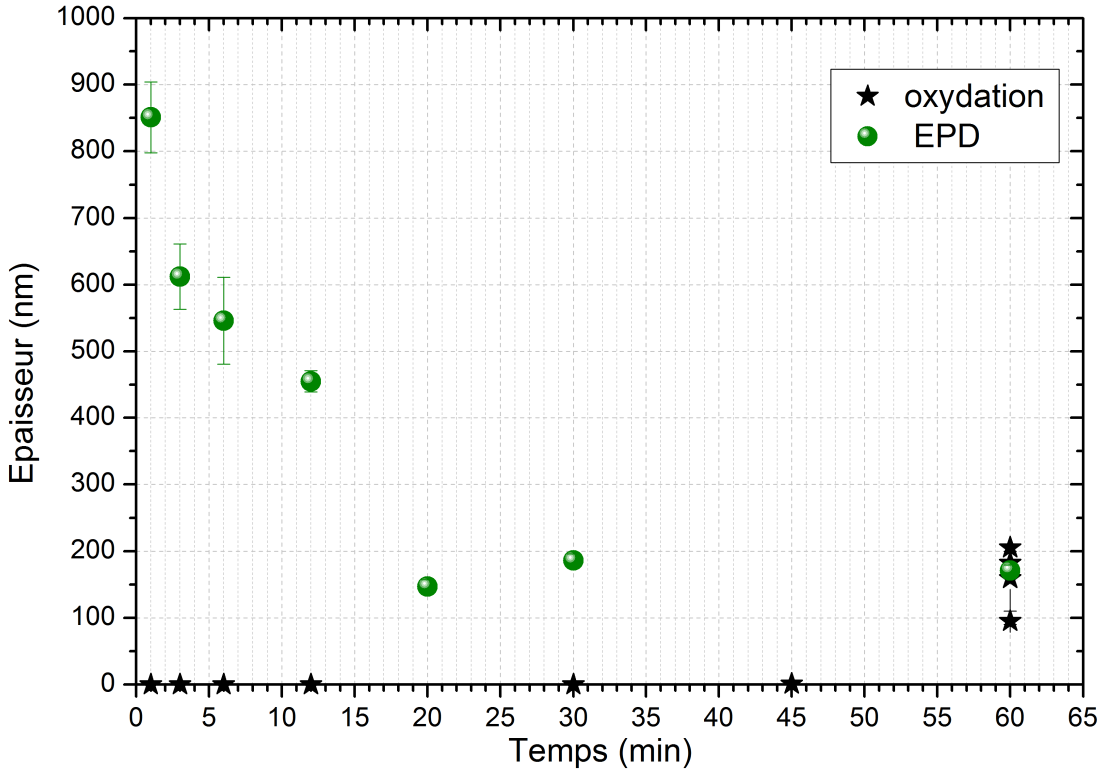


Figure 3.25 – Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus par EPD avec le système SiO_2/Si et des couches d'oxydation sur wafer de silicium en fonction de la durée d'application du potentiel.

à 3 %mass. Cette procédure va permettre de comparer la couche d'oxyde de la première étape à un dépôt de nanoparticules.

Dans le tableau 3.16 sont reportées les images MEB d'une coupe transversale des trois revêtements étudiés ainsi que les épaisseurs des couches des différentes étapes.

Concernant l'essai n°1, la délimitation entre la couche de nanoparticules sur le substrat oxydé et la couche oxydée est observée par la présence d'une ligne horizontale délimitant ces deux étapes du procédé. Cette ligne horizontale pourrait également représenter, sur le revêtement comparé, la délimitation entre une couche d'oxyde et le dépôt de nanoparticules afin de pouvoir distinguer la part de chacun de ces deux phénomènes. Cependant, cela ne semble pas possible. L'oxydation semble limiter la formation du dépôt de nanoparticules étant donné que l'épaisseur totale du revêtement comparé (160 nm) est inférieure à lépaisseur obtenur lors de la deuxième étape de l'essai n°1 (230 nm).

Concernant le revêtement obtenu avec l'essai n°2, aucune délimitation n'est présente. Le 1^{er} revêtement réalisé à +6 $V.cm^{-1}$ n'est pas dissociable du $2^{ième}$ revêtement réalisé à +60 $V.cm-1$.

D'après les données de ce tableau, l'oxydation se produisant au cours de l'EPD semble limiter le dépôt de nanoparticules. De plus, réaliser un dépôt à +60 $V.cm^{-1}$ sur un wafer de silicium présentant un 1^{er} dépôt de nanoparticules permet d'augmenter les valeurs des épaisseurs (280 nm). La réalisation d'un premier revêtement de nanoparticules de silice semble jouer le rôle de revêtement protecteur vis-à-vis de l'oxydation.

3.2.2.4 Conclusion

Le système SiO_2/Si présente un comportement favorable vis-à-vis de l'électrolyse de l'eau. En effet, le voltampérogramme dévoile la mesure d'une large fenêtre électrochimique liée au passage d'une faible densité de courant [155]. Cette large fenêtre électrochimique permet d'augmenter l'épaisseur des dépôts jusqu'à un champ électrique de +20 $V.cm^{-1}$. $\grave{A}$ partir de cette valeur, l'oxydation du wafer de silicium interfère de plus en plus avec le dépôt de nanoparticules jusqu'à ce que l'électrolyse de l'eau prenne le dessus à partir d'un potentiel appliqué de +80 $V.cm^{-1}$. $\grave{A}$ partir de cette valeur, les dépôts sont fortement dégradés.

L'augmentation des épaisseurs peu également être modulée en fonction de la concentration initiale en nanoparticules lorsqu'un champ électrique inférieur à +20 $V.cm^{-1}$ est appliqué. Comme avec le système SiO_2/Pt, la concentration permet de contrôler les épaisseurs formées. Cependant, si la concentration est trop élevée ($>$ 10 %mass.), les dépôts manquent d'adhésion et le revêtement se décroche.

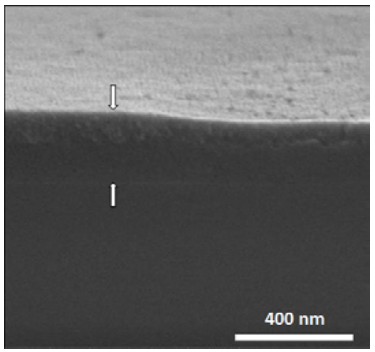
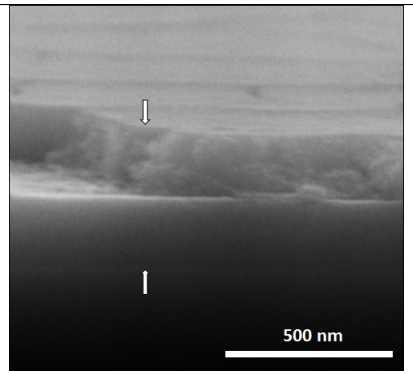
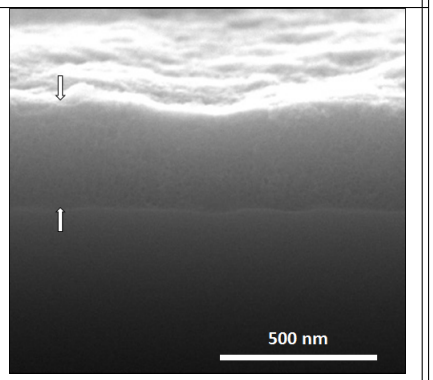
SiO_2/Si		Revêtement comparé	n°1	n°2
MEB				
z	$z_{1^{ère}étape}$ (nm)	160	205	156
	$z_{2^{ième}étape}$ (nm)		230	280
	z_{totale} (nm)	160	435	436

Tableau 3.16 – Coupes transversales du revêtement comparé (EPD à +60 $V.cm^{-1}$ à partir du Ludox® HS-40 dilué à 3 %mass.) et des revêtements obtenus avec les essais n°1 et 2 (SiO_2/Si).

3.3 Avantage de l'EPD : EPD vs Dip Coating

Pour mettre en avant l'efficacité de la technique de dépôt par EPD, les résultats (épaisseurs, organisations des nanoparticules) ont été comparés à ceux obtenus par un processus de trempage qui sera noté DC pour Coating by Dipping.

Les comparaisons sont faites entre des échantillons élaborés à partir de suspensions présentant la même concentration initiale en nanoparticules et pour une durée identique d'application du potentiel pour l'EPD et d'immersion pour le DC. Le substrat est ensuite retiré de la suspension manuellement, de la même manière que dans le cas du dépôt par EPD. La vitesse de sortie est un paramètre qui n'a pas été étudié bien qu'il ait une importance certaine. En effet, le DC met en oeuvre généralement le processus sol-gel pour former un revêtement. Dès lors, la transformation du sol en gel est une étape cinétique qui est déterminante vis à vis de l'épaisseur du revêtement, c'est pourquoi la vitesse d'extraction du substrat hors du sol est importante. Comme représenté sur le schéma de la figure 1.2, le dipping est généralement utilisé pour atteindre des épaisseurs comprises entre 100 et 1000 µm. L'EPD et le DC ont déjà fait l'objet de comparaisons par certains auteurs. Dans le cas d'un mélange silice-zircone, Castro et al. ont réalisés des revêtements à partir de suspensions sol-gel colloïdales. Ces auteurs montrèrent que l'EPD permet d'obtenir la même épaisseur limite que le DC en utilisant un sol dilué et une durée de dépôt plus courte.

La comparaison a été réalisée au laboratoire en utilisant deux suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 et 5 %mass. pour une durée de dépôt de 1 h. Sur le tableau 3.17 sont reportées les résultats du calcul du pourcentage de différence des épaisseurs entre celle obtenue par EPD, z_{EPD}, et celle obtenue par DC, z_{DC}.

Concentration		3 %mass.	5 %mass.
$\Delta z = z_{EPD} - z_{DC}$ %	SiO_2/Si	-0,15	0,17
	SiO_2/Pt	1,31	0,12

Tableau 3.17 – Pourcentage différentiel entre les épaisseurs obtenues par EPD et par DC avec les systèmes SiO_2/Pt et SiO_2/Si.

Ces résultats indiquent que les épaisseurs obtenues par EPD et par DC sont du même ordre de grandeur. Pour confirmer cela, d'autres essais ont été plus largement menés sur le wafer de silicium en faisant varier la concentration et la durée. L'ensemble des données obtenues sont représentées sur le graphique de la figure 3.26. Nous observons une similitude des épaisseurs mesurées.

Toutefois, cette mesure est une donnée ponctuelle représentative d'une aire de 13,103 μm^2 (cf. paragraphe 2.3.1.2). Pour mettre en évidence des comparaisons à plus grande échelle, les revêtements sont observés au MEB. Dans les tableau 3.18, 3.19 et 3.20 sont reportées les images de revêtements sur wafer de silicium, obtenus par DC et par EPD en appliquant un champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$. Ces revêtements ont été réalisés à partir d'une concentration de 1 et 10 %mass. pour une durée de dépôt de 1h et 16 h. Des

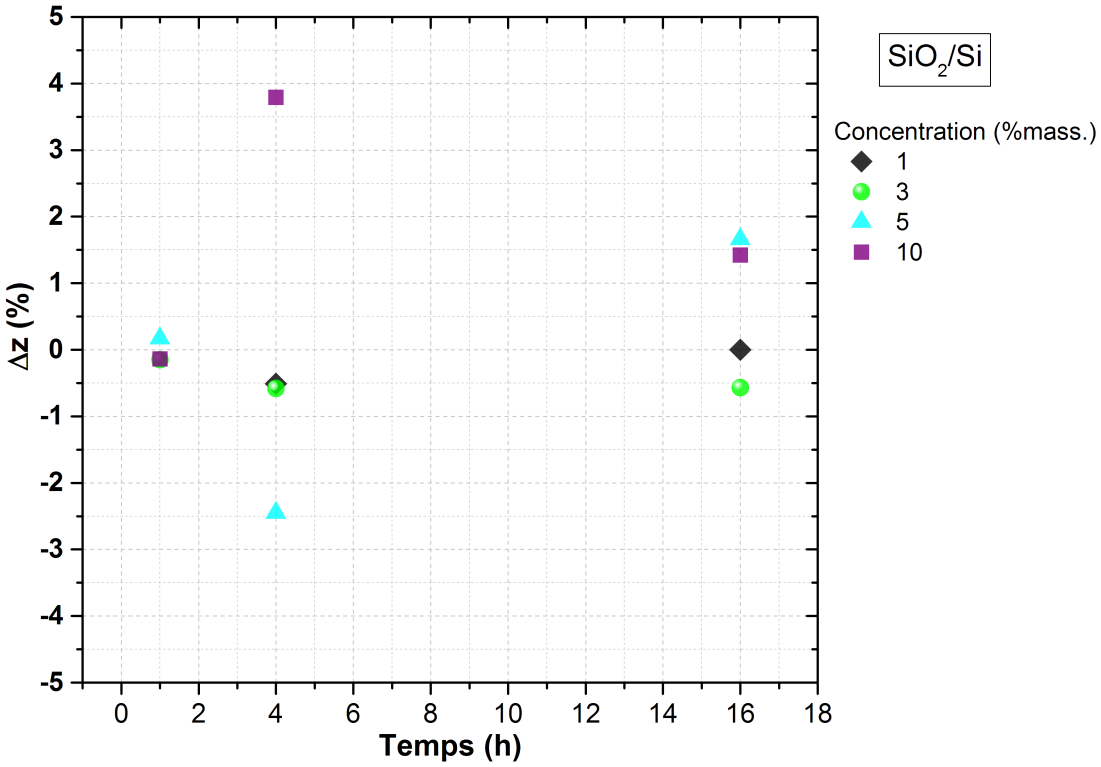


Figure 3.26 – Pourcentage différentiel entre les épaisseurs des revêtements obtenus par EPD et DC pour différentes concentrations, en fonction de la durée.

différences en termes de microstructure peuvent être observées. *À* partir d'une concentration initiale de 1 %m, un recouvrement plus uniforme est observé lorsqu'un champ électrique est appliqué. Les revêtements obtenus par DC mettent en évidence des défauts (stries horizontales) résultant d'une mauvaise accroche au substrat des nanoparticules de silice. *À* partir d'une concentration initiale de 10 %m, des fissurations des revêtements sont observées pour les revêtements obtenus avec les deux techniques. Cependant, le revêtement obtenu par EPD reste accroché à la surface du wafer de silicium, alors que le revêtement obtenu par dipping se décroche. Ces observations dénotent une mauvaise cohésion des nanoparticules et/ou une faible adhésion au substrat lorsque le revêtement est obtenu par DC.

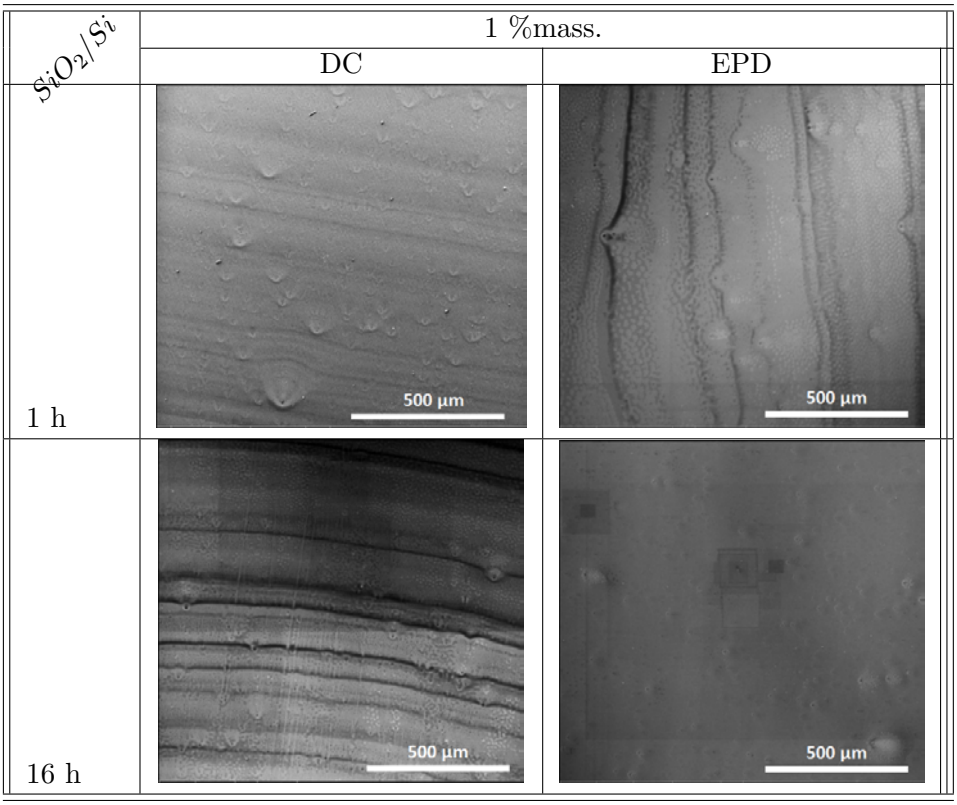


Tableau 3.18 – Images MEB de revêtements obtenus par EPD et DC à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 1 %mass. (SiO_2/Si).

Ainsi, comme le soulignèrent Boccaccini et al., l'EPD est capable de produire des dépôts, des revêtements présentant une haute homogénéité microstructurale, de fournir un contrôle des épaisseurs des revêtements, et de former une couche fine ou épaisse sur des substrats de différentes formes et une structure tridimentionellement poreuse et complexe [174].

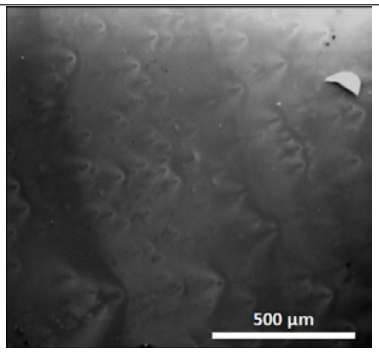
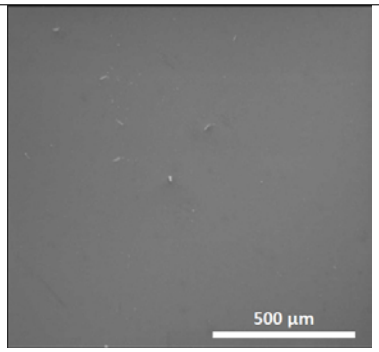
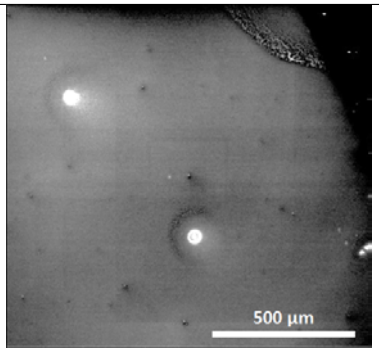
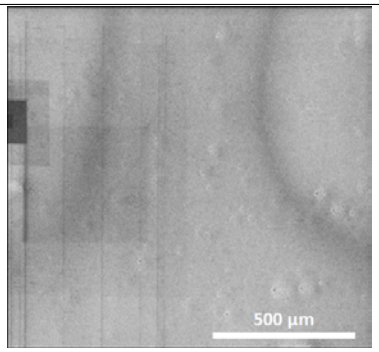
SiO_2/Si	3 %mass.	
	DC	EPD
1h		
16 h		

Tableau 3.19 – Images MEB de revêtements obtenus par EPD et DC à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. (SiO_2/Si).

3.4 Conclusion

Nous avons cherché à identifier les conditions de dépôt permettant de contrôler la formation d'un revêtement de nanoparticules de silice. Tout d'abord, nous avons pu noter que l'état de dispersion de la suspension colloïdale utilisée permet de réaliser des dépôts couche par couche. En effet, des monocouches ont pu être mesurées et observées par microscopie électronique à balayage.

En fonction du potentiel appliqué, nous avons observé des comportements différents en fonction de la nature de substrat utilisé et de son caractère conducteur ou semi-conducteur. En effet, pour le système SiO_2/Si, les épaisseurs augmentent jusqu'à 125 nm pour un champ électrique allant jusqu'à 20 $V.cm^{-1}$, alors que les épaisseurs atteignent un maximum de 110 nm avec un bas champ électrique égal à 4 $V.cm^{-1}$ pour le système SiO_2/Pt.

Lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'électrolyse de l'eau, les revêtements obtenus avec le système SiO_2/Pt présentent une diminution de leurs épaisseurs. Avec le système SiO_2/Si, cette limite de dégradation causée par l'électrolyse de l'eau est ressenti pour un potentiel appliqué plus élevé (à partir de +80 $V.cm^{-1}$). Le

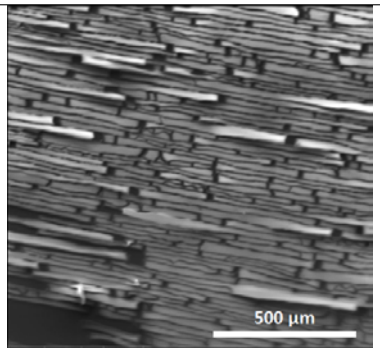
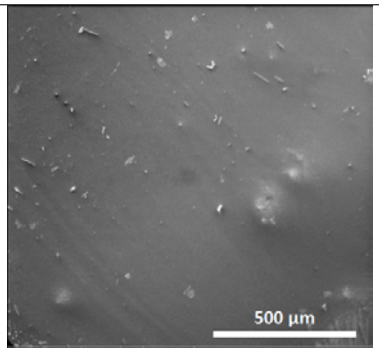
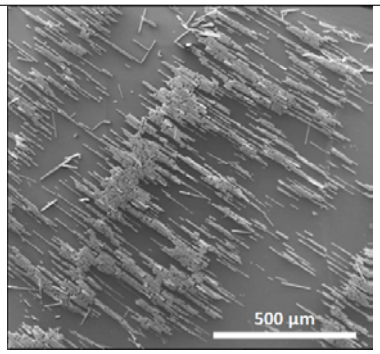
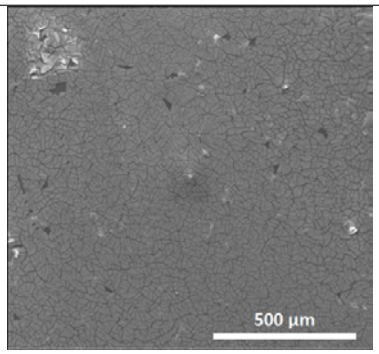
SiO_2/Si	10 %mass.	
	DC	EPD
1h		
16 h		

Tableau 3.20 – Images MEB de revêtements obtenus par EPD et DC à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 10 %mass. (SiO_2/Si).

wafer de silicium retarde cet impact grâce à sa semi-conductivité et à sa sensibilité à s'oxyder.

Lorsque le potentiel appliqué est inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau, il est alors possible de contrôler les épaisseurs formées avec le système SiO_2/Pt. Pour une durée de dépôt de 1h et à partir d'une concentration en nanoparticules inférieure à 10 %mass., les épaisseurs peuvent être modulées en appliquant un faible champ électrique égal à $+2\ V.cm^{-1}$. En comparaison avec le système SiO_2/Si, le potentiel correspondant à une diminution de l'impact de l'électrolyse correspond à une gamme de potentiel. Sa large fenêtre électrochimique permet d'appliquer un champ électrique de $+6\ V.cm^{-1}$ et de contrôler les épaisseurs du revêtement et son homogénéité pendant une durée de dépôt de 1h et à partir d'une concentration en nanoparticules inférieure ou égale à 10 %mass.

Chapitre 4

EPD à partir de systèmes modifiés et propriétés optiques

Sommaire

4.1 Modification du milieu dispersif : ajout d'éthanol 116
4.1.1 Étude du mélange eau(pH 9,7)-éthanol 117
4.1.2 Étude de la formulation Ludox®-éthanol 118
4.1.3 Dépôts 119
4.1.4 En résumé 124
4.2 Modification de la conductivité du système 124
4.2.1 Modification de la suspension : ajout de Na_2SO_4 124
4.2.2 Modification du substrat 128
4.3 Modification du potentiel zêta 134
4.3.1 Stabilisation stérique 134
4.3.2 Stabilisation électrostérique 141
4.3.3 Conclusion modification du potentiel zêta 145
4.4 Propriétés optiques 149
4.4.1 Propriétés optiques des revêtements de silice à partir de PAA et de PVA 149
4.4.2 Propriétés optiques des revêtements de silice avec ajout de βCD 152
4.4.3 Conclusion 153
4.5 Conclusion 154

L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'influence de la modification des propriétés physico-chimiques du système sur les caractéristiques des revêtements. La constante diélectrique, la conductivité du système et le potentiel zêta sont les paramètres impactés par les additifs incorporés au Ludox® HS-40. Pour cela, le milieu dispersif est modifié en incorporant un volume variable d'éthanol à la dispersion. La conductivité du système est modifiée soit en incorporant un sel à la dispersion (modification de la conductivité ionique) soit en utilisant un substrat composé (modification de la conductivité électrique). Le potentiel zêta est modulé par l'ajout de polymères ionique ou non-ionique. La modification de ces différents paramètres a un impact direct sur la formation du dépôt dans les conditions optimales définies au chapitre 3. Il est rappelé que pour cette étude, certains paramètres ont été conservés par rapport aux résultats obtenus au chapitre 3, la concentration de la suspension est fixée à 3 %mass. et la durée de dépôt à 1h. Nous cherchons ainsi à identifier les optimisations qui peuvent être faites en termes d'évolution des épaisseurs et d'adhésion suivant les changements apportés aux propriétés physico-chimiques du Ludox® HS-40.

