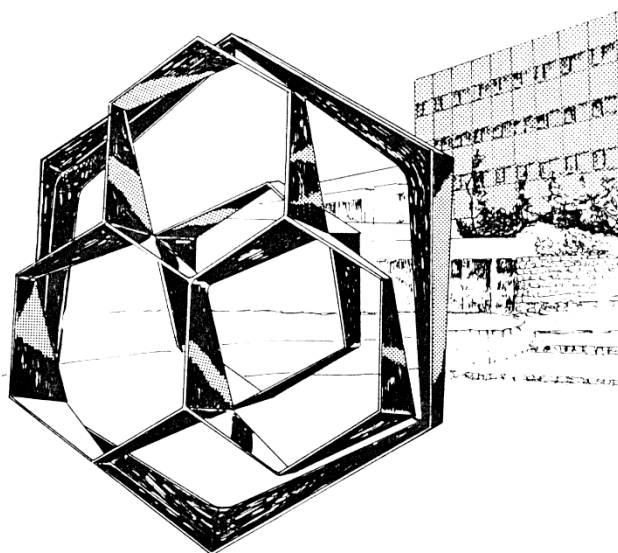


FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

Groupe de Recherche en Energie et Environnement à partir des
Matériaux (GREENMat) – C. Henrist

**Synthèse solvothermale de nanocristaux d'oxyde
d'indium-étain pour application dans les vitrages
électrochromes plasmoniques**



Année académique 2016-2017

Dissertation présentée par
Laura Comeron
en vue de l'obtention du diplôme de
Master en Sciences Chimiques

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont aidée et encouragée lors de l'élaboration de ce mémoire.

Je remercie les professeurs, Rudi Cloots et Bénédicte Vertruyen pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire GREEnMat afin d'y réaliser mon mémoire.

Je tiens à remercier Catherine Henrist, ma promotrice, pour sa disponibilité, son écoute et sa bienveillance. Merci également de m'avoir proposée ce sujet et de m'avoir permise de réaliser mon mémoire au sein de ce laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également à Anthony Maho, mon encadrant, pour la confiance qu'il m'a accordée et pour son implication tout au long de ces quelques mois. Effectivement, malgré la distance et le décalage horaire, tu as toujours été à mon écoute et très disponible pour répondre à mes nombreuses questions. Merci d'avoir partagé ton optimisme et d'avoir su me remotiver lorsque, moi-même, je ne l'étais plus. Je n'y serais certainement jamais arrivée sans toi.

Je tiens également à remercier tous les membres du laboratoire GREEnMat pour leur accueil, leur sympathie et leur aide. Merci de nous avoir intégrés, nous, mémorants, dans la vie du laboratoire et également dans les diverses activités extérieures. Un remerciement particulier s'adresse à Gilles Spronck, pour sa bonne humeur, ses petites histoires mais surtout, pour ses nombreux conseils et son aide. Merci également d'avoir su trouver les mots afin de me remotiver dans les moments difficiles.

Je remercie également Mr Gilbert et Cédric Malherbe pour m'avoir aidée lors de certaines mesures ainsi que pour votre disponibilité et votre gentillesse.

Je remercie les membres de mon jury qui prendront le temps de lire et de juger ce travail.

Je remercie mes amis pour avoir toujours été présents dans mes moments de joie comme de peine et de m'avoir soutenue en me changeant les idées lorsque j'en avais besoin. Merci également à mes camarades de classe sans qui les années passées n'auraient pas été les mêmes. Certains d'entre eux sont devenus de très bons amis, aujourd'hui.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et surtout mon papa pour son soutien et sa patience au cours de l'entièreté de mes études. Finalement, je tiens à dédier ce mémoire à ma maman qui, je le sais, serait très fière du parcours que j'ai réalisé. Pas un seul jour ne passe sans que je pense à toi. Tu restes ma force et, comme disait Malraux, « J'ai appris qu'une vie ne vaut rien, mais que rien ne vaut une vie ».

Merci à tous et à toutes

Table des matières

Chapitre 1 : Introduction générale	1
1. Contexte	1
1.1. Vitrage électrochrome et architecture du dispositif	1
1.2. Fonctionnement du dispositif	3
1.3. Vitrage électrochrome plasmonique	4
1.3.1. Fonctionnement	5
1.4. Choix du matériau	7
2. Objectifs et Stratégie	9
Chapitre 2 : Synthèse solvothermale	11
1. Introduction	11
1.1. Procédure générale	12
1.2. Choix et rôle du solvant	13
1.3. Sol-gel : principe général	13
1.3.1. Mécanisme de réaction et de cristallisation	14
2. Partie expérimentale	16
3. Résultats et discussion	18
4. Conclusion	22
Chapitre 3 : Etude de stabilité des suspensions	23
1. Introduction	23
2. Partie expérimentale	24
2.1. Choix du dispersant	25
2.2. Choix du solvant	26
2.3. Procédure	27
3. Résultats et discussion	27
4. Conclusion	33
Chapitre 4 : Réalisation des dépôts sur substrats de verre par spray ultrasonique et traitement thermique	34
1. Introduction	34
2. Partie expérimentale	37
2.1. Réalisation des dépôts sur substrats de verre par spray ultrasonique à température ambiante	37
2.2. Traitement thermique	37
3. Résultats et discussion	39
3.1. Traitement thermique	39
3.2. Morphologie de la surface (imagerie SEM)	40
3.3. Imagerie sur section transversale	44

3.4	Caractérisation de la fonction électrochrome	45
4.	Conclusion	47
	Chapitre 5 : Conclusion et perspectives	49
	Perspectives.....	50
	Bibliographie.....	51
	Annexes	54
I.	Equipements/techniques de caractérisation	54
II.	Procédure expérimentale	58
III.	Paramètres des dépôts USP	59

Chapitre 1 : Introduction générale

Dans ce chapitre, le concept de matériau électrochrome est défini. Ces matériaux sont utilisés dans l'élaboration de « fenêtres intelligentes » (de l'anglais « *smart windows* »). L'architecture et le principe de fonctionnement d'un tel dispositif sont décrits. Ensuite, le matériau choisi dans le cadre de cette étude est présenté. Finalement, les différents objectifs de ce travail et la stratégie envisagée sont exposés.

1. Contexte

1.1. Vitrage électrochrome et architecture du dispositif

Il est de notoriété publique que la consommation actuelle en énergie dans les bâtiments est conséquente et présente de fait un impact non négligeable pour l'environnement. Cette demande énergétique provient principalement d'une utilisation quotidienne et importante de l'éclairage, du chauffage et/ou de l'air conditionné. Or, les entreprises et les particuliers cherchent depuis plusieurs années à diminuer leur consommation en énergie et à la rendre plus efficace. Une solution est d'exploiter des approches technologiques novatrices telles que la technologie électrochrome, capable de réguler le rayonnement solaire traversant les fenêtres. Ainsi, les vitrages électrochromes présentent des avantages environnementaux et économiques en permettant de diminuer l'impact énergétique des infrastructures via la réduction des coûts énergétiques et des émissions de CO₂ [1] [2] [3].

Depuis quelques décennies, les matériaux électrochromes sont étudiés par les scientifiques pour leurs propriétés optiques singulières. L'électrochromisme est basé sur la modulation réversible des propriétés optiques du matériau suite à l'application d'une différence de potentiel ou d'un courant électrique [4]. Dans le cas des oxydes inorganiques électrochromes (MO_y), ce changement de couleur est dû à une oxydation ou une réduction de l'espèce chimique formant le matériau, contrebalancée par l'insertion ou l'extraction de contre-ions (X⁺) typiquement H⁺ ou Li⁺. Cette réaction redox s'exprime sous la forme générale suivante :



Les matériaux électrochromes peuvent se retrouver dans de nombreuses applications telles que des rétroviseurs de voitures, des lunettes et visières ou encore des « fenêtres intelligentes » [5]. Dans ce cas précis, les propriétés optiques de ces revêtements permettent le contrôle de la quantité d'énergie solaire entrante dans les bâtiments grâce à leurs propriétés d'absorption située dans deux régions d'intérêt dans le spectre solaire : le visible (400-700 nm) et/ou l'infrarouge proche (700-2500 nm), contribuant respectivement pour 43 et 52% du rayonnement solaire (Figure 1).

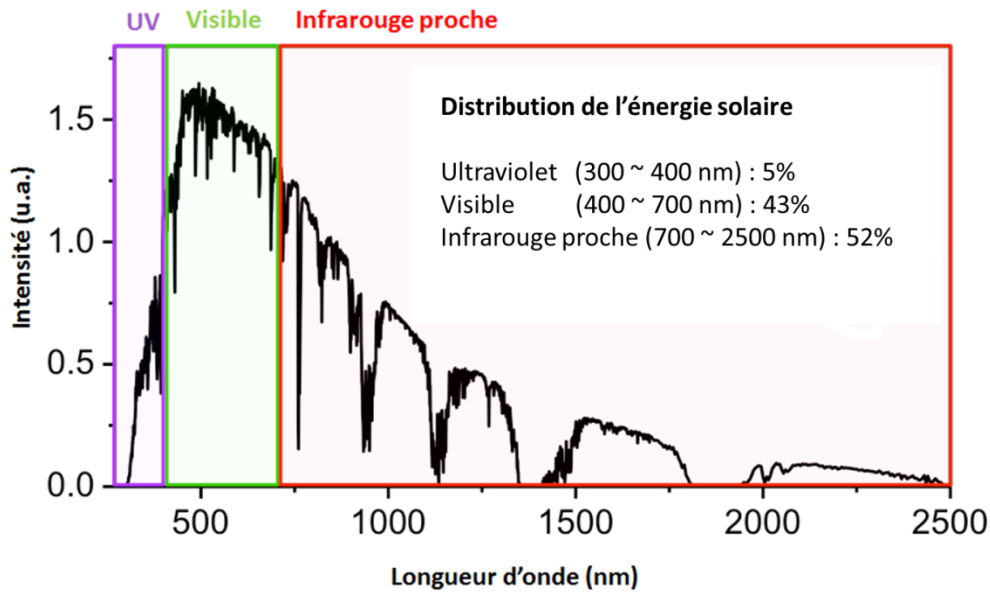


Figure 1: Spectre du rayonnement solaire et distribution de l'énergie solaire [1]

L'architecture d'un tel dispositif est basée sur une structure multicouche (généralement cinq) de type "batterie" (Figure 2).

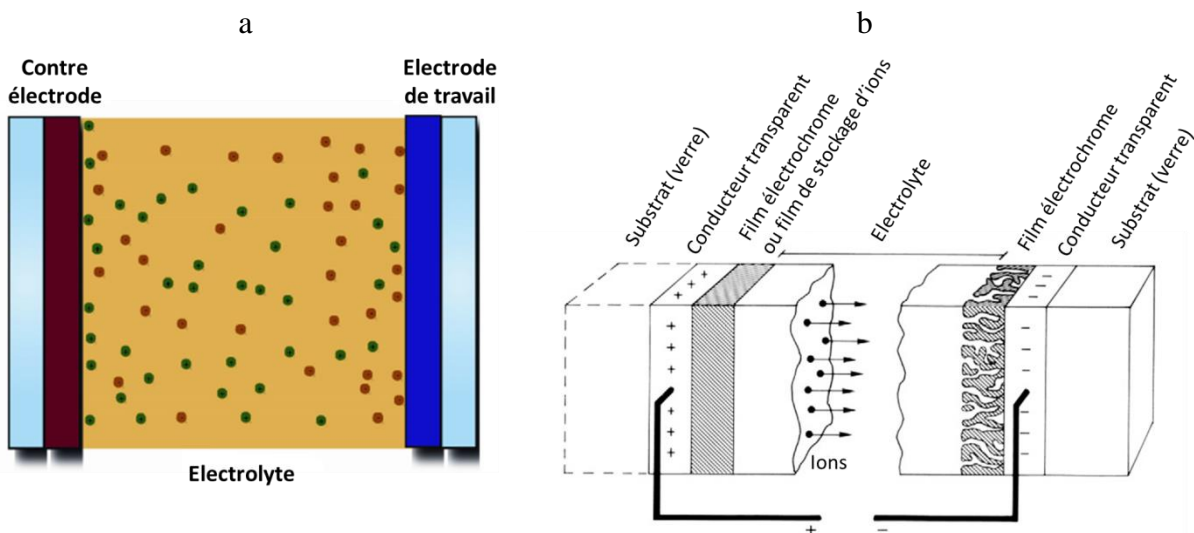
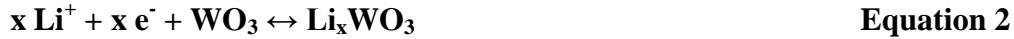


Figure 2: Schéma d'un dispositif électrochrome à cinq couches a) simplifié, b) détaillé [2]

Premièrement, nous avons de part et d'autre de la structure un substrat transparent (typiquement en verre) recouvert d'une couche conductrice transparente (typiquement un oxyde métallique transparent ; dans notre cas du FTO pour *fluorine-doped tin oxide*, oxyde d'étain dopé au fluor). Le substrat sert de support solide et la couche conductrice transparente (TCO) permet la conduction électronique dans le circuit. Entre ces deux couches conductrices se trouvent une électrode de travail, un électrolyte et une contre-électrode. L'électrode de travail est composée d'un matériau actif, en l'occurrence une couche mince d'un matériau électrochrome, par exemple de l'oxyde de tungstène (WO_3) se colorant en bleu marine par réduction du $\text{W}(+VI)$ en $\text{W}(+V/+IV)$ et insertion de H^+ ou de Li^+ .

Cette réaction est décrite par l'équation suivante :



La contre-électrode permet en toute généralité le stockage des charges électriques. Elle peut être active ou passive : lorsqu'elle est passive, elle est composée d'un métal ou d'un oxyde métallique (CeO_2) optiquement inerte ; lorsqu'elle est active, elle est composée d'un oxyde métallique qui peut se colorer après oxydation et extraction d'ions, contrebalançant ainsi la réaction à l'électrode de travail. L'oxyde de nickel (NiO), se colorant en brun par oxydation du $\text{Ni}(+II)$ en $\text{Ni}(+III)$ et extraction de H^+ ou Li^+ , est souvent employé [5].

La couche centrale, l'électrolyte, agit comme conducteur d'ions et permet leur transport entre les deux électrodes. Cette couche peut être un électrolyte solide tel que des gels polymères ou des oxydes métalliques, ou un électrolyte liquide contenant des protons ou des ions lithium en solution dans un solvant approprié. Généralement l'espèce employée est du lithium plutôt que des protons. Effectivement, un électrolyte composé de protons H^+ présente généralement un fort caractère acide, ce qui peut se révéler dommageable pour les électrodes [5].

1.2. Fonctionnement du dispositif

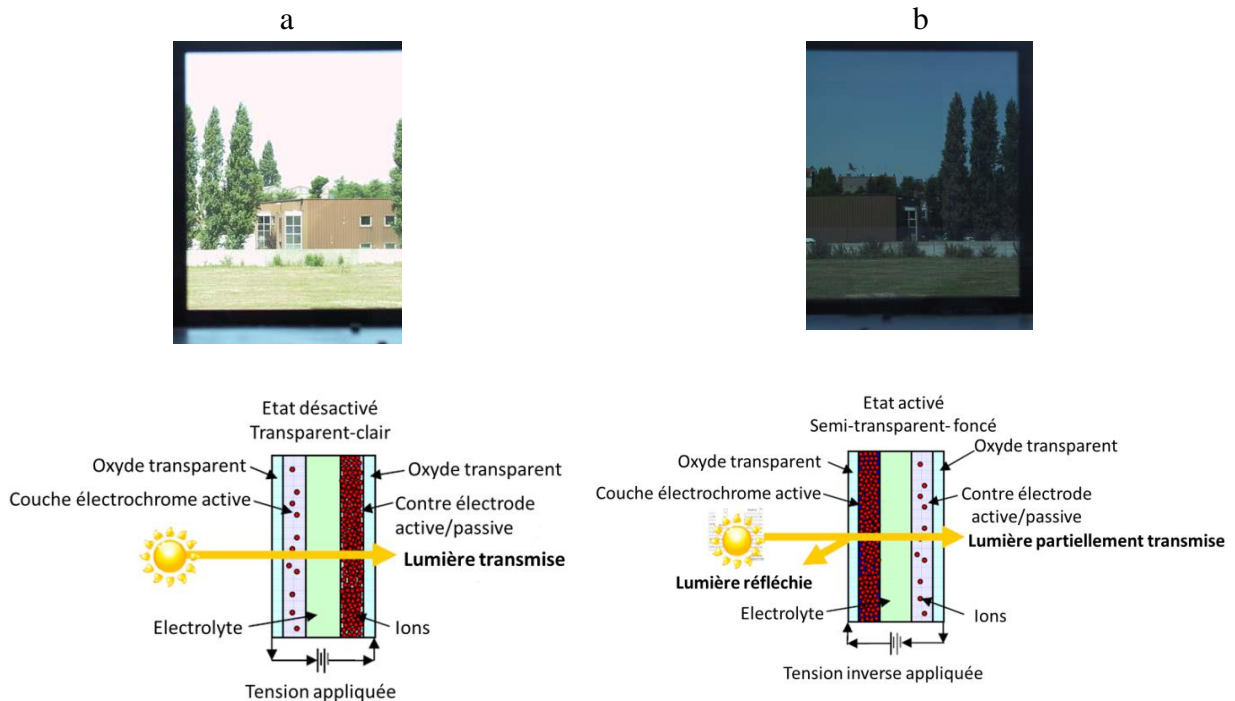


Figure 3 : Fonctionnement d'un vitrage électrochrome a) état clair/désactivé, b) état foncé/activé [5] [6]

Lorsque le dispositif se trouve dans un état clair/désactivé, la fenêtre est transparente et les cations Li^+ sont stockés dans la contre-électrode. Lorsqu'une tension négative est appliquée, les électrons sont transférés à l'électrode de travail en passant par un circuit externe. En même temps, les cations stockés dans la contre-électrode traversent l'électrolyte pour aller jusqu'à l'électrode de travail afin de compenser les charges négatives provenant des électrons.

L'électrode de travail change progressivement de couleur pendant que le processus s'opère. Dans le cas où la contre-électrode est « active », celle-ci change également de couleur et les deux couches deviennent sombres de manière complémentaire.