4.1 Modification du milieu dispersif : ajout d'éthanol

D'après le fabricant, l'éthanol est un solvant qui peut être ajouté au Ludox® HS-40 tout en conservant sa stabilité [175]. La modification du milieu dispersif induit une

modification de la constante diélectrique du milieu. De ce fait, une diminution de la conductivité de la suspension est attendue.

L'ajout d'éthanol à un milieu basique (pH 9,7) est étudié dans un premier temps par la réalisation de cycles de voltampérométrie. Dans un deuxième temps, l'influence de l'éthanol sur le Ludox® HS-40 est étudiée à l'aide de mesures par DLS et ELD. Dans un troisième temps, des revêtements sont réalisés à partir de différents mélanges Ludox® HS-40-éthanol.

4.1.1 Étude du mélange eau(pH 9,7)-éthanol

L'éthanol est un solvant miscible à l'eau. Les constantes diélectrique (ε) de l'eau et de l'éthanol sont respectivements égales à 82 et 24,3. La constante diélectrique d'un solvant apporte une information sur le critère de dissociabilité du solvant. En effet, selon la loi de Coulomb (cf. équation (4.1)) appliquée à deux charges ponctuelles q_1 et q_2 distantes de r, plus la constante diélectrique d'un solvant est grande, plus la force électrostatique entre les ions est faible et donc plus les ions sont facilement dissociés.

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r r^2} \tag{4.1}$$

avec, ε_0 la constante diélectrique du vide et ε_r la constante diélectrique du milieu (eau par exemple).

Cette relation apporte une information sur le fait que dans l'eau les anions et les cations s'attirent entre eux 80 fois moins que dans le vide. Ils peuvent aisément se séparer. L'eau a donc un pouvoir dissociant élevé. L'eau est un solvant plus dissociant que l'éthanol. Réaliser un mélange eau-éthanol va induire une diminution du pouvoir dissociant du milieu.

Pour comprendre l'effet de l'éthanol sur les deux systèmes SiO_2/Pt et SiO_2/Si, des cycles de voltampérométrie ont été acquis à partir du mélange eau(pH9,7)-éthanol(50) avec un rapport 50 :50. L'éthanol utilisé est de l'éthanol absolu présentant 0,1 %mass. d'eau (Carlo Erba). Le wafer de silicium ou le platine sont positionnés à l'électrode de travail toujours distancée de la contre électrode de 0,5 cm.

Les densités de courant mesurées lorsque l'ET est un wafer de silicium, sont beaucoup plus faibles que lorsqu'elle est en platine. Ce résultat est conforme à ce qui a été observé au chapitre 3, à savoir une diminution du phénomène d'électrolyse de l'eau. De plus, il est observé que le milieu dispersif a également un impact sur ce processus. En effet, lorsque le milieu dispersif eau(ph 9,7)-éthanol(50) est mis en oeuvre, la densité de courant est encore diminuée par rapport à celle mesurée en milieu aqueux eau(pH 9,7).

Des études confirment que l'ajout d'éthanol diminue, voire empêche l'électrolyse de l'eau et l'émission de gaz à l'électrode de travail [45]. En effet, Tremiliosi-Filho et al. ont mis en évidence l'électro-oxydation de l'éthanol en milieu acide et en milieu basique pour des potentiels supérieurs à +1 V sur des électrodes d'or. Il a identifié l'acétaldéhyde puis l'acide citrique comme produits de cette réaction. L'aldéhyde formé dans un premier

temps étant instable, s'oxyde spontanément en acide acétique [176]. Ce comportement a également été observé par Lebrette et al. qui ont identifié l'oxydation de l'éthanol suivant la réaction énoncée au niveau de l'électrode par l'équation (4.2) [45].

$$CH_3 - CH_2OH + 4OH^- \rightarrow CH_3 - COOH + 3H_2O + 4e^- \tag{4.2}$$

Ces différents résultats permettent de faire l'hypothèse que la réaction d'électrolyse de l'eau est remplacée par la réaction d'électro-oxydation de l'éthanol. Cette réaction se traduit par l'ensemble des différences notées sur les voltampérogrammes (cf. figures 4.1).

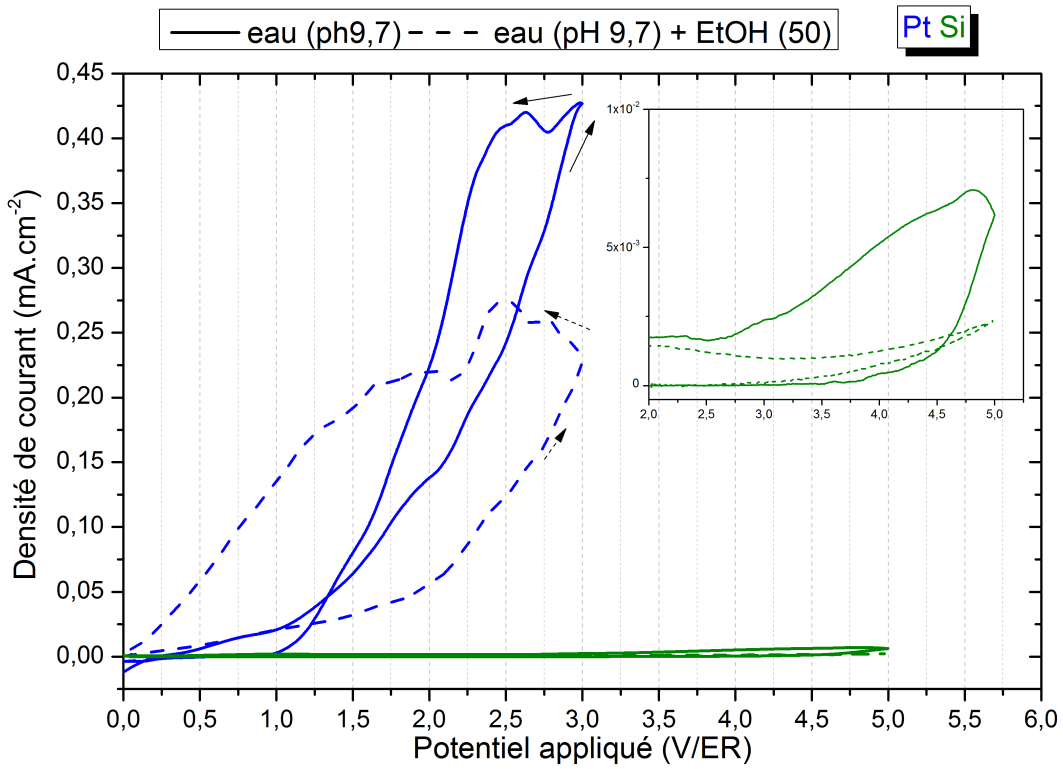


Figure 4.1 – Évolutions des densités de courant en fonction du potentiel appliqué en milieu alcalin (-) et en milieu alcalin contenant 50 %vol. d'éthanol (- -) avec le Pt ou le Si positionné à l'ET.

4.1.2 Étude de la formulation Ludox®-éthanol

Lorsque des particules sont incorporées au mélange eau(pH 9,7)-éthanol, la diminution de la permittivité d'un milieu dispersif induit une diminution des répulsions électrostatiques (cf. paragraphe 1.2.2.4) [177]. Nous nous attendons donc à observer une chute du potentiel zêta des nanoparticules. Ce phénomène a déjà été observé par Lebrette et al. après ajout d'éthanol à une dispersion aqueuse d'oxyde de titane [178].

Différents volumes d'éthanol ont été ajoutés à la préparation de dilutions du Ludox® HS-40 à 3 %mass. Six formulations contenant 0, 10, 20, 30, 40 et 50 %vol. d'éthanol

ont été réalisées. Sur le graphique de la figure 4.2, la taille des nanoparticules, leur potentiel zêta et la conductivité des différentes formulations sont représentés en fonction du % volumique d'éthanol ajouté. Ce volume d'éthanol est au maximum de 50 %vol. L'incorporation d'un volume d'éthanol supérieur induit un phénomène de gélification de la suspension lors de la réalisation de la formulation c'est pourquoi nous nous sommes limités à cette valeur. Cette observation conforte l'idée selon laquelle l'ajout d'éthanol induirait une diminution du potentiel zêta donc une diminution des répulsions électrostatiques. Sur le graphique de la figure 4.2 est présente une diminution du potentiel zêta de -50 mV sans éthanol à -10 mV pour la formulation contenant 50 %vol. d'éthanol. De même, la conductivité du mélange diminue avec l'augmentation du volume d'éthanol ajouté. Une augmentation des tailles mesurées reflète le caractère moins répulsif de la dispersion lié à la diminution du potentiel zêta.

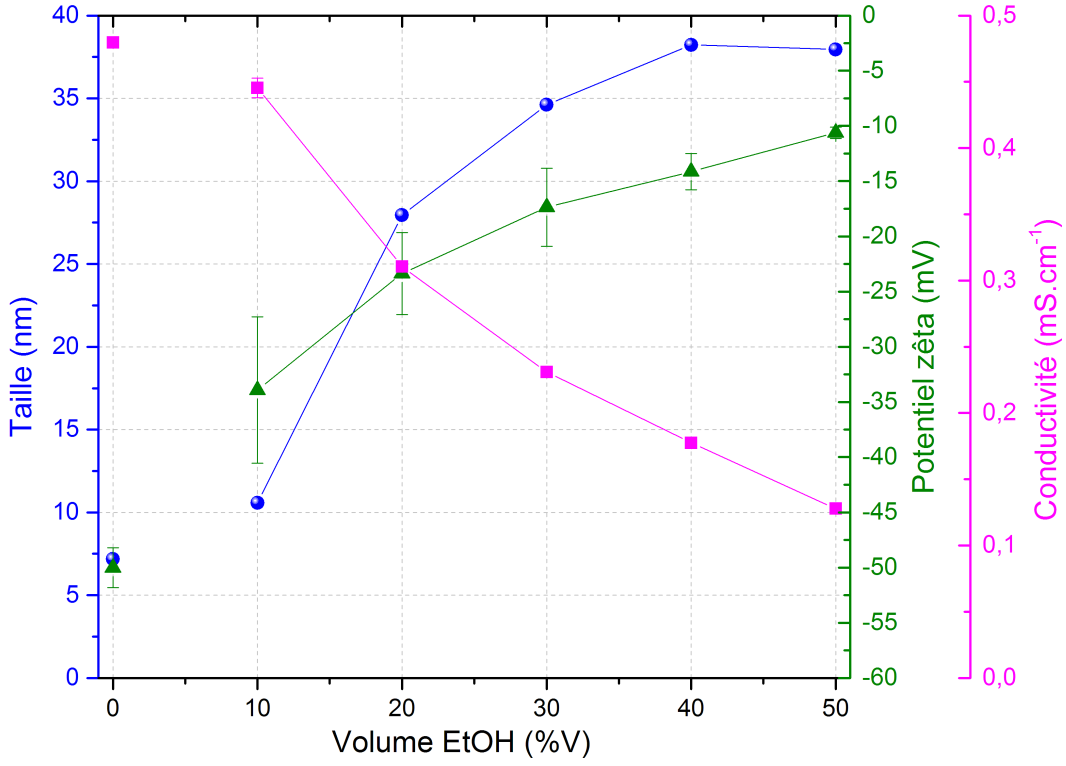


Figure 4.2 – Évolutions de la taille des nanoparticules (●), de leur potentiel zêta (▲) et de la conductivité de la formulation (■) en fonction du volume d'éthanol.

4.1.3 Dépôts

Les formulations réalisées dans le paragraphe précédent ont été utilisées pour réaliser des dépôts par EPD sur platine ($SiO_2(EtOH)/Pt$) et sur wafer de silicium ($SiO_2(EtOH)/Si$). Les conditions de dépôt sont rappelées dans le tableau 4.1. L'ensemble des épaisseurs mesurées sur les revêtements obtenus dans ces conditions sont reportées sur le graphique de la figure 4.3.

Concentration SiO_2	3 %mass.	60 mL
EtOH	{ **0 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50** } %**vol.**	
Durée du dépôt	1h	
Potentiel appliqué	+ { 3 ; 30 } V	+{ 1 ; 3 } V
Distance de travail	0,5 cm	
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)	

Tableau 4.1 – Conditions de dépôt à partir des formulations contenant de l'éthanol.

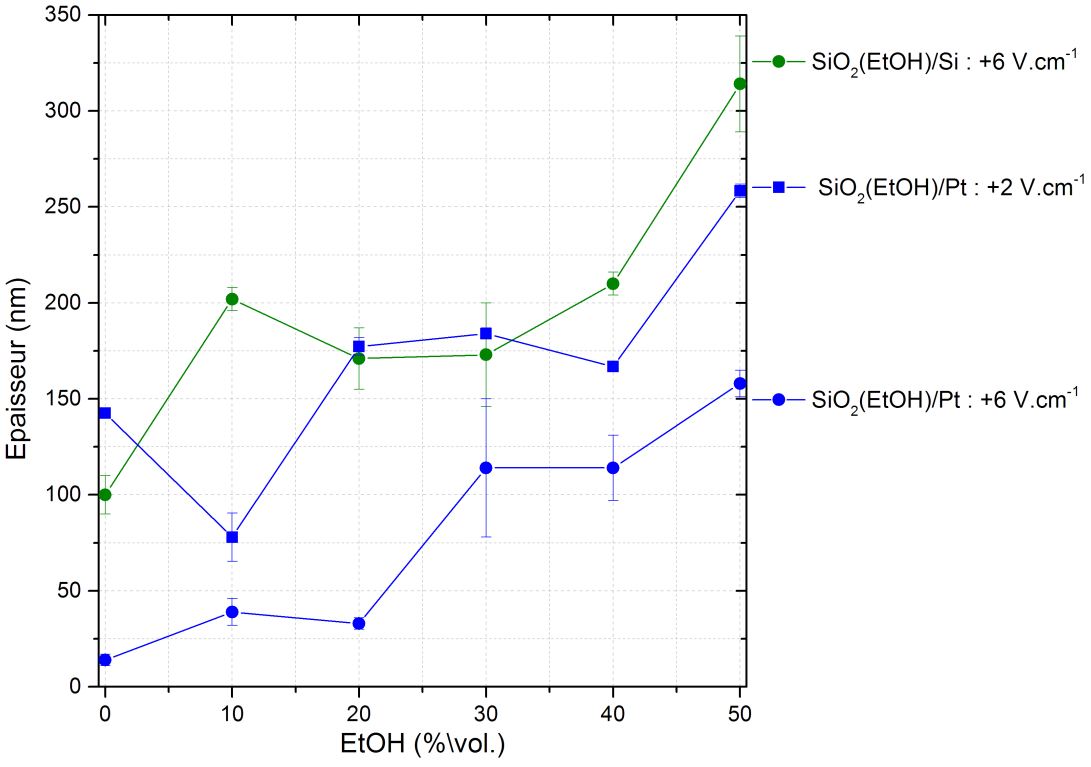


Figure 4.3 – Évolutions des épaisseurs des revêtements obtenus par EPD avec les systèmes $SiO_2(EtOH)/Pt$ et $SiO_2(EtOH)/Si$ en fonction du % volumique d'éthanol.

Quel que soit le système de dépôt utilisé ($SiO_2(EtOH$ř$/Si$ ou $SiO_2(EtOH)/Pt$), une augmentation globale des épaisseurs est notée avec l'augmentation du pourcentage volumique d'éthanol. Ce résultat est probablement une conséquence du fait que l'électrolyse de l'eau soit remplacée par l'électro-oxydation de l'éthanol qui est moins pénalisante pour la formation des dépôts. De plus, l'acidification locale du milieu suite à la formation d'acide acétique favoriserait la coagulation des particules en approche de la surface. Plus le volume d'éthanol présent augmente, plus la quantité d'acide acétique produite augmente et plus la coagulation serait favorisée. Dans les prochains paragraphes, chacun des deux systèmes étudiés sont abordés plus précisément face à l'effet de l'éthanol sur le dépôt formé.

4.1.3.1 Système $SiO_2(EtOH)/Pt$

Comme observé sur le graphique de la figure 4.3, lorsque le champ électrique est égal à $+2$ $V.cm^{-1}$, les épaisseurs évoluent de 150 nm (0 %vol. d'éthanol) à 250 nm (50 %vol. d'éthanol). *À* cette tension, le système est en dessous du potentiel d'électrolyse de l'eau et du potentiel d'électro-oxydation de l'éthanol. Cette allure est caractéristique d'une réponse d'un système lorsqu'un champ électrique est appliqué [154]. L'impact de l'éthanol sur les épaisseurs des revêtements est la conséquence de son impact sur la dispersion du Ludox® HS-40. En effet, les forces répulsives diminuant avec l'ajout d'éthanol, la coagulation des particules est favorisée lorsqu'elles sont en approche les unes des autres à la surface de l'électrode de travail.

Lorsque le champ électrique est égal à $+6$ $V.cm^{-1}$, une augmentation des épaisseurs est également observée. Dans ce cas, l'électrolyse de l'eau semble ne plus complètement perturber la formation du dépôt. Elle est remplacée par l'électro-oxydation de l'éthanol. D'après les mesures de densité de courant (cf. figure 4.4) faites au cours des dépôts, l'électrolyse de l'eau est fortement réduite. L'ensemble des courbes de densité de courant diminue de manière identique au cours du dépôt.

Les photographies des échantillons répertoriées dans le tableau 4.2 permettent d'observer la formation de dégradés de couleur liés à l'augmentation des épaisseurs. Une amélioration de la cohésion des particules a également été observée lorsque le % volumique d'éthanol augmente.

4.1.3.2 Système $SiO_2(EtOH)/Si$

Pour le système à base de silicium, les potentiels de la zone ② (cf. figure 3.16) représentés par l'application d'un champ électrique de $+60$ $V.cm^{-1}$, ont induit la formation de revêtements trop épais et très hétérogènes (cf. tableau 4.3, observation de liserés de différentes couleurs). Seules les épaisseurs des revêtements obtenus en appliquant un potentiel de la zone ① (cf. figure 3.16), c'est-à-dire $E < +20$ $V.cm^{-1}$, ont été exploités. Dans ce cas, les épaisseurs augmentent de 100 nm à 300 nm en passant de 0 à 50 %vol. d'éthanol (cf. figure 4.3).

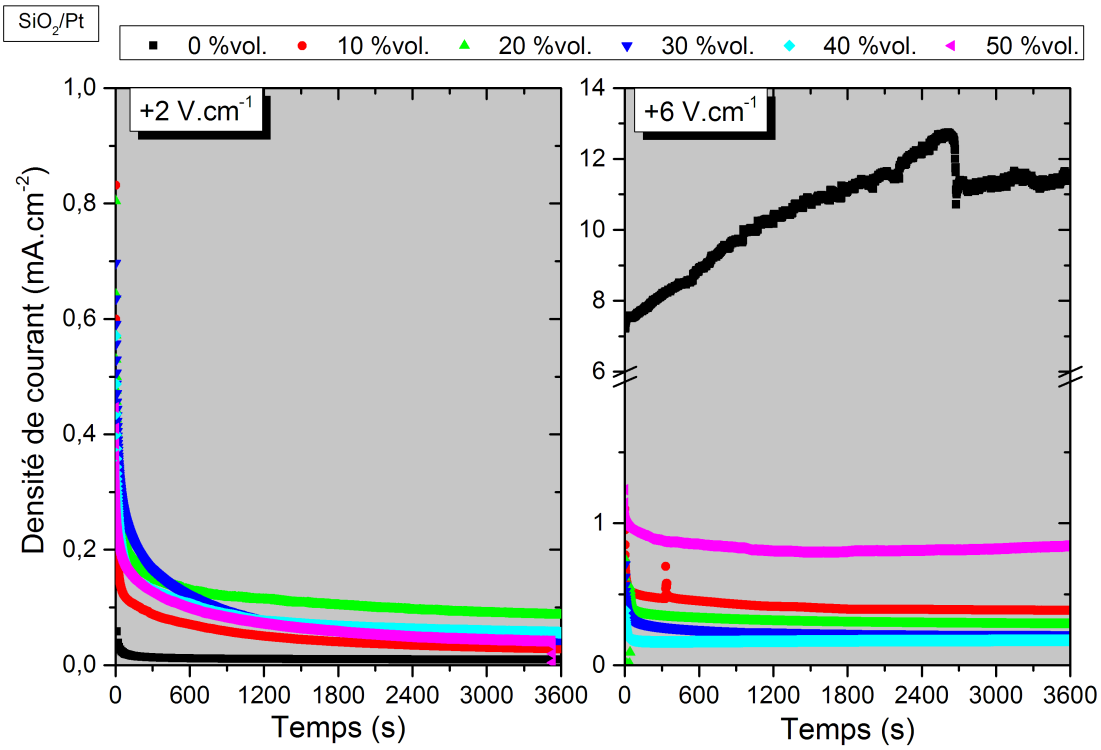


Figure 4.4 – Évolutions des densité de courant en fonction de la durée de dépôt pour deux potentiels appliqués, +2 et +6 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(EtOH)/Pt$).

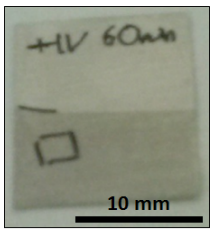
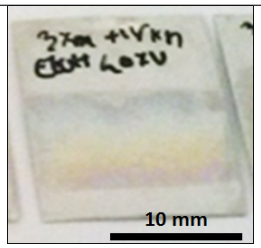
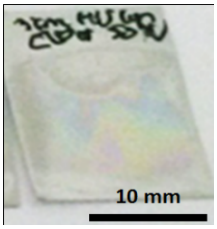
système $SiO_2(EtOH)/Pt$			
EtOH (%vol.)	0	40	50
E = +2 $V.cm^{-1}$			

Tableau 4.2 – Photographies des revêtements de silice sur platine en fonction du % volumique d'éthanol utilisé.

L'ajout d'éthanol induit une diminution du potentiel zêta des nanoparticules ce qui n'empêche pas l'augmentation des épaisseurs des revêtements. Dès lors, nous pouvons supposer que le phénomène de gélification observé lors de la formulation d'une suspension contenant un % volumique d'éthanol supérieur à 50 %vol., se produit à l'échelle de la nanoparticule. Ce phénomène favoriserait leur coagulation à la surface de l'ET au cours du dépôt par EPD. La distance à laquelle l'attraction de Van der Waals opère est augmentée suite à la diminution du potentiel zêta. Etant donné qu'un phénomène de concentration des nanoparticules se produit à proximité de l'électrode au cours de l'EPD, la coagulation est donc engendrée entre des particules plus éloignées les unes des autres en présence d'éthanol par rapport au milieu aqueux. Néanmoins, ce phénomène induit des hétérogénéités de surface.

En effet, la présence de dégradés de couleur peut être observée sur les photos des échantillons réalisés à +6 $V.cm^{-1}$ (cf. tableau 4.3). Cette caractéristique est de plus en plus prononcée avec l'augmentation du % volumique en éthanol. Les couleurs sont de moins en moins vives avec l'augmentation du % volumique d'éthanol mais ceci est lié à l'augmentation des épaisseurs induisant d'autres niveaux de dégradés de couleur (cf. tableau 3.11). Ce phénomène peut être expliqué soit par un séchage plus rapide car l'éthanol s'évapore plus rapidement que l'eau soit par la coagulation plus rapide des particules à la surface de l'électrode ce qui génère des hétérogénéités d'épaisseur [61].

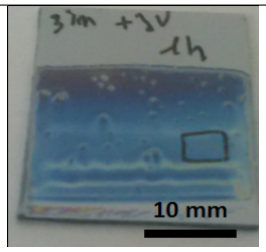
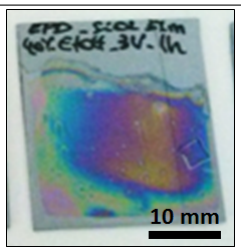
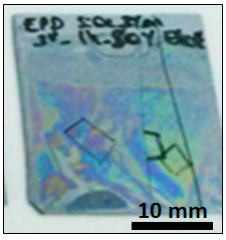
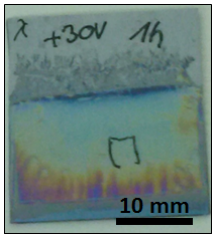
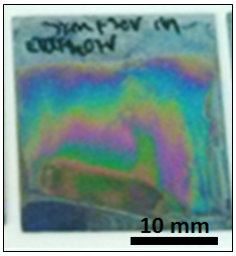
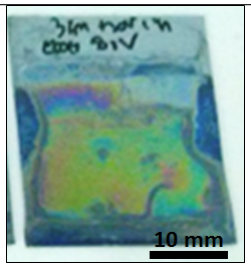
système $SiO_2(EtOH)/Si$			
EtOH (%vol.)	0	40	50
E = +6 $V.cm^{-1}$			
EtOH (%vol.)	0	40	50
E = +60 $V.cm^{-1}$			

Tableau 4.3 – Photographies de revêtements obtenus en appliquant un champ électrique égal à +6 ou +60 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(EtOH)/Si$).

4.1.4 En résumé

Suite à ces résultats, nous pouvons conclure qu'en présence d'éthanol, la réaction d'oxydation de l'eau est limitée. Une autre réaction, celle de l'électro-oxydation de l'éthanol en acétaldéhyde puis en acide acétique, favorise la formation du dépôt. Cette réaction permet de minimiser l'impact de l'électrolyse de l'eau en comparaison aux revêtements obtenus en absence d'éthanol. En effet, pour le système SiO_2/Pt lorsqu'un potentiel de $+6$ $V.cm^{-1}$ est appliqué, nous avons observé une amélioration des épaisseurs des revêtements donc une meilleure adhésion au substrat avec l'augmentation du % volumique d'éthanol.

4.2 Modification de la conductivité du système

La conductivité globale du système influence la formation du revêtement par EPD. La conductivité ionique du système peut être modifiée en apportant des changements à la suspension ou la conductivité électrique en modifiant l'électrode de travail. Ces deux aspects ont été abordés dans la suite de ce paragraphe.

4.2.1 Modification de la suspension : ajout de Na_2SO_4

Pour modifier la conductivité ionique de la suspension, le sel de sulfate de sodium, Na_2SO_4, est incorporé à la dispersion lors de sa préparation. Ce sel a été choisi étant donné qu'il est déjà présent dans la composition initiale du Ludox® HS-40. L'impact de l'ajout de Na_2SO_4 sur la stabilité de la suspension puis sur l'homogénéité et les épaisseurs des revêtements formés par EPD a été étudié.

4.2.1.1 Suspensions

L'ajout de Na_2SO_4 au Ludox® HS-40 permet initialement de diminuer la viscosité de la suspension afin de pouvoir atteindre une concentration de 40 %mass. (cf. paragraphe 2.1.1).

Cinq formulations différentes ont été étudiées (cf. tableau 4.4). Pour une concentration en nanoparticules de 3 %mass., l'ajout de sel est fixé afin d'atteindre la conductivité proche de celle du Ludox® HS-40 concentré à 40 %mass. soit une conductivité comprise entre 4 et 5 $mS.cm^{-1}$ ce qui correspond à un ajout de Na_2SO_4 égal à 14.10^{-3} $mol.L^{-1}$. Deux conductivités sont étudiées de part et d'autre de cette valeur.

Formulation n°	1	2	3	4	5
Na_2SO_4 ajouté ($mol.L^{-1}$)	0	7.10^{-3}	14.10^{-3}	56.10^{-3}	224.10^{-3}
Conductivité ($mS.cm^{-1}$)	0,4	2	4	10	32

Tableau 4.4 – Quantités de Na_2SO_4 ajoutées aux suspensions de Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

Ces différentes formulations sont caractérisées par DLS et ELD. Ces mesures ont été réalisées un jour après réalisation de la suspension afin de représenter l'état de dispersion de la formulation utilisée pour l'EPD qui est également réalisé un jour après la réalisation de la formulation. Sur le graphique de la figure 4.5 sont reportées la taille des nanoparticules et leur potentiel zêta en fonction de la conductivité de la formulation.

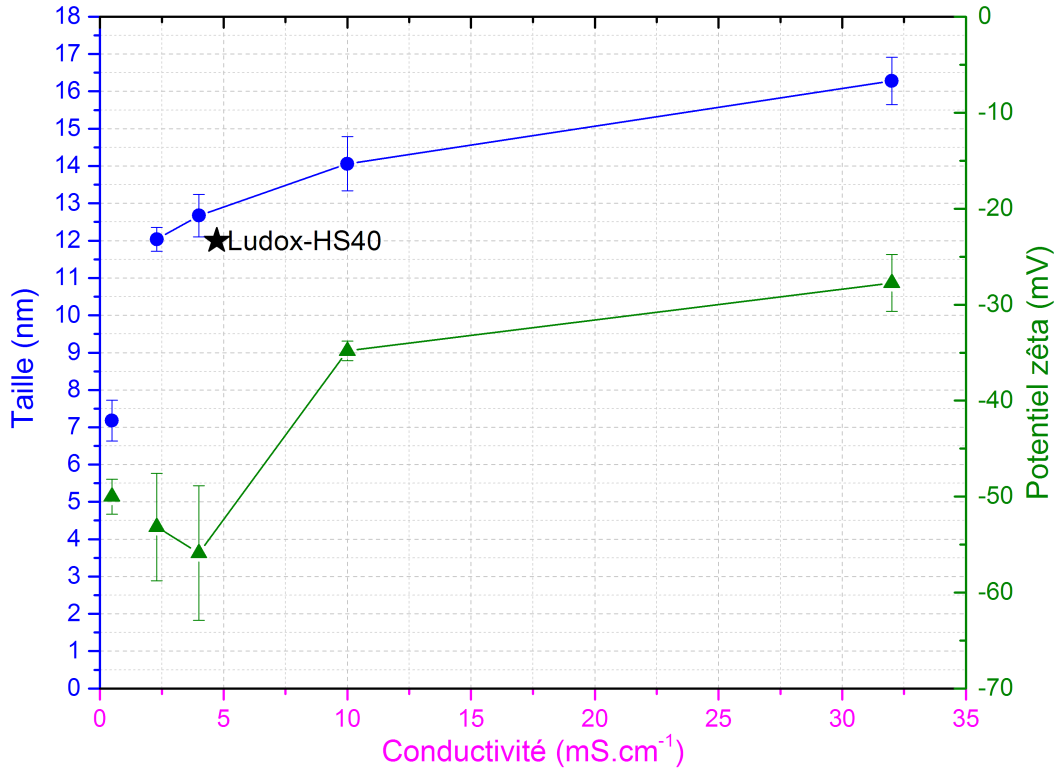


Figure 4.5 – Évolutions de la taille des nanoparticules (●) et de leur potentiel zêta (▲) en fonction de la conductivité de la suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. et contenant différents ajouts de Na_2SO_4. L'étoile noire représente les données du fournisseur correspondant à la taille et la conductivité du Ludox® HS-40 à 40 %mass.

Une augmentation de la taille des nanoparticules de silice de 7 à 17 nm est mesurée avec l'augmentation de l'ajout en Na_2SO_4. Cette augmentation fait probablement suite à la modification des interactions suivant la cconcentration en Na_2SO_4, modifiant la mesure du rayon hydrodynamique. Une évolution en deux phases du potentiel zêta est mesurée. Dans un premier temps une augmentation du potentiel zêta en valeur absolue est observée. Cette première phase correspond à des conditions pour lesquelles les forces répulsives sont augmentées ce qui permet d'atteindre une dispersion optimale. Dans un deuxième temps, ce paramètre diminue au-delà d'une concentration en Na_2SO_4 ajouté de 14.10^{-3} $mol.L^{-1}$ (formulation n°3). Cette deuxième phase s'explique simplement par le fait qu'à partir d'une certaine concentration en sel ajouté, la double couche électrique est compressée ce qui diminue le potentiel. Ce phénomène a également été observé par Iler [3] et Zhou et al. [179]. En effet, l'ajout d'électrolytes réduit simultanément la double

couche électrique répulsive et les forces d'hydratation répulsives entre les particules dans les solutions aqueuses [179]. Cette concentration correspondrait à une concentration en sel critique (CSC) nommée par Metin et al. [54]. *À* partir de cette concentration une augmentation de la taille des particules est mesurée, conséquence d'une déstabilisation. De plus, après une semaine de réalisation des formulations des dépôts sont observés à la surface des formulations n°4 et 5. Ce phénomène dénote une mauvaise stabilité dans le temps bien que le potentiel zêta soit supérieur ou égal en valeur absolue à 30 mV.

4.2.1.2 Dépôts

Des dépôts par EPD ont été réalisés à partir des cinq formulations dans les conditions optimales déterminées au chapitre 3 et récapitulées dans le tableau 4.5. Les épaisseurs mesurées pour ces échantillons sont reportées sur le graphique de la figure 4.6 en fonction de la conductivité de la suspension.

Concentration SiO_2	3 %mass.	60 mL
Na_2SO_4	{ **0 ; 7 ; 14 ; 56** } 10^{-3} $mol.l^{-1}$	
Durée du dépôt	1h	
Potentiel appliqué	+ { 3 ; 30 } V	+1 V
Distance de travail	0,5 cm	
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)	

Tableau 4.5 – Conditions de dépôt à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass. contenant différents ajouts de Na_2SO_4.

La conductivité de la suspension a une influence très limitée sur l'épaisseur des revêtements obtenus par EPD. Une légère augmentation est observée en fonction de ce paramètre pour le système $SiO_2(Na_2SO_4)/Si$, lorsqu'un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ est appliqué. L'évolution de l'épaisseur n'est pas significative lorsque le champ électrique appliqué est plus faible : $SiO_2(Na_2SO_4)/Pt$ à +2 $V.cm^{-1}$ et $SiO_2(Na_2SO_4)/Si$ à +6 $V.cm^{-1}$. Par ailleurs, les revêtements obtenus à partir des suspensions les plus concentrées en Na_2SO_4 (224.10^{-3} $mol.L^{-1}$) sont très hétérogènes et les valeurs des épaisseurs mesurées ne sont pas représentatives. C'est pourquoi celles-ci ne sont pas reportées sur le graphique de la figure 4.6.

Bien que l'ajout de Na_2SO_4 augmente la mobilité électrophorétique des colloïdes, et donc le phénomène de migration des particules chargées vers l'ET qui est la première étape du processus de dépôt par EPD, il est constaté que la conductivité ionique, dans la gamme 0-35 $mS.cm^{-1}$, n'a qu'une faible influence sur l'épaisseur des revêtements de silice réalisés par EPD. Les analyses EDX indiquent également la présence de sodium au sein des revêtements, qui se dépose conjointement avec les nanoparticules de silice. Iler [3] a également observé une adsorption des ions sodium hydratés à la surface des nanoparticules de silice. D'après lui, ce phénomène permet la neutralisation des charges

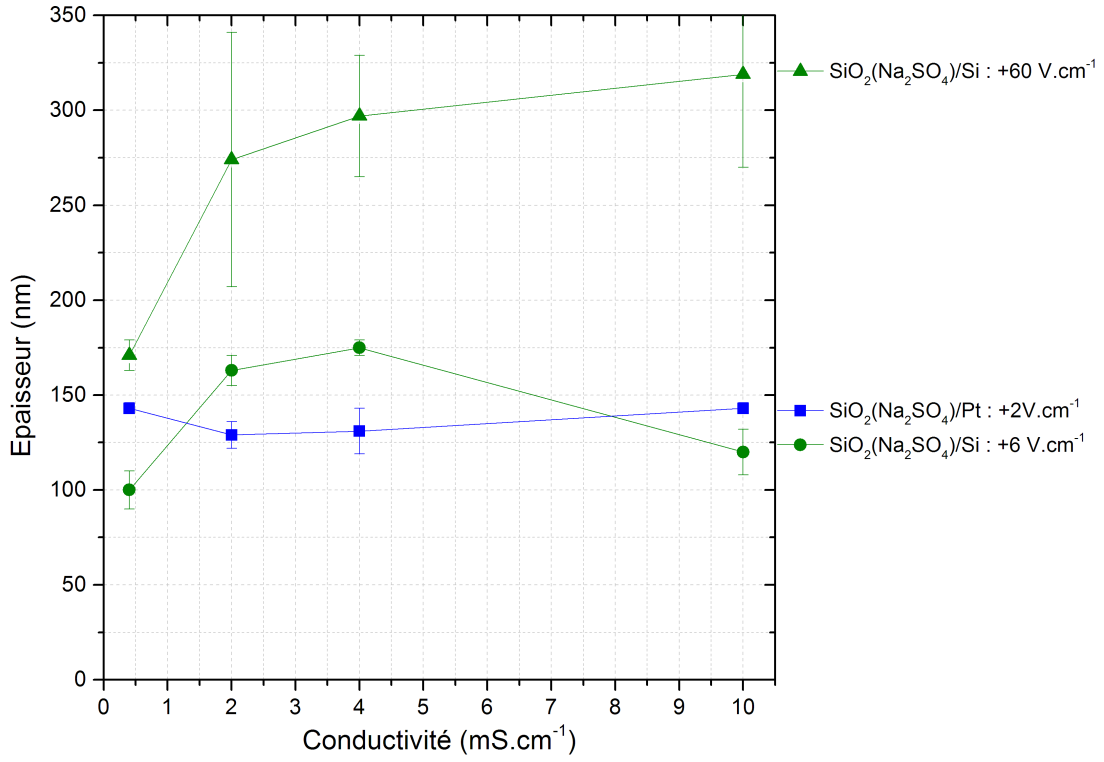


Figure 4.6 – Évolution des épaisseurs des revêtements en fonction de la conductivité de la suspension, obtenus par EPD à partir des systèmes $SiO_2(Na_2SO_4)/Si$ et $SiO_2(Na_2SO_4)/Pt$.

de surface de la silice ce qui est favorable à la coagulation des particules entre elles. Le sodium est ainsi déposé avec les nanoparticules de silice. Le co-dépôt augmente la quantité déposée. Néanmoins, ce type de dépôt semble trop rapide étant donné que les forces répulsives sont diminuées suite à la diminution du potentiel zêta. Il ne permet pas de former un revêtement homogène et de contrôler les épaisseurs.

4.2.1.3 En résumé

Bien que l'augmentation de la conductivité de la suspension, par le biais de l'ajout de Na_2SO_4, permette d'optimiser le potentiel zêta, ce paramètre n'a pas d'influence significative sur l'épaisseur des revêtements. Un co-dépôt de sodium, défavorable en terme d'homogénéité du revêtement, a été observé pour les concentrations en Na_2SO_4 les plus élevées (224.10^{-3} $mol.L^{-1}$).

4.2.2 Modification du substrat

La modification de la conductivité du substrat a été abordée. Pour cela, des substrats « hybrides » ont été utilisés. Ils sont composés de wafer de silicium recouvert par un revêtement métallique. Le platine a donc été comparé au substrat platine sur wafer de silicium noté Pt/Si. La même approche est réalisée avec l'or comparé au substrat or sur wafer de silicium noté Au/Si. L'étude de ce deuxième métal va permettre d'élargir les comportements observés avec le platine aux substrats conducteurs métalliques. Les conditions de dépôt sont récapitulées dans le tableau 4.6.

Concentration SiO_2	3 %mass.	60 mL
Durée du dépôt	1 h	
Potentiel appliqué	+ [0,5 - 3] V	
Distance de travail	0,5 cm	
ET (anode)	**Substrat étudié**	
CE (cathode)	Pt 15x20x0,1 mm	
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)	

Tableau 4.6 – Conditions de dépôt pour l'étude de la modification de l'ET.

Pour mesurer les épaisseurs du dépôt de silice réalisé par EPD sur ce type de substrat, une troisième couche, d'épaisseur fixe, doit simplement être ajoutée lorsque le système est décrit dans le logiciel X-film.

Des cycles de voltampérométrie sont réalisés à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

Comme il peut être observé sur les voltampérogrammes de la figure 4.7, les cycles issus du substrat composé, Pt/Si ou Au/Si, présentent des valeurs comprises entre celles du métal associé, Pt ou Au, et du wafer de silicium. Le substrat composé est moins conducteur que le métal mais plus conducteur que le wafer de silicium. Ainsi, un impact direct est observé sur la largeur de la fenêtre électrochimique et la valeur maximale

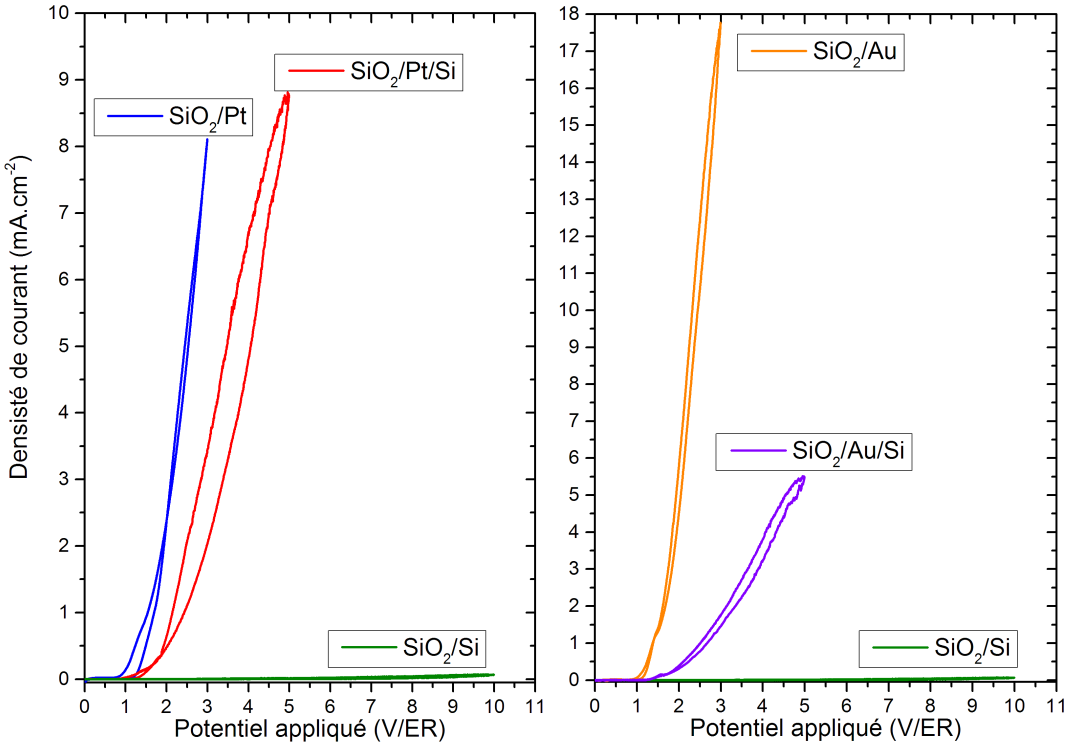


Figure 4.7 – Voltampérogrammes à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3%mass. avec le Pt, le Pt/Si, ou le Si (gauche) et l'Au, l'Au/Si ou le Si (droite) comme ET.

du potentiel pouvant être appliqué. Ce comportement laisse présager un impact sur la réaction d'électrolyse de l'eau.

4.2.2.1 EPD : $SiO_2/Pt/Si$ face à SiO_2/Pt

Sur le graphique de la figure 4.8 sont reportées les épaisseurs des dépôts formés pour les systèmes SiO_2/Pt et $SiO_2/Pt/Si$ en fonction du potentiel appliqué. Lorsqu'un potentiel supérieur à +1 V est appliqué, soit supérieur au potentiel d'électrolyse de l'eau, les épaisseurs sont maintenues autour d'une valeur de 140 ±20 nm avec le système $SiO_2/Pt/Si$ alors que les épaisseurs mesurées pour le système SiO_2/Pt présentent des valeurs qui chutent. Cette chute n'est observée qu'à partir d'un potentiel appliqué de +3 V avec le système $SiO_2/Pt/Si$. Pour ce système, la densité de courant est globalement cinq fois plus faible par rapport au système SiO_2/Pt. L'électrolyse semble impacter le système à partir d'un potentiel plus élevé par rapport au système SiO_2/Pt. Le système à base du substrat composé semble se rapprocher du comportement du système utilisant le wafer de silicium seul qui présente une large fenêtre électrochimique.

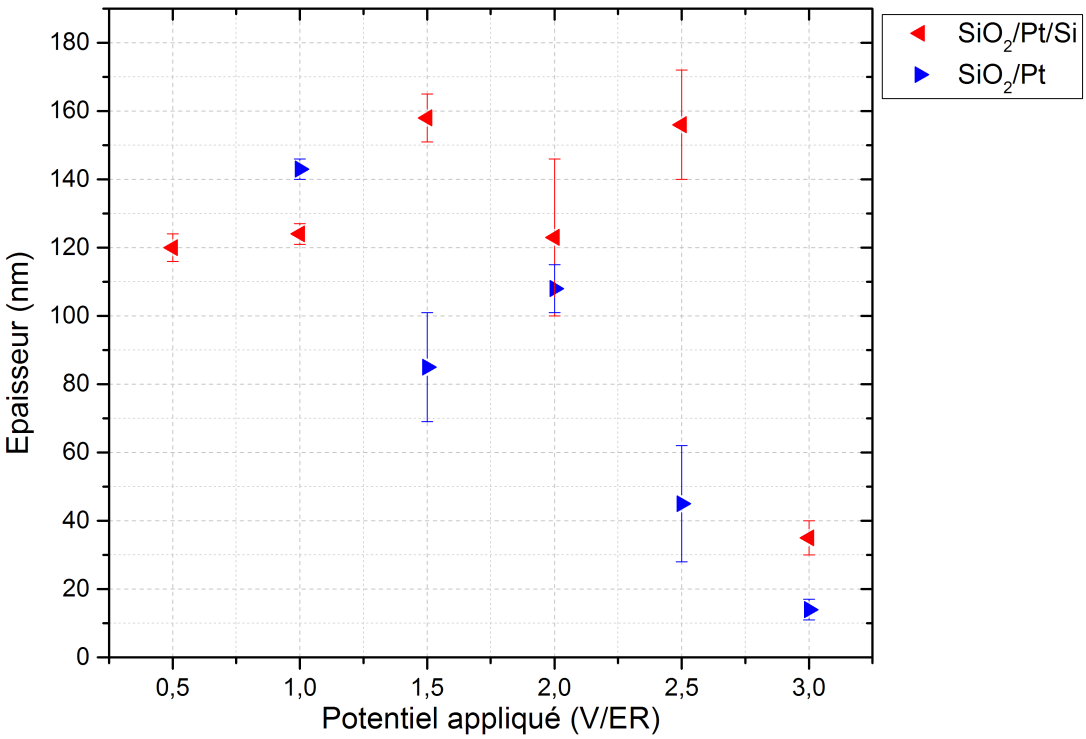


Figure 4.8 – Évolutions des épaisseurs des revêtements pour les systèmes SiO_2/Pt et $SiO_2/Pt/Si$ en fonction du potentiel appliqué pour une durée de dépôt de 1h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3%mass.

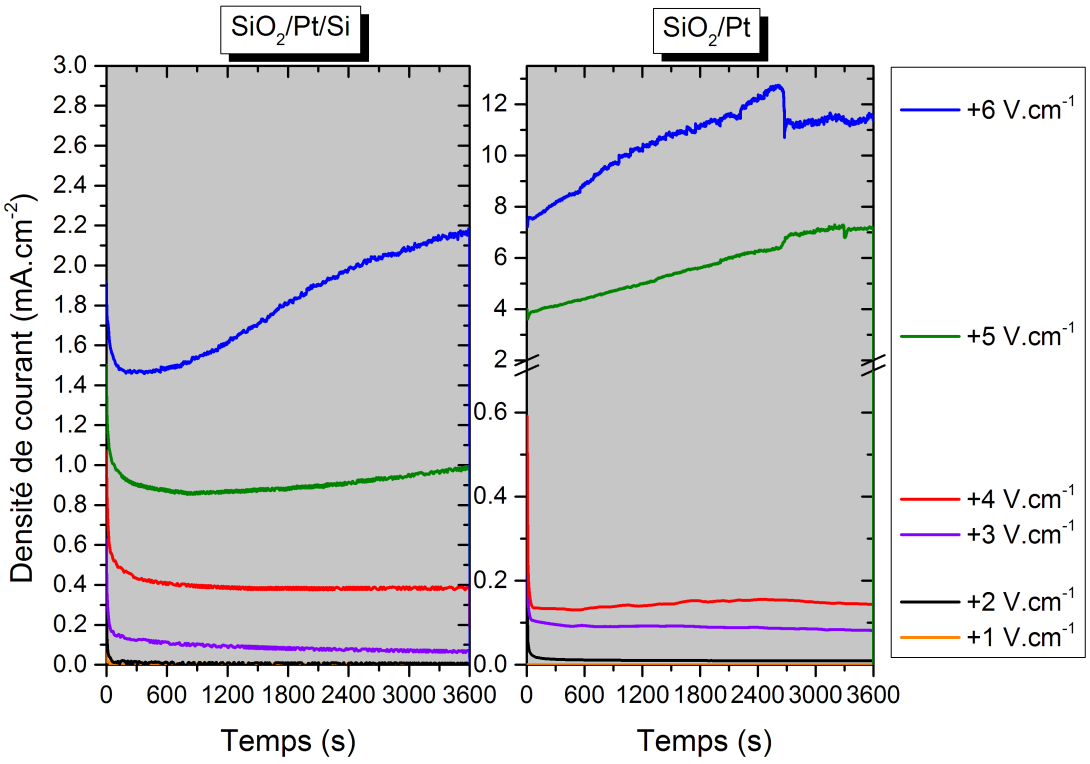


Figure 4.9 – Évolutions des densités de courant en fonction de la durée de dépôt pour différents potentiels appliqués avec les systèmes SiO_2/Pt et $SiO_2/Pt/Si$.

4.2.2.2 EPD : $SiO_2/Au/Si$ face à SiO_2/Au

Les épaisseurs des dépôts réalisés à partir du système SiO_2/Au et à partir du système $SiO_2/Au/Si$ sont représentées sur le graphique de la figure 4.10 en fonction du potentiel appliqué. En dessous d'un potentiel appliqué de +1,5 V, aucun revêtement n'est mesuré sur le substrat composé. Par contre, augmenter la valeur du potentiel appliqué permet d'augmenter les épaisseurs. En effet, les épaisseurs passent de 100 nm (+1,5 V), à 150 nm (+3 V). Par contre, les revêtements obtenus avec le système SiO_2/Au présentent des épaisseurs qui diminuent de 80 nm (+1 V) à 35 nm (+3 V). Ces différences de comportement liées à la composition du substrat sont similaires à celles identifiées avec les systèmes à base de platine. Elles semblent également faire suite à des différences d'évolution des densités de courant traversant le système au cours du dépôt, directement liées à la conductivité du système (cf. figure 4.11).