Pour remettre le dispositif dans l'état transparent, il faut appliquer une tension inverse (positive) pour que les électrons présents dans l'électrode de travail puissent retourner vers la contre-électrode en passant par le circuit extérieur. Les cations présents dans l'électrode de travail retournent vers la contre-électrode en passant par l'électrolyte [4] (Figure 3).

Certains dispositifs présentent l'avantage de posséder une mémoire à circuit ouvert et peuvent ainsi maintenir un état sombre pendant un certain temps après que l'on ait désactivé la tension appliquée [4]. Cependant, ce n'est pas toujours le cas et généralement la fenêtre redevient lentement transparente après quelques minutes en l'absence de courant. Un dispositif électrochrome efficace doit avoir une commutation rapide entre ses états « activé » et « désactivé », c'est-à-dire « sombre » et « clair », une bonne durabilité, notamment par une résistance au cyclage à long terme, et un taux de contraste optique élevé [3].

Malgré ces avantages considérables, les matériaux électrochromes classiques présentent tout de même certaines lacunes, principalement en termes de sélectivité de l'absorption d'énergie solaire. En effet, ce type de vitrage ne permet pas la modulation de la région infrarouge proche mais uniquement de la région visible (Figure 3). Pour cette étude, nous nous intéressons à la modulation de l'apport de **chaleur** généré par le rayonnement proche infrarouge ou NIR (de l'anglais *near infrared*) car celui-ci contribue au rayonnement solaire pour plus de 50%. La modulation de la chaleur (NIR) en complément de celle de la lumière (VIS) est donc cruciale afin d'adapter le vitrage aux variations climatiques et au confort visuel.

Pour ce faire, nous visons une approche innovante faisant appel à des nanocristaux plasmoniques d'oxydes métalliques hautement dopés.

1.3. Vitrage électrochrome plasmonique

Cette nouvelle génération d'électrochromes repose sur un mécanisme différent pour moduler plus largement (en termes de longueurs d'ondes) la quantité de lumière entrante et filtrer la gamme spectrale de manière plus sélective, bien que la structure globale du dispositif (en empilement multicouches) reste la même que celle décrite précédemment [7].

1.3.1. Fonctionnement

D'un point de vue théorique, les matériaux tels que les métaux et les oxydes métalliques semi-conducteurs présentant une densité importante en porteurs de charge « libres » ($\sim 10^{23}$ - 10^{21} cm^{-3}) peuvent interagir avec les photons afin de générer de la résonance de plasmon [8].

Un plasmon est défini comme des oscillations collectives d'électrons de la bande de conduction (ou des trous dans la bande de valence) en réponse à un rayonnement électromagnétique incident [3].

La fréquence de ces oscillations est définie par la relation :

$$\omega_p^2 = \frac{n e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad \text{Equation 3}$$

Avec :

- n représentant la densité en porteurs de charge ;
- e la charge de l'électron ;
- ϵ_0 la permittivité du vide ;
- m_e la masse effective de l'électron au sein de la structure.

Ces propriétés électroniques sont tirées du modèle classique de Drude. Ce modèle, propre à un "gaz d'électrons libres", est exploité pour décrire les propriétés plasmoniques dans les métaux et dans les semi-conducteurs tels que des nanocristaux d'oxydes métalliques.

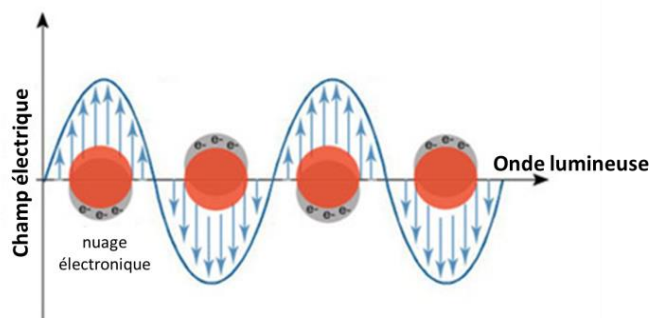


Figure 4 : Représentation schématique d'une résonance de plasmon de surface localisé [9]

Ces espèces sont l'objet d'un phénomène localisé de résonance de plasmon de surface (LSPR pour *Localized Surface Plasmon Resonance*) résultant en un pic d'absorption optique relativement étroit et ajustable en modifiant la nature du matériau : composition, taille, forme, taux de dopage. Les matériaux possédant cette caractéristique peuvent être employés comme capteurs, éléments de microélectronique ou matériaux chromogènes [8] [10] [11].

Pour avoir un phénomène localisé de résonance de plasmon de surface, certaines conditions doivent être remplies telles qu'une concentration en porteurs de charge élevée, des particules de petite taille ($\sim 10\text{-}20\text{ nm}$), non agrégées et dont la distribution de taille est étroite.

Selon l'environnement diélectrique et la densité de porteurs de charges libres, les caractéristiques concernant la position de l'absorption plasmonique varient. Pour les semi-conducteurs dopés possédant une concentration de porteurs de charge élevée ($\sim 10^{21}\text{ cm}^{-3}$), la fréquence du plasmon de surface tend vers la région infrarouge proche – infrarouge moyen (780-3000 nm et 3000-50000 nm). La taille des nanocristaux et le taux de dopage peuvent également influencer les propriétés plasmoniques, notamment en matière de modulation électronique [12]. Des particules de petites tailles ont une surface spécifique plus élevée que des particules de grandes tailles. Le fait d'avoir une surface spécifique plus grande permet aux charges de mieux s'accumuler [3]. Le dopage consiste à augmenter la concentration en porteurs de charges (trous ou électrons) en remplaçant un atome par un autre atome de numéro atomique différent afin d'améliorer la conductivité du matériau. Ce type de dopage est appelé dopage par substitution [13].

La principale différence entre les vitrages électrochromes classiques et les vitrages électrochromes de nouvelle génération se trouve au niveau du mécanisme d'obscurcissement des électrodes. Lorsqu'une tension négative est appliquée au système, les électrons de la contre-électrode vont migrer vers l'électrode de travail à travers un circuit externe, comme pour les vitrages traditionnels. Cependant, ces électrons entrent dans la bande de conduction du matériel de l'électrode de travail et déplacent la fréquence du plasmon vers les longueurs d'ondes plus basses. Durant ce processus, les ions de charges opposées traversent l'électrolyte et s'accumulent sur la surface de l'électrode pour équilibrer la charge d'électrons qui est injectés à partir de la contre-électrode. Les matériaux pour l'électrode de travail et la contre-électrode restent en même temps transparents dans le visible. Dans ce cas-ci, il n'y a pas de réaction redox au sein du matériau mais bien un *enrichissement en électrons* du nuage électronique délocalisé [3] [5].

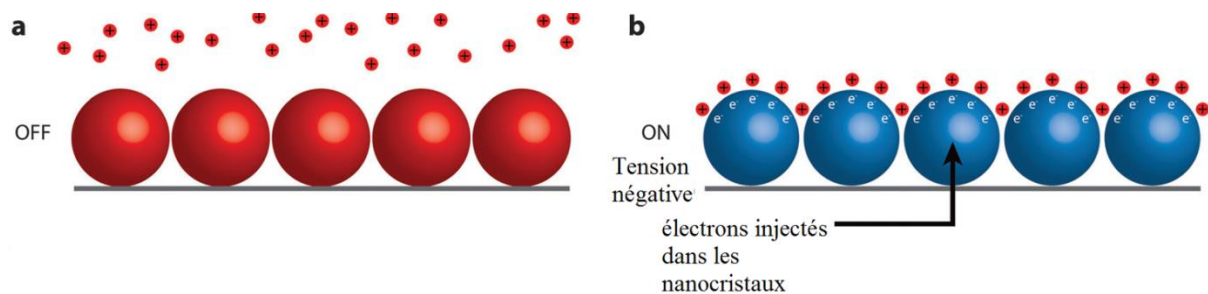


Figure 5 : Schéma du mécanisme d'obscurcissement [3]

1.4. Choix du matériau

Le matériau choisi pour ce type d'application doit posséder certaines caractéristiques, à savoir : être transparent dans le visible, être conducteur et avoir un plasmon de surface localisé dans la région infrarouge proche [11].

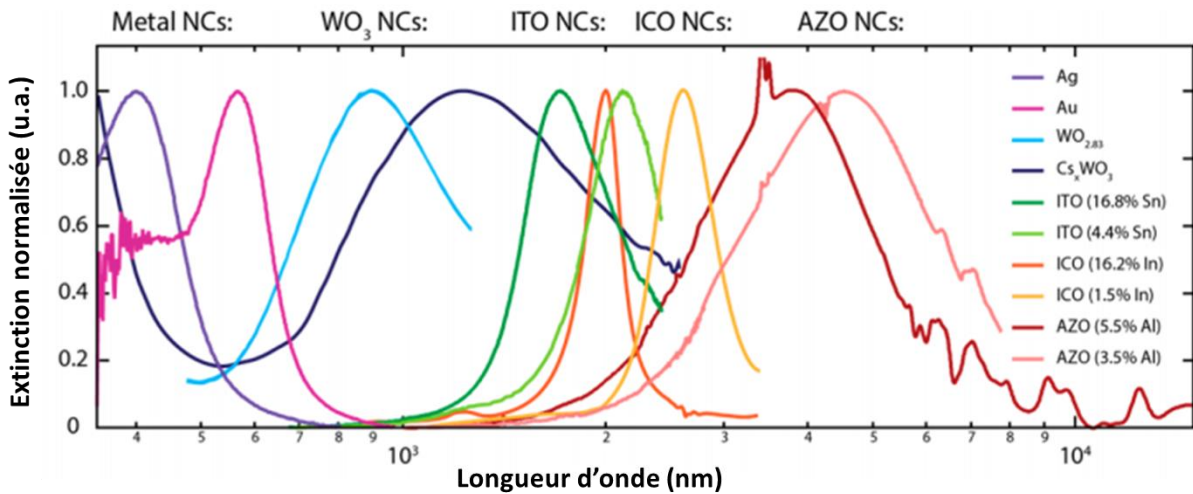


Figure 6 : Extinction optique normalisée due à la résonance de plasmon de surface localisée dans divers nanocristaux de métaux et d'oxydes métalliques [14]

Selon la nature des oxydes métalliques, ceux-ci absorbent dans différentes régions du spectre (Figure 6). Le matériau que nous avons choisi pour cette étude est l'oxyde d'indium dopé à l'étain (*ITO Indium Tin Oxide*). Ce matériau est un semi-conducteur avec une concentration en porteurs de charge importante ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), il présente une bonne transparence optique dans le visible (>90%) et est stable chimiquement [15] [16]. De plus, il présente une absorbance plasmonique dans une gamme de longueur d'onde relativement basse ($\sim 1600\text{-}2000 \text{ nm}$) où l'intensité du rayonnement solaire est plus importante à mesure qu'on se rapproche du visible (Figure 1). A ce titre, des nanocristaux d'oxyde de tungstène dopé au Cs ou en vacances en oxygène, présentant une absorption plasmonique vers $\sim 800\text{-}1200 \text{ nm}$, s'avèrent certes plus efficaces pour la filtration solaire mais sont plus délicats à mettre en œuvre.

La nature cristalline de l'oxyde d'étain non-dopé (In_2O_3) est une structure bixbyite. La structure bixbyite est composée d'un corps cubique centré dont les paramètres de maille (a, b, c) valent 10,117 Å [17].

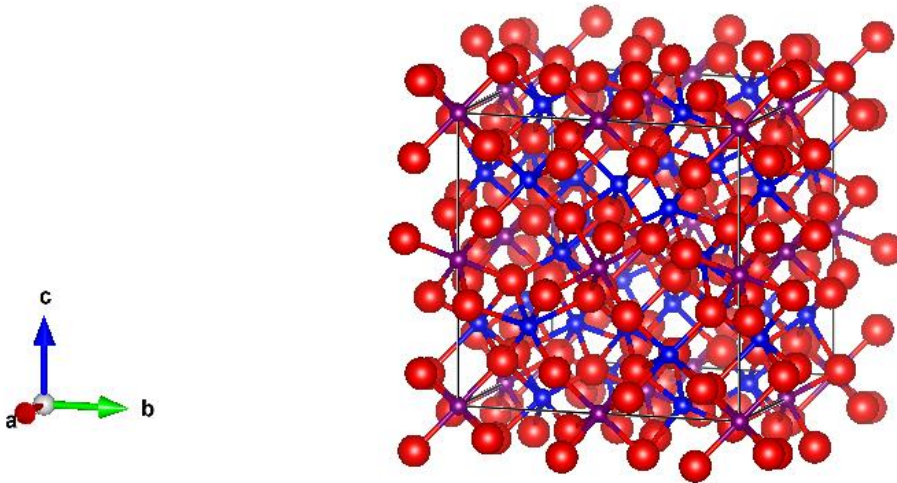


Figure 7 : Structure cristallographique de l'oxyde d'indium non dopé

La maille unitaire est composée d'atomes d'indium présents au centre de la structure entourés d'atomes d'oxygène aux sommets et de sites vacants en oxygène [5] [18].

Lorsque l'oxyde d'indium est dopé par de l'étain, ceci signifie que certains atomes d'indium (In^{3+} , $Z=49$) sont substitués par les atomes d'étain (Sn^{4+} , $Z=50$). Ce type de dopage est un dopage par substitution. Lorsqu'un atome d'étain remplace un atome d'indium, un excès d'électron est présent dans la structure. Il s'agit d'un dopage de type n et le composé ITO est un semi-conducteur de type n. Typiquement, la structure ITO est composée de 90% d'oxyde d'indium et de 10% d'oxyde d'étain [19].

2. Objectifs et Stratégie

L'objectif principal de ce mémoire est de synthétiser des nanocristaux d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) par un procédé solvothermal, et de prouver l'effet électrochrome dans le proche infrarouge d'un film déposé à partir de ces nanocristaux. En effet, une telle exploitation de colloïdes d'ITO par voie solvothermale n'a jamais été rapportée dans la littérature. Ce type de synthèse est réputé efficace pour obtenir en une seule étape des suspensions de nanoparticules, en particulier dans un milieu aqueux ou alcool pour certains cas de précurseurs [20] [21] [22]. Ces nanocristaux d'ITO seront testés comme électrode de travail dans les dispositifs électrochromes. Ils doivent être caractérisés par un phénomène localisé de résonance de plasmon de surface modulable électrochimiquement.

Dans un premier temps, nous effectuerons la synthèse solvothermale en faisant varier différents paramètres à savoir le temps de réaction (24h ou 48h) et le taux de dopage (9 et 14% en mole d'étain par rapport à l'indium). L'étude du temps de réaction permettra de vérifier l'impact sur la taille et de la forme des particules. Le taux de dopage permettra de modifier la concentration en porteurs de charge ce qui modifiera la fréquence de résonance et par conséquent la gamme d'absorption du plasmon. Une fois la synthèse réalisée, les nanocristaux seront caractérisés par mesures d'absorbance optique à l'aide d'un spectromètre UV-Visible-Infrarouge proche pour vérifier les propriétés plasmoniques, et par diffraction des rayons X (*DRX*) afin de vérifier la structure cristallographique du composé et déterminer la taille des cristallites. Les nanocristaux seront également caractérisés par microscopie à transmission (*TEM*) afin d'évaluer la morphologie des cristaux (taille, forme) ainsi que leur tendance à l'agrégation.

Ensuite, les nanocristaux isolés sous forme de poudre seront dispersés dans un solvant peu toxique (eau ou alcool) afin de former une suspension stable. Différents solvants ainsi que différents dispersants seront testés. Les suspensions obtenues seront caractérisées par diffusion dynamique de la lumière (*DLS*, *Dynamic Light Scattering*) afin de connaître la dispersité des nanocristaux en fonction du solvant exploité.

Puis, cette suspension sera déposée à l'aide d'un spray ultrasonique sur un substrat en verre recouvert d'une couche conductrice transparente pour réaliser des films minces. Lors de la réalisation des dépôts, différents paramètres seront testés, à savoir la concentration en nanocristaux d'ITO dans la suspension, le débit d'injection, la vitesse de déplacement de la buse de pulvérisation, et le nombre d'étapes de pulvérisation. Les films seront caractérisés par microscopie à balayage (*SEM*) afin de vérifier leur uniformité, leur homogénéité et leur épaisseur.

Finalement, les dépôts feront l'objet d'une mesure électrochimique (chronoampérométrie) couplée à la spectrométrie UV-Visible-Infrarouge proche afin d'établir l'efficacité du processus de modulation optique des nanocristaux d'ITO en fonction de l'application d'un potentiel, en tant qu'électrode de travail pour dispositifs électrochromes multicouches.

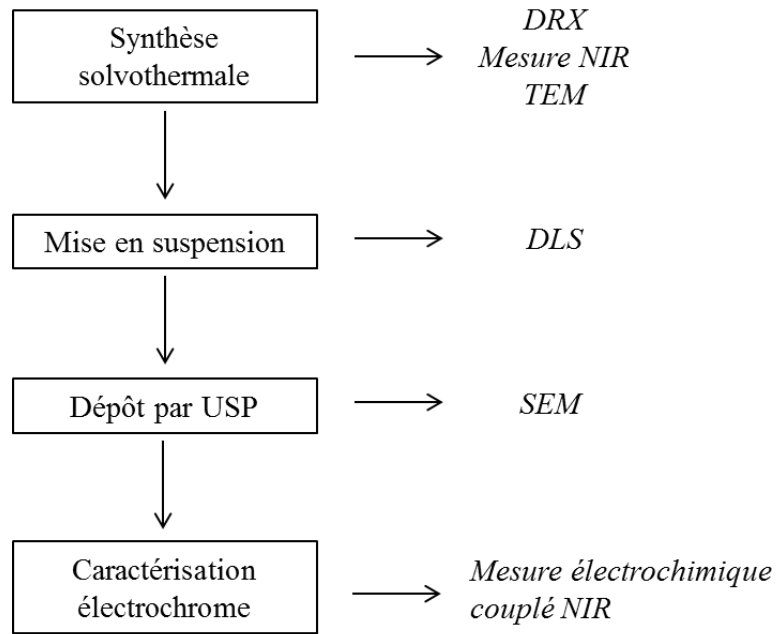


Figure 8 : Schéma de la stratégie envisagée

Chapitre 2 : Synthèse solvothermale

Ce chapitre comprend une brève introduction théorique concernant la synthèse solvothermale. Les caractéristiques de ce type de synthèse ainsi que son principe y sont abordés. Le rôle du solvant choisi, les réactifs et les conditions expérimentales sont établis. Ensuite, les résultats provenant des différentes synthèses réalisées ainsi que la caractérisation de leurs produits sont présentés et discutés.