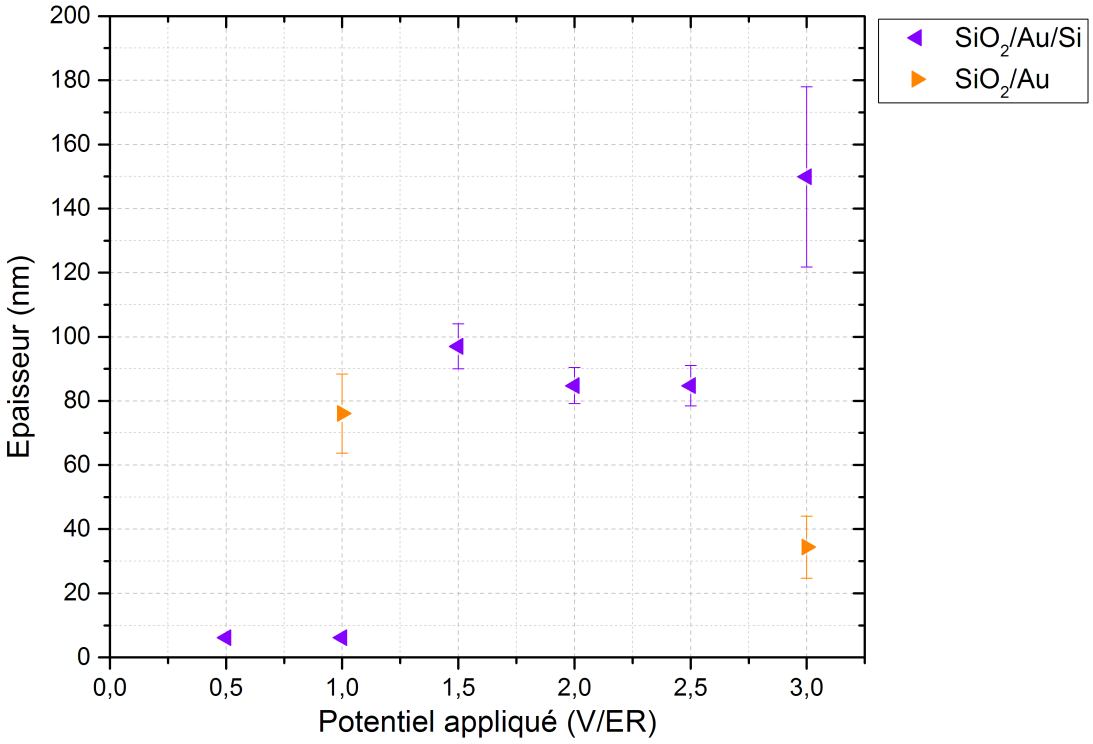


Figure 4.10 – Évolutions des épaisseurs en fonction du potentiel appliqué pour les systèmes SiO_2/Au et $SiO_2/Au/Si$ pour une durée de dépôt de 1h et à partir de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3%mass.

Le comportement du système SiO_2/Au peut être assimilé au comportement du système SiO_2/Pt : il présente une densité de courant décroissante dans le temps pour un potentiel de +1 V et une densité de courant croissante pour un potentiel de +3 V. Ces allures de densité de courant combinées avec la diminution des épaisseurs de dépôt reflète la limitation de ce système à bas potentiel, comme le système SiO_2/Pt.

Le comportement du système $SiO_2/Au/Si$ peut être assimilé au système

$SiO_2/Pt/Si$. Sur la gamme de potentiel étudiée, les densités de courant restent décroissantes au cours du dépôt. De plus, les épaisseurs augmentent avec l'augmentation du potentiel appliqué. Ainsi, une plus large fenêtre électrochimique du système composé induite par une plus faible conductivité électrique du système, permet de diminuer l'impact dégradant de l'électrolyse de l'eau lors de la formation du dépôt sur la gamme de potentiel étudiée.

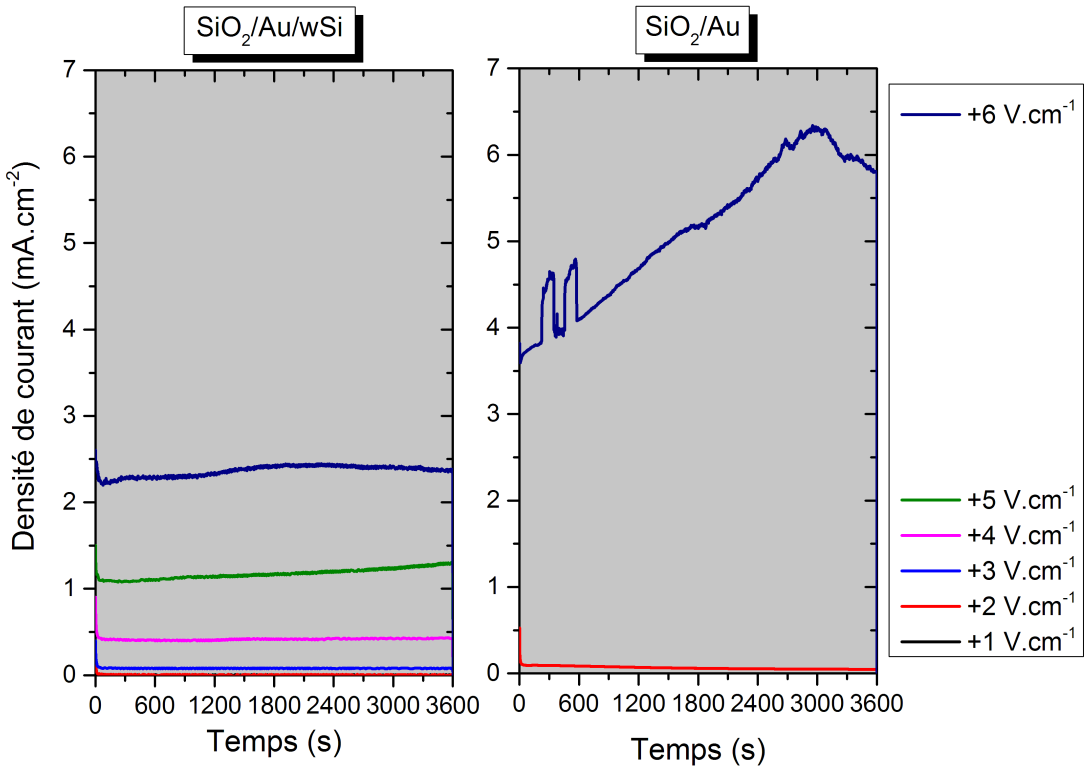


Figure 4.11 – Évolutions des densités de courant en fonction de la durée de dépôt pour différents potentiels appliqués avec les systèmes $SiO_2/Au/Si$ et SiO_2/Au.

4.2.2.3 En résumé

Les avantages de l'utilisation d'un substrat composé ont été mis en évidence en comparaison avec l'utilisation d'un substrat métallique. La combinaison d'un matériau faiblement conducteur, le wafer de silicium, à un métal, comme l'or ou le platine, permet d'élargir la fenêtre électrochimique du système. Ce comportement peut être axpliqué par le fait que le wafer de silicium diminue la conductivité du métal. Ceci permet de dépasser la limitation en potentiel due à l'électrolyse de l'eau. Cette approche permet également de modifier un système sans incorporer d'additifs à la suspension et d'appliquer un faible champ électrique.

Les dépôts n'ont pas été réalisés au-delà d'un potentiel de +3 V. Des tests ont

néanmoins été réalisés en imposant un potentiel de +30 V. Un problème de décrochage du revêtement métallique a été observé suite à un bullage très important. Il serait intéressant par la suite de déterminer la limite de ces systèmes composés.

4.3 Modification du potentiel zêta

La stabilité d'une dispersion peut être modifiée par l'adsorption de polymères à la surface des nanoparticules de silice (cf. 1.2.2.5). Ces polymères peuvent être ioniques ou non-ioniques produisant respectivement une stabilisation électrostérique ou stérique. Dans le cas du Ludox® HS-40, des études ont déjà été menées [3] en incorporant comme polymère ionique l'alcool polyacrylique qui sera noté PAA pour PolyAcrylic Acid et comme polymère non-ioniques le poly(alcool vinylique) qui sera noté PVA pour PolyVinyl Alcohol.

Cette partie s'intéresse à étudier dans un premier temps l'impact de ces polymères sur la stabilité du Ludox® HS-40. Dans un deuxième temps, des dépôts ont été réalisés à partir de formulations comprenant ces polymères afin d'observer leur impact sur l'EPD de silice.

4.3.1 Stabilisation stérique

4.3.1.1 Caractéristiques du PVA

Le PVA (Sigma Aldrich, cf. tableau 4.7) est connu pour être un agent co-adhésif non-ionique. Il permet d'améliorer les propriétés d'adhésion des revêtements en agissant comme une « glue » [22]. Il permet également d'améliorer la durabilité des revêtements [22], suite à différents rinçages du dépôt, celui-ci persiste et ne se dégrade pas contrairement à des dépôts formés sans additifs de ce type.

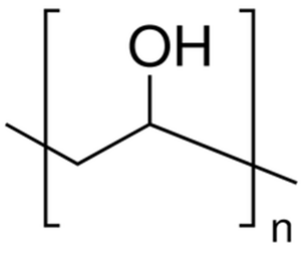
Mw	89 000 - 98 000
	

Tableau 4.7 – Masse molaire moyenne et représentation topologique du PVA.

4.3.1.2 Suspensions : préparation et caractérisation

Le PVA est incorporé à une suspension du Ludox® HS-40 diluée à 3 %mass. Pour ce faire, la procédure de réalisation de cette formulation nécessite une étape de chauffage

car le PVA est soluble dans l'eau à 80 °C. Afin de réaliser un volume total de formulation de 250 ml, un volume de 200 ml d'eau distillée à pH 9,7 est incorporé dans un ballon en verre de 250 ml. Ce ballon est positionné au-dessus d'un bain d'huile porté à 80°C à l'aide d'une plaque chauffante dont la température est contrôlée par un thermocouple. Une fois la température de 80°C atteinte, la masse de PVA adéquate est ajoutée au volume d'eau chauffé. Une agitation magnétique est maintenue jusqu'à solubilisation totale du PVA observée par l'obtention d'une solution translucide. Ce mélange est ensuite versé dans une fiole jaugée de 250 ml contenant le volume de Ludox® HS-40 adéquate pour obtenir une concentration finale en silice de 3 %mass. Ce mélange est complété jusqu'au trait de jauge par de l'eau distillée à pH 9,7. Cette formulation est ensuite positionnée sous agitation au barreau magnétique dans un flacon en verre de 250 ml.

Sept formulations sont réalisés à différentes concentrations en PVA (cf. tableau 4.8). La quantité de PVA ajouté est calculée par rapport aux mètres carrés de surface de silice présents en suspension. La quantité de la formulation n°6 reproduit les proportions utilisées par Chu et al. [180] correspondant à 50 %mass. de la masse de silice. Les différentes quantités en PVA sont alors déclinées entre 0 et 100 %mass. par rapport à la masse de silice. Ces formulations sont caractérisées par DLS et ELD afin d'étudier les évolutions de la taille des particules, de leur potentiel zêta et de la conductivité de ces formulations en fonction de la quantité en PVA ajoutée. L'ensemble des mesures réalisées sur ces sept formulations sont représentées sur le graphique de la figure 4.12.

	Formulation n°	1	2	3	4	5	6	7
PVA	$g.m^{-2}$ de SiO_2	0	$1,1.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$	$4,4.10^{-4}$	1.10^{-3}	$2,8.10^{-3}$	$4,3.10^{-3}$
	%mass./mass. SiO_2	0	2,5	5	10	25	50	100

Tableau 4.8 – Proportions en PVA ajoutées lors de la réalisation de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

L'ajout de PVA induit une diminution significative du potentiel zêta. Ce comportement est lié au fait que ce polymère s'adsorbe à la surface des nanoparticules de silice. N'étant pas ioniquement chargé, son adsorption annule la charge de surface. Cependant, la stabilité des formulations est conservée grâce aux répulsions stériques induites par la présence des chaînes carbonées du PVA. Une légère augmentation de la taille des particules est mesurée, probablement expliquée par l'adsorption du polymère. Ces résultats sont en accord avec des études déjà menées sur l'ajout de polymère non-ionique au Ludox® HS-40 [3] [181]. L'adsorption peut être décrite suivant deux étapes :

1. *À* faible concentration en polymère correspondant à un faible recouvrement des particules, les molécules isolées sont adsorbées par liaison hydrogène entre la chaîne polaire et les silanols de surface
2. *À* plus forte concentration, un plus large recouvrement des particules se produit par

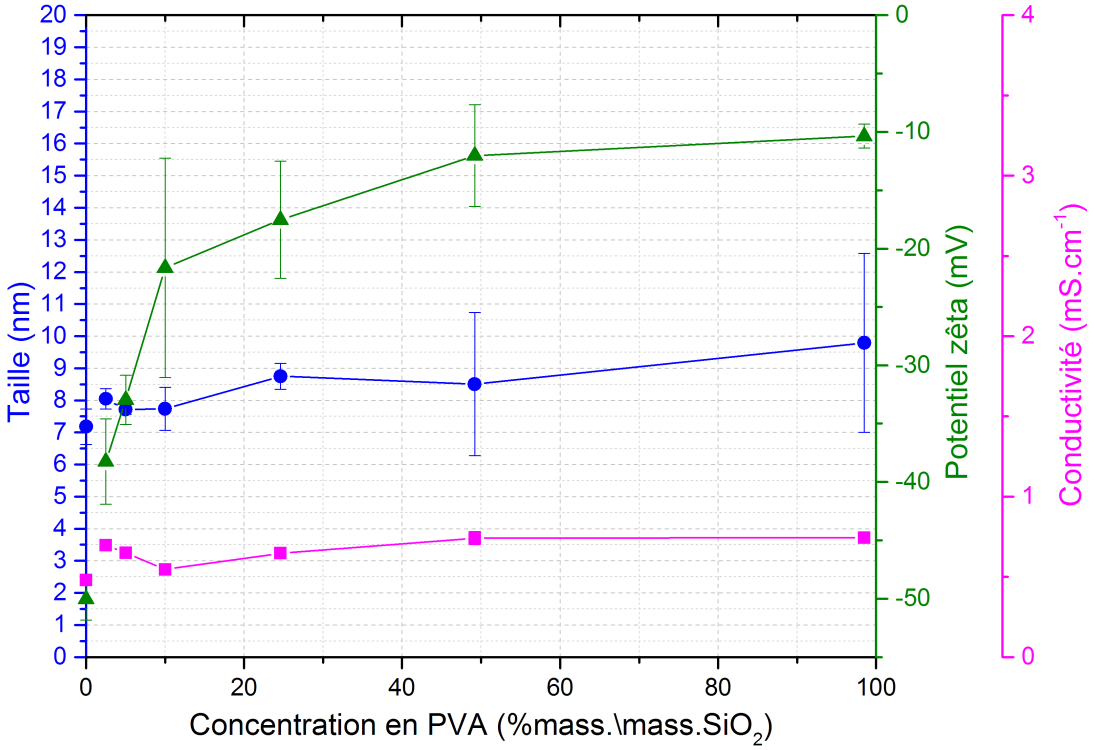


Figure 4.12 – Évolutions de la taille des nanoparticules (●), de leur potentiel zêta (▲) et de la conductivité des formulations (■) en fonction du % massique de PVA ajouté par rapport à la masse de silice.

un processus d'agrégation entre les molécules du polymère induisant la formation de « micelles de surface ».

4.3.1.3 Dépôts

Les formulations étudiées au paragraphe précédent ont permis d'étudier l'impact de la quantité en PVA sur les revêtements formés dans les condtions de dépôt récapitulées dans le tableau 4.9. Les épaisseurs de ces revêtements sont raprésentées sur le graphique de la figure 4.13.

Concentration SiO_2	3 %mass.	60 mL
PVA %mass./mass. SiO_2	{ **0 ; 2,5 ; 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 100** }	
Durée du dépôt	1h	
Potentiel appliqué	+{ 3 ; 30 } V	+1 V
Distance de travail	0,5 cm	
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)	

Tableau 4.9 – Conditions de dépôt à partir de suspensions contenant du PVA.

Pour le système SiO_2/Pt, les épaisseurs des revêtements fluctuent entre 150 et 200 nm lorsque la quantité en PVA incorporée à la suspension varie de 0 à 50 $\%mass./mass.$ SiO_2. L'accroche du revêtement au platine semble s'améliorer ainsi que son homogénéité à l'échelle du millimètre (cf. tableau 4.10). Cependant des phénomènes d'agrégation sont observés sur les images MEB. A partir d'une proportion en PVA de 25 $\%mass./mass.$ SiO_2, un dépôt d'agrégats présentant une taille comprise entre 200 et 700 nm, est observé à la surface du platine. Ces agrégats, probablement obtenus au cours du dépôt (car aucun objets de cette taille n'a été mesuré par DLS) forment un revêtement hétérogène. Comme il peut être observé sur les images obtenues à partir d'une concentration en PVA de 25 $\%mass./mass.$ SiO_2, des zones comprenant ces agrégats (zones claires) sont observées à l'écart de zones homogènes sans agrégats (zones sombres). Ces zones homogènes semblent de moins en moins présentes lorsque la concentration en PVA augmente pour n'observer qu'un revêtement d'agrégats lorsqu'une concentration en PVA de 100 $\%mass./mass.$ SiO_2 est utilisée. L'épaisseur de 400 nm mesurée pour ce revêtement n'est pas représentative car le dépôt est constitué d'agrégats donc de particules plus larges que les nanoparticules de silice.

Les mêmes observations peuvent être faites avec le système $SiO_2(PVA)/Si$. Les épaisseurs varient entre 100 et 200 nm pour des concentrations en PVA comprises entre 0 et 25 $\%m/m$ SiO_2. Au-delà de cette concentration, les épaisseurs mesurées sont représentatives d'une zone homogène ne comprenant pas d'agrégat et donc ne sont pas représentatives de l'ensemble du revêtement. *À* l'échelle du millimètre comme pour le système $SiO_2(PVA)/Pt$, le revêtement semble s'homogénéiser avec l'augmentation de

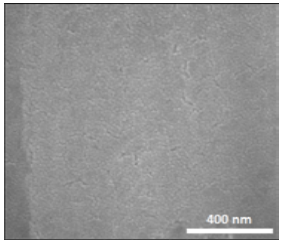
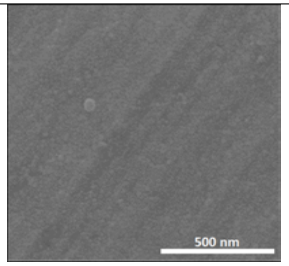
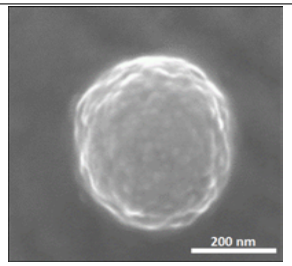
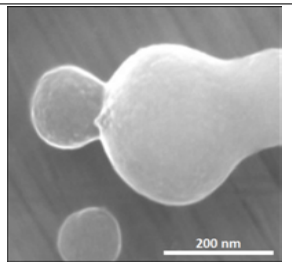
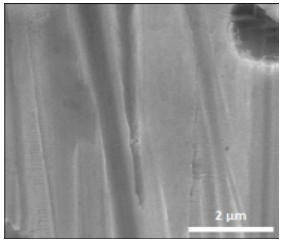
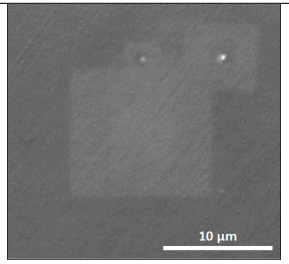
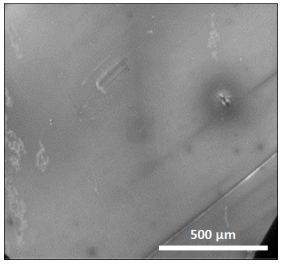
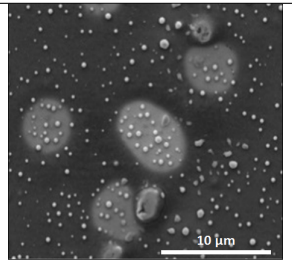
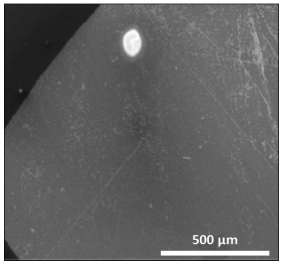
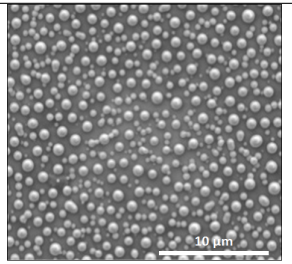
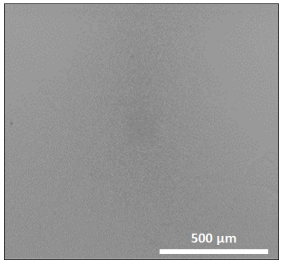
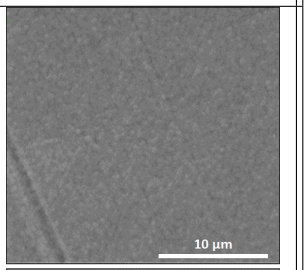
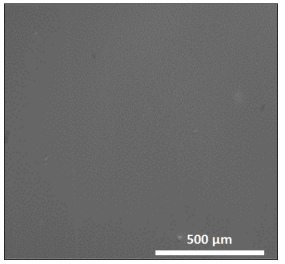
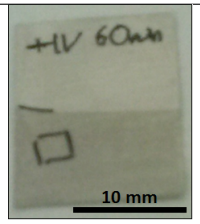
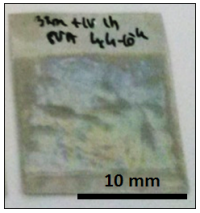
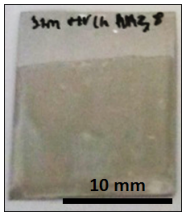
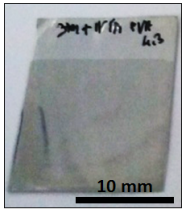
échelles	PVA (%mass./mass. SiO_2)				
	0	10	25	50	100
nanomètre					
micromètre		 	 	 	 
millimètre					

Tableau 4.10 – Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de +2 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PVA)/Pt$).

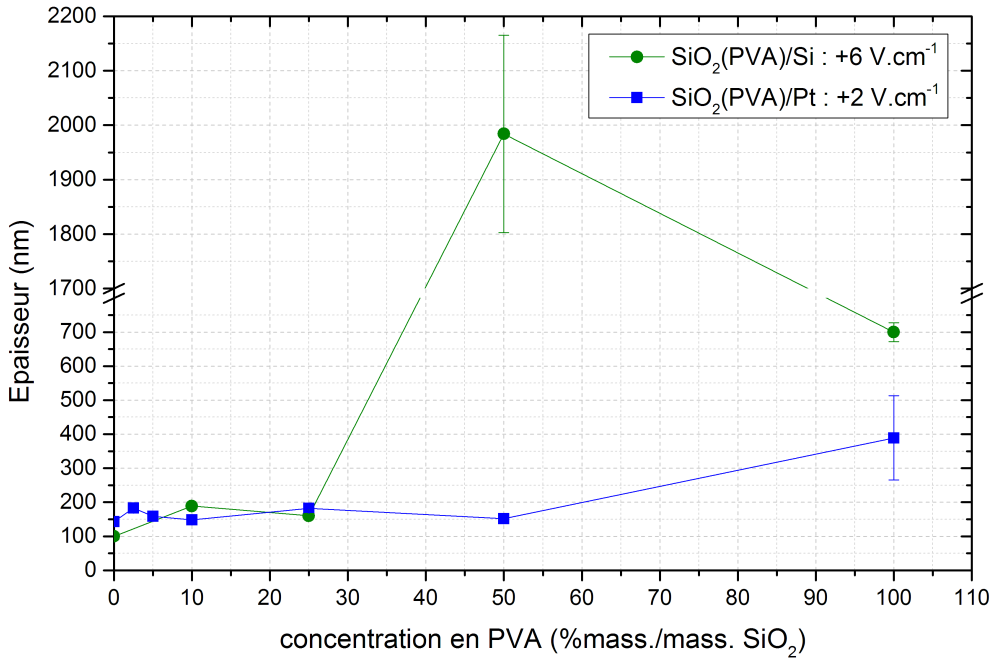


Figure 4.13 – Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration en PVA pour les systèmes $SiO_2(PVA)/Pt$ et $SiO_2(PVA)/Si$.

la concentration en PVA (cf. tableau 4.11). Cependant, la formation d'agrégats au cours du dépôt est également observée.

4.3.1.4 Discussion

Comme l'annonçait Iler [3], l'affinité entre les particules et la surface de l'électrode semble être améliorée suite à l'adsorption du PVA par liaison H à la surface des particules . Cependant, ce comportement induit la formation d'agrégats. Au cours du dépôt, le phénomène de coagulation à la surface de l'électrode peut être assimilé au phénomène de floculation expliqué par Giordano-Palmino et al. [181]. Les surfactants non-ioniques induisent un mécanisme de floculation par pontage des particules par les « micelles ». De plus, les agrégats formés à la surface du substrat résultent d'un phénomène d'encapsulation des nanoparticules de silice dans une matrice de polymère. Ce phénomène est également observé par Boisvert et al. [23]. Les dépôts réalisés par Boisvert et al. sont obtenus par simple évaporation de l'eau. Ce mécanisme induit une augmentation progressive de la concentration et donc de l'attraction, dépassant petit à petit les répulsions. La formation d'agrégats est alors observée, agrégats identiques à ce que nous avons pu observer. L'énergie de formation des agrégats est la conséquence de la somme des énergies attractives et de Van der Waals. Ce principe d'évaporation peut être assimilé à la coagulation se produisant à la surface de l'ET au cours de l'EPD. La concentration

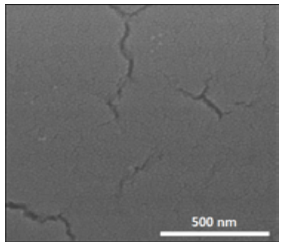
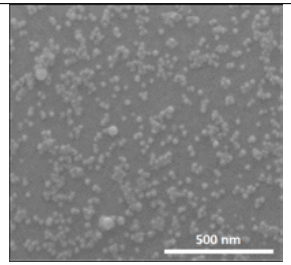
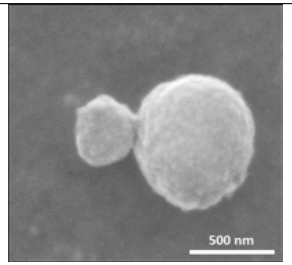
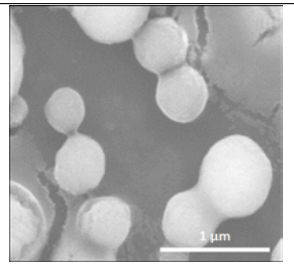
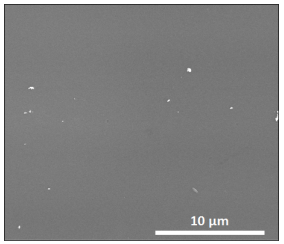
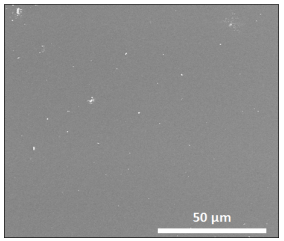
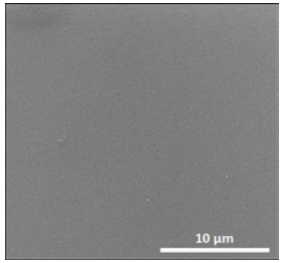
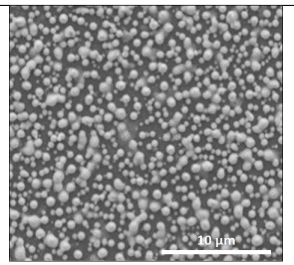
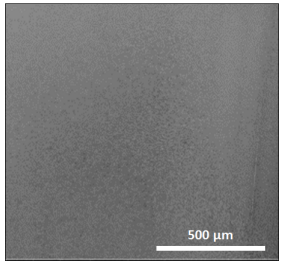
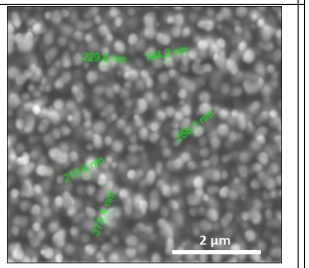
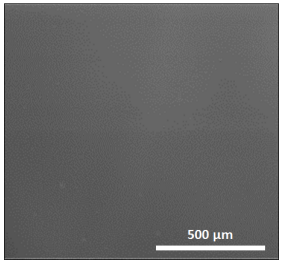
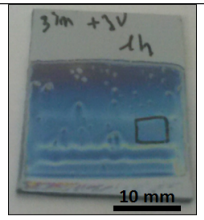
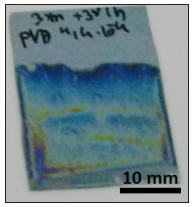
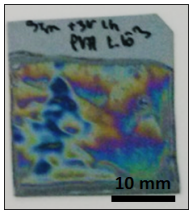
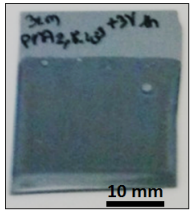
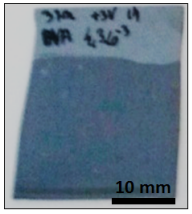
échelles	PVA (%mass./mass. SiO_2)				
	0	10	25	50	100
nanomètre					
micromètre	 			 	 
millimètre					

Tableau 4.11 – Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant une champ électrique de +6 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PVA)/Si$).

augmente localement induisant le rapprochement des particules et leur agrégation du fait de la présence trop importante de chaînes polymériques.

4.3.2 Stabilisation électrostérique

4.3.2.1 Caractéristiques du PAA

Le PAA (Sigma Aldrich, cf. tableau 4.12) est une macromolécule anionique [20]. Généralement utilisé dans les résines échangeuses d'ions et les adhésifs, il est connu comme agent dispersant et émulsifiant dans le domaine pharmaceutique, cosmétique et des peintures (Handbook).

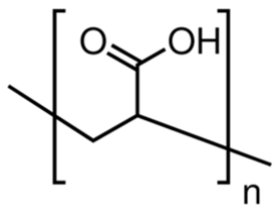
Mw	1 250 000
	

Tableau 4.12 – Masse molaire moyenne et représentation topologique du PAA.

4.3.2.2 Suspensions : préparation et caractérisations

Différentes quantités en PAA ont été incorporées à une dilution du Ludox® HS-40 à 3 %mass. Pour réaliser un volume de formulation de 250 ml, la quantité adéquate en PAA est initialement solubilisée dans un flacon en verre de 250 ml comprenant 200 ml d'eau à pH 9,7. Pour aider à sa solubilisation, ce flacon est positionné dans un bain à ultra-sons alternativement à une agitation magnétique jusqu'à obtention d'un mélange translucide exempt de bulles. Le pH de cette solution est ensuite contrôlé est ajusté à 9,7 étant donné que les cites carboxyliques réagissent avec l'eau et génèrent des ions H_3O^+. *À* l'aide d'une fiole jaugée de 250 ml, le volume adéquat de Ludox® HS-40 est incorporé sous agitation aux 200 ml de la préparation à base de PAA. Ce mélange est complété jusqu'au trait de jauge par une solution aqueuse à pH 9,7. Le mélange est ensuite conservé sous agitation magnétique avant d'être utilisé pour sa caractérisation ou pour l'EPD.

Cinq formulations, dont les proportions sont reportées dans le tableau 4.13, ont été caractérisées par DLS et ELD. L'ajout du PAA induit une augmentation de la viscosité du milieu [3]. C'est pourquoi, le PAA n'a pu être incorporé au maximum qu'à $4,4.10^{-4}$ $g.m^{-2}$ de SiO_2, car au-delà la viscosité du mélange est trop importante.

Sur le graphique de la figure 4.14 sont reportées l'ensemble des mesures faites sur ces cinq formulations. Seules les tailles mesurées pour les trois premières formulations

sont reportées sur ce graphique car les mesures réalisées sur les deux autres formulations étaient abérrantes. Ce problème est peut être lié à l'augmentation de la viscosité qui perturbe la mesure pas DLS.

Formulation n°		1	2	3	4	5
PAA	$g.m^{-2}$ de SiO_2	0	$5,5.10^{-5}$	$1,1.10^{-4}$	$2,2.10^{-4}$	$4,4.10^{-4}$
	$\%m/m$ SiO_2	0	1,25	2,5	5	10

Tableau 4.13 – Proportions en PAA ajoutées lors de la réalisation de suspensions du Ludox® HS-40 diluées à 3 %mass.

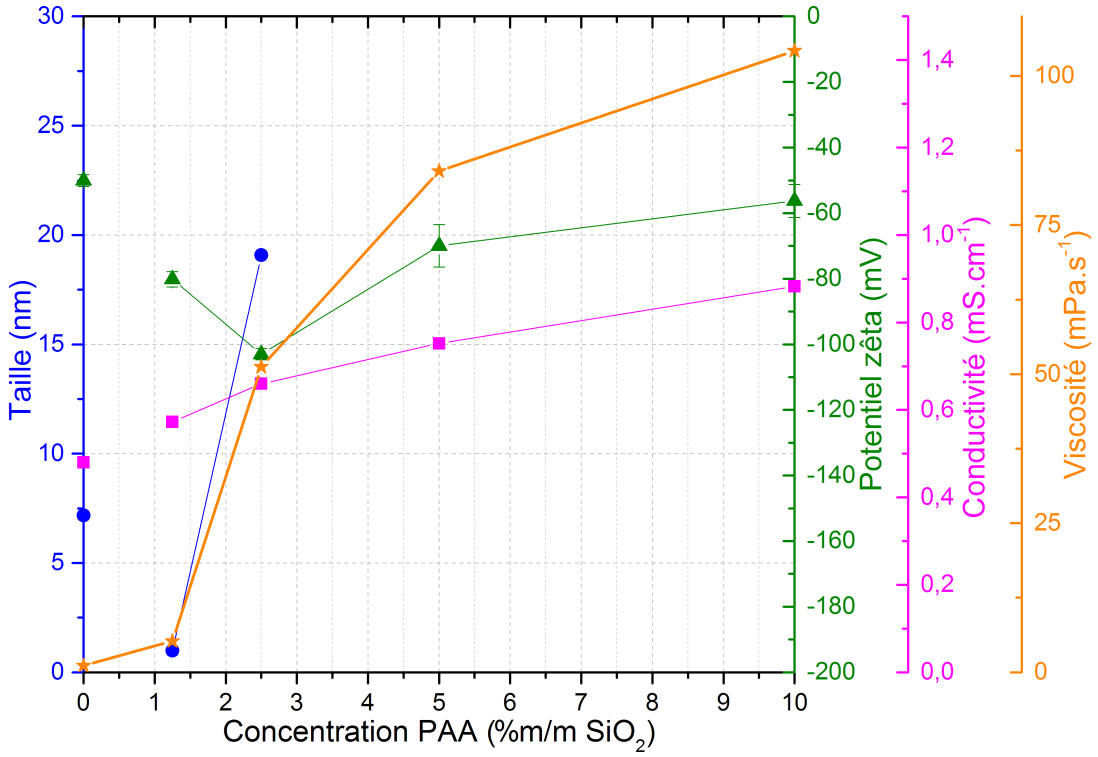


Figure 4.14 – Évolutions de la taille des nanoparticules, de leur potentiel zêta, de la conductivité et de la viscosité des formulations en fonction du % massique en PAA ajouté par rapport à la masse de silice.

La taille maesurée pour une concentration en PAA de 2,5 $\%mass./mass.$ SiO_2 montre une augmentation. Cette évolution fait suite à l'adsorption du PAA à la surface des nanoparticules. En parallèle, la valeur du potentiel zêta passe par un maximum à cette même concentration. Ce polymère étant un polymère ionique chargé négativement en milieu basique, son adsorption à la surface des nanoparticules de silice chargées négativement augmente la valeur absolue du potentiel zêta. Au-delà de cette concentration, une diminution du potentiel zêta est mesurée avec l'augmentation de la quantité en PAA car l'ajout en excès de polymère compresse la double couche électrique et diminue la valeur de ce paramètre. Parallèlement, une augmentation de la conductivité du milieu

est également mesurée car il a été nécessaire d'ajuster le pH par ajout de soude lors de la préparation des différentes formulations.

Une étude complémentaire sur l'évolution du potentiel zêta et de la conductivité des formulations n°1 et 3 a été réalisée en fonction de la variation du pH du milieu. L'ensemble de ces mesures est reportée sur le graphique de la figure 4.15. Pour la formulation n°1 (❍) (cf. chapitre 3) le potentiel zêta varie de -50 mV pour un pH de 9,7 à -1 mV pour un pH de 1. Avec l'ajout de PAA (❑) à 2,5 $\%m/m$ SiO_2, le potentiel zêta varie de -100 mV pour un pH de 9,7 à -1 mV pour un pH de 1.

Cette étude permet d'appréhender le comportement des nanoparticules présentant des molécules de PAA adsorbées à leur surface au cours de l'EPD. Étant donné qu'une variation du pH se produit à l'interface électrodesolution lors de l'EPD, de fortes répulsions vont être maintenues pour une variation importante du pH. Ce type de comportement pau laisser préasger la formation d'un dépôt homogène et nanostructuré.

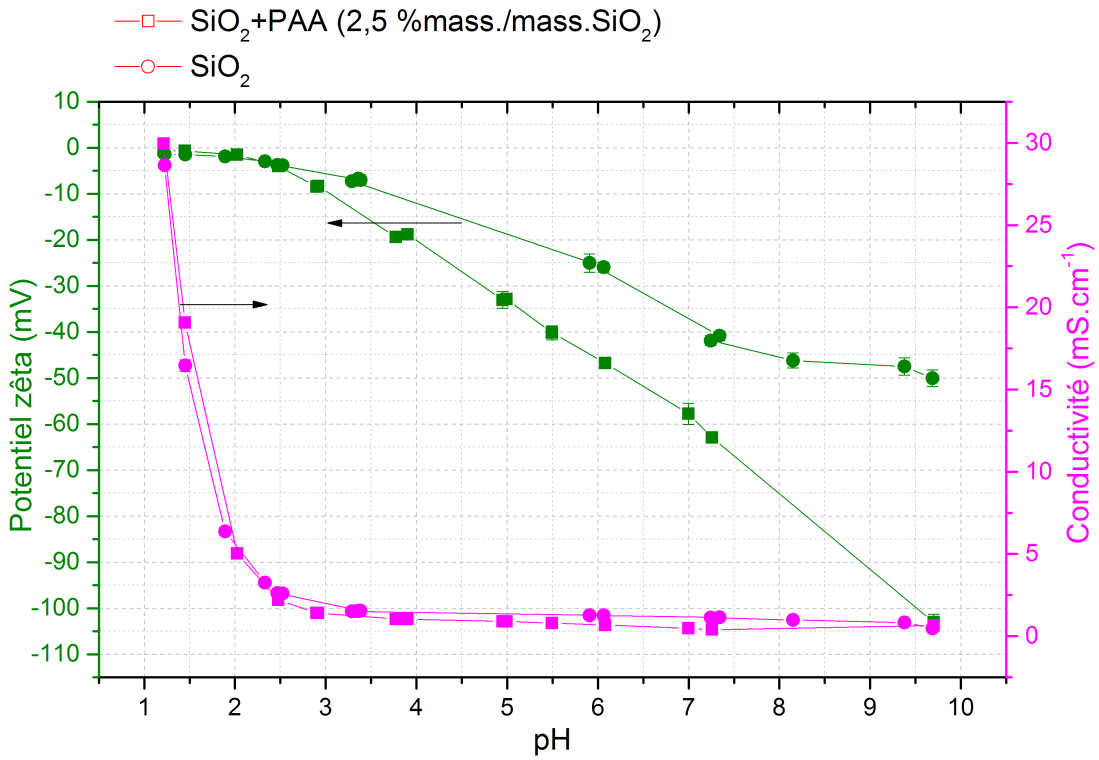


Figure 4.15 – Évolutions du potentiel zêta et de la conductivité en fonction du pH pour une dispersion du Ludox® HS-40 sans PAA (❍) et avec PAA (❑).

4.3.2.3 Dépôts

Les dépôts par EPD ont été réalisés dans les conditions récapitulées dans le tableau 4.14.

Sur le graphique de la figure 4.16 sont reportées les valeurs des épaisseurs des revêtements réalisés dans ces conditions de dépôt en fonction de la concentration en PAA.

Concentration SiO_2	3 %mass.	60 mL
PAA (%**mass./mass.** SiO_2)	{ **0 ; 1,25 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 ; 30** }	
Durée du dépôt	1h	
Potentiel appliqué	+ { 3 ; 30 } V	+1 V
Distance de travail	0,5 cm	
ET (anode)	Si 25x30x0,525 mm	Pt 15x20x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm	Pt 15x20x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)	

Tableau 4.14 – Conditions de dépôt à partir de suspensions contenant du PAA.

En dessous de cette concentration, les deux systèmes étudiés présentent une évolution croissante des épaisseurs avec l'augmentation de la concentration en PAA.

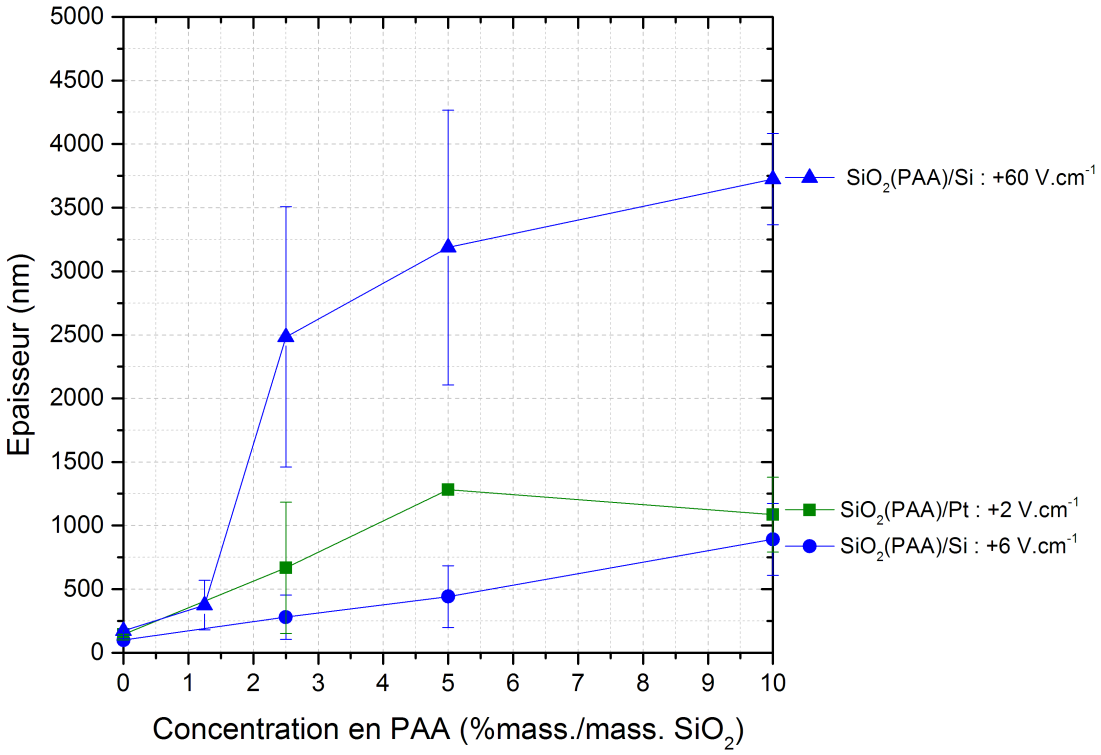


Figure 4.16 – Évolutions des épaisseurs en fonction de la concentration en PAA incorporée aux formulations pour les systèmes $SiO_2(PAA)/Pt$ et $SiO_2(PAA)/Si$.

Concernant le système $SiO_2(PAA)/Pt$, une forte augmentation des épaisseurs est mesurée de 100 nm sans additif pour atteindre 650 nm avec une concentration en PAA de 2,5 $\%m/m$ SiO_2 et 1,3 µm pour avec une concentration en PAA de 5 $\%m/m$ SiO_2. Le PAA permet à priori de renforcer l'adhésion des nanoparticules à la fois entre elles et à la surface du substrat [182]. Le revêtement formé est un composite, il présente une bonne cohésion et homogénéité. L'observation des revêtements sur une centaine de nanomètres (cf. tableau 4.15) montre que l'organisation des nanoparticules est conservée

quelle que soit la concentration en PAA incorporée au Ludox® HS-40. Sur une dizaine de micromètres, les revêtements présentent des reliefs de surface suite au co-dépôt de la silice et du PAA. Cette rugosité de surface a également été obtenue par Wang et al. lorsqu'ils ont réalisé un co-dépôt de PAA et de différents oxydes métalliques [20]. Cette rugosité est également accompagnée de fissures faisant probablement suite à un séchage trop rapide. Sur une centaine de micromètres, les revêtements présentent un état de surface de plus en plus homogène. A l'échelle du centimètre, le dépôt reflète un revêtement homogène et uniforme à la surface du platine.

Concernant le système $SiO_2(PAA)/Si$ à $+6\ V.cm^{-1}$, les épaisseurs augmentent de 100 nm sans additif pour atteindre 300 nm avec 2,5 $\%m/m\ SiO_2$, puis 450 nm avec 5 $\%m/m\ SiO_2$ et enfin 900 nm avec 10 $\%m/m\ SiO_2$. Lorsque le champ électrique est de $+60\ V.cm^{-1}$, une augmentation des épaisseurs est également mesurée. Cependant, ces revêtements présentent de fortes hétérogénéités de surface. Un phénomène de moussage est observé lors du dépôt. De plus, les épaisseurs atteintes sont micrométriques et n'entrent pas dans l'objectif visé. Il n'est donc pas nécessaire d'appliquer un fort potentiel avec ce système pour atteindre des épaisseurs supérieures à 100 nm.

L'observation de l'état de surface des revêtements en fonction de la concentration en PAA présente des évolutions similaires à celles du système $SiO_2(PAA)/Pt$. En effet, sur une centaine de nanomètres, les nanoparticules conservent une bonne organisation. Sur une dizaine de micromètres, le revêtement s'homogénéise avec l'augmentation de la concentration en PAA mais des fissures se forment. L'état de surface du revêtement est de plus en plus homogène avec l'augmentation de la concentration en PAA du fait de l'observation de contrastes de moins en moins prononcés.

Les dépôts ont été réalisés à partir d'une concentration en PAA ne dépassant pas 10 $\%m/m\ SiO_2$ car à cette concentration des épaisseurs de l'ordre du micromètre sont obtenues et les revêtements présentent de forte hétérogénéités de surface.

4.3.2.4 Discussion

La formation du revêtement composite PAA-oxyde métallique résulte de deux processus. L'un implique l'électrophorèse de macromolécules de PAA, l'autre est basé sur l'électrophorèse de particules d'oxyde contenant le PAA adsorbé. La neutralisation de la charge de PAA à la surface de l'électrode et la coagulation entrainent la formation d'un revêtement composite [20]. Ce co-dépôt favorise l'accroche des nanoparticules de silice à la surface de l'électrode. Dès lors, il est possible d'atteindre des épaisseurs plus élevées sans changer les conditions de dépôt.

4.3.3 Conclusion modification du potentiel zêta

A l'image de ce qu'avait représenté Zhitomirsky pour des dépôts cathodiques de nanoparticules, l'ajout de polymère neutre permet de réaliser un co-dépôt grâce aux na-

$+2\ V.cm^{-1}$					
échelles	PAA (%mass./mass. SiO_2)				
	0	1,25	2,5	5	10
nanomètre					
micromètre					
millimètre					

Tableau 4.15 – Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de $+2\ V.cm^{-1}$ $(SiO_2(PAA)/Pt)_2$.

$+6\ V.cm^{-1}$	PAA (%mass./mass. SiO_2)				
échelles	0	1,25	2,5	5	10
nanomètre					
micromètre					
millimètre					

Tableau 4.16 – Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de $+6\ V.cm^{-1}$ $(SiO_2(PAA)/Si)$.

+60 $V.cm^{-1}$					
échelles	PAA (%mass./mass. SiO_2)				
	0	1,25	2,5	5	10
micromètre					
millimètre					

Tableau 4.17 – Photographies et images MEB des revêtements obtenus en appliquant un champ électrique de +60 $V.cm^{-1}$ ($SiO_2(PAA)/Si$).

noparticules chargées et l'ajout d'un polymère ionique permet de résoudre des problèmes de fissuration [75].

L'ajout d'une certaine quantité de polymère permet d'apporter des améliorations au niveau de l'adhésion des revêtements en fonction des conditions de dépôt. Les mêmes comportements sont observés quelle que soit la nature du substrat.

Ainsi, l'utilisation d'un polymère pour le dépôt de nanoparticules de silice permet de dépasser les contraintes liées à la nature du substrat. Cette solution permet d'optimiser l'adhésion du revêtement et d'avoir une plus large gamme d'épaisseurs.

4.4 Propriétés optiques

La réalisation d'un revêtement sélectif composé de silice et de carbone est envisagé. Cette solution a déjà été envisagée en utilisant des procédés de dépôt sol-gel classiques tel que le *dip-coating* ou le *spin-coating* [137] [162]. Pour cela, nous avons calciné à 500 °C sous atmosphère inerte (sous argon) les revêtements de type SiO_2+PVA et SiO_2+PAA obtenus précédemment afin de pyrolyser le polymère et d'obtenir du carbone résiduel au sein du revêtement de silice. Pour caractériser le comportement sélectif des systèmes SiO_2+C/Si, SiO_2+C/Pt et également le système $SiO_2+C/Pt/Si$, le rapport α/ϵ est calculé à partir des mesures de la réflectance dans l'UV-Visible-IR (cf. chapitre 2).

4.4.1 Propriétés optiques des revêtements de silice à partir de PAA et de PVA

L'absorbance et l'émissivité des différents revêtements sont calculés et reportés au tableau 4.18. Rappelons qu'une forte absorbance ($\alpha>$ 0,9) et une faible émissivité ($\epsilon <$ 0,1 $F.m^{-1}$) sont recherchées.