1. Introduction

De manière générale, on peut définir la synthèse solvothermale (ou hydrothermale) comme une réaction chimique hétérogène ou homogène en présence d'un solvant non-aqueux (ou aqueux) ayant lieu à une température proche ou supérieure de la température d'ébullition du solvant. Cela a pour conséquence de générer une pression généralement supérieure à une atmosphère dans un système fermé [23]

Dans notre cas, la synthèse de nanocristaux d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) a lieu dans un solvant non-aqueux : l'alcool benzylique.

La synthèse hydrothermale/solvothermale permet la production de nanoparticules et présente des avantages par rapport aux autres voies de synthèses traditionnelles telles que les réactions de décomposition thermique réalisées à haute température et sous atmosphère inerte (en ligne "Schlenk"). Effectivement, puisque le dispositif consiste en une enceinte fermée, une pression importante se crée spontanément dans cette enceinte et permet d'augmenter la réactivité entre les précurseurs. Ces précurseurs peuvent cristalliser et former des particules de forme et taille bien définies à une température plus basse que la température nécessaire à la réalisation de la même réaction à pression atmosphérique. Ce type de synthèse permet d'atteindre des hautes pressions et des hautes températures grâce à l'enceinte fermée et selon les conditions choisies [24]. Il existe également des réacteurs hydrothermaux dans lesquels une pression extérieure élevée peut être appliquée (pression exogène) pour renforcer ces conditions, mais nous ne l'envisageons pas dans le cadre de ce travail.

Cette technique se révèle efficace pour la production de poudre de haute pureté, de haute cristallinité, de distribution de taille et de morphologie contrôlées [25]; ces caractéristiques sont notamment influencées par le temps de réaction.

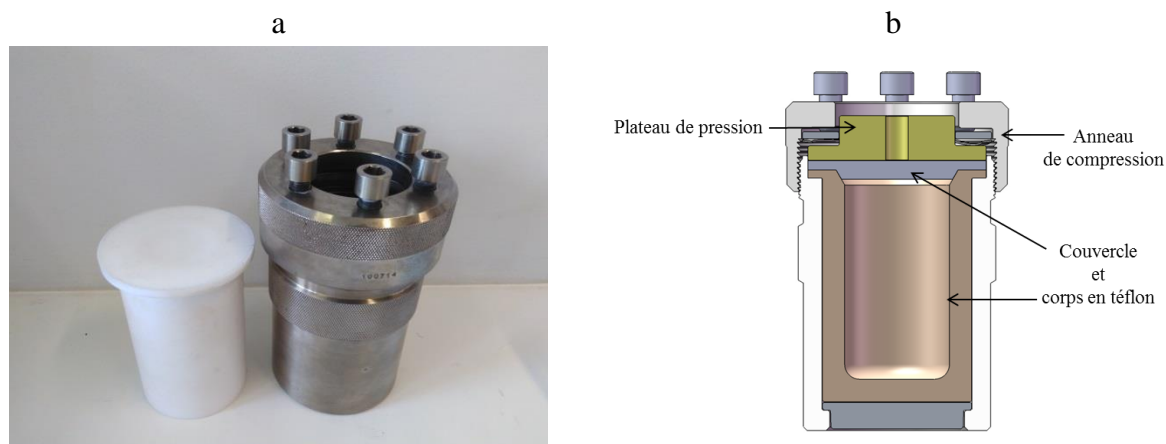


Figure 9 : a) Photo du dispositif hydrothermal comprenant le corps en téflon et l'enceinte, b) schéma en coupe du dispositif hydrothermal monté

1.1. Procédure générale

Les réactifs et le solvant sont introduits dans le corps en téflon de la bombe qui est ensuite inséré dans une enceinte métallique résistante. Le corps en téflon est utilisé car celui-ci est inerte et stable chimiquement ; en outre, il résiste aux hautes températures et hautes pressions. L'enceinte est fermée hermétiquement et placée dans une étuve à la température désirée. Une fois la réaction terminée, le dispositif est refroidi à température ambiante et le produit, dans notre cas des nanocristaux d'ITO, est récupéré pour être ensuite lavé et purifié.

La pression autogène générée dans l'enceinte est directement corrélée à la température de synthèse et à la nature du solvant choisi. Une relation existe entre la température de réaction et la pression générée dans l'enceinte :

$$\log(P) = A - \frac{B}{(T+C)} \quad \text{Equation 4}$$

Avec,

- P , la pression à l'intérieur de l'enceinte ;
- T , la température de réaction ;
- A, B, C , les coefficients d'Antoine ;

Si nous connaissons les coefficients d'Antoine du solvant choisi (référencés dans la littérature) et la température de la réaction, nous pouvons déterminer la pression générée à l'intérieur de l'enceinte. Cependant, le taux de remplissage influence la pression puisque le solvant va se dilater et appuyer sur les parois. Si un taux de remplissage trop important est choisi, les conditions d'applicabilité de l'équation d'Antoine ne sont plus respectées et cette relation n'est plus valable pour déterminer la pression générée à l'intérieur de l'enceinte fermée [26].

1.2. Choix et rôle du solvant

Le solvant, sous l'action d'une haute température et d'une haute pression, voit ses propriétés physiques modifiées. Par conséquent, il peut jouer plusieurs rôles dans la synthèse tels qu'être un solvant à proprement parler (dissolution, précipitation), un milieu de transfert (transfert d'énergie cinétique, de chaleur), un réactif (décomposition, formation de sous-produits comme des hydroxydes), ou encore agir comme un adsorbant (adsorption, désorption à la surface) [27]. Dans notre cas, le solvant joue le rôle de solvant et de réactif (cf. mécanisme réactionnel Figure 11 et Figure 12).

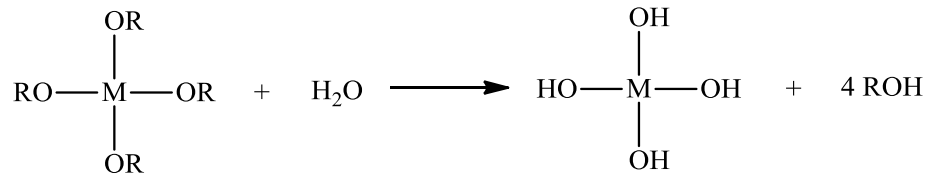
En conclusion, les paramètres influençant la synthèse solvothermale sont la température de réaction, la nature du solvant, le taux de remplissage et la durée de la synthèse.

1.3. Sol-gel : principe général

La réaction envisagée pour la synthèse de nanocristaux d'ITO est une réaction dite « sol-gel » en milieu non aqueux. Le mécanisme réactionnel spécifique à cette réaction sera décrit plus loin dans ce chapitre. Cependant, une brève introduction sur le principe d'une réaction sol-gel en milieu aqueux est établie dans cette section.

Un procédé sol-gel se compose de deux étapes (Figure 9) : une étape d'hydrolyse pour former le *sol* et une étape de condensation pour former le *gel*. Ce type de réaction présente l'avantage de produire des composés dans des conditions douces (basse température), avec un plus grand contrôle de la morphologie rendu possible par le caractère progressif de la réaction. Premièrement, l'étape d'hydrolyse permet la formation de fonctions réactives, définie par une substitution nucléophile des ligands alcoxydes par l'eau (solvant) : la solution obtenue est appelée « sol ». Deuxièmement, l'étape de condensation a lieu afin de former un réseau tridimensionnel d'oxyde métallique amorphe : le « gel ». Finalement, ce gel subit en général une étape de calcination afin d'être cristallisé [28]. Les réactions ayant lieu dans des milieux aqueux présentent l'inconvénient d'une vitesse de réaction trop élevée, et par conséquent une perte de contrôle au niveau de la formation des particules de petite taille [21][29].

Etape d'hydrolyse :



Etape de condensation :

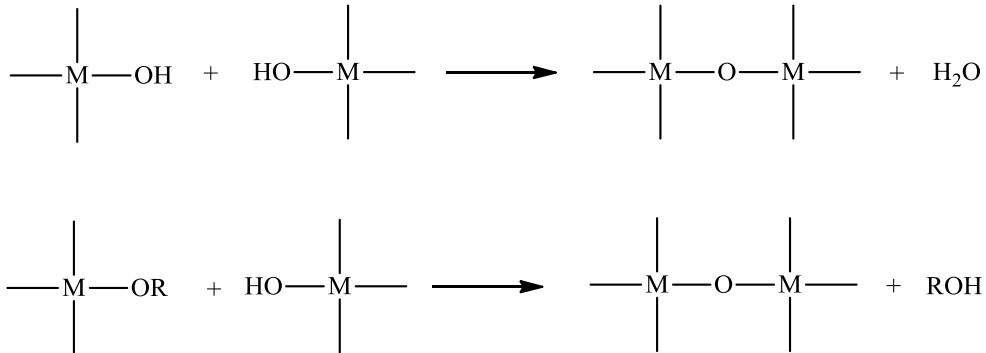


Figure 10 : Mécanisme réactionnel général d'une réaction sol-gel en milieu aqueux

1.3.1. Mécanisme de réaction et de cristallisation

Le mécanisme de réaction spécifique à l'obtention d'oxyde d'indium-étain par voie solvothermale dans l'alcool benzylique a été décrit dans une précédente étude [30] dans laquelle les auteurs ont utilisé une approche rétro-synthétique en identifiant les sous-produits obtenus par mesure RMN-¹³C.

Voici les différentes étapes illustrées de ce mécanisme :

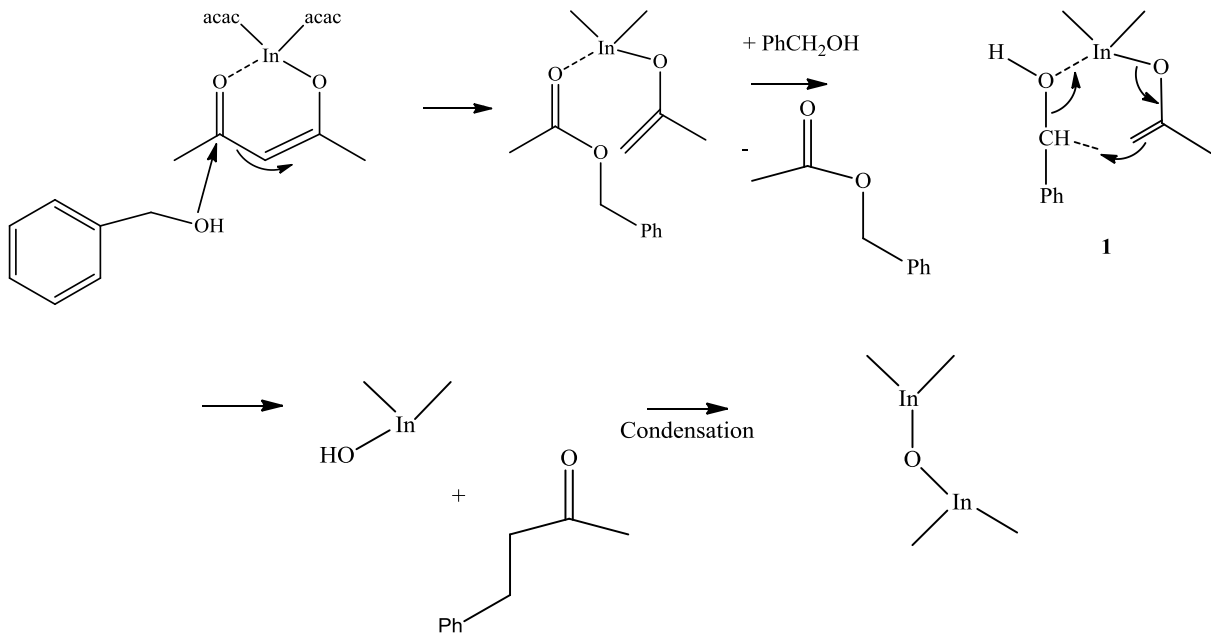


Figure 11: Mécanisme réactionnel du procédé sol-gel en milieux non aqueux du composé indium

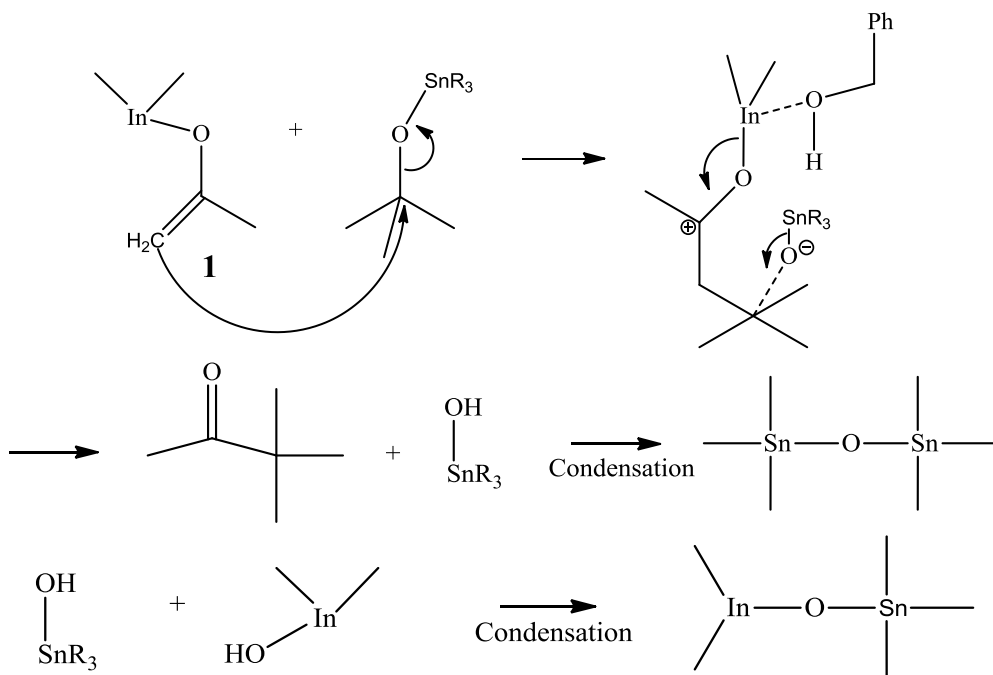


Figure 12 : Mécanisme réactionnel du procédé sol-gel en milieux non aqueux du composé étain et co-condensation des espèces In et Sn

Concernant le mécanisme réactionnel du composé indium, l'oxygène présent dans l'alcool benzylique attaque un groupement carbonyle du ligand acétylacétonate lié à l'indium. Cette réaction de solvolysse donne lieu à un ligand énolate lié à l'atome d'indium et génère l'acétate de benzyle comme sous-produit. Le composé résultant (1) servira d'espèce réactive dans le mécanisme réactionnel du composé d'étain. Ensuite, une deuxième molécule d'alcool benzylique présente dans le milieu induit une réaction d'échange de ligand, et l'espèce active (R_2InOH) pour la polycondensation est générée. A partir de cette espèce active, la polycondensation a lieu et un réseau tridimensionnel d'oxyde d'indium est obtenu au final.

Concernant le mécanisme réactionnel du composé étain, le composé résultant du mécanisme réactionnel correspondant à l'indium (1) attaque le *tert*-butoxyde d'étain via une réaction de couplage aldolique. Cette réaction donne le composé (*t*-BuO)₃Sn-OH qui est utilisé pour une réaction de condensation supplémentaire afin de former des liaisons Sn-O-Sn ou Sn-O-In.

Concernant le mécanisme de cristallisation, nous nous sommes également basés sur la littérature [22]. Il s'avère que la cristallisation ne se déroule pas selon une simple étape de nucléation suivie de la croissance de ces premiers cristaux, mais implique un processus en deux étapes : au cours des 12 premières heures de réaction, une phase intermédiaire est formée, comportant des nanocristallites de très petite taille (3-6 nm) stabilisées dans une matrice organique. Ensuite, au-delà de 12h de réaction, la phase intermédiaire est transformée soudainement en des nanoparticules d'oxyde d'indium-étain sous une structure cubique, avec des nanocristaux atteignant alors une taille d'environ 10-12 nm.

Dans notre cas, nous avons toujours réalisés des synthèses au-delà de 12h. Par l'analyse des diffractogrammes de poudres, nous obtenons effectivement une phase cristalline sous forme cubique d'oxyde d'indium dont la taille des cristallites est comprise entre 8 et 11 nm. A l'avenir, il serait intéressant de compléter ces premiers résultats en réalisant une série complète de synthèses différant par leurs pourcentages de dopant et une autre série différant par leur durée afin de vérifier l'impact sur l'aspect des particules et sur l'absorption LSPR résultante.

2. Partie expérimentale

Dans le cadre de ce mémoire, les synthèses solvothermales ont été réalisées dans un réacteur hydrothermal de la marque Parr, modèle 4748 (Figure 9). Ce dispositif d'une contenance de 125 mL est limité à une température de 250°C et une pression de 130 bar [31].

La procédure pour synthétiser des nanocristaux d'ITO par procédé solvothermale est reprise des travaux de Fattakhova et Niederberg [22] [32]. La préparation de la solution de précurseurs a lieu en boîte à gants afin d'exclure du mécanisme réactionnel l'eau présente dans l'atmosphère, et également de limiter la concentration en oxygène qui pourrait influencer le contrôle de la taille des particules. Les réactifs, l'acétylacétonate d'indium

(In(acac)₃) et le tert-butoxyde d'étain (Sn(OtBu)₄) sont pesés selon le pourcentage en étain désiré. Le solvant, l'alcool benzylique préalablement séché sur tamis moléculaire, est ensuite ajouté et la solution est mélangée à l'aide d'un barreau magnétique pendant environ 1h. Cette solution est transvasée dans le corps en téflon de la bombe solvothermale, également en boîte à gants. Finalement, la bombe est assemblée afin d'être scellée hermétiquement. Le taux de remplissage est fixé à 40-50%, la température de travail est fixée à 200°C et la réaction a lieu pendant 24h ou 48h. Il est difficile de connaître précisément la pression à l'intérieur de l'enceinte. Cependant, grâce à l'équation d'Antoine, cette pression est supérieure à 1 bar [33]. Après réaction, la bombe est progressivement refroidie jusqu'à température ambiante. Ensuite, la suspension est récupérée, lavée avec de l'alcool benzylique et du chloroforme et centrifugée à 9000 rpm pendant 10 min. Une fois la centrifugation terminée, le culot de couleur bleu foncé est gardé et le surnageant est éliminé. Cette étape est répétée deux fois. Finalement, le culot récupéré est séché à 60°C pendant 12h afin d'obtenir une poudre sèche (Figure 13).

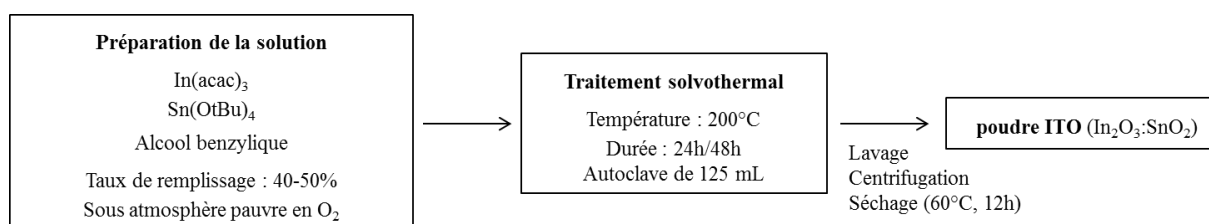


Figure 13 : Schéma de la procédure expérimentale de la préparation de nanocristaux d'ITO par synthèse solvothermale

La poudre est ensuite caractérisée par diffraction des rayons X afin de vérifier la phase obtenue, puis par mesure d'absorbance grâce à un spectromètre UV-Visible-NIR afin de pouvoir observer la présence (ou non) d'un signal plasmonique. Pour ce faire, la poudre est dispersée dans un mélange de tétrachloroéthylène et de n-butylamine (V:V /10 :1) afin d'obtenir une suspension stable pouvant être analysée [34]. La n-butylamine permet la stabilisation des particules d'oxyde, vraisemblablement par effet stérique. Ensuite, de la microscopie électronique à transmission (TEM) est réalisée pour observer la taille et la tendance à l'agglomération des cristaux obtenus après synthèse.

3. Résultats et discussion

Lors de ce mémoire, les paramètres variables pour les synthèses ont été le pourcentage en mole de dopant (9% ou 14%) ainsi que le temps de réaction (24h ou 48h). Le fait de changer le pourcentage de dopant va déplacer l'absorption du plasmon en modifiant la quantité en porteurs de charge libres, tandis que la variation du temps de réaction est censée influencer la taille et la cristallinité des particules [5] [12].

Premièrement, une analyse de la poudre sèche récoltée est faite par diffraction des rayons X. Cette caractérisation permet de vérifier que les conditions de synthèse sont adéquates pour obtenir la phase d'oxyde désirée, à savoir des nanocristaux d'oxyde d'indium (et d'étain) faisant partie du système cristallin cubique.

Un diffractogramme (Figure 14) a été enregistré pour chaque durée de synthèse dont le taux de dopage est de 14%. Le premier diffractogramme (courbe noire) correspond à une durée de synthèse de 24h, le second diffractogramme (courbe rouge) correspond à une durée de synthèse de 48h. Nous pouvons constater sur ces deux diffractogrammes que les pics présents correspondent à l'oxyde d'indium (In_2O_3), soit le composant majoritaire du produit attendu. Le composé ITO correspond à une substitution ponctuelle de certains atomes d'indium par des atomes d'étain : dès lors, la phase parente est l'oxyde d'indium, et l'oxyde d'étain SnO_2 n'est pas observé vu sa présence comme dopant en faible quantité. Suite à cette analyse, nous pouvons conclure qu'à partir d'un temps de réaction de 24h nous obtenons le produit désiré dans sa structure voulue.

Par conséquent, un temps de réaction supérieure à 24h n'influence pas la formation de la phase cristalline de l'oxyde.

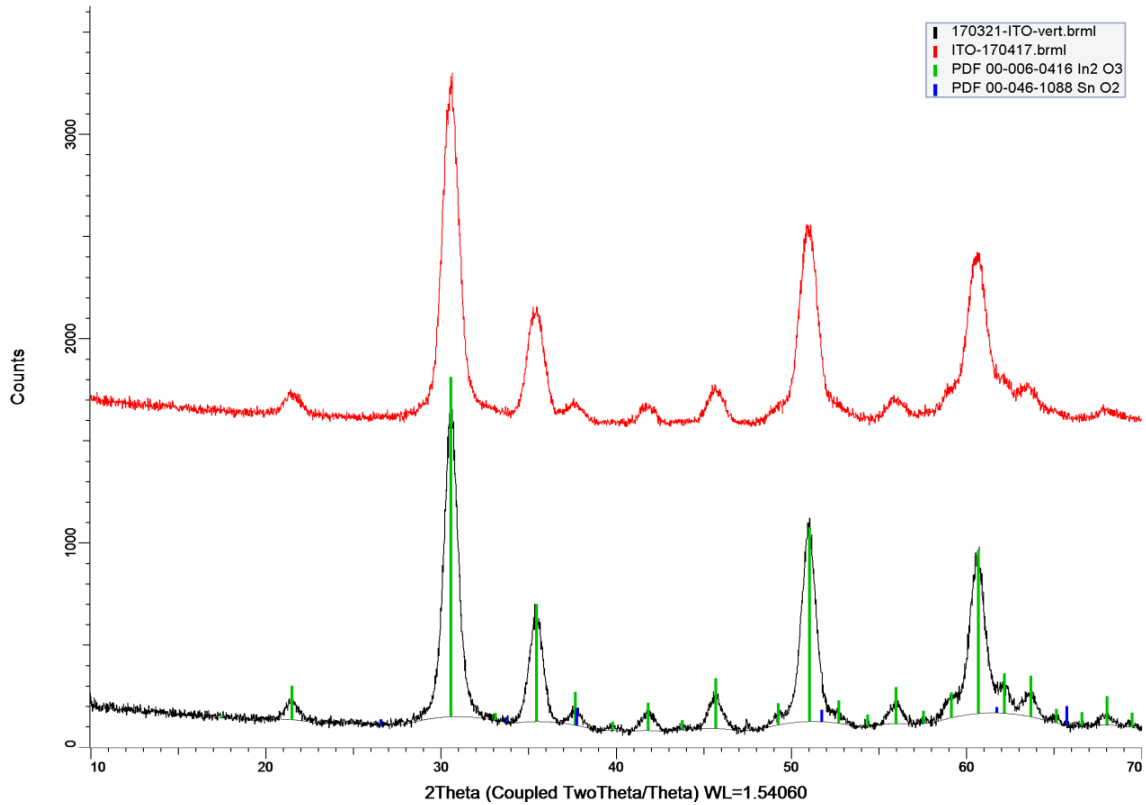


Figure 14 : Diffractogramme de poudre récupérée après une durée de synthèse de 24h (courbe noire), 48h (courbe rouge). Les pics correspondants au composé In_2O_3 sont en vert et ceux correspondants au composé SnO_2 sont en bleu

Grâce au diffractogramme, il est également possible en utilisant la formule de Scherrer de évaluer la taille des cristallites [35].

Cette relation est la suivante :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Equation 5}$$

Où,

- t représente la taille des cristallites ;
- λ , la longueur d'onde employée ;
- k, un facteur de correction égal à 0,89 si on utilise la largeur à mi-hauteur du pic ;
- β , la largeur du pic d'intérêt ;
- θ , l'angle de Bragg du pic d'intérêt

Le pic choisi (222) pour calculer la taille des cristallites est compris entre $2\theta = 28,58^\circ$ - $32,58^\circ$ et présente un maximum à $2\theta = 30,50^\circ$.

Conditions de Synthèse	Tailles de cristallites calculées (nm)
24h	10,5
48h	8,5

Tableau 1 : Conditions de synthèse et taille des cristallites

Nous remarquons une différence d'environ 2 nm selon la température de réaction. Afin de vérifier si cette différence est significative, un calcul d'erreur de mesure se basant sur l'augmentation d'un pas sur l'analyse ($0,02^\circ$) est effectué. Suite à ce calcul, nous remarquons qu'une variation d'un pas implique une différence de taille des cristallites de 0,171 nm. Nous pouvons en conclure qu'une différence de deux nanomètres dans la taille des cristallites est significative. Cependant, il serait intéressant de comparer cette taille calculée par l'équation de Scherrer avec une autre technique de caractérisation, par exemple par TEM, pour vérifier si cette différence de taille est observable et significative (figure 15).

De prime abord, il est contre-intuitif de concevoir que la taille des cristallites diminue lorsque le temps de réaction augmente. Cet argument est confirmé par le travail de Fattakhova à l'origine du protocole de synthèse, qui fait état d'une valeur de 10,0 nm pour 24h de réaction contre 12,7 nm pour 48h [22]. D'après leurs observations, la taille des cristallites devrait légèrement augmenter avec le temps de réaction. S'il est délicat de confirmer ou non que cette différence de taille est due au temps de réaction dans notre cas, il est par contre possible qu'elle découle d'un taux de remplissage non équivalent. Effectivement, le taux de remplissage valait 35% pour la synthèse de nanoparticules en 24h alors qu'il était de 40% pour la synthèse en 48h. L'étude de Fattakhova mentionne quant à elle un taux de remplissage de 45%. Il est donc possible que cette variation ait influencé la croissance des cristallites et soit à l'origine des différences observées.

Les particules ont ainsi été caractérisées par microscopie électronique à transmission (TEM) afin de connaître leurs tailles ainsi que leurs tendances à l'agrégation (Figure 15). L'obtention contrôlée de nanocristaux d'environ 10 nm de diamètre est importante ici, sachant que la théorie LSPR s'applique pour des particules de dimension de minimum 5 fois plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident [3]. Si la taille augmente (~ 100 nm), la diffusion de la lumière prend le dessus [11].

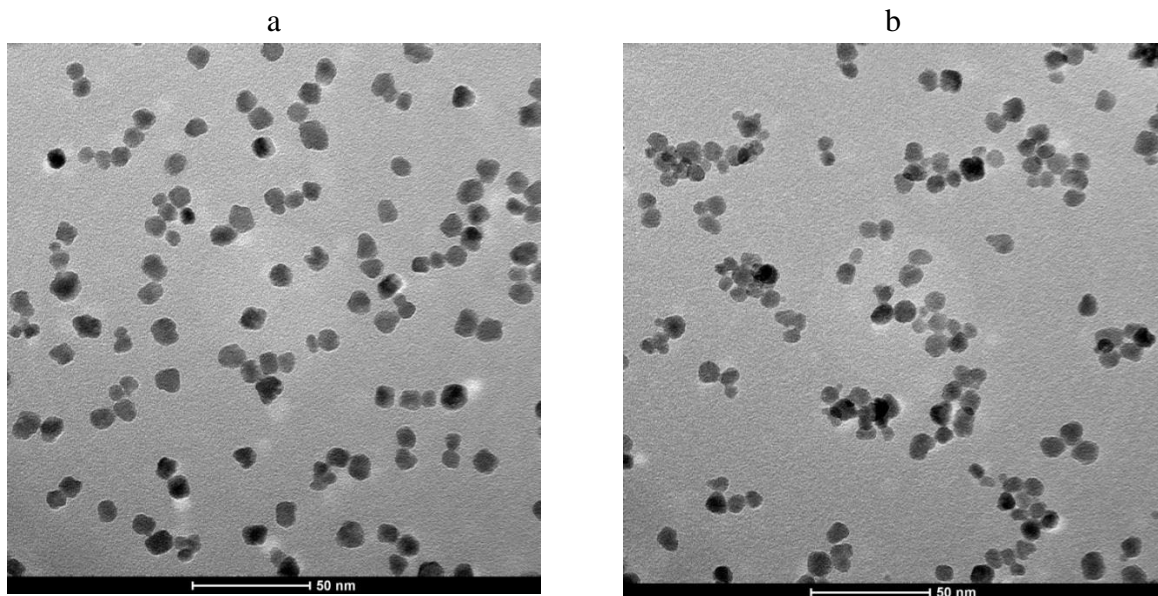


Figure 15 : Images TEM des nanocristaux d'ITO obtenus après une synthèse solvothermale après a) 24h et b) 48h de réaction

Les particules synthétisées dans les conditions 24h (Figure 15a) ont une taille comprise entre 7 et 11 nm tandis que les particules synthétisées pendant 48h (Figure 15b), ont une taille comprise entre 6 et 8 nm. Cette tendance va dans le même sens que le calcul de la taille des cristallites par Scherrer.

En ce qui concerne la tendance à l'agrégation des nanocristaux, les images TEM semblent attester d'un caractère monodisperse pour 24 comme pour 48h de réaction (les différences éventuelles sont trop subtiles que pour être différenciées par cette technique d'analyse, qui plus est au vu de la méthode d'échantillonnage). Une analyse plus quantitative de ce paramètre sera établie par les analyses DLS la mise en suspension des nanoparticules dans différents solvants, présentées dans le chapitre 3.

Ensuite, les nanocristaux sont caractérisés par absorbance UV-VIS-NIR (après mise en suspension dans le tétrachloroéthylène). Cette caractérisation est primordiale pour vérifier leurs réponses optique entre 300 et 2500-3000 nm, et par conséquence leurs utilités comme matériau pour modulation électrochrome plasmonique dans les vitrages, ce qui n'a jamais été établi à notre connaissance.

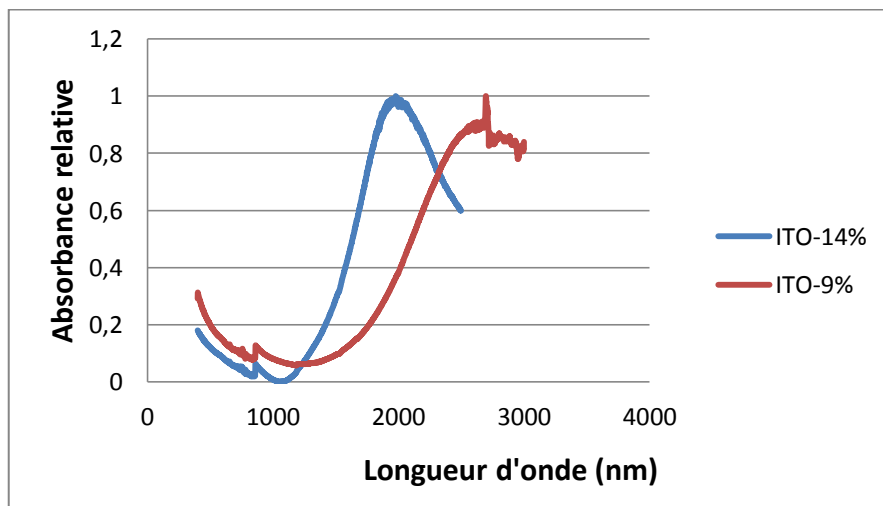


Figure 16 : Spectre d'absorbance infrarouge d'une suspension contenant des nanocristaux d'ITO 9% en mole (rouge) et 14% en mole (bleue)

Suite à l'analyse des spectres (Figure 16), nous constatons un pic d'absorption présent pour les deux échantillons d'ITO, caractéristique d'un signal plasmonique.

Comme attendu, le maximum du pic obtenu pour des nanocristaux d'ITO d'un pourcentage de 9% en mol d'étain est décalé vers la droite par rapport au pic obtenu pour 14% de dopage. Effectivement, un pourcentage moins élevé en dopant provoque un décalage vers des longueurs d'onde plus élevées car la concentration en porteurs de charge est moins importante (Equation 3) [10]. Dans notre cas, il est préférable d'avoir un pic d'absorption vers les basses longueurs d'onde car le but de l'application est de contrer les infrarouges proches ayant une longueur d'onde comprise entre 750 et 2000 nm.

4. Conclusion

Nous avons obtenu des nanocristaux d'ITO par synthèse solvothermale. Grâce aux analyses DRX et TEM, il s'est avéré qu'un temps de réaction supérieure à 24h n'influçait pas la formation de l'oxyde désiré ni sa phase cristallographique. Grâce à l'analyse par spectrométrie UV-visible-NIR, nous avons constaté que les nanocristaux présentant un pourcentage de dopant d'oxyde d'étain égal à 14% présentent un pic d'absorption caractéristique d'un comportement plasmonique vers 1700-2000 nm pour un temps de réaction de 48h. De plus, ces nanocristaux sont de petite taille - environ 8 nm - et plutôt monodisperses selon les observations TEM. Ces différentes caractéristiques sont importantes pour l'utilisation de ces cristaux comme matériau électrochrome. Effectivement, des particules de petite taille, monodisperses et bien définies sont primordiales pour un bon effet de résonance plasmonique de surface localisée mais également pour conserver les propriétés de transparence optique (dans le visible).

Les conditions de synthèses jugées idéales dans le cas de ce mémoire sont donc un pourcentage en dopant de 14%, une température de synthèse de 200°C, un temps de réaction de 48h et un taux de remplissage de 40%.

Chapitre 3 : Etude de stabilité des suspensions

Ce chapitre est consacré à la mise en suspension de nanocristaux d'ITO préalablement synthétisés par voie solvothermale. La suspension obtenue doit être suffisamment stable afin d'être exploitable pour la réalisation de films minces. La première partie consiste en une introduction théorique concernant la stabilisation d'une suspension. Les notions de stabilisation par effet électrostatique, stérique et électrostérique sont abordées. Ensuite, les conditions expérimentales, les différents dispersants et solvants testés sont repris. Finalement, les résultats obtenus sont discutés afin de déterminer la suspension considérée stable pour déposer par spray ultrasonique les films minces sur substrats de verre conducteur.

1. Introduction

Une suspension est définie comme un mélange hétérogène dans lequel des particules solides sont dispersés dans un liquide. Contrairement à une solution, les particules ne se dissolvent pas dans le solvant.

Les particules d'une suspension sont soumises aux forces de Van der Waals qui sont considérées attractives [36]. Si le caractère attractif est trop important, la suspension peut être déstabilisée par les interactions entre les particules. Pour compenser ces forces, des dispersants peuvent être employés. Ceux-ci agissent par différents modes de stabilisation selon leurs structures chimiques. Certains dispersants agissent par répulsion électrostatique en créant des charges en surface des particules. D'autres dispersants, électrostatiquement neutres, agissent par répulsion stérique en s'adsorbant sur la surface de la particule. Certains dispersants combinent les deux modes de stabilisation - répulsions électrostatique et stérique - par adsorption d'une espèce chargée sur la particule. Ce type de stabilisation s'appelle stabilisation électrostérique. La figure 17 met en évidence ces différents modes de stabilisation.