Dans un premier temps, il peut être noté que le substrat silicium ne présente qu'un faible intérêt pour l'application visée car son émissivité dans le domaine IR est trop élevée. Dans un deuxième temps, nous pouvons observer que le rapport α/ϵ augmente avec la concentration en polymère. Cette augmentation est directement liée à une augmentation de l'apport en C au sein du revêtement.

Nous nous sommes intéressés à observer l'évolution de ce rapport en fonction des épaisseurs des revêtements. Les graphiques de la figure 4.17 représentent ces évolutions pour les systèmes SiO_2/Pt et $SiO_2/Pt/Si$.

Pour le système $SiO_2(PAA)/Pt$, le rapport α/ϵ évolue peu du fait de la trop forte épaisseur des revêtements qui implique une émissivité trop élevée. Pour le système $SiO_2(PVA)/Pt$, l'évolution de ce ratio est plus importante, la valeur maximale obtenue est égale à 6, ce qui indique déjà qu'une certaine sélectivité a été obtenue. Ce comportement est également observé avec les systèmes $SiO_2(PAA)/Pt/Si$ et $SiO_2(PVA)/Pt/Si$. Ces meilleurs résultats sont une conséquence de la faible épaisseur des revêtements (maximum 200 nm) qui permet de diminuer l'émissivité et d'augmenter le rapport α/ϵ.

paramètres		α	ϵ	α/ϵ	α	ϵ	α/ϵ	α	ϵ	α/ϵ
Nature Substrat		Pt			Pt/Si			Si		
substrat calciné		0,27	0,28	0,94	0,70	0,37	1,91	0,56	0,60	0,93
Ludox® 3%mass. + PVA	0	0,37	0,27	1,35	0,71	0,33	2,14			
	5	0,38	0,25	1,48	0,7	0,14	4,97			
	10	0,44	0,07	6,46				0,66	0,57	1,16
	25	0,32	0,07	4,84				0,77	0,57	1,23
	50	0,44	0,07	6,01				0,69	0,58	1,19
	100	0,44	0,1	4,35				0,71		
Ludox® 3%mass. + PAA	0	0,37	0,27	1,35	0,71	0,33	2,14			
	2,5	0,44	0,3	0,57	0,72	0,11	6,35	0,64	0,61	1,11
	5	0,44	0,3	1,47				0,65	0,64	1,01
	10	0,47	0,3	1,6				0,67	0,7	0,96

Tableau 4.18 – Absorbances et émissivités des revêtements calcinés à base de silice et de carbone résiduel issu du PVA ou du PAA.

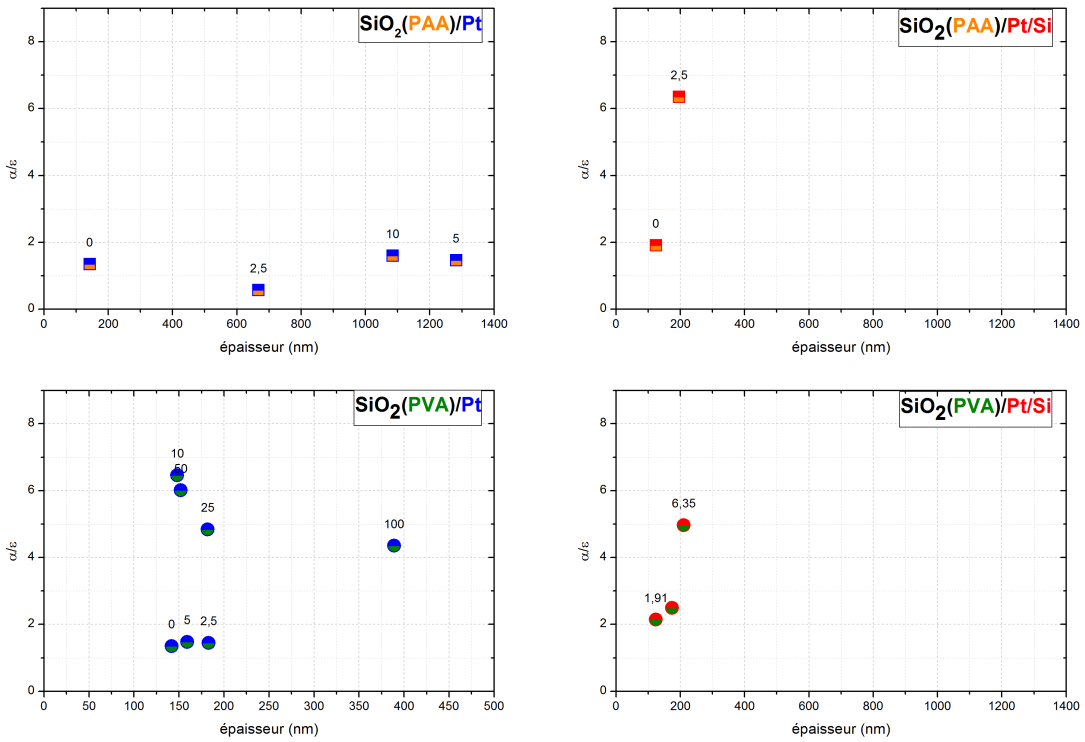


Figure 4.17 – Évolutions du rapport α/ϵ à partir des systèmes $SiO_2 + C/Pt$ et $SiO_2 + C/Pt/Si$.

Des essais d'optimisation ont été réalisés avec le PAA en augmentant le rapport PAA/SiO_2 en suspension. Cette optimisation a été abordée avec le PAA car il permet de conserver une très bonne stabilité de la suspension et d'obtenir un recouvrement homogène du substrat. Une première formulation est réalisée en abaissant la concentration en silice à 1 %mass. et en incorporant une concentration en PAA égale à $1,1.10^{-4}$ $g.m^{-2}$ de SiO_2 soit 7,5 $\%mass.$/mass. SiO_2. Une seconde formulation est réalisée en fixant la concentration en silice à 1 %mass. et en incorporant une concentration en PAA plus importante, égale à $4,4.10^{-4}$ $g.m^{-2}$ de SiO_2 soit à 30 %mass./mass. SiO_2.

Deux revêtements ont été réalisés à partir des conditions de dépôt du tableau 4.14 sur platine. Le tableau 4.19 reprend les épaisseurs et les propriétés optiques de ces revêtements.

Substrat		Pt			
Ludox® 1 %mass. +		α	ϵ	α/ϵ	Épaisseur (nm)
PAA %mass./m SiO_2	7,5	0,38	0,06	6,5	86 ± 5
	30	0,37	0,05	7,48	216 ± 53

Tableau 4.19 – Absorbances, émissivité et épaisseurs pour deux revêtements obtenus avec le système $SiO_2(PAA)/Pt$.

Ces essais sont les prémices de l'obtention d'un revêtement présentant uns certaine sélectivité, obtenu par EPD.

Dans la même optique, la βcyclodextrine est un composé de la catégorie des sucres également incorporé au Ludox® HS-40 pour réaliser des revêtements sélectifs par EPD. Ce composé a déjà été utilisé pour obtenir un revêtement sélectif à base de silice [162].

4.4.2 Propriétés optiques des revêtements de silice avec ajout de βCD

La βCD (Sigma Aldrich) est préalablement solubilisée dans un volume de 100 ml d'eau à pH 9,7. La formulation est ensuite réalisée à l'aide d'une fiole jaugée en réalisant le mélange de cette solution avec le Ludox® HS-40 complété avec de l'eau à pH9,7. Pour réaliser ces essais, la concentration en βCD est fixée à 18,5 $g.L^{-1}$ ce qui correspond à sa concentration limite de solubilité. Une formulation est réalisée à cette concentration sans ajout de Ludox® HS-40 et la seconde contient 3 %mass. de nanoparticules de silice issues du Ludox® HS-40. Les caractéristiques des ces deux formulations sont reportées au tableau 4.20. D'après ces données, la βCD est un composé chargé négativement en milieu basique. De plus, une légère modification du potentiel zêta est mesurée en présence de nanoparticules de silice par rapport à une dilution du Ludox® HS-40 seul (-50 mV). Néanmoins, la formulation reste translucide et stable.

Pour réaliser un revêtement avec ces deux formulations, les conditions de dépôt sont fixées dans le tableau 4.21. Les conditions de calcination sont identiques à celles utilisées précédemment.

Dans un premier temps, l'ajout de βCD à la surface du Pt/Si permet de diminuer

Formulations	n°1	n°2
Ludox®	0 %mass.	3 %mass.
Taille (nm)	1,5±0,03	8,6 ±0,2
Potentiel zêta (mV)	-23 ±4	-35 ±3
Conductivité	0,02 ±0,004	0,65 ±0,01

Tableau 4.20 – Caractéristiques mesurées par DLS et ELD d'une formulation à base de βCD à 18,5 $g.L^{-1}$ sans nanoparticules de silice (n°1) et avec nanoparticules de silice (n°2).

l'émissivité du système (cf. tableau 4.22). En co-dépôt avec la silice, étant donné que ce système présente déjà du silicium, le revêtement de silice n'impacte pas les propriétés optiques. Dans un deuxième temps, le co-dépôt de silice et de βCD permet d'augmenter l'absorbance du système par rapport à un revêtement de silice seule.

Durée du dépôt	1 h	
Potentiel appliqué	+3 V	+1 V
Distance de travail	5 mm	
ET (anode)	P/Si 25x30x0,525 mm	Pt 25x30x0,1 mm
CE (cathode)	Pt 25x30x0,1 mm	Pt 25x30x0,1 mm
ER	Ag,AgCl/KCl(3,5 M) (0,205 V/ENH)	

Tableau 4.21 – Conditions de dépôt pour la réalisation de revêtements à base de βCD.

Paramètres	α	ϵ	α/ϵ	z (nm)	α	ϵ	α/ϵ	z (nm)
Nature du substrat	Pt				Pt/Si			
Substrat calciné	0,27	0,28	0,94		0,70	0,37	1,91	
Ludox® 3%mass.	0,37	0,27	1,35	142 ±3	0,71	0,33	2,14	124 ±3
βCD (n°1)					0,72	0,2	3,56	125
βCD n°2	0,54	0,27	2,01	147 ±37	0,78	0,18	4,31	198 ±27

Tableau 4.22 – Absorbances, émeissivités et épaisseurs des revêtemeents calcinés à base de βCD.

4.4.3 Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de moduler les propriétés optiques d'un revêtement en modifiant son épaisseur et sa concentration en carbone. Cependant, cet apport en carbone dépend de la concentration en polymère ou en βCD pouvant être introduite au Ludox® HS-40. Cela signifie que la concentration pouvant être obtenue dépend de la stabilité de la suspension réalisée. Dès lors, il serait intéressant de réaliser des revêtements multicouches présentant un apport global en carbone plus élevé qu'une monocouche de même épaisseur que les multicouches. Une autre approche intéressante à développer serait de réaliser un dépôt alterné de silice et de PAA seul à partir d'une solution très concentrée afin d'augmenter l'apport en carbone.

4.5 Conclusion

À travers ce chapitre, nous avons cherché à modifier les paramètres physico-chimiques du Ludox® HS-40 afin de former des revêtements dans les conditions optimales de dépôt déterminées au chapitre 3.

Nous avons tout d'abord abordé l'ajout d'un co-solvant, l'éthanol. Ce mélange eau-éthanol a montré un comportement limitant vis-à-vis de l'électrolyse au cours de l'EPD accompagné de l'électro-oxydation de l'éthanol. Les épaisseurs ont pu être optimisées en augmentant la teneur en éthanol et plus particulièrement en augmentant aussi le potentiel appliqué dans le cas du système $SiO_2(EtOH)/Pt$. Néanmoins, l'homogénéité du revêtement n'est pas conservée.

La modification de la conductivité du système a permis de contrôler les épaisseurs en augmentant le potentiel appliqué lorsque la nature du substrat est modifiée. L'ajout de Na_2SO_4 présente une limitation d'utilisation vis-à-vis de l'homogénéité du revêtement.

Les modifications les plus importantes ont été obtenues en modulant le potentiel zêta des nanoparticules suivant la nature du polymère utilisé, ionique (PAA) ou non-ionique (PVA), et sa concentration. L'homogénéité, la cohésion et l'accroche du revêtement sont fortement améliorées, quelle que soit la nature du substrat. Ces additifs, ainsi que la βCD ont permis de réaliser les premiers essais de revêtement sélectif. Ceux-ci ont montré qu'il est possible de moduler le rapport α/ϵ en adaptant les concentrations initiales en polymère et en nanoparticules ce qui a un impact sur l'apport en carbone au sein du revêtement ainsi que sur son épaisseur.

Conclusion générale

Cette thèse a été entreprise avec l'objectif de réaliser un revêtement submicronique par EPD. Cette technique permet de contrôler l'épaisseur des revêtements, qui est un paramètre à ajuster pour élaborer un revêtement sélectif absorbeur de type capteur photothermique. La nature du revêtmeent recherchée est un co-dépôt de silice et de carbone. Pour la compréhension et le contrôle des mécanismes, l'EPD est réalisé à partir de la silice seule. Cette étude s'est donc portée sur l'utilisation d'une suspension colloïdale de silice commerciale, le Ludox® HS-40. Deux systèmes ont été étudiés : le dépôt de silice sur platine et le dépôt de silice sur wafer de silicium, respectivement notés SiO_2/Pt et SiO_2/Si.

L'EPD est une technique de mise en forme ou de consolidation versatile en permettant de produire des revêtements homogènes, denses et de forme complexe. Cette efficacité est de plus en plus explorée dans la littérature, les auteurs ont cherché à décrire ses mécanismes et cinétiques de dépôt. Néanmoins, l'EPD reste une technique nécessitant encore des développements, surtout dans le domaine de l'obtention d'un revêtmeent submicronique. Nous nous sommes donc intéressés à étudier dans un premier temps les paramètres liés au procédé (potentiel appliqué, concentration initiale en nanoparticules et durée de dépôt) pour identifier les conditions de dépôts auxquelles le contrôle des épaisseurs est réalisable, que nous nommerons conditions optimales. Dans un deuxième temps, les paramètres liés à la suspension sont étudiés dans les conditions de dépôt optimales.

Le système SiO_2/Pt est constitué d'un bon conducteur, le platine, favorisant le passage du courant ce qui est propice à la réaction d'électrolyse de l'eau. Cette réaction induit la production de dégagements gazeux à la surface de l'électrode, venant perturber la formation du revêtement. L'identification des domaines impactés par l'électrolyse de l'eau s'est avérée représenter les limites des conditions de dépôt optimales. Dès lors, pour ce système, appliquer un potentiel en-dessous du potentiel d'électrolyse de l'eau, c'est-à-dire + 1 V ($<$ +1,43 V/ER) permet de ne pas dégrader l'accroche des particules à la surface du substrat. Cette accroche est d'autant plus homogène que la durée du dépôt est longue, c'est-à-dire 1h. Dans ces conditions, les épaisseurs peuvent être modulées en modifiant la concentration initiale en nanoparticules. De même, des comportements cinétiques, décrits dans la littérature, ont pu être illustrés. Sur de courtes cinétiques, Hamaker modélise les points expérimentaux jusqu'à ce qu'un phénomène de saturation soit mesuré suite à la chute du champ électrique au sein de la suspension. Le modèle de Sarkar et Nicholson modélise bien ce type de comportement. Il nous a permis d'identifier un processus de collage efficace mais limité par cette chute du champ électrique, résultante de la résistance du revêtement formé.

Concernant le système SiO_2/Si, nous pouvons avancer que les mêmes comportement ont été mesurés. La différence est qu'une plus large gamme de potentiel peut être identifée comme condition optimale. En effet, grâce au comportement semi-conducteur

du wafer de silicium, une large fenêtre électrochimique est identifiée ce qui a permis de déterminer une gamme de potentiel ([0-9] V) pour laquelle l'électrolyse de l'eau n'impacte pas la formation du revêtement et permet d'augmenter les épaisseurs avec le potentiel appliqué. De plus, la tendance à l'oxydation du wafer de silicium a permis de réaliser des revêtements homogènes en appliquant un fort potentiel ([10-40] V). Nous avons montré qu'en appliquant un potentiel de +30 V, un revêtement homogène peut être formé et se densifie avec la durée de dépôt ([1-16]h) Néanmoins, l'oxydation et le dépôt de nanoparticules en peuvent pas être dissociés. Le contrôle des épaisseurs et la compréhension des mécanismes de dépôt sont donc biaisés sur cette gamme de potentiel.

Dans les conditions optimales, c'est-à-dire une durée de dépôt de 1 h, une concentration inférieure ou égale à 10 %mass. et un potentiel appliqué égal à +1 V pour le système SiO_2/Pt et +3 V pour le système SiO_2/Si, nous avons apporté des modifications aux systèmes étudiés. Celles-ci concernent le substrat, afin de modifier sa conductivité électrique, et les propriétés physico-chimiques du Ludox® HS-40. Cette suspension est connue pour être très stable. De plus, la reproduction de dilutions stables a permis d'incorporer à celles-ci différentes nature d'adjuvants. Ainsi, un co-solvant (éthanol), un sel (Na_2SO_4) et des polymères (PAA et PVA) sont incorporés aux suspensions du Ludox® HS-40 dilué pour modifier respectivement son milieu, sa conductivité ionique et le potentiel zêta des nanoparticules.

L'ajout d'éthanol (50 %vol.) a permis d'augmenter les épaisseurs en optimisant les conditions de dépôt du système SiO_2/Pt. Un phénomène de gélification semble être à l'origine de cette amélioration. Toute fois, son ajout induit des hétérogénéités de surface qui pourraient être modifiées en appliquant une durée de dépôt plus longue.

L'ajout de sel, en petite quantité, permet également de moduler les épaisseurs, en restant limité à une faible quantité pour conserver une bonne homogénéité. Cet ajout permet de modifier la conductivité globale du système en modifiant la conductivité ionique de la suspension. Il est également possible de modifier cette conductivité globale en modifiant la conductivité électrique du susbtrat. Pour cela, nous avons montré que l'utilisation d'un substrat composé d'un wafer de silicium présentant un revêtement métallique à sa surface permet d'élargir la gamme de potentiel pouvant être appliqué par rapport au substrat métallique. Cette approche permet de modifier le système sans incorporer d'additifs à la suspension.

L'ajout de polymère a permis, en plus d'augmenter les épaisseurs, d'améliorer la cohésion du revêtement ainsi que son accroche au substrat. Par ce dernier ajout, nous avons également réalisé les premiers essais de revêtement sélectif en réalisant une étape de calcination à basse température (500 °C) permettant de pyrolyser le polymère et d'incorporer du carbone résiduel au revêtement.

Nous avons ainsi montré que la flexibilité du procédé mis en oeuvre (EPD) et celle de la suspension utilisée (Ludox® HS-40) permettent de réaliser un EPD sur platine

à partir d'un mélange de silice (1 %mass.) et de PAA (30 %mass./mass. silice) pour obtenir un revêtement présentant une certaine sélectivité optique ($\alpha/\epsilon = 7{,}48$).

L'ensemble de ces résultats a montré que l'EPD de nanoparticules apporte un changement des épaisseurs submicroniques. L'optimisation des conditions de dépôt et la compréhension des mécanismes pourraient être approfondies. Par exemple, l'utilisation d'un potentiel pulsé est une approche qui a déjà été explorée dans la littérature et qui permet en milieu aqueux de réduire l'impact de l'électrolyse sur le revêtement. Cette approche permettrait de réduire l'impact de l'électrolyse avec le système $SiO-2/Pt$ pour un potentiel appliqué supérieur à +1 V. De plus, pour appuyer les mécanismes identifiés, il serait intéressant de réaliser une mesure locale de la variation du pH comme Sarkar et al. [64]. Ces mesures leur ont permis de confirmer un mécanisme de décharge ionique suite à la variation locale du pH et d'identifier le potentiel auquel cette variation est la plus proche du point isoélectrique des particules en suspension. Cette étude s'est portée principalement sur le milieu aqueux, mais il peut être envisagé de réaliser des dépôts en milieu organique, la difficulté étant de l'ordre de la formulation d'une suspension de nanoparticules monodisperses, déterminante pour la nanostructuration du revêtement.

Vis à vis de l'obtention d'un revêtement sélectif, la souplesse du procédé permettrait de transposer les conditions de dépôt à un système plus sophistiqué pour réaliser un co-dépôt. Le procédé a montré qu'il est possible d'obtenir des revêtements de bonne qualité suite au co-dépôt de silice et de PAA, PVA ou de βCD. L'utilisation d'un carbure de silicium pourrait être envisagée, ainsi que des matériaux présentant une sélectivité optique intéressante comme le carbure de zirconium ou le carbure d'hafnium. Il peut également être envisagé de modifier la structure du revêtement en réalisant un revêtement multicouche de silice et de cabone comme par exemple la βCD.

Annexe

A Interactions et théories DLVO

A1 Interactions attractives : forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals regroupent toutes les interactions moléculaires d'origine dipolaire : les interactions de Keesom (effet d'orientation), de Debye (effet d'induction) et de London (effet de dispersion). L'interaction de Keesom correspond à l'interaction entre dipôles permanents. L'interaction de Debye correspond à l'interaction entre un dipôle permanent avec un atome polarisable ce qui produit un dipôle induit. L'interaction de London correspond à la formation de dipôles sous l'action de fluctuations dans la distribution de charges électriques quand aucun dipôle permanent n'est présent. L'énergie potentielle d'attraction, V_a, entre deux particules sphériques identiques de rayon a, à une distance D l'une de l'autre avec une distance centre à centre $R = 2a + D$, s'exprime suivant l'équation (A1).

$$V_a = -\frac{A}{6}\left(\frac{2a^2}{R_1^2 + 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + ln\left(\frac{R^2 - 4a^2}{R^2}\right)\right) \tag{A1}$$

avec A la constante d'Hamaker qui dépend des propriétés de la particule et du milieu de dispersion. Ainsi, l'énergie potentielle d'attraction dépend de la nature du matériau, du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance inter-particules. En supposant l'additivité des interactions et en négligeant les effets de retard liés au temps de polarisation et au solvant, le potentiel d'interaction entre deux sphères peut être simplifié par l'équation (A2).

$$V_a = -\frac{Aa}{12D} \tag{A2}$$

Couplées au mouvement Brownien, les forces de van der Waals sont à l'origine de la floculation de colloïdes. Cependant divers mécanismes existent permettant d'écranter ces forces d'attraction comme par exemple en favorisant l'adsorption de polymères à la surface des particules ou les répulsions électrostatiques en ayant recours à des particules chargées. Dans un milieu polaire comme l'eau, les paires d'ions se dissocient. Les contre-ions forment alors une double couche électrique avec la surface des particules chargées.

A2 Interactions répulsives : forces électrostatiques

Les forces répulsives résultant des interactions entre les couches électriques à la surface des particules sont des forces dites électrostatiques. Elles s'appliquent lorsque deux particules de même charge sont en approche. La répulsion électrostatique résulte donc de l'interpénétration de la double couche électrique de chacune des particules chargées (cf. figure A1).

L'énergie potentielle de répulsion, V_r, peut s'exprimer suivant l'équation (A3).

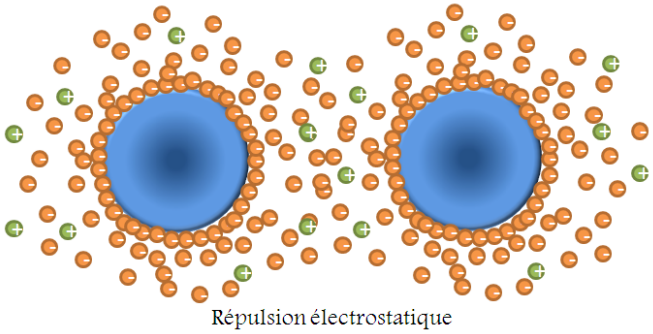


Figure A1 – Représentation schématique d'une stabilisation électrostatique.

$$V_r = 2\pi\varepsilon a\psi_d^2 ln(1 + e^{-\kappa D}) \tag{A3}$$

avec ε la permittivité du milieu, ψ_d le potentiel entre la couche fixe et la couche diffuse, κ l'inverse de la longueur de Debye-Huckel et D la distance entre les particules.

Ainsi, cette énergie potentielle est dépendante de différents paramètres : de la nature du solvant, de la charge et de la concentration en électrolyte et du potentiel zêta.

A3 Théorie DLVO

Derjaguin-Landau (1941) et Verwey-Overbeek (1948) proposèrent que le potentiel total d'interaction entre deux particules, dans un liquide polaire ou électrolyte, est obtenu par l'addition des potentiels de répulsion électrostatique et d'attraction de Van der Waals. Cette théorie, dite théorie DLVO, est un outil permettant d'estimer la stabilité d'un système de particules dispersées. Elle explique de manière quantitative la stabilité de particules sphériques monodisperses. La stabilité d'un système colloïdal est interprétée en termes de variations d'énergies résultant des effets des forces colloïdales lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre. Le potentiel total d'interaction s'écrit alors suivant l'équation A4.

$$V_T = V_r + V_a \tag{A4}$$

Cette théorie énonce qu'une barrière énergétique (cf. figure A2) résultant des forces répulsives empêche deux particules de s'approcher l'une de l'autre et d'adhérer l'une à l'autre. Si les particules entrent en collision avec une énergie suffisante pour passer la barrière énergétique, alors la force d'attraction prendra le dessus jusqu'à les mettre en contact et les coller très fortement l'une à l'autre et de manière irréversible. Ainsi, si les particules ont une répulsion suffisamment importante, la dispersion résistera à la floculation et le système colloïdal sera stable. Cependant si aucun mécanisme de répulsion n'existe, les phénomènes de floculation ou de coagulation pourront alors se mettre en place.