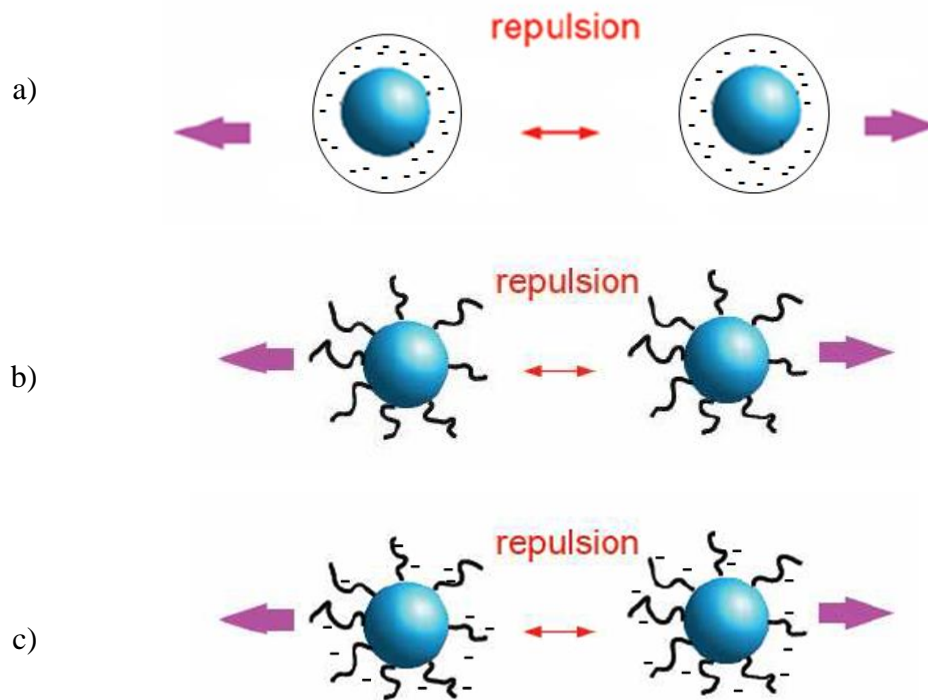


Figure 17 : Mode de stabilisation par a) répulsion électrostatique, b) répulsion stérique, c) répulsion électrostérique [37]

2. Partie expérimentale

Au terme de la procédure solvothermale, nous obtenons des nanocristaux d'ITO sous forme de poudre. Ceux-ci doivent être dispersés dans un solvant afin de réaliser une suspension suffisamment stable pour être injectée dans l'équipement de spray ultrasonique afin de générer un film mince sur verre. La suspension est considérée suffisamment stable quand les particules n'ont pas sédimenté après 30 minutes.

Afin de vérifier la stabilité des suspensions, un test de sédimentation qualitatif est initialement effectué. Celui-ci consiste à laisser la suspension sans agitation durant un certain temps et à évaluer « à l'œil nu » le temps de sédimentation des particules. Ensuite des mesures de DLS (*Dynamic Light Scattering*) sont réalisées sur les suspensions considérées comme stables.

2.1. Choix du dispersant

Différents dispersants ont été testés: le polyéthylène imine branché (PEI), le Duramax-3005® (nom commercial d'un polyacrylate d'ammonium - PAA) et la polyvinylpyrrolidone (PVP). Ces surfactants sont référencés dans la littérature pour la stabilisation de nanoparticules d'ITO [38] [39] [40] [41] [42] [43].

Les dispersants, par leur structure, peuvent influencer la stabilité de la suspension et la formation du film. Nous avons envisagé trois types de dispersants différents. Le premier, le PEI est un dispersant ionique. Ce dispersant est chargé par la présence des groupements amines secondaires capables de se protoner (ou non) selon le pH du milieu. De plus, grâce à ces chaînes branchées, il permet également une stabilisation stérique : ce surfactant agit donc par stabilisation électrosterique. Le second dispersant envisagé est également un dispersant ionique agissant par effet électrosterique, le Duramax-3005®, un polyacrylate d'ammonium. Finalement, nous avons envisagé un surfactant non ionique, la polyvinylpyrrolidone (PVP) qui stabilise quant à lui la suspension par répulsion purement stérique. Les structures chimiques de ces trois dispersants sont reprises dans la Table 1.

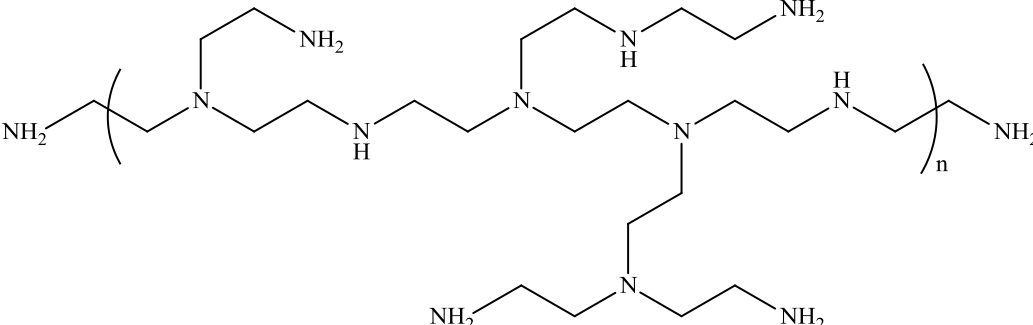
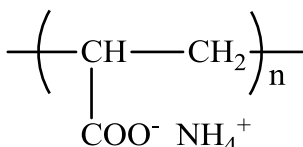
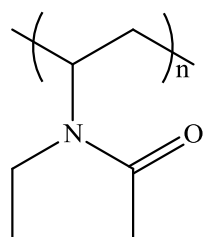
a)	
b)	
c)	

Table 1 : Structures des agents dispersants utilisés pour la mise en suspension des particules de ITO : a) PEI branché ; b) Duramax-3005® ; c) PVP

Concernant le surfactant PVP, nous avons également envisagé de tester deux masses molaires différentes : 10 000 et 360 000 g/mol. La longueur des chaînes, et donc la masse molaire, est un paramètre déterminant pour la stabilité de la suspension : un polymère ayant des chaînes plus longues peut améliorer la stabilisation de la suspension en permettant une répulsion stérique plus importante. Cependant, si les chaînes sont considérées trop longues par rapport à la taille de la particule, ces chaînes peuvent s'adsorber à plusieurs particules, les rapprocher entre elles et causer leur sédimentation.

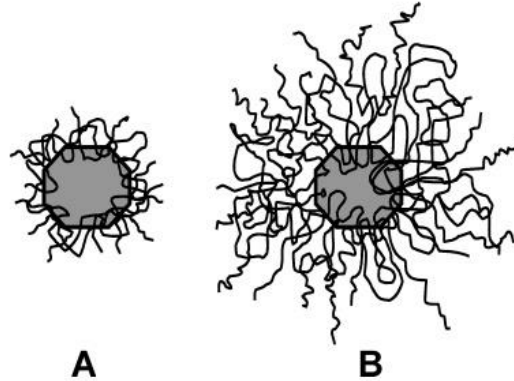


Figure 18 : Illustration de particules entourées d'un polymère a) de faible masse molaire, b) de masse molaire élevée [44]

2.2. Choix du solvant

Les solvants envisagés sont l'eau, l'éthanol et l'isopropanol. L'eau et éthanol sont également référencés dans la littérature pour obtenir une suspension stable [22] [45]. Ces trois solvants sont peu toxiques et inoffensifs pour l'environnement. Les caractéristiques de l'eau sont une viscosité de $1,00 \cdot 10^{-3}$ Pa.s et une pression de vapeur saturante de 2,34 kPa. A cause de cette pression de vapeur basse, le solvant s'évapore très lentement et peut induire lors de son évaporation des fissures sur le film. Or, nous désirons un film uniforme, homogène et sans fissure.

L'éthanol a une viscosité égale à $1,20 \cdot 10^{-3}$ Pa.s, valeur proche de celle de l'eau. Par contre, sa pression de vapeur saturante est égale à 5,8 kPa, valeur plus élevée que celle de l'eau. Par conséquent, le solvant s'évapore plus vite et l'apparition de fissures sur le film est limitée. Ceci peut permettre un dépôt homogène et un gain de temps.

L'isopropanol est également envisagé : ce solvant possède une viscosité deux fois plus élevée que l'eau et l'éthanol ($2,370 \cdot 10^{-3}$ Pa.s) et une pression de vapeur saturante proche de celle de l'éthanol (4,4 kPa). Utiliser un solvant plus visqueux peut permettre de limiter l'agglomération et la sédimentation des particules en augmentant la stabilité cinétique. En effet, une fois les particules dispersées dans le milieu, celles-ci, par leurs petites tailles et leurs poids légers, ressentiront moins l'effet de la gravité et par conséquent auront moins tendance à sédimenter [46].

2.3. Procédure

Dans les articles correspondants ([39] [41] [42] [43]), les pourcentages en masse des dispersants employés sont 5% pour le PEI branché, 0,5% et 2% pour le Duramax-3005® et 20% pour la PVP. Cette quantité de dispersant est préalablement dissoute dans le solvant choisi. Ensuite, une certaine quantité de poudre d'ITO est pesée précisément et ajoutée à la solution solvant-surfactant sous agitation. Après 20 minutes, des ultrasons sont appliqués afin de remettre les particules sédimentant en suspension. La suspension est remise sous agitation magnétique pendant 3 jours.

3. Résultats et discussion

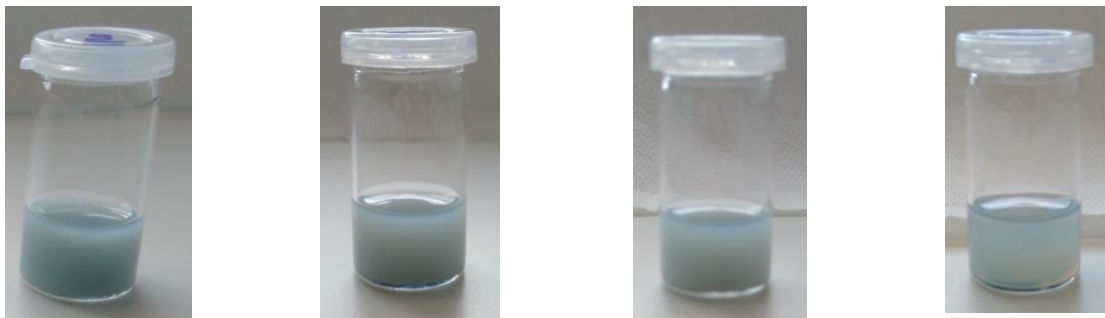
Sur base de l'article de référence [22], les nanoparticules ont été préalablement dispersées dans l'éthanol sans ajout de surfactant. Cependant, contrairement aux observations rapportées dans la publication, cette suspension n'était pas stable ; les particules s'agrégeaient et sédimentaient rapidement.

Dans un premier temps, les essais de mise en suspension à l'aide de dispersants ont été réalisés dans l'eau et l'éthanol. Les différentes suspensions ont été photographiées à des temps de repos différents. La première colonne correspond à un temps zéro : la suspension a été photographiée dès l'arrêt de l'agitation. La deuxième colonne correspond à 30 min sans agitation, la troisième colonne à 1h sans agitation et la quatrième colonne à 1 jour sans agitation.

a) Ethanol - pas de dispersant



b) Ethanol + PEI branché (5% wt)



c) Eau + Duramax-3005® (0,5% wt)



d) Eau + Duramax-3005® (2% wt)



e) Eau + PVP 10 000 (20% wt)



f) Ethanol + PVP 10 000 (20% wt)



g) Eau + PVP 360 000 (20% wt)



h) Ethanol + PVP 360 000 (20% wt)



Figure 19 : Suspensions réalisées dans différents solvants avec différents dispersants. Photographies à t_0 , $t_{30\text{min}}$, $t_{1\text{h}}$, $t_{1\text{jour}}$ (de gauche à droite).

En observant les photographies prises à différents temps de repos, nous remarquons que dans le cas où le dispersant employé est la PVP, nous obtenons une suspension stable plus longtemps et les particules sédimentent plus lentement par rapport aux autres cas. De plus, lorsque le Duramax-3005® a été employé, nous avons constaté des particules blanches flottant à la surface.

Pour ces différentes raisons, le surfactant choisi pour la suite de l'étude est la polyvinylpyrrolidone.

Afin d'optimiser la stabilité, nous envisageons l'utilisation d'un solvant plus visqueux, l'isopropanol. Comme précédemment, les différentes suspensions ont été photographiées à des temps de repos différents.

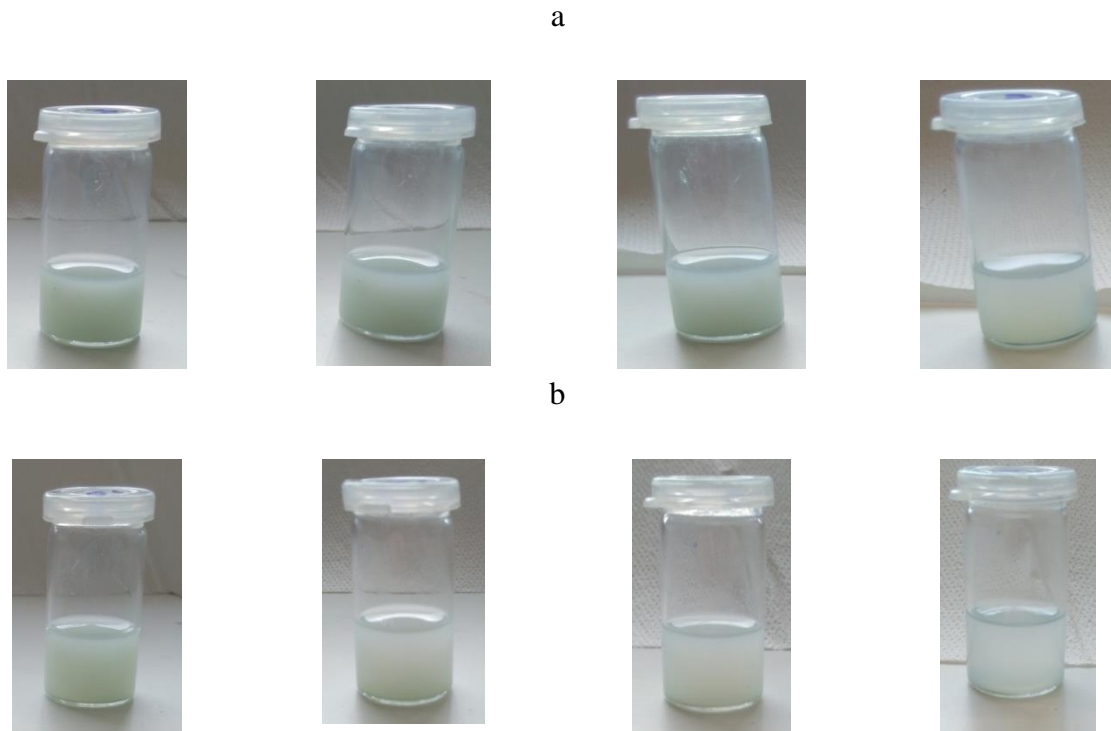


Figure 20 : Suspensions réalisées dans l'isopropanol et 20% wt de a) PVP 10000 g/mol, b) PVP 360000 g/mol. Photographies à t₀, t_{30min}, t_{1h}, t_{1jour} (de gauche à droite).

Si nous comparons les photographies des nanocristaux d'ITO dispersés à l'aide la PVP 10 000 dans un solvant eau ou éthanol (Figure 19e, 19f) avec les photographies des particules d'ITO dispersées à l'aide de la PVP dans l'isopropanol (Figure 20a), la suspension dans l'isopropanol semble plus stable et présente moins de particules sédimentées.

Ensuite, si nous comparons les deux variétés de PVP employées, nous remarquons au vu des photos (figure 20a et 20b) que dans le cas de la PVP 10 000, la suspension semble stable plus longtemps que dans le cas de la PVP 360 000. Cette constatation se fait peu importe le solvant. Par conséquent, il semble plus recommandé d'utiliser de la PVP de plus petite masse molaire.

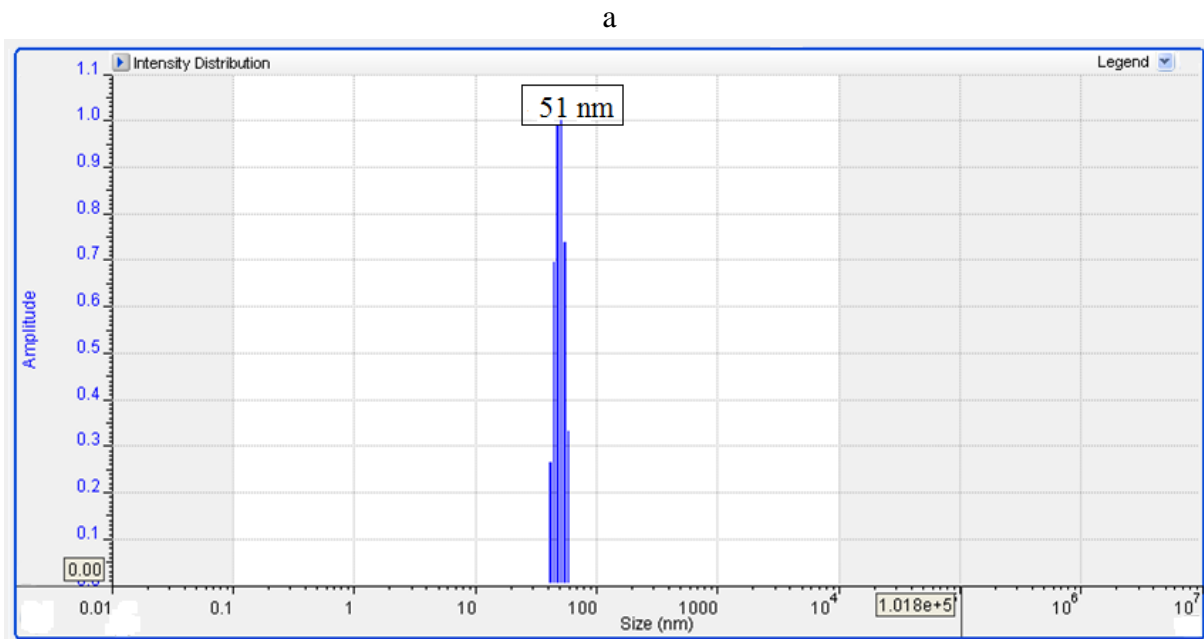
Nous avons également remarqué qu'au-delà de trois jours, les particules présentes dans les suspensions à base de PVP sédimentent complètement, laissant un surnageant translucide (Figure 21).