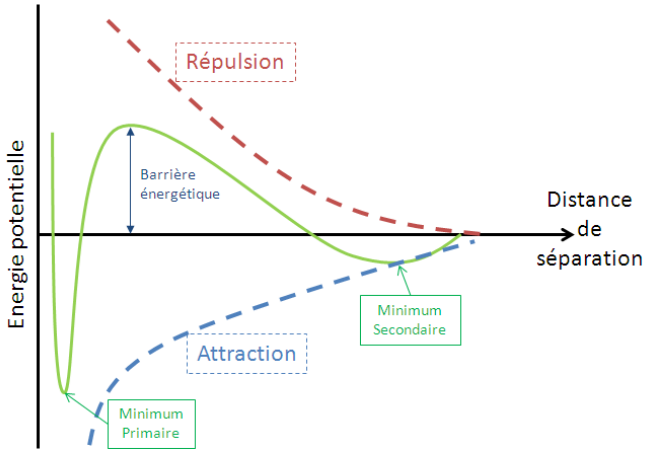


Figure A2 – Graphique représentant le profil de l'énergie totale d'interaction entre deux particules.

La théorie DLVO permet donc de quantifier le potentiel d'interactions pour des paires de particules dans le cas de dispersions colloïdales, dans l'eau ou en milieu organique. D'autres interactions, impliquant la présence de polymères, sont à considérer pour la dispersion de céramiques.

A4 Interactions polymériques

Pour prévenir l'agrégation des colloïdes, des polymères peuvent être ajoutés à la dispersion colloïdale. L'adsorption ou le greffage de ces polymères à la surface des particules impactent la stabilité colloïdale par un mécanisme de stabilisation stérique à partir d'un polymère non-chargé (cf. figure A3). La stabilisation stérique se produit quand les particules ayant adsorbé à leur surface le polymère non-chargé, sont en approche les unes des autres. La stabilisation stérique peut aussi être considérée suivant l'utilisation d'un polymère chargé. Le mécanisme alors mis en jeu est connu sous le nom de répulsion électrostatique (cf. figure A4). Ce mécanisme est une combinaison des contributions stériques et électrostatiques du potentiel total d'interaction. Ces polymères sont référencés comme polyélectrolytes et sont très utilisés dans la plus part des procédés céramiques [183]. L'ajout de macromolécules libres en suspension permet de stabiliser les particules colloïdales par un mécanisme de déplétion (cf. figure A5).

Les polyélectrolytes utilisés comme dispersant sont en particulier les polyélectrolytes anioniques comme les polyacrylates, les polycarboxylates, etc. L'adsorption d'un polyélectrolyte anionique induit un déplacement du point isoélectrique de la dispersion vers de basses valeurs de pH. A l'opposé, les polyélectrolytes cationiques comme le polyéthylènimine, déplacent le point isoélectrique de la dispersion vers de fortes valeurs de pH.

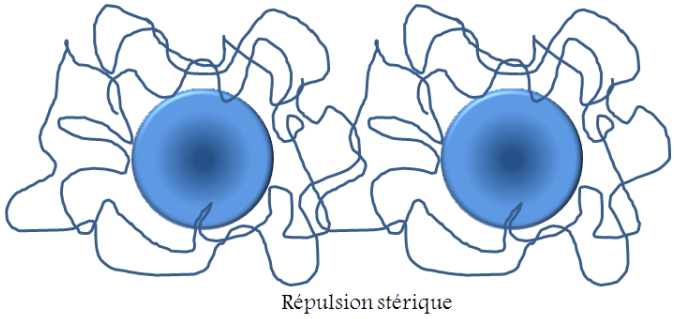


Figure A3 – Représentation schématique d'une stabilisation stérique.

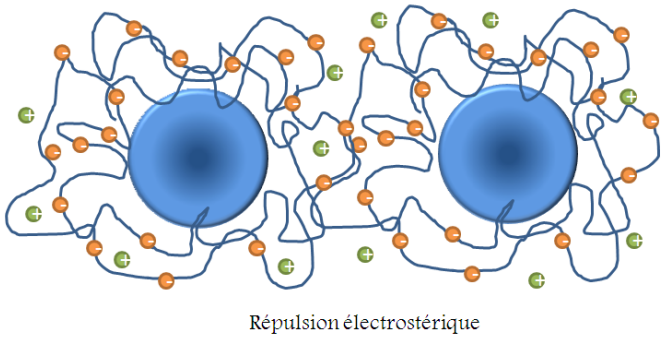


Figure A4 – Représentation schématique d'une stabilisation électrostérique.

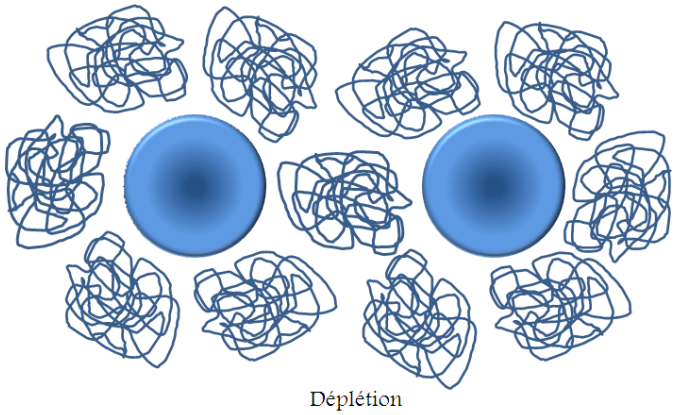


Figure A5 – Représentation schématique d'une stabilisation par déplétion.

B Annexe B

Dans le tableau B-1 sont reportées les différentes données récoltées dans la littérature sur les dépôts obtenus par EPD à partir de nanoparticules de silice.

Auteur	Suspension à base de silice		Electrode		Conditions de dépôt		dépôt (μm)	Application
	composition	concentration (%m)	dépôt	d	Champ électrique ($V.cm^{-1}$)	temps (min)		
[126]	fumed Aerosil OX50 80 nm + TMAH	38		40 mm	11,25	1	300	verre transparent
[77]	TEOS + H_2O			1,5 cm	93,3	10	17	film épais
[78]	silice amorphe	0,05		2,35 cm	12,76	10	20	céramiques à haute performance
[127]	eau + EtOH + TEOS + NH_4OH + SDS = poudre 180 nm	0,05	anodique	2,35 cm	4,25	10	4	céramiques à haute performance
[165]	poudre obtenue par précipitation 20 nm à 145 $m^2.g^{-1}$ + PVI	1	cathodique		-1,5	5	2	
[19]	silice sol-gel = 170 nm + PAA	1	anodique		40	10	30	céramiques à haute performance
[16]	SiO_2 modifiée (APS) 0,2 μm	0,05	cathodique		-20	5	15	films épais inorganiques-organiques
[128]	TEOS + MTES $\leqslant$ 100 nm à 267 $g.L^{-1}$ 188 $g.L^{-1}$	21 16 16				10 30 40	20 12 20	
[15]	poudre de 40 nm + TMAH	30	anodique		10	3	12000	composite fonctionnalisé graduellement
[184]	SEAHSTER P-30 + SDS μ-sphère 300 nm + SDS		anodique	500 μm	12	30	10	μ-EPD process
[185]	polystyrène de 210 nm ou de 440 nm		anodique	5 mm	10 40	3 3	0,21 0,44	micropattern
[186]	suspension commerciale MP-3040, sphères 300 nm	40	anodique	5 mm	6	0,5	0,3	micropattern
[99]	60 % (Aerosil OX50 40 nm 20 %m) + 40 %(Aerosil 380 OX50 7nm 0-80 %m) + TMAH	40	anodique	séparés membrane	5	10	15	microstructure revêtement menbranaire
[187]	eau + EtOH + TEOS + NH_4OH + SDS = poudre 350 μm	2 2 2 2 2	cathodique		29 29 29 29 29	0,3 0,75 1 1,25 1,5	10 25 30 40 60	
[20]	poudre + PAA	0,4		15 mm	3,3	10	3	composite à matrice PAA
[132]	synthèse sol-gel 430 nm	1 1 1	anodique	2,8 cm	3,57 7,14 10,71	5 5 5	3,3 5,1 8,8	

Tableau B1 – Conditions de dépôt et épaisseurs obtenues par EPD à partir de nanoparticules de silice en milieu aqueux.

Bibliographie

[1] B. Ferrari and R. Moreno. *epd* kinetics : A review. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(5) :1069–1078, 2010.

[2] L. Besra, C. Compson, and M. L. Liu. Electrophoretic deposition on non-conducting substrates : The case of ysz film on $nio - ysz$ composite substrates for solid oxide fuel cell application. *Journal of Power Sources*, 173(1) :130–136, 2007.

[3] R.K. Iler. *The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry.* Rosewood, john wiley & sons edition, 1979.

[4] B. Cabane. Formulation des dispersions. *Techniques de l'ingénieur*, J2 185.

[5] L. Besra and M. Liu. A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (epd). *Progress in Materials Science*, 52(1) :1–61, 2007.

[6] L. Dusoulier. *Élaboration de dépôts d'*$YBa_2Cu_3O_{7-x}$ *par électrophorèse et projection plasma.* PhD thesis, 2006-2007.

[7] A.R. Boccaccini. The electrophoretic deposition of inorganic nanoscaled materials. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114 :1–14, 2006.

[8] J-P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde : Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes.* InterEditions et CNRS Editions. Paris, 1994.

[9] HH. Girault. *Electrochimie physique et analytique.* Lausanne, 2007.

[10] M. Tourbin. *Caractérisation et comportement de suspensions concentrées de nanoparticules sous écoulement : Application aux processus d'agrégation et de rupture.* PhD thesis, 2006.

[11] L. Dusoulier, S. Denis, P. Vanderbemden, M. Dirickx, M. Ausloos, R. Cloots, and B. Vertruyen. Preparation of $yba_2cu_3o_{7-x}$ superconducting thick films by the electrophoretic deposition method. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8109–8114, 2006.

[12] H. G. Kruger, A. Knote, U. Schindler, H. Kern, and A. R. Boccaccini. Composite ceramic-metal coatings by means of combined electrophoretic deposition and galvanic methods. *Journal of Materials Science*, 39(3) :839–844, 2004.

[13] Y. Sakka and T. Uchikoshi. Forming and microstructure control of ceramics by electrophoretic deposition (epd). *Kona powder and particle journal*, 28 :74–90, 2010.

[14] C. Oetzel and R. Clasen. Preparation of zirconia dental crowns via electrophoretic deposition. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8130–8137, 2006.

[15] J. Tabellion and R. Clasen. Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses-applications. *Journal of Material Science*, 39 :803–811, 2004.

[16] K. Hasegawa, S. Kunugi, M. Tatsumisago, and T. Minami. Preparation of thick films by electrophoretic deposition using surface modified silica particles derived from sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 15(3) :243–249, 1999.

[17] T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, F. Tang, H. Okuyama, and Y. Sakka. Crystalline-oriented tio2 fabricated by the electrophoretic deposition in a strong magnetic field. *Ceramics International*, 30(7) :1975–1978, 2004.

[18] F. Q. Tang, T. Uchikoshi, K. Wawa, and Y. Sakka. Effect of polyethylenimine on the dispersion and electrophoretic deposition of nano-sized titania aqueous suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(9) :1555–1560, 2006.

[19] K. Hasegawa, H. Nishimori, M. Tatsumisago, and T. Minami. Effect of poly(acrylic acid) on the preparation of thick silica films by electrophoretic sol gel deposition of re-dispersed silica particles. *Journal of Materials Science*, 33(4) :1095–1098, 1998.

[20] Y. Wang, I. Deen, and I. Zhitomirsky. Electrophoretic deposition of polyacrylic acid and composite films containing nanotubes and oxide particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2) :367–374, 2011.

[21] T. Mori, N. Hirasawa, R. Ito, and J.I. Tsubaki. Ceramic coating on metal substrate by electrophoretic deposition assisted by sweeping flow in aqueous suspension. *Key Engineering Materials*, 412 :21–26, 2009.

[22] T. Yui, Y. Mori, T. Tsuchino, T. Itoh, T. Hattori, Y. Fukushima, and K. Takagi. Synthesis of photofunctional titania nanosheets by electrophoretic deposition. *Chemistry of Materials*, 17(1) :206–211, 2005.

[23] J. P. Boisvert, J. Persello, and A. Guyard. Influence of the surface chemistry on the structural and mechanical properties of silica-polymer composites. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 41(23) :3127–3138, 2003.

[24] W. Li, Y. D. Zheng, X. L. Fu, J. Peng, L. L. Ren, P. F. Wang, and W. H. Song. Electrochemical characterization of multi-walled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol coated electrodes for biological applications. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4) :5738–5754, 2013.

[25] P. Sarkar, D. De, K. Yamashita, P. S. Nicholson, and T. Umegaki. Mimicking nanometer atomic processes on a micrometer scale via electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(6) :1399–1401, 2000.

[26] Y. H. Bao and P. S. Nicholson. Constant current electrophoretic infiltration deposition of fiber-reinforced ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4) :1063–1070, 2007.

[27] H. K. Lee, H. Y. Lee, and J. M. Jeon. Codeposition of micro- and nano-sized sic particles in the nickel matrix composite coatings obtained by electroplating. *Surface Coatings Technology*, 201(8) :4711–4717, 2007.

[28] L. Jia, Z. Lü, X. Huang, Z. Liu, K. Chen, X. Sha, G. Li, and W. Su. Preparation of ysz film by epd and its application in $sofcs$. *Journal of Alloys and Compounds*, 424(1-2) :299–303, 2006.

[29] N. Koura, T. Tsukamoto, H. Shoji, and T. Hotta. Preparation of various oxide-films by an electrophoretic deposition method - a study of the mechanism. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, 34(3) :1643–1647, 1995.

[30] L. Dusoulier, R. Cloots, B. Vertruyen, R. Moreno, O. Burgos-Montes, and B. Ferrari. $yba_2cu_3o_{7x}$ dispersion in iodine acetone for electrophoretic deposition : Surface charging mechanism in a halogenated organic media. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(6) :1075–1086, 2011.

[31] H. Fukuda and Y. Matsumoto. Formation of ti-si composite oxide films on $mg - al - zn$ alloy by electrophoretic deposition and anodization. *Electrochimica Acta*, 50(27) :5329–5333, 2005.

[32] Y. Takayama, H. Negishi, S. Nakamura, N. Koura, Y. Idemoto, and F. Yamaguchi. Zeta potential of various oxide particles and the charging mechanism. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 107(2) :119–122, 1999.

[33] H. Negishi, A. Endo, M. Nakaiwa, and H. Yanagishita. Preparation of mesoporous silicate thick films by electrophoretic deposition and their adsorption properties of water vapor. In A. R. Boccaccini, O. VanderBiest, and R. Clasen, editors, *2nd International Conference on Electrophoretic Deposition*, volume 314 of *Key Engineering Materials*, pages 147–152. Key Engineering Materials.

[34] K. Kamada, M. Mukai, and Y. Matsumoto. Electrophoretic deposition assisted by soluble anode. *Materials Letters*, 57(16-17) :2348–2351, 2003.

[35] M. J. Santillan, F. Membrives, N. Quaranta, and A. R. Boccaccini. Characterization of tio(2) nanoparticle suspensions for electrophoretic deposition. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(5) :787–793, 2008.

[36] C. Kaya, F. Kaya, B. Su, B. Thomas, and A. R. Boccaccini. Structural and functional thick ceramic coatings by electrophoretic deposition. *Surface Coatings Technology*, 191(2-3) :303–310, 2005.

[37] M. Kawachi, N. Sato, E. Suzuki, S. Ogawa, K. Noto, and M. Yoshizawa. Fabrication of yba2cu4o8 films by electrophoretic deposition technique. *Physica C*, 357 :1023–1026, 2001.

[38] A. R. Boccaccini, P. Karapappas, J. M. Marijuan, and C. Kaya. Tio2 coatings on silicon carbide and carbon fibre substrates by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Science*, 39(3) :851–859, 2004.

[39] J. M. Marijuan, N. Oishi, and A. R. Boccaccini. Tio2 coatings on sic-type fibrous substrates by electrophoretic deposition. In A. R. Boccaccini, O. VanDerBlest, and J. B. Talbot, editors, *1st International Conference on Electrophoretic Deposition*, volume 2002, pages 175–182. Electrochemical Society Inc.

[40] L. Bazin, M. Gressier, P-L. Taberna, M-J. Menu, and P. Simon. Electrophoretic silica-coating process on a nano-structured copper electrode. *Chemical Communications*, (40) :5004, 2008.

[41] Y. Sakka, B.D. Hattonb, and T. Uchikoshi. Processing of zirconia and alumina fine particles through electrophoretic deposition. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 132 :343–346, 2001.

[42] L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, and Y. Sakka. Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous electrophoretic deposition (epd). *Journal of the European Ceramic Society*, 29(10) :1837–1845, 2009.

[43] T. Ishihara, K. Sato, and Y. Takita. Electrophoretic deposition of y2o3-stabilized zro2 electrolyte films in solid oxide fuel cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(4) :913–919, 1996.

[44] I. Dekany, T. Haraszti, L. Turi, and Z. Kiraly. Stability of hydrophilic/hydrophobic silica particles in binary liquids : Adsorption, rheological and saxs experiments. In H. Rehage and G. Peschel, editors, *38th General Meeting of the German-Colloid-Society*, volume 111 of *Progress in Colloid and Polymer Science*, pages 65–73. Progress in colloid and polymer science.

[45] S. Lebrette. *Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieux aqueux. Elaboration de couches céramiques par électrophrèse.* PhD thesis, 2002.

[46] Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, and A. Duran. Coatings produced by electrophoretic deposition from nano-particulate silica sol-gel suspensions. *Surface & Coatings Technology*, 182(2-3) :199–203, 2004.

[47] M. Farrokhi-Rad and M. Ghorbani. Electrophoretic deposition of titania nanoparticles in different alcohols : Kinetics of deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(8) :2354–2361, 2011.

[48] F. Tang, Y. Sakka, and T. Uchikoshi. Electrophoretic deposition of aqueous nanosized zinc oxide suspensions on a zinc electrode. *Materials Research Bulletin*, 38 :207–212, 2003.

[49] B. Ferrari, J. C. Farinas, and R. Moreno. Determination and control of metallic impurities in alumina deposits obtained by aqueous electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(4) :733–739, 2001.

[50] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton, and Y. Sakka. Dense, bubble-free ceramic deposits from aqueous suspensions by electrophoretic deposition. *Journal of Materials Research*, 16(2) :321–324, 2001.

[51] MR. Winkle. Elimination of film defects due to hydrogen evolution during cathodic electrodeposition, 1991.

[52] L. Besra, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, and Y. Sakka. Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (epd) by pulse-potential application. *Journal of American Ceramic Society*, 91(10) :3154–3159, 2008.

[53] N. Sato, M. Kawachi, K. Noto, N. Yoshimoto, and M. Yoshizawa. Effect of particle size reduction on crack formation in electrophoretically deposited ybco films. *Physica C*, 357 :1019–1022, 2001.

[54] C.O. Metin, L.W. Lake, C.R. Miranda, and Q.P. Nguyen. Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions. *Journal of Nanoparticle Research*, 13 :839–850, 2011.

[55] S. Allison. Analysis of the electrophoretic mobility and viscosity of dilute ludox solutions in terms of a spherical gel layer model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1) :248–254, 2004.

[56] J. Laven and H. N. Stein. The electroviscous behavior of aqueous dispersions of amorphous silica (ludox). *Journal of Colloid and Interface Science*, 238(1) :8–15, 2001.

[57] Y.S. Kim, S. Kim, K.H. Ahn, and S.J. Lee. Dispersion stability and drying behavior of colloidale silica, 2014.

[58] T Kunitake, Y Lvov, and K Ariga. Alternate assembly of ordered multilayers of sio2 and other nanoparticles and polyions. *langmuir*, 13 :6195–6203, 1997.

[59] B. Ferrari and R. Moreno. The conductivity of aqueous al2o3 slips for electrophoretic deposition. *Materials Letters*, 28(4-6) :353–355, 1996.

[60] M. Böhmer. In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition. *LANGMUIR*, 12(24), 1996.

[61] R. N. Basu, C. A. Randall, and M. J. Mayo. Fabrication of dense zirconia electrolyte films for tubular solid oxide fuel cells by electrophoretic deposition. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1) :33–40, 2001.

[62] R. Riahifar, B. Raissi, E. Marzbanrad, and C. Zamani. Effect of parameters on deposition pattern of ceramic nanoparticles in non-uniform ac electric field. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 22(1) :40–46, 2011.

[63] B. Neirinck, J. Fransaer, O. Van der Biest, and J. Vleugels. Aqueous electrophoretic deposition in asymmetric ac electric fields (ac-epd). *Electrochemistry Communications*, 11(1) :57–60, 2009.

[64] P. Sarkar, D. De, T. Uchikoshi, and L. Besra. *Electrophoretic Deposition (EPD) : Fundamentals and Novel Applications in Fabrication of Advanced Ceramic Microstructures*. Springer, London, 2012.

[65] S. Radice, C. R. Bradbury, J. Michler, and S. Mischler. Critical particle concentration in electrophoretic deposition. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(5) :1079–1088, 2010.

[66] A.R. Barron. *Chemistry of electronic materials*. Rice University, 2011.

[67] Y. C. Wang, I. C. Leu, and M. H. Hon. Kinetics of electrophoretic deposition for nanocrystalline zinc oxide coatings. *Journal of the American Ceramic Society*, 87(1) :84–88, 2004.

[68] F. L. Chen and M. L. Liu. Preparation of yttria-stabilized zirconia (ysz) films on la(0.85)sr(0.15)mno(3) (lsm) and lsm-ysz substrates using an electrophoretic deposition (epd) process. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(2) :127–134, 2001.

[69] I. Zhitomirsky and L. Gal-Or. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 8(4) :213–219, 1997.

[70] P. Sarkar and P.S. Nicholson. Electrophoretic deposition (epd) : mechanisms, kinetics, and application to ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 79 :1987–2002, 1996.

[71] M. Farrokhi-Rad, T. Shahrabi, and D. Gauckler. Electrophoretic deposition of titania nanoparticles : sticking parameter determination by an in situ study of the epd kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(11) :3434–3440, 2012.

[72] H.C. Hamaker. Formation of a deposit by electrophoresis. *Transactions of the Faraday Society*, 35 :279–87, 1940.

[73] H. Koelmans and G. Overbeek. Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media. *Discussions of the Faraday Society*, 18(18) :52–63, 1954.

[74] F. Grillon, D. Fayeulle, and M. Jeandin. Quantitative image-analysis of electrophoretic coatings. *Journal of Materials Science Letters*, 11(5) :272–275, 1992.

[75] I. Zhitomirsky. Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials. fundamental aspects. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97 :279–317, 2002.

[76] web of science. http ://apps.webofknowledge.com.

[77] K. Kishida, M. Tatsumisago, and T. Minami. Preparation of thick silica films by combined sol-gel and electrophoretic deposition methods. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 102(4) :336–340, 1994.

[78] H. Nishimori, M. Tatsumisago, and T. Minami. Preparation of thick silica films by electrophoretic sol-gel deposition on a stainless steel sheet. *Journal of the ceramic society of japan*, 103(1) :78–80, 1995.

[79] W. Shan, Y. H. Zhang, W. L. Yang, C. Ke, Z. Gao, Y. F. Ye, and Y. Tang. Electrophoretic deposition of nanosized zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 69(1-2) :35–42, 2004.

[80] M. Wei, A. J. Ruys, B. K. Milthorpe, C. C. Sorrell, and J. H. Evans. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite coatings on metal substrates : A nanoparticulate dual-coating approach. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 21(1-2) :39–48, 2001.

[81] T. M. Sridhar and U. K. Mudali. Development of bioactive hydroxyapatite coatings on type 316l stainless steel by electrophoretic deposition for orthopaedic applications. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 56(3) :221–230, 2003.

[82] J. H. Yum, S. Y. Seo, S. Lee, and Y. E. Sung. Y3al5o12 : Ce-0.05 phosphor coatings on gallium nitride for white light emitting diodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 150(2) :H47–H52, 2003.

[83] M. J. Shane, J. B. Talbot, B. G. Kinney, E. Sluzky, and K. R. Hesse. Electrophoretic deposition of phosphors .2. deposition experiments and analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(2) :334–340, 1994.

[84] P. Sarkar, S. Mathur, P. S. Nicholson, and C. V. Stager. Fabrication of textured bi-sr-ca-cu-o thick-film by electrophoretic deposition. *Journal of Applied Physics*, 69(3) :1775–1777, 1991.

[85] K. Hayashi and N. Furuya. Preparation of gas diffusion electrodes by electrophoretic deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(3) :A354–A357, 2004.

[86] N. Dougami and T. Takada. Modification of metal oxide semiconductor gas sensor by electrophoretic deposition. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 93(1-3) :316–320, 2003.

[87] K Yamashita, M Nagai, and T Umegaki. Fabrication of green films of single and multi-component ceramic composites by electrophoretic deposition technique. *Journal of materials science*, 32 :6661–6664, 1997.

[88] A.R. Boccaccini, I. MacLaren, M.H. Lewis, and C.B. Ponton. Electrophoretic deposition infiltration of 2-d woven sic fibre mats with mixed sols of mullite composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 17 :1545–1550, 1997.