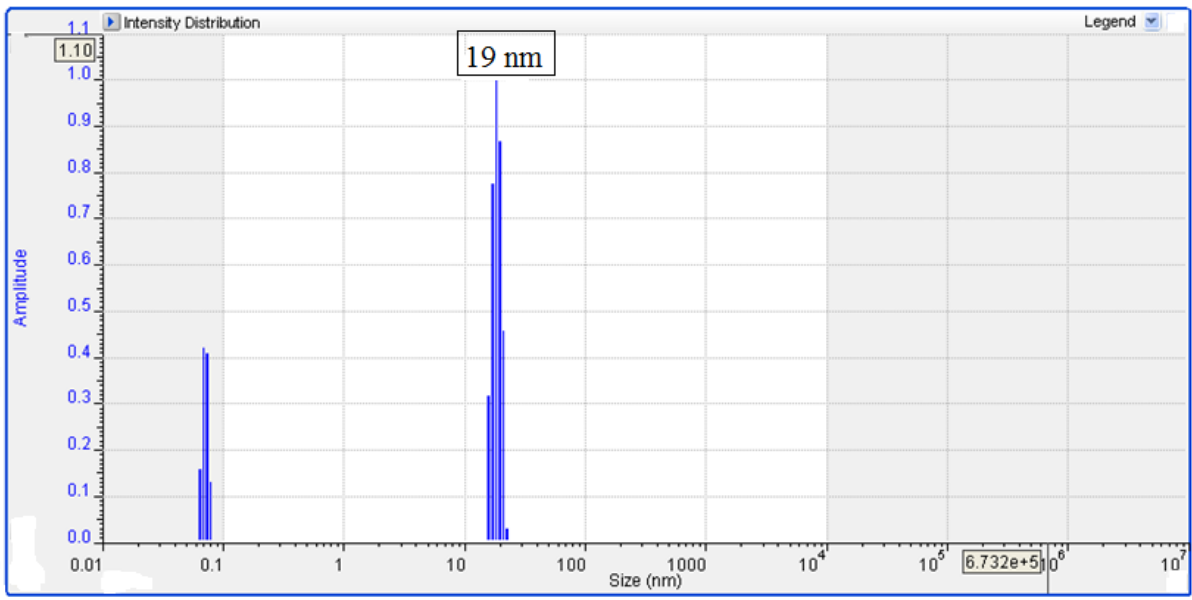
Figure 21 : Photographies des suspensions réalisées dans l'isopropanol avec 20% wt de PVP 10000 g/mol sans agitation pendant a) 0 min b) 3 jours

Afin de connaître la taille des particules dans un solvant et d'évaluer leur caractère mono- ou polydisperse, nous avons effectué de la DLS sur ces suspensions.

Seuls les graphiques de DLS des suspensions réalisées sans dispersant dans l'éthanol et à l'aide de la PVP (10 000) dans l'isopropanol sont repris dans ce mémoire.



b



c

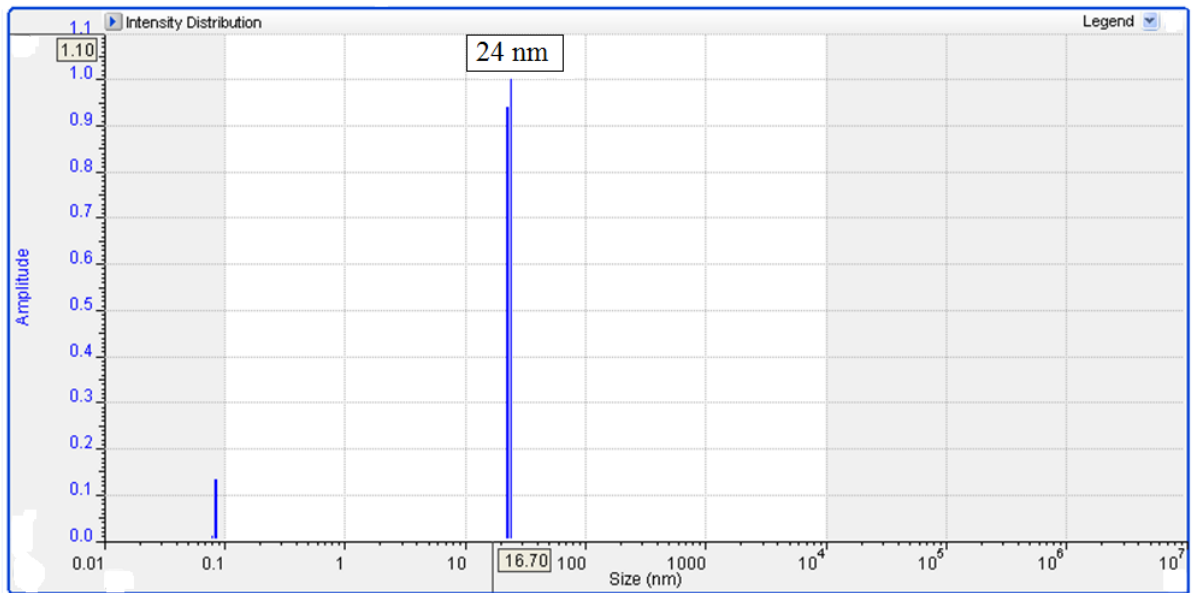


Figure 22 : Courbes DLS des particules d'ITO dispersées dans a) l'éthanol, b) l'isopropanol avec PVP, c) l'isopropanol avec PVP après 30 min sans agitation

L'analyse DLS donne les **rayons** hydrodynamiques des particules et un indice de dispersité. Cet indice de dispersité est lié à la largeur du pic. On considère une population mono disperse lorsque le pic est fin et étroit et que la valeur est proche de 0,1. Suite à l'analyse des graphiques (Figure 22), nous remarquons que les particules d'ITO dans l'éthanol sans surfactant ont un **diamètre** de l'ordre de 100 nm (figure 22a). Un seul pic est présent, ce qui signifie une seule population.

Si nous comparons ces résultats avec les résultats obtenus par TEM (chapitre 2, Figure 15), nous constatons que les tailles mesurées par DLS sont toutes supérieures à celle visualisée par le TEM (environ 10 nm). Cette différence peut d'abord provenir du fait que la DLS fournit un rayon hydrodynamique tandis que le TEM fournit la taille d'une particule « sèche ». En effet, les particules présentes ici en suspension sont solvatées par le solvant et/ou le surfactant, ce qui peut augmenter le rayon de la particule. D'autre part, ce diamètre plus grand est une indication de la tendance des nanoparticules à former des agrégats en solution. Une taille de 100 nm, obtenue en l'absence de dispersant, peut provoquer une perte de stabilité dans le temps par aggrégation puis par sédimentation.

Lorsque l'on ajoute la PVP 10 000 comme dispersant dans l'isopropanol, les particules ont un diamètre de 40 nm. Un seul pic est présent sur le graphique, ce qui signifie ici aussi une seule population (Figure 22b). On observe donc une forte diminution de la taille des agrégats, preuve de l'efficacité du dispersant utilisé.

Une mesure de DLS de la même suspension restée 30 min sans agitation a également été effectuée (figure 22c). Nous constatons que la taille des particules n'évolue que très peu (50 nm contre 40 nm initialement) (figure 22b). Nous pouvons donc considérer que la suspension est toujours stable après 30 min.

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la stabilité de différentes suspensions et tenté de réaliser une suspension stable. Pour ce faire, deux approches ont été envisagées.

La première approche concerne l'ajout d'un dispersant. Différents dispersants ont été appréhendés, dont deux dispersants ioniques avec des longues chaînes. Il s'agit du polyéthylène imine branché et du Duramax-3005® qui agissent par répulsion électrostatique. Un autre surfactant non ionique a été envisagé, la polyvinylpyrrolidone qui agit par répulsion stérique. Parmi ces trois surfactants, la polyvinylpyrrolidone a été choisie. En effet, les particules n'ont pas tendance à s'agréger ni sédimenter rapidement, d'où une stabilité de suspension plus importante.

La deuxième approche concerne le choix du solvant. Trois solvants ont été envisagés, l'eau, l'éthanol et l'isopropanol. Parmi ces trois solvants, nous avons sélectionné l'isopropanol. Celui-ci a une pression de vapeur saturante élevée ce qui permet une évaporation rapide du solvant mais également une viscosité plus élevée que l'eau et l'éthanol ce qui permet une stabilité cinétique plus importante, et par conséquent une suspension stable plus longtemps.

En combinant ces deux approches, nous obtenons une suspension suffisamment stable pour envisager le dépôt de films minces par injection dans le système de spray ultrasonique.

Chapitre 4 : Réalisation des dépôts sur substrats de verre par spray ultrasonique et traitement thermique

Ce chapitre comprend une brève introduction sur les différentes techniques de dépôt en voie liquide utilisées au laboratoire. Dans le cas de cette étude, la technique employée pour réaliser des films minces est le spray ultrasonique. Le principe ainsi que les avantages de cette méthode sont décrits. Les conditions expérimentales et les résultats des différents dépôts réalisés pour ce travail sont repris et discutés.

1. Introduction

En toute généralité, différentes techniques peuvent être employées pour la mise en œuvre de films minces. Les techniques de dépôt en phase liquide les plus couramment utilisées à l'échelle du laboratoire sont le dip coating et le spin coating [47].

Le dip coating consiste à plonger un substrat dans une solution et à le retirer à une vitesse contrôlée (Figure 23). L'excès de solution est évacué par drainage. Différents paramètres peuvent influencer l'épaisseur du film comme l'indique l'expression de Landau-Levich :

$$h = 0,944 \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad \text{Equation 6}$$

Avec :

- h, l'épaisseur du film déposé ;
- η , la viscosité du solvant ;
- U, la vitesse de retrait du substrat ;
- γ_{LV} , la tension de surface liquide-vapeur ;
- ρ , la densité du solvant ;
- g, la constante gravitationnelle ;

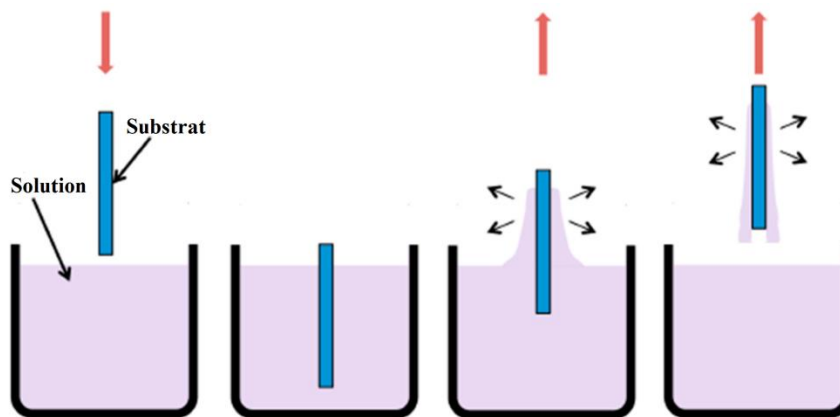


Figure 23 : Représentation schématique du principe du dip coating [48]

Le spin coating consiste à déposer une goutte de la solution sur un substrat en rotation. Grâce à l'action de la force centrifuge, cette goutte va s'étaler le long de la surface du substrat et ainsi former un film (Figure 24). L'épaisseur du film dépendra de la concentration de la solution, de la vitesse de rotation et du temps de rotation.

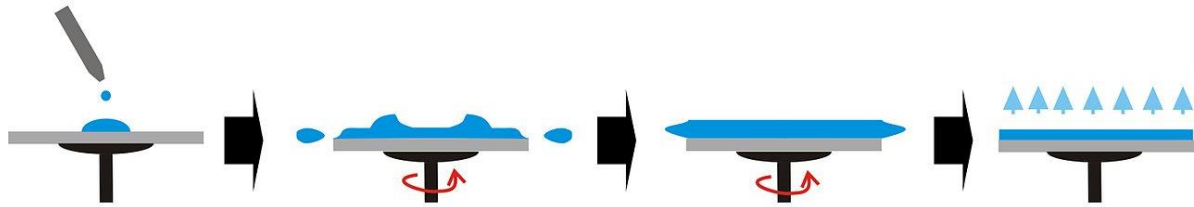


Figure 24 : Représentation schématique du principe du spin coating [49]

Ces méthodes présentent le désavantage notable de limiter la surface de dépôt à quelques cm^2 et donc de ne pas être transposables à l'échelle industrielle. Or les techniques de spray peuvent potentiellement être employées pour la mise en œuvre de revêtements sur des surfaces de plusieurs dizaines voire centaines de cm^2 [50].

Le principe de cette technique de revêtement est le suivant : la suspension/solution est injectée et transportée jusque dans la buse d'atomisation où sont appliqués des ultrasons. Grâce aux ultrasons, la suspension/solution est atomisée sous forme de gouttelettes (10-30 μm) monodisperses (Figure 25b). Plus la fréquence des ultrasons est importante, plus les gouttelettes seront petites. Ensuite, ces gouttes sont transportées par un gaz porteur vers le substrat. Selon les cas, le procédé peut se faire à température ambiante (suivi d'un recuit post-dépôt dans une étuve, un four ou sur plaque chauffante), ou directement sur un substrat chauffé à la température désirée (Figure 25a). Dans ce cas, la décomposition thermique des précurseurs (ou pyrolyse) provoque directement la conversion en film d'oxyde : on parle dans ce cas de spray pyrolyse ultrasonique ou USP (pour *Ultrasonic Spray Pyrolysis*) [51].

Outre sa capacité d'*upscaling*, le spray ultrasonique présente les avantages d'une grande facilité et flexibilité d'utilisation, un faible coût de mise en œuvre et d'un moindre impact énergétique étant donné qu'il permet la réalisation de dépôt à pression atmosphérique contrairement aux techniques de pulvérisation sous vide généralement utilisées dans l'industrie verrière [52] [53].

Différents paramètres peuvent influencer l'épaisseur du film à savoir la concentration de la solution/suspension, la vitesse de dépôt, le nombre de passage, le débit d'injection et la hauteur de la tête de pulvérisation. Par cette technique, des films d'une épaisseur comprise entre quelques dizaines de nanomètres et quelques microns peuvent être obtenus.

L'équipement disponible au laboratoire GREENMat (ExactaCoat® de Sono-Tek) permet de travailler sur des substrats de plusieurs dizaines de cm² de nature variée (verre, acier, plastique ...). La gamme de température pour la réalisation des dépôts varie de la température ambiante à 500°C (en fonction de la plaque chauffante utilisée). Enfin, l'équipement permet la pulvérisation des solutions/suspensions d'une viscosité maximale de 0,1 Pa.s [51]. Comme précisé au chapitre précédent, les solutions/suspensions employées doivent être stables le temps de réaliser les dépôts, soit quelques minutes. Ce temps dépend des paramètres envisagés (nombre de passages, vitesse de dépôt, distance buse-substrat).

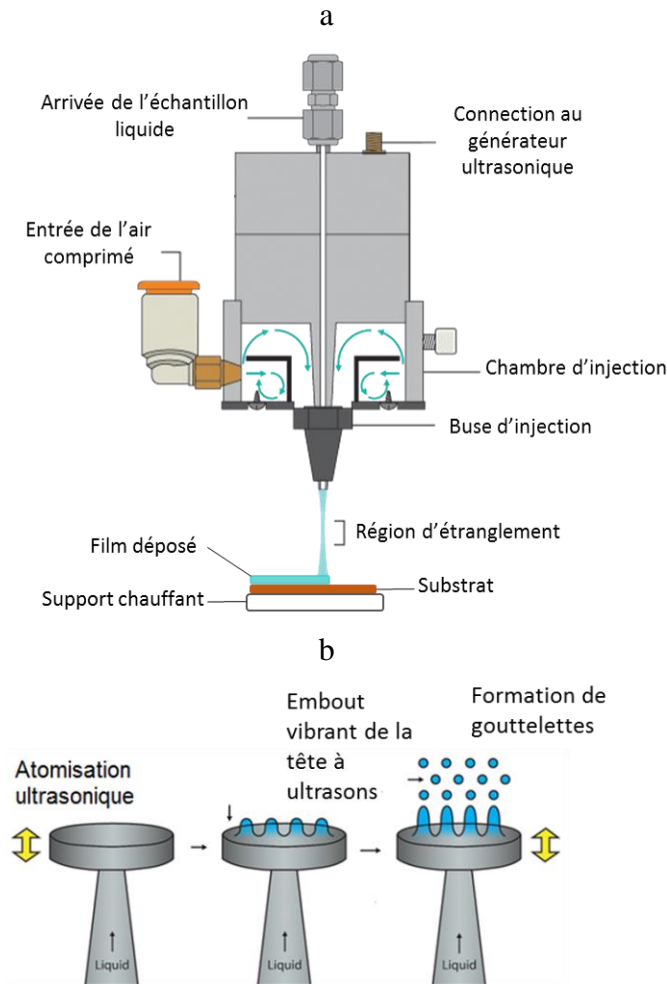


Figure 25 : Représentation schématique du principe a) du spray pyrolyse ultrasonique, b) de la formation des gouttelettes [51]

2. Partie expérimentale

2.1. Réalisation des dépôts sur substrats de verre par spray ultrasonique à température ambiante

Deux suspensions de nanocristaux d'ITO de concentration différentes ont été exploitées dans un premier temps : l'une présentant une concentration en nanocristaux d'ITO de 4 mg/mL, l'autre de 10 mg/mL.

Ces suspensions ont été réalisées dans l'isopropanol en dispersant les nanocristaux d'ITO, préalablement synthétisés par procédé solvothermal, à l'aide de polyvinylpyrrolidone (PVP). Comme dit plus haut, ce surfactant permet de disperser les nanoparticules dans le solvant choisi et d'obtenir une suspension stable. Il peut également aider à améliorer la mouillabilité des gouttes de la suspension lorsqu'elles entrent en contact avec le substrat en influençant leur tension de surface et en diminuant leur taille à la sortie de la buse de pulvérisation [40]. Par conséquent, le film aura généralement un aspect plus lisse et uniforme.

Nous avons choisi de pulvériser les suspensions d'ITO sur un substrat à température ambiante et de réaliser un traitement thermique dans un second temps afin de limiter la consommation d'énergie pendant les dépôts et d'éviter l'obtention d'un aspect laiteux généralement rencontré lors d'une pulvérisation de nanoparticules « à chaud ». Le substrat choisi est du verre recouvert d'une couche conductrice transparente d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO). Le substrat est d'abord nettoyé et prétraité (procédure reprise en annexe) afin d'éliminer les contaminations de surface et d'optimiser l'interaction entre les gouttes et le verre lors de la pulvérisation.

De manière générale, nous ciblons un film d'aspect lisse, uniforme et transparent à l'œil nu, et d'épaisseur comprise entre 100 et 200 nm : un dépôt plus fin ne permet généralement pas d'obtenir une réponse optique significative, tandis qu'un dépôt plus épais tend à diffuser la lumière traversant le verre (notion de *haze*) en témoignant d'un aspect laiteux. Pour ce faire, le nombre de passages, le débit d'injection ainsi que la vitesse de dépôt ont été progressivement adaptés.

2.2. Traitement thermique

Après l'étape de pulvérisation à température ambiante, les dépôts subissent un traitement thermique afin d'améliorer leur conductivité, leur adhérence au substrat et de dégrader le surfactant PVP pulvérisé avec la suspension d'ITO. Effectivement, les chaînes hydrocarbonées du polymère pourraient interférer au niveau du transfert des charges et limiter la conductivité des films, ce qui n'est pas souhaitable. La température choisie pour le traitement thermique se base sur la température de dégradation de la PVP. D'après la littérature [54] [55] [56], la PVP se décompose au-delà de 200°C en « polyamide-polyène » et au-delà de 300°C en carbone amorphe. L'analyse thermogravimétrique a montré que la PVP commence à se dégrader vers 350°C et disparaît complètement vers 550°C (figure 26). Il est

évident que selon la masse molaire ou la réticulation du polymère, la température de dégradation varie. Les analyses reprises dans l'article référencé ici ont été réalisées à partir de PVP pure de masse molaire de 10000 g/mol, identique à celle exploitée pour cette étude.

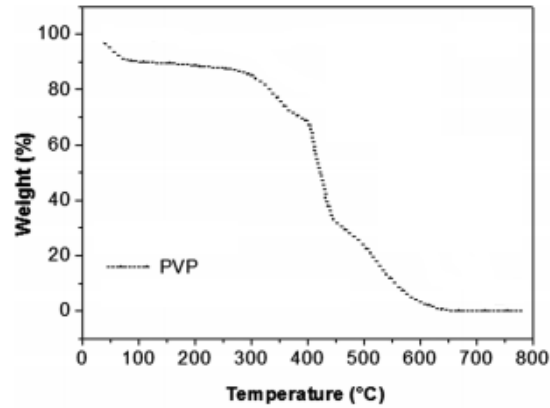


Figure 26 : Analyse thermogravimétrique sous air de la PVP 10 000 g/mol [56]

Dans un premier temps, nous choisissons donc arbitrairement d'appliquer un traitement thermique dans un four à 500°C pendant 30 min avec une rampe de 2°/min. Nous envisageons également ce traitement thermique sous deux atmosphères différentes, à savoir sous air et sous atmosphère inerte (argon).

Les dépôts ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (SEM) afin de visualiser l'aspect du film.

3. Résultats et discussion

3.1 Traitement thermique

Afin de permettre une première évaluation de son aspect visuel (transparence, diffusivité), un film déposé à température ambiante (pour une vitesse de dépôt de 20 mm/s et 4 passages) a été photographié avant et après traitement thermique sous air ou sous argon (Figure 27).

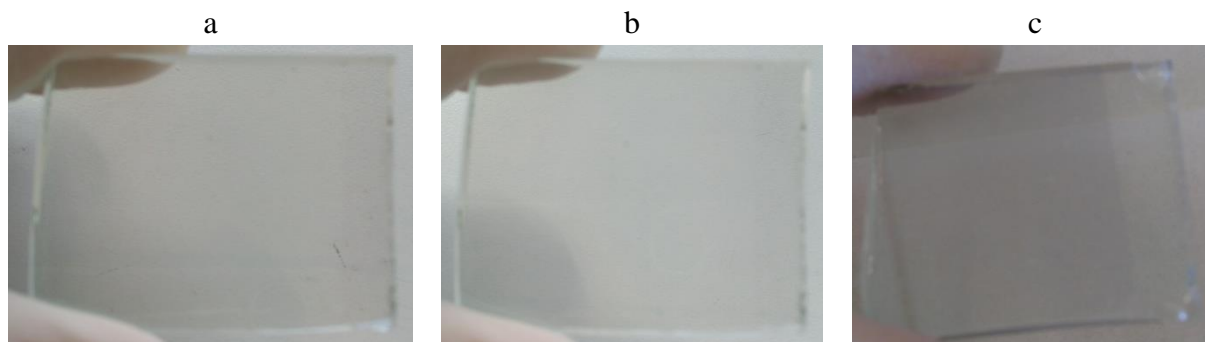


Figure 27 : Photographies d'un film a) avant traitement thermique, b) après traitement thermique à 500°C sous air, c) après traitement thermique à 500°C sous argon

Avant traitement thermique, le film est d'un aspect légèrement blanc-laiteux, transparent (Figure 27a).

Suite à un traitement thermique sous air, le film est transparent (figure 27b) : la PVP semble donc avoir été complètement dégradée. Ce type de traitement présente les avantages d'une mise en œuvre aisée et d'une bonne décomposition des substances organiques. Cependant, il peut en résulter que les vacances en oxygène présentes dans la structure cristalline de l'ITO soient comblées. Or, la conduction électrique du film est associée à la concentration en porteurs de charges: si les vacances en oxygène sont comblées, la conductivité électrique du film devrait être *in fine* réduite [5] [57]. Malheureusement, cette mesure n'a pu être réalisée faute de temps.

Un traitement thermique sous atmosphère inerte d'argon (figure 27c) devrait dès lors permettre de ne pas combler les vacances en oxygène et assurer au final une bonne conductivité électrique du film. Cependant, la PVP semble ne pas s'être dégradée complètement dans ce cas précis : le film présente de fait une teinte brune-noire provenant d'espèces carbonées résiduelles. Ce résultat n'est pas désiré puisque le film n'est plus transparent visuellement.

Nous sélectionnons donc le traitement thermique sous air afin de garantir une élimination complète de la PVP. Ce traitement devra être optimisé de manière plus approfondie (température, durée) afin d'obtenir un bon compromis entre propriétés optiques et électroniques. Par conséquent, les échantillons ayant subi un traitement thermique sous argon n'ont pas été analysés.

3.2 Morphologie de la surface (imagerie SEM)

Dans un premier temps, nous évaluons l'effet de la concentration en particules dans la suspension colloïdale d'ITO sur la morphologie des films.

Deux échantillons ont été réalisés à partir de deux suspensions de concentrations différentes. Les paramètres de dépôts sont les mêmes pour les deux échantillons, à savoir un débit d'injection de 0,25 mL/min, une vitesse de dépôt de 10 mm/s et six passages consécutifs de la buse de pulvérisation.

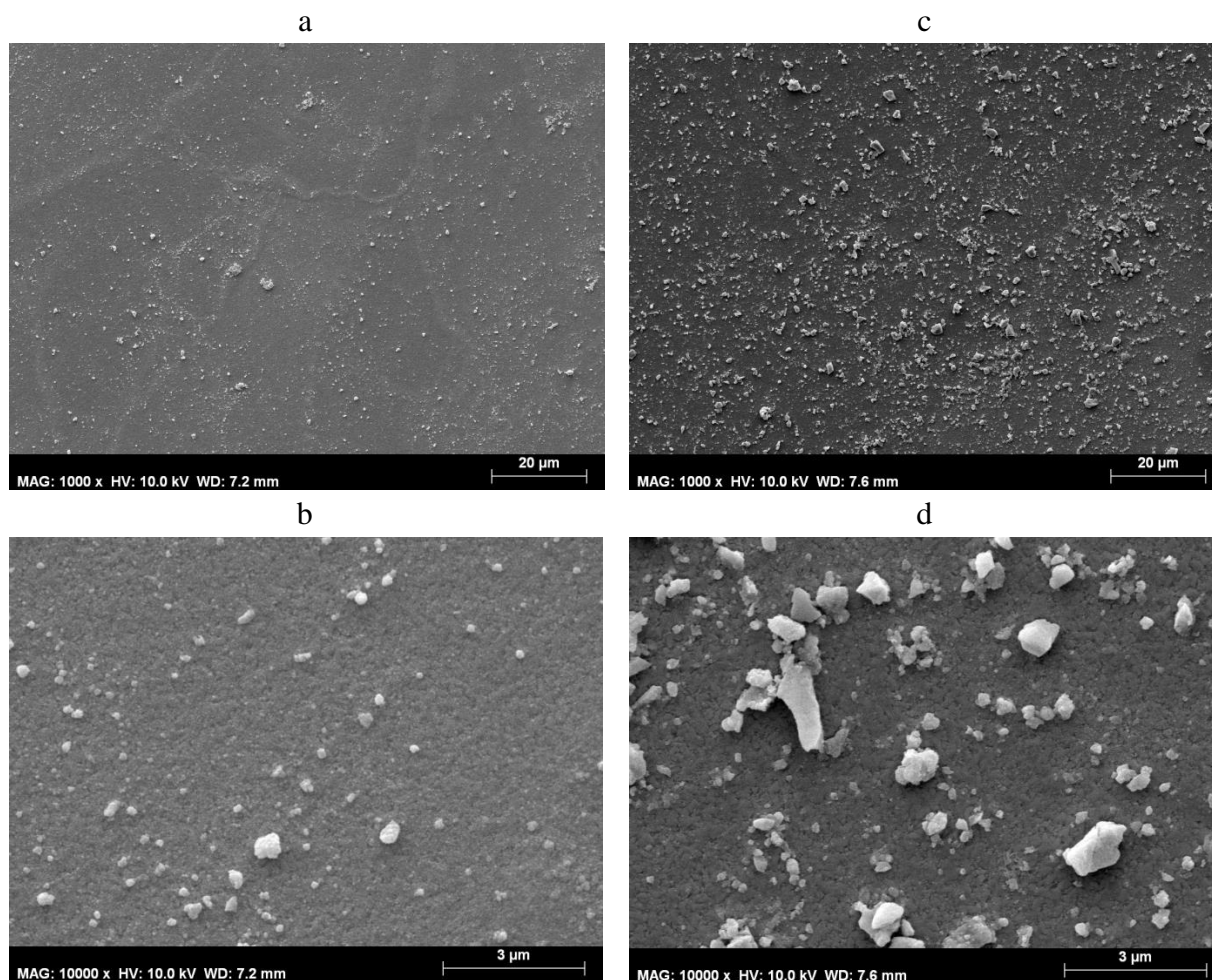


Figure 28 : Surface des films calcinés, déposés à partir de la suspension de nanocristaux d'ITO d'une concentration de a-b) 4 mg/mL, c-d) 10 mg/mL

Nous constatons sur les images SEM (Figure 28a-28b) la présence d'un dépôt couvrant et homogène. Nous remarquons également la présence d'agrégats de quelques micromètres. A plus haute concentration, le dépôt semble être constitué d'une quantité de matière plus importante, ce qui est attendu (Figure 28c-28d). Nous remarquons également la présence importante d'agrégats/éclats de taille micrométriques, probablement lié à un débit de pulvérisation légèrement hétérogène (la buse a parfois tendance à « toussoter »).

Si nous comparons les images correspondantes, la présence d'agrégats est plus importante dans le cas de la suspension la plus concentrée. Il est préférable d'éviter d'avoir des agrégats de cette taille sur le film. En effet, ceux-ci peuvent diffuser la lumière et donner au film une apparence laiteuse. On peut également distinguer sur cette image les grains nanométriques correspondants à des ensembles de nanocristaux d'ITO. Une rugosité moyenne de 3-4 nm a été déterminée par AFM (résultat non-présenté) pour des couches n'ayant pas subi de traitement thermique.

Pour la suite des dépôts, nous nous sommes focalisés sur la suspension la plus concentrée (10 mg/mL) de manière à réduire le nombre de passages, principalement dans un souci pratique de gain de temps. Nous avons également modifié les paramètres de dépôt tels que le débit d'injection et la vitesse de dépôt afin d'améliorer l'aspect du film.

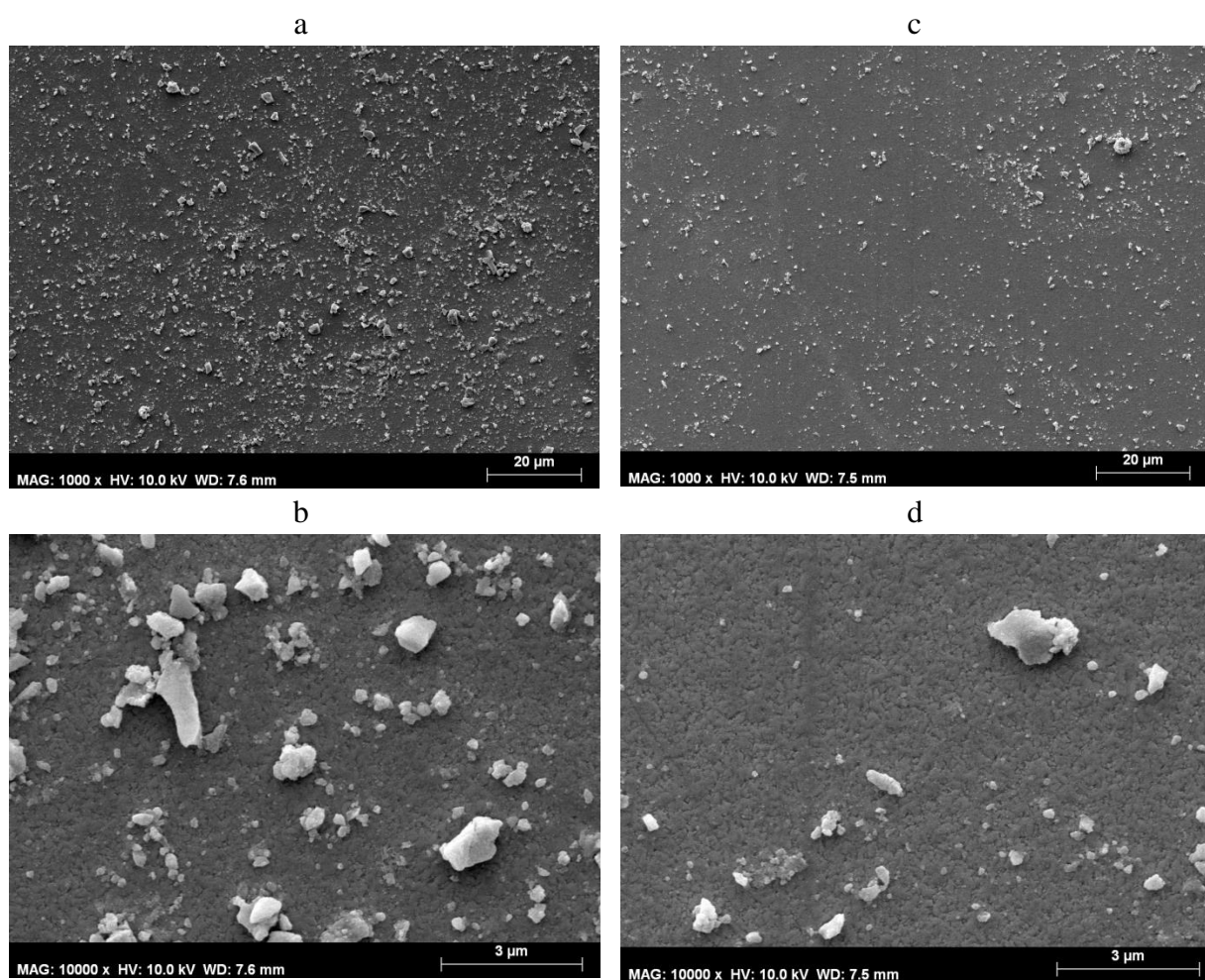


Figure 29 : Surface des films calcinés obtenus à partir de la suspension à 10 mg/mL avec un débit d'injection de 0,25 mL/min a-b) une vitesse de dépôt de 10 mm/s et 6 passages, c-d) une vitesse de dépôt de 20 mm/s et 4 passages

Si nous comparons les images 29a-29b avec les images 29c-29d, nous constatons qu'en augmentant la vitesse de dépôt et en diminuant le nombre de passages, nous obtenons toujours un film couvant mais avec moins d'agrégats.

La morphologie globale des films est également comparée avant et après traitement thermique.