[89] S. J. Limmer and G. Z. Cao. Sol-gel electrophoretic deposition for the growth of oxide nanorods. *Advanced Materials*, 15(5) :427–431, 2003.

[90] C. S. Du, D. Heldbrant, and N. Pan. Preparation and preliminary property study of carbon nanotubes films by electrophoretic deposition. *Materials Letters*, 57(2) :434–438, 2002.

[91] S. Put, J. Vleugels, G. Anne, and O. Van der Biest. Functionally graded ceramic and ceramic-metal composites shaped by electrophoretic deposition. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 222(1-3) :223–232, 2003.

[92] P. Sarkar, S. Datta, and P. S. Nicholson. Functionally graded ceramic/ceramic and metal/ceramic composites by electrophoretic deposition. *Composites Part B-Engineering*, 28(1-2) :49–56, 1997.

[93] B. Ferrari, A. J. Sanchez-Herencia, and R. Moreno. Electrophoretic forming of al2o3/y-tzp layered ceramics from aqueous suspensions. *Materials Research Bulletin*, 33(3) :487–499, 1998.

[94] J. VanTassel and C.A. Randall. Electrophoretic deposition and sintering of thin/thick pzt films. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 :955–958, 1999.

[95] A. R. Boccaccini. Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2002.

[96] O.O. VanderBiest and L.J. Vandeperre. Electrophoretic deposition of materials. *Annu. Rev. Mater.*, 29 :327–52, 1999.

[97] A. Stoch, W. Jastrzebski, E. Dlugon, G. J. Stoch, S. Blazewicz, A. Adamczyk, and K. Tatarzynska. Modification of carbon composites by nanoceramic compounds. *Journal of Molecular Structure*, 744 :627–632, 2005.

[98] H. Q. Nguyen, W. Furbeth, and M. Schutze. Nano-enamel : a new way to produce glass-like protective coatings for metals. *Materials and Corrosion*, 53(10) :772–782, 2002.

[99] J. Zeiner and R. Clasen. Fabrication of microstructures by means of electrophoretic deposition (epd). *Key Engineering Materials*, 314 :57–62, 2006.

[100] S. V. Mahajan, D. W. Kavich, M. L. Redigolo, and J. H. Dickerson. Structural properties of electrophoretically deposited europium oxide nanocrystalline thin films. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8160–8165, 2006.

[101] A. R. Boccaccini. Use of electrophoretic deposition in the processing of fibre reinforced ceramic and glass matrix composites : a review. *Composites*, 32 :997–1006, 2001.

[102] C. K. You, X. W. Meng, T. Y. Kwon, Y. Z. Yang, J. L. Ong, S. Kim, and K. H. Kim. Development of hydroxyapatite thin film on titanium substrate by electrophoretic deposition. In P. Li, K. Zhang, and C. W. Colwell, editors, *17th International Symposium on Ceramics in Medicine*, volume 284-286, pages 901–904. Key Engineering Materials.

[103] I. Zhitomirsky. Electrophoretic hydroxyapatite coatings and fibers. *Materials Letters*, 42(4) :262–271, 2000.

[104] M. Wei, A. J. Ruys, B. K. Milthorpe, and C. C. Sorrell. Precipitation of hydroxyapatite nanoparticles : Effects of precipitation method on electrophoretic deposition. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 16(4) :319–324, 2005.

[105] F. Chen, L. W. Lin, C. J. Lin, and W. W. Lu. Electrophoretic deposition of hydroxyapatite nano coating on etched titanium surface. In X. Zhang, J. Tanaka, Y. Yu, and Y. Tabata, editors, *Asbm6 : Advanced Biomaterials Vi*, volume 288-289 of *Key Engineering Materials*, pages 183–186. Key Engineering Materials.

[106] X. Pang and I. Zhitomirsky. Electrodeposition of composite hydroxyapatite-chitosan films. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2-3) :245–251, 2005.

[107] A. M. Peiro, E. Brillas, J. Peral, X. Domenech, and J. A. Ayllon. Electrochemically assisted deposition of titanium dioxide on aluminium cathodes. *Journal of Materials Chemistry*, 12(9) :2769–2773, 2002.

[108] J. H. Yum, S. S. Kim, D. Y. Kim, and Y. E. Sung. Electrophoretically deposited tio2 photo-electrodes for use in flexible dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 173(1) :1–6, 2005.

[109] S. Doungdaw, T. Uchikoshi, Y. Noguchi, C. Eamchotchawalit, and Y. Sakka. Electrophoretic deposition of lead zirconate titanate (pzt) powder from ethanol suspension prepared with phosphate ester. *Science and Technology of Advanced Materials*, 6(8) :927–932, 2005.

[110] S. Wildhack and F. Aldinger. Electrophoretic deposition of nanocrystalline sic ceramics. In A. R. Boccaccini, O. VanderBiest, and R. Clasen, editors, *2nd International Conference on Electrophoretic Deposition*, volume 314 of *Key Engineering Materials*, pages 33–38. Trans Tech Publications Ltd.

[111] Z. C. Wang, L. M. Huang, Y. Tang, Y. J. Ni, and C. J. Lin. Preparation of coysz/hap nano-composite coating on ti substrate by electrochemical method. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 22(5) :590–595, 2006.

[112] T. M. Bhave, C. Balasubramanian, H. Nagar, S. Kulkarni, R. Pasricha, P. P. Bakare, S. K. Date, and S. V. Bhoraskar. Oriented growth of nanocrystalline gamma ferric oxide in electrophoretically deposited films. *Hyperfine Interactions*, 160(1-4) :199–209, 2005.

[113] S. K. Kurinec, N. Okeke, S. K. Gupta, H. Zhang, and T. D. Xiao. Synthesis and electrophoretic deposition of magnetic nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8181–8185, 2006.

[114] J. H. Jang, A. Kato, K. Machida, and K. Naoi. Supercapacitor performance of hydrous ruthenium oxide electrodes prepared by electrophoretic deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 153(2) :A321–A328, 2006.

[115] G. S. Kim, H. K. Seo, V. P. Godble, Y. S. Kim, O. B. Yang, and H. S. Shin. Electrophoretic deposition of titanate nanotubes from commercial titania nanoparticles : Application to dye-sensitized solar cells. *Electrochemistry Communications*, 8(6) :961–966, 2006.

[116] N. Wang, H. Lin, J. B. Li, X. Z. Yang, and B. Chi. Electrophoretic deposition and optical property of titania nanotubes films. *Thin Solid Films*, 496(2) :649–652, 2006.

[117] D. Matthews, A. Kay, and M. Gratzel. Electrophoretically deposited titanium-dioxide thin-films for photovoltaic cells. *Australian Journal of Chemistry*, 47(10) :1869–1877, 1994.

[118] T. Dittrich, A. Ofir, S. Tirosh, L. Grinis, and A. Zaban. Influence of the porosity on diffusion and lifetime in porous tio2 layers. *Applied Physics Letters*, 88(18), 2006.

[119] R. Tomasi, D. Sireude, R. Marchand, Y. Scudeller, and P. Guillemet. Preparation of a thermal insulating material using electrophoretic deposition of silica particles. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 137(1-3) :225–231, 2007.

[120] C. Kaya and F. Kaya. Processing and characterization of ultra-high temperature oxide fiber-reinforced oxide ceramic matrix composites with improved thermomechanical properties. In W. Pan and J. H. Gong, editors, *High-Performance Ceramics V, Pts 1 and 2*, volume 368-372 of *Key Engineering Materials*, pages 1778–1781. Trans Tech Publications Ltd.

[121] L. Gal-Or, S. Liubovich, and S. Haber. Deep electrophoretic penetration and deposition of ceramic particles inside porous substrates .2. experimental-model. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(4) :1078–1081, 1992.

[122] C. Oetzel, R. Clasen, and J. Tabellion. Electric-field assisted processing of ceramics - part ii : Electrophoretic impregnation used for the manufacturing of glass and ceramic functionally graded materials. *Ceramic Forum International*, 81(4) :E35–E41, 2004.

[123] J. L. Zhao, X. H. Wang, and L. T. Li. Fabrication of bst films by electrophoretic deposition from nano-scaled (ba,sr)tio3 synthesized by different methods. In W. Pan, J. H. Gong, C. C. Ge, and J. F. Li, editors, *3rd China International Conference on High-Performance Ceramics*, volume 280-283, pages 243–246. Key Engineering Materials.

[124] Y. J. Wu, J. Li, H. Tanaka, and M. Kuwabara. Preparation of nano-structured batio3 thin film by electrophoretic deposition and its characterization. *Journal of the European Ceramic Society*, 25(12) :2041–2044, 2005.

[125] O. Van der Biest, E. Joos, J. Vleugels, and B. Baufeld. Electrophoretic deposition of zirconia layers for thermal barrier coatings. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8086–8092, 2006.

[126] R Clasen. Forming compacts of submicron silica particles by electrophoretic deposition. *Philips GmbH*, 1988.

[127] H. Nishimori, M. Tatsumisago, and T. Minami. Heat-treatment effect of dispersed particles on the preparation of thick silica films by using electrophoretic sol-gel deposition. *Journal of Materials Science*, 31(24) :6529–6533, 1996.

[128] Y. Castro, A. Duran, R. Moreno, and B. Ferrari. Thick sol-gel coatings produced by electrophoretic deposition. *Advanced Materials*, 14(7) :505–+, 2002.

[129] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201(1) :97–108, 1991.

[130] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. R. Schunk, G. C. Frye, and C. S. Ashley. Review of sol-gel thin-film formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147 :424–436, 1992.

[131] M. M. Collinson, N. Moore, P. N. Deepa, and M. Kanungo. Electrodeposition of porous silicate films from ludox colloidal silicae. *Langmuir*, 19(18) :7669–7672, 2003.

[132] L. C. K. Liau and Y. P. Chen. Effects of voltage operating strategy on electrophoretic self-assembly deposition of spherical sio2 particles in water. *Colloid Surface A*, 429 :121–128, 2013.

[133] D. Lee, Michael F. Rubner, and Robert E. Cohen. All-nanoparticle thin-film coatings. *Nano Letters*, 6(10) :2305–2312, 2006.

[134] M.M. Collinson, D.A. Higgins, R. Kommidi, and D. Campbell-Rance. Electrodeposited silicate films : Importance of supporting electrolyte. *Analytical Chemistry*, 80(3) :651–656, 2008.

[135] R. Shacham, D. Avnir, and D. Mandler. Electrodeposition of methylated sol-gel films on conducting surfaces. *Advanced Materials*, 11(5) :384–388, 1999.

[136] R. J. Kershner, J. W. Bullard, and M. J. Cima. The role of electrochemical reactions during electrophoretic particle deposition. *Journal of Colloid Interface Science*, 278(1) :146–154, 2004.

[137] Y. Mastai, S. Polarz, and M. Antonietti. Silica-carbon nanocomposites : A new concept for the design of solar absorbers. *Advanced Functional Materials*, 12(3) :197–202, 2002.

[138] W.F. Bogaerts and C.M. Lampert. Review materials for photothermal solar energy conversion. *Journal of Materials Science*, 18 :2847–2875, 1983.

[139] J. Spitz and A. Aubert. *Matériaux sélectifs pour la conversion photothermique de l'énergie solaire*. PhD thesis, 2006.

[140] C.E. Kennedy. Review of mid- to high-temperature solar selective absorber materials. Technical Report TP-520-31267, Technical Report, NREL, 2002.

[141] J. Valignat, J. Spitz, and I. T. Ritchie. Le dépôt électrolytique de chrome noir : Caractérisation et stabilité thermique. *Revue de Physique Appliquée*, 15(3) :397–402, 1980.

[142] G. A. Niklasson and C. G. Granqvist. Surfaces for selective absorption of solar-energy - an annotated-bibliography 1955-1981. *Journal of Materials Science*, 18(12) :3475–3534, 1983.

[143] G. Katumba. Low cost selective solar absorber coatings : Characteristics of carbon-in-silica synthesized with sol-gel technique. In *SPIE*, volume 7046, pages 33–43. Journal of Sol-Gel Science and Technology.

[144] R.M. Vegners, D.R. McKenzie, and R. J. Hunter. Optical properties of colloidal carbon and colloidal silica films. *Applied OPtics*, 27(16) :3351–3355, 1988.

[145] T. Boström. *Solution-chemically derived spectrally selective solar absorbers.* PhD thesis, 2006.

[146] E. I. du Pont de Nemours Co. (Inc.). http ://legacy.library.ucsf.edu/. consulté en 2014.

[147] Y. N. Xu and Y. Koga. Light scattering study on sol-gel transformation of sio2 colloid at extremely high concentrations. *Clays and Clay Minerals*, 46(2) :161–166, 1998.

[148] S. Tamagusuku and T. Shuin. Small-angle x-ray scattering investigation of ludox-hs. *Japanese Journal of Applied Physics*, 9(4) :356–, 1970.

[149] S.H. Maron and R.L.H. Lou. Calibration of lighte scattering photometers with ludox. *Journal of Polymer Science*, 14 :29–36, 1954.

[150] Malvern. http ://www.malvern.com/fr/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-z/, consulté 2014.

[151] G. Bronton. http ://www.sciencefrance.com/techniques/saxs/saxs.html. 2014, consulté 2014.

[152] O. Diat, J. Cambedezou, V. Magnin, and B. Corso. http ://www.icsm.fr/. consulté en 2014.

[153] B. Trémillon and G. Durand. Electrochimie. caractéristiques courant-potentiel : théorie (partie1). *Techniques de l'ingénieur*, J1 606.

[154] D. Krulic. Aperçu des méthodes électrochimiques couramment utilisées. 1993.

[155] A. Assifaoui. *Study of stability of slurries based on local clays.* PhD thesis, 2002.

[156] http ://materiaux.ecam.fr/savoirplus/meb/, consulté 2014.

[157] S. Dourdain. *Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse. Influence de la fonctionnalisation.* PhD thesis, 2006.

[158] Bruker AFM probes. www.brukerafmprobes.com, consulté 2014.

[159] M.J. Santos-Martinez, I. Inkielewicz-Stepniak, C. Medina, K. Rahme, D. D'Arcy, D. Fox, J. Holmes, H. Zhang, and M.W. Radomski. The use of quartz crystal microbalance with dissipation (qcm-d) for studying nanoparticle-induced platelet aggregation. *International Journal of Nanomedicine*, page 243, 2012.

[160] T. Nomura and M. Okuhara. Frequency-shifts of piezoelectric quartz crystals immersed in organic liquids. *Analytica Chimica Acta*, 142(OCT) :281–284, 1982.

[161] Guilherme N. M. Ferreira, Ana-Carina da Silva, and Brigitte Tomé. Acoustic wave biosensors : physical models and biological applications of quartz crystal microbalance. *Trends in Biotechnology*, 27(12) :689–697, 2009.

[162] A. Charlot, O. Bruguier, G. Toquer, A. Grandjean, and X. Deschanels. Nanocomposites derived from silica and carbon for low temperature photothermal conversion. In J.E. Greene, Zoe H. Barber, M. Guilloux-Viry, M. Nistor, and N. Laidani, editors, *European Materials Research Society (E-MRS) Spring Meeting 2013 Symposium O*, volume 553, pages 157–160. Thin Solid Films.

[163] C.A. Hall. *Deposition of aluminium oxide modified core-shell silica particles onto silica surfaces.* PhD thesis, 2010.

[164] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault. *Electrochimie : des concepts aux applications.* Paris, 2005, 2011.

[165] B. Cabot and A. Foissy. Reversal of the surface charge of a mineral powder : application to electrophoretic deposition of silica for anticorrosion coatings. *Journal of Material Science*, 33(15) :3945–3952, 1998.

[166] J. J. Van Tassel and C. A. Randall. Role of ion depletion in the electrophoretic deposition of alumina powder from ethanol with increasing quantities of hcl. *Journal of Material Science*, 41(24) :8031–8046, 2006.

[167] C. Baldisserri, D. Gardini, and C. Galassi. An analysis of current transients during electrophoretic deposition (epd) from colloidal tio2 suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 347(1) :102–111, 2010.

[168] M. Abburi, T. Boström, and I. Olefjord. Electrochemical texturing of multicrystalline silicon wafers in alkaline solutions. In *24th European photovoltaic solar energy conference.*

[169] X.H. Xia, C.M.A. Ashruf, P.J. French, and J.J. Kelly. Galvanic cell formation in silicon/metal contacts : the effect on silicon surface morphology. *Chemical Materials*, 12 :1671–1678, 2000.

[170] A. Charlot, X. Deschanels, and G. Toquer. Submicron coating of sio_2 nanoparticles from electrophoretic deposition. In J.E. Greene, Zoe H. Barber, M. Guilloux-Viry, M. Nistor, and N. Laidani, editors, *European Materials Research Society Spring Meeting 2013 Symposium O*, volume 553, pages 148–152. Thin Solid Films.

[171] Ronen Shacham, Daniel Mandler, and David Avnir. Electrochemically induced sol–gel deposition of zirconia thin films. *Chemistry - A European Journal*, 10(8) :1936–1943, 2004.

[172] J. N. Chazalviel. L'électrochimie des semi-conducteurs : le retour du silicium. *Journal de Physique IV*, 4, 1994.

[173] F. Gaspard, A. Halimaoui, and G. Sarrabayrouse. Electrical properties of thin anodic silicon dioxide layers grown. *Revue de Physique Appliquée*, 22 :65–69, 1986.

[174] A. R. Boccaccini, S. Keim, R. Ma, Y. Li, and I. Zhitomirsky. Electrophoretic deposition of biomaterials. *Journal of The Royal Society Interface*, 7 :S581–S613, 2010.

[175] E.I. du Pont de Nemours and Company. http ://nathan.instras.com/documentdb/paper-190.pdf, 1999.

[176] G. Tremiliosi-Filho, ER. Gonzales, AJ. Motheo, EM. Belgsir, JM. Léger, and C. Lamy. Electro-oxidation of ethnaol on gold : analysis of the reaction products and mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 444(1) :31–39, 1998.

[177] L. Stappers, L. Zhang, O. Van der Biest, and J. Fransaer. The effect of electrolyte conductivity on electrophoretic deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*, 328(2) :436–446, 2008.

[178] S. Lebrette, C. Pagnoux, and P. Abelard. Fabrication of titania dense layers by electrophoretic deposition in aqueous media. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(13) :2727–2734, 2006.

[179] W. B. Zhou, S. X. Song, M. A. Gonzalez-Olivares, A. Lopez-Valdivieso, C. M. Ke, and Y. M. Zhang. Experimental study on viscosity of colloidal silica in aqueous electrolytic solutions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29(6) :842–847, 2008.

[180] W. B. Chu, J. W. Yang, Y. C. Wang, T. J. Liu, C. Tiu, and J. Guo. The effect of inorganic particles on slot die coating of poly(vinyl alcohol) solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297(1) :215–225, 2006.

[181] F. Giordano-Palmino, R. Denoyel, and J. Rouquerol. Interfacial aggregation of a nonionic surfactant : effect on the stability of silica suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165 :82–90, 1994.

[182] I. Zhitomirsky. Electrophoretic deposition of organic-inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 41(24) :8186–8195, 2006.

[183] R. Moreno and B. Ferrari. *Nanoparticles Dispersion and the Effect of Related Parameters in the EPD Kinetics*. Springer, London, 2012.

[184] Jun Ichi Hamagami, Kazuhiro Hasegawa, and Kiyoshi Kanamura. Assembly of monodisperse silica spheres by micro-electrophoretic deposition process. *Key Engineering Materials*, 269 :169–172, 2004.

[185] Won Mook Choi and O. Ok Park. The fabrication of micropatterns of a 2d colloidal assembly by electrophoretic deposition. *Nanotechnology*, 17(1) :325–329, 2006.

[186] Jun Ichi Hamagami, Kazuhiro Hasegawa, and Kiyoshi Kanamura. Micropattern of colloidal crystal by using electrophoretic deposition process with three-electrode system. *Key Engineering Materials*, 320 :171–174, 2006.

[187] E. Tada and G. S. Frankel. Electrochemical behavior of aisi 304ss with particulate silica coating in 0.1 m nacl. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(6) :C312–C317, 2007.

Résumé

L'élaboration d'un revêtement submicronique est réalisée par électrodéposition de nanoparticules de silice (EPD = Electrophoretic Deposition). Cette approche permet de contrôler l'épaisseur des dépôts, qui est un paramètre à ajuster pour élaborer un revêtement sélectif absorbeur de type capteur photothermique. La nature du revêtement recherché est un co-dépôt de silice et de carbone. Pour la compréhension et le contrôle des mécanismes de dépôt par EPD, le dépôt de silice seule est étudié. Deux systèmes ont été investigués : de la silice déposée sur du wafer de silicium ou sur du platine, notés respectivement SiO_2/Si et SiO_2/Pt. Une suspension colloïdale commerciale, le Ludox® HS-40, est utilisée pour permettre la dilution de sols stables de nanoparticules de silice monodisperses (12 nm de diamètre), chargées négativement. Un EPD anodique est réalisé en milieu aqueux grâce à ce sol.

Le potentiel, la concentration initiale en nanoparticules et la durée de dépôt ont été explorés. Lorsque le potentiel appliqué est trop élevé, le phénomène d'électrolyse de l'eau est observé. Plus particulièrement, le système à base de platine se trouve limité par ce phénomène à partir d'un potentiel de +2V. La forte conductivité de ce substrat favorise le phénomène de dégagement gazeux. Ce bullage subséquent, dégrade la cohésion du revêtement. Néanmoins, l'application d'un potentiel inférieur au potentiel d'électrolyse de l'eau permet de bonnes conditions de dépôt. Des phénomènes similaires ont également été observés avec le système SiO_2/Si. Les propriétés semi-conductrices du wafer de silicium permettent cependant d'appliquer des potentiels plus élevés (jusqu'à +40 V), en limitant le phénomène d'électrolyse. L'optimisation des conditions de dépôt sur ces deux systèmes a permis d'obtenir des conditions expérimentales de dépôt compatibles avec l'objectif fixé, à savoir : un potentiel de +1 V pour le système SiO_2/Pt et de +3 ou +30 V pour le système SiO_2/Si, une concentration comprise entre 1 et 10 %mass., et une durée de dépôt de 1h.

Dans les conditions optimales définies précédemment, les propriétés physico-chimiques de la suspension initiale ont été modifiées par l'ajout d'un co-solvant (EtOH), d'un sel (Na_2SO_4) ou d'un polymère (PAA ou PVA) afin d'étudier l'influence du milieu dispersant, de la conductivité de la suspension ou du potentiel zêta des nanoparticules sur l'épaisseur des dépôts. Ces ajouts ont permis d'augmenter l'épaisseur des revêtements, notamment pour le système $SiO_2(EtOH)/Pt$ et les systèmes à base de PAA. L'ajout d'un composé carboné (PVA, PAA) dans la suspension a également été étudié afin d'obtenir après calcination (500 °C) un revêtement présentant des caractéristiques intéressantes pour l'application envisagée. Les revêtements de type $SiO_2(PAA)/Pt$ présentent une certaine sélectivité optique. Toutefois les valeurs du ratio α/ϵ restent inférieures à 7, ce qui est plus faible que les valeurs obtenues pour le même type de système, avec des procédés sol-gel classiques.

Abstract

The development of a submicron coating was carried out by electrophoretic deposition (EPD) of silica nanoparticles. This approach allows controlling the thickness of the deposits which is a parameter to adjust to develop a selective absorber coating dedicated to a photothermal sensor. The composition of the desired coating is a co-deposition of silica and carbon. For the understanding and the control of EPD deposition mechanisms, silica deposit is first studied. Two systems were investigated : silica deposited on a silicon wafer or platinum substrate, respectively noted SiO_2/Si and SiO_2/Pt. A commercial colloidal suspension, Ludox® HS-40, is used to realize stable diluted sols of monodispersed silica nanoparticles (12 nm diameter), negatively charged. Anodic EPD is performed in aqueous medium from this sol.

The applied potential, the initial concentration of nanoparticles and the deposition time are investigated. When the applied potential is too high, the water electrolysis phenomenon occurs. More particularly, the platinum-based system is limited by this phenomenon, from a potential of +2 V. The high conductivity of this substrate promotes gassing phenomenon. This subsequent bubbling degrades the cohesion of the coating. However, an applied potential lower than the electrolysis potential gives some good deposition conditions. Similar phenomena were also observed with SiO_2/Si system. However, the semiconductor properties of the silicon wafer enable to apply higher potential (up to +40 V) by reducing the phenomenon of electrolysis. Optimizations of the deposition conditions on these two systems have yielded experimental deposition conditions consistent with the objective, namely : a potential of +1 V to SiO_2/Pt system and of +3 and +30 V for SiO_2/Si system, a concentration between 1 and 10 %mass., and a deposition time of 1 hour.

Under optimum conditions defined above, the physicochemical properties of the initial suspension are modified by adding a co-solvent (EtOH), a salt (Na_2SO_4) or a polymer (PAA or PVA) in order to study the influence of the dispersing medium, the conductivity of the suspension or the zeta potential of the nanoparticles on the thickness of the deposits. These additions have increased the thicknesses of coatings, especially for $SiO_2(EtOH)/Pt$ system and systems based on PAA. The addition of some carbon compounds (PVA or PAA) in the suspension was also studied to obtain after calcinations (500 °C) a coating with interesting characteristics for the intended application. Coating obtained with $SiO_2(PAA)/Pt$ system exhibit a significant optical selectivity. However, the value of the α/ϵ ratio remains below 7, which is lower than the values obtained for the same type of system with conventional sol-gel processes.