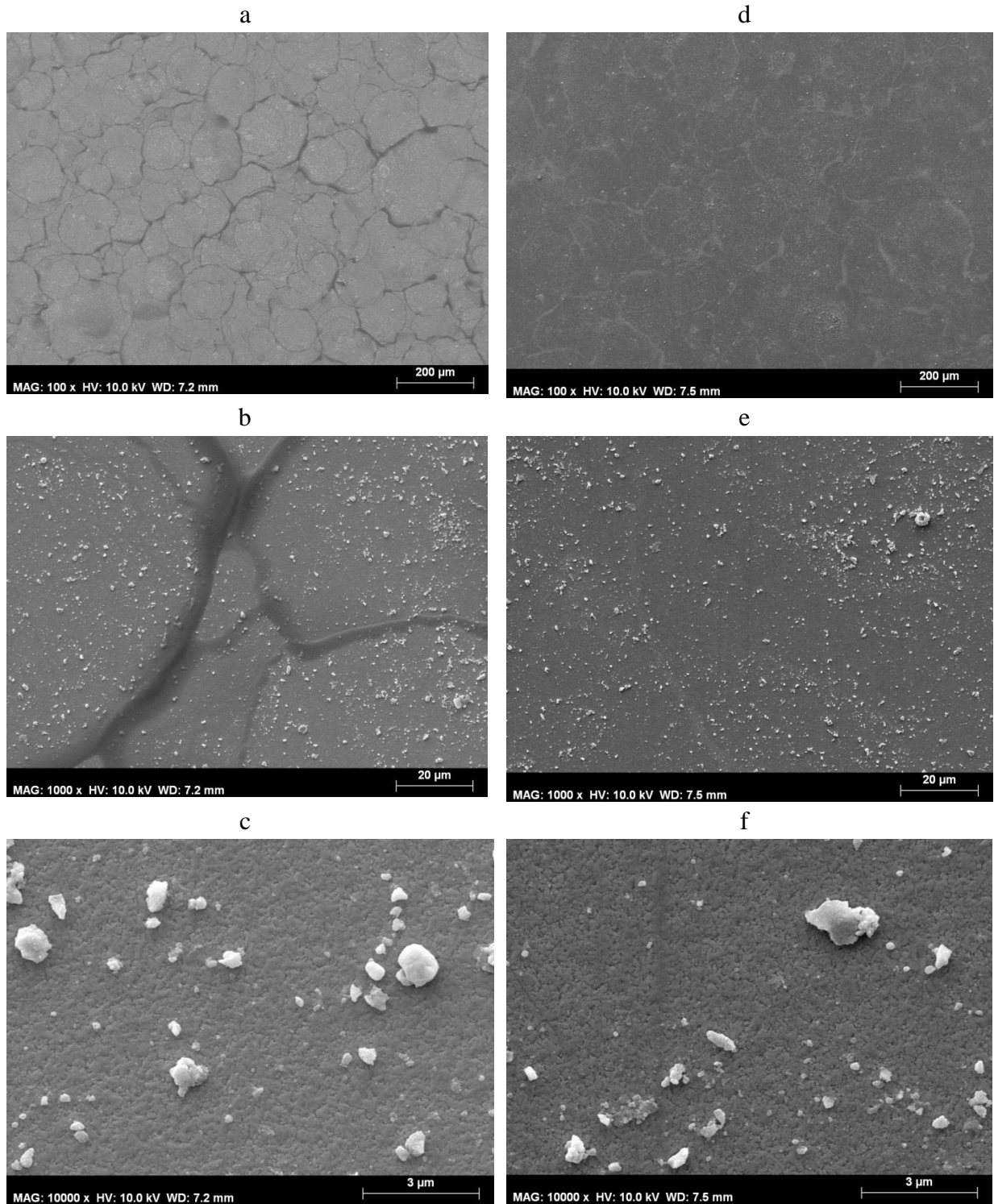


Figure 30 : Surface des films observée par SEM a-c) avant calcination, d-f) après calcination à partir de la suspension à 10 mg/mL avec un débit d'injection de 0,25 mL/min, une vitesse de dépôt de 20 mm/s et 4 passages

Chapitre 4 : Réalisation des dépôts par spray ultrasonique et traitement thermique

Sur les images des films avant traitement thermique (figure 30a-30c), nous voyons distinctement des disques sur la surface. Ces disques sont les gouttes pulvérisées qui ont séché. Nous remarquons que le traitement thermique permet d'atténuer quelque peu cet effet de disques en compactant la couche et en lissant la surface.

Nous remarquons également sur les images à plus fort grossissement (30c et 30f) que la morphologie des grains au niveau nanométrique reste la même. Par conséquent, le traitement thermique n'influence pas la morphologie de ces cristaux et servirait uniquement à la dégradation du polymère et à la compaction globale du film.

Afin d'éliminer les quelques agrégats / éclats résiduels, nous pourrions envisager de les retirer par un traitement du substrat dans un bain à ultrasons : ceux-ci pourront aider à désorber ces particules et obtenir un film parfaitement lisse. Le solvant choisi devra être chimiquement inerte vis-à-vis des films. Nous pourrions aussi envisager de les détacher de la surface par soufflage à l'air comprimé.

3.3 Imagerie sur section transversale

Pour connaître l'épaisseur des films déposés, nous avons analysé leur section transversale en SEM après découpe des substrats.

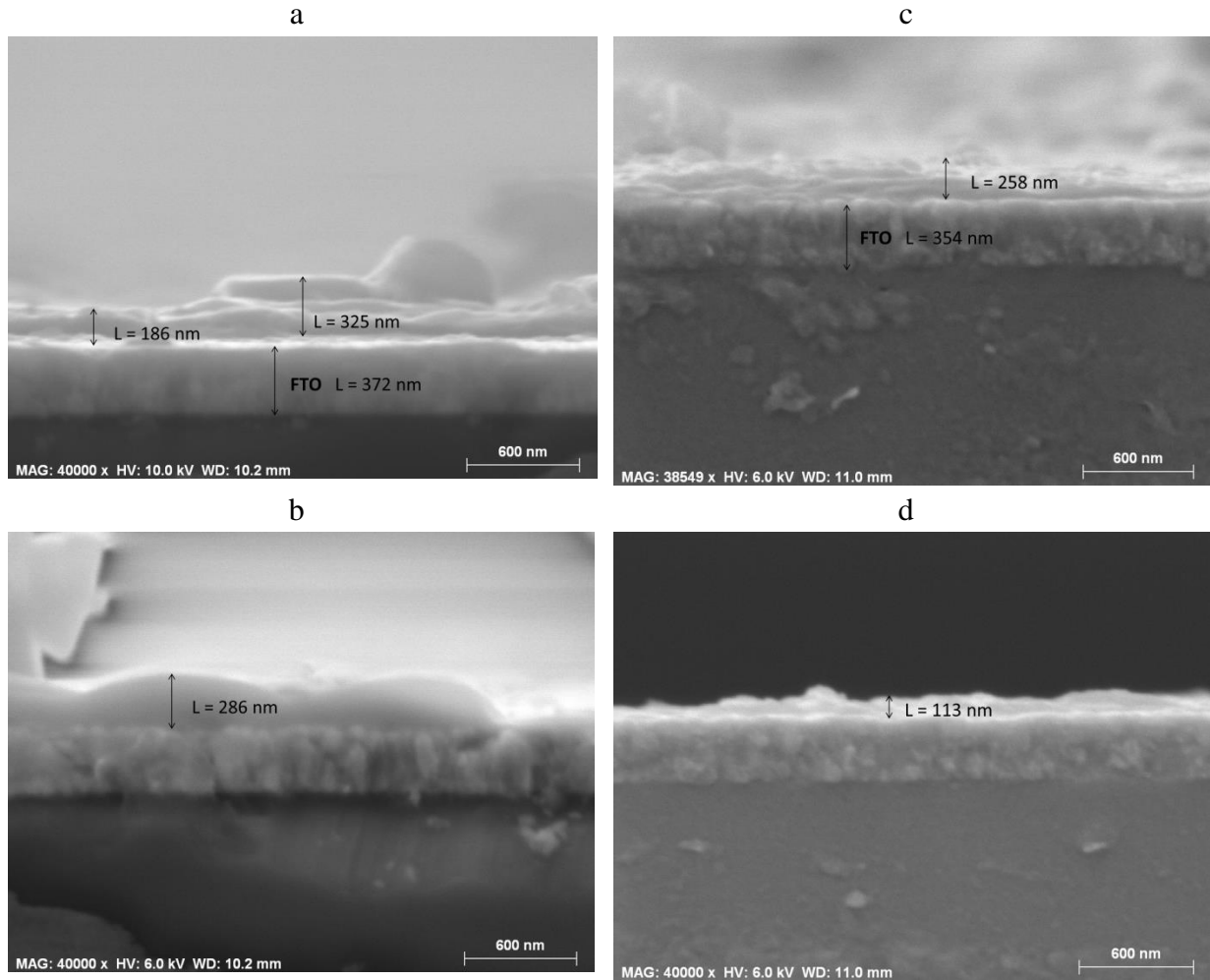


Figure 31 : Section transversale des films calcinés obtenus à partir de la suspension à 10 mg/mL avec un débit d'injection de 0,25 mL/min a-b) une vitesse de dépôt de 10 mm/s et 6 passages, c-d) une vitesse de dépôt de 20 mm/s et 4 passages

Sur les images en coupe transversale (Figure 31), nous observons d'abord le revêtement FTO, qui fait environ 350 nm d'épaisseur. Au-dessus de cette couche, un dépôt fin est visible : il s'agit du film de nanoparticules d'ITO. Ce dépôt n'est pas uniforme et présente des variations importantes d'épaisseur. Les épaisseurs mesurées sur l'échantillon déposé à basse vitesse avec un nombre de passages plus élevé (10 mm/s, 6 passages) varient de 200 nm à environ 350 nm (Figure 31a-31b). Pour l'échantillon déposé à haute vitesse de balayage avec un nombre de passages plus faibles (20 mm/s, 4 passages), les épaisseurs varient entre 100 et 250 nm (Figure 31c-31d).

3.4 Caractérisation de la fonction électrochrome

La caractérisation de la fonction électrochrome se fait par mesures spectroélectrochimiques. Ce dispositif combine un spectromètre optique et un potentiostat.

Trois échantillons ont été testés, le premier échantillon a subi le traitement thermique préalablement déterminé comme optimal (500°C pendant 30 min, sous air) afin de dégrader le polymère employé comme dispersant. Le second échantillon a également subi un traitement thermique mais moins important (400°C pendant 1h, sous air) afin d'optimiser les propriétés optiques et conductrices résultantes, un traitement thermique trop intense étant reconnu pour dégrader la conductivité électronique des nanocristaux d'ITO et par conséquent leur capacité d'absorption plasmonique [11]. Le troisième échantillon n'a pas subi de traitement thermique, et est exploité comme « blanc » afin d'établir l'impact réel du traitement thermique et sa nécessité : en effet, d'après la littérature [56] [58], la polyvinylpyrrolidone est faiblement conductrice ($7,82 \times 10^{-8}$ S/cm) mais grâce à son cycle pyrrolidone elle est capable de complexer les sels/ions (dans notre cas Li^+), ce qui peut au final améliorer la conductivité ionique des couches.

Les résultats sont exprimés sous forme de graphe représentant l'évolution de la transmittance du film supporté en fonction de la longueur d'onde, exprimée en nm (Figure 32) :

- La courbe noire « As deposited » correspond à l'immersion de l'échantillon dans la solution électrolytique sans application d'une tension (potentiel à circuit ouvert).
- La courbe rouge « Dark : +1.5 V, 1 min » correspond à la courbe représentant l'état activé-sombre, pour lequel un potentiel de + 1,5 V (vs. Li/Li^+) est appliqué pendant 1 min. Cet état correspond à un état de charge, d'injection des électrons.
- La courbe bleue « Clear : +4.0 V, 1 min » correspond à la courbe représentant l'état désactivé-transparent, où un potentiel de + 4,0 V (vs. Li/Li^+) est appliqué pendant 1 min. Cet état correspond à un état de décharge, d'extraction des électrons.

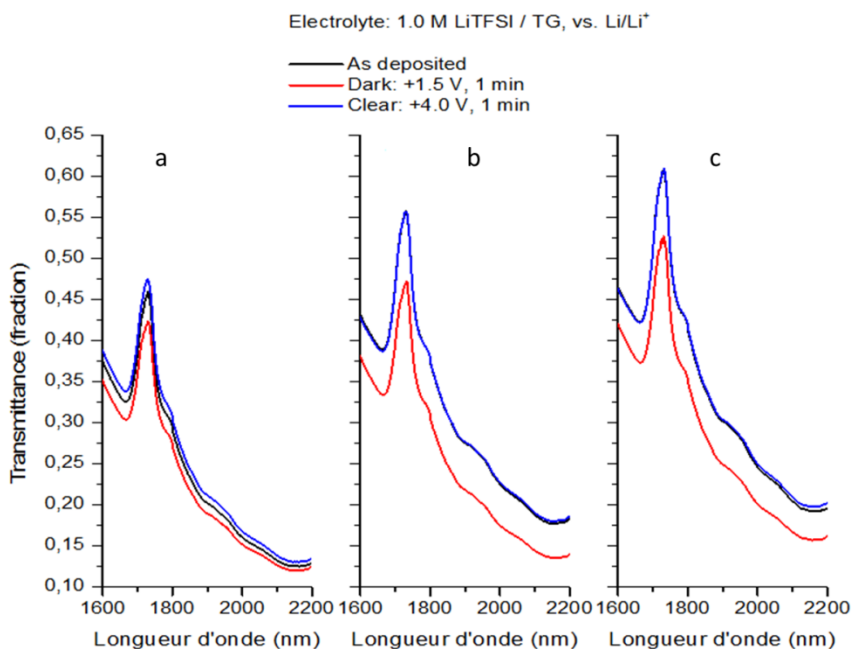


Figure 32 : Agrandissement dans la zone d'intérêt des spectres électrochimiques sur les échantillons présentant les mêmes conditions de dépôts (débit d'injection : 0,25mL/min, vitesse de dépôt : 10 mm/s et 6 passages) a) sans traitement thermique, b) traitement thermique 400°C pendant 1h sous air, c) traitement thermique 500°C pendant 30min sous air

Dans les 3 cas, on observe bien un contraste optique (différence de transmission entre état clair – en bleu et sombre – en rouge). Les films d'ITO présentent donc bien un caractère électrochrome plasmonique avec modulation du rayonnement NIR (1600-2200 nm) ! Dans les trois cas, la transmission optique dans le visible (non-montré) est de l'ordre de 90%. Cette modulation se révèle être parfaitement réversible et répétable sur minimum 10 cycles électrochimiques entre +4,0 et +1,5 V vs. Li/Li⁺. Le pic situé à 1750 nm provient d'une contribution de l'électrolyte LiTFSI/TG inhérente au setup expérimental et présente dans tous les cas de figure.

L'ampleur de cette modulation reste toutefois assez modeste pour ces premiers essais (quelques %) et se montre dépendante du traitement thermique apporté (ou non) : l'échantillon non-recuit fait état d'un ΔT d'environ 2% (17-15%) à une longueur d'onde de 2000 nm contre ~5% (25-20%) après traitements thermiques, aussi bien pour 500°C 30 min que pour 400°C 1h. A noter que des films de nanocristaux plasmoniques d'ITO préparés selon un protocole sous ligne Schlenk bien établi [59] et déposés sur verre-FTO par spin coating (Figure 33) ou par spray ultrasonique (travaux post-doctoraux d'Anthony Maho) ont démontré une modulation NIR de l'ordre de 40%.

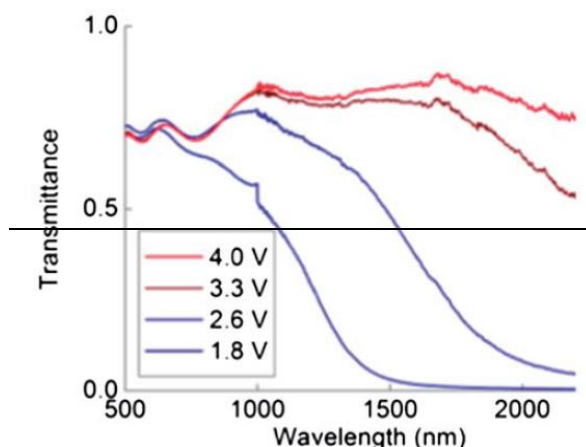


Figure 33 : Spectre électrochimique d'un film de nanocristaux d'ITO synthétisé par processus « Schlenk ». La transmission est de 37% [59]

Au vu de ces premiers résultats exploratoires, l'élimination thermique de la PVP semble impacter de manière bénéfique (même légèrement) la modulation du rayonnement NIR. L'interaction de la PVP dans les processus d'injection et d'extraction des charges est donc démontrée « par l'absurde ». Toutefois, un traitement thermique trop intense tend à détériorer la réponse LSPR des nanoparticules.

On constate également une très bonne réversibilité du processus d'insertion et d'extraction des charges après traitement thermique puisque la courbe bleue (état décoloré) se superpose parfaitement à la courbe noire (avant coloration).

4. Conclusion

La suspension réalisée à l'aide de particules d'ITO et de surfactant dans l'isopropanol a pu être déposée en utilisant le spray ultrasonique. Lors de la réalisation des dépôts, nous avons choisi d'optimiser les films en utilisant préférentiellement la suspension de concentration 10 mg/mL. Afin d'optimiser les dépôts, nous avons également fait varier le débit d'injection, la vitesse de dépôt et le nombre de passage.

Les films ont ensuite subi un traitement thermique afin d'éliminer le dispersant. La température du traitement thermique a été choisie sur base de la température de dégradation de la PVP (~500°C). Ce traitement thermique a été réalisé sous deux atmosphères différentes à savoir sous air et sous argon. Il s'est avéré que sous atmosphère complètement inerte, la dégradation du PVP n'était pas complète et le film obtenu n'était plus transparent mais de couleur brune, ce qui est représentatif de résidus organiques non éliminés. Par contre, les échantillons ayant subi un traitement thermique sous air sont *in fine* visuellement transparents: la PVP a été complètement dégradée.

Chapitre 4 : Réalisation des dépôts par spray ultrasonique et traitement thermique

Ces échantillons ont également été analysés par SEM : nous constatons qu'un dépôt couvrant est présent. L'épaisseur du dépôt fait environ quelques centaines de nanomètres. Nous remarquons la présence importante d'agrégats / éclats de quelques micromètres sur la surface des films.

Au final, nous avons réalisé pour la première fois des dépôts par spray ultrasonique à partir de suspensions de colloïdes d'ITO synthétisés par procédé solvothermal. Ces dépôts par leur aspect visuel (couleur légèrement blanche, transparent) sont de bons candidats pour l'application électrochrome envisagée, comme le démontrent les premiers tests de modulation optique sous application d'un potentiel électrochimique. Il s'avère qu'un traitement thermique afin d'éliminer la PVP permet d'améliorer la modulation, celle-ci passe de 2% à 5%. Par conséquent, il est recommandé d'éliminer la PVP.

Chapitre 5 : Conclusion et perspectives

L'objectif principal de ce mémoire était de synthétiser des nanocristaux d'ITO par voie solvothermale afin de les utiliser comme matériaux constitutifs d'une couche mince incluse dans un dispositif électrochrome dans le but de bloquer les infrarouges proches provenant du rayonnement solaire.

En premier lieu, nous avons synthétisé des nanocristaux d'ITO par procédé solvothermal en faisant varier le temps de réaction (24h ou 48h) ainsi que le pourcentage en mole de dopant (9% ou 14%). Ces deux paramètres peuvent influencer la morphologie des nanocristaux ainsi que la fréquence de plasmon de surface localisée et déplacer la région d'absorption de celui-ci. Il s'est avéré qu'une durée de synthèse de 24h était suffisante pour obtenir des particules d'ITO dans la phase cristalline désirée (système cubique) et de taille désirée (~10 nm). La variation de la quantité de dopant (Sn^{4+}) permet de modifier la concentration en porteurs de charge, ce qui modifie in fine la région d'absorption. Les nanocristaux dopés à 14% en mole d'étain présentent un pic d'absorption vers 1800 nm alors que des nanocristaux présentant un dopage moindre (9%), ont une absorbance plasmonique vers 2500 nm. Un plus fort taux de dopage se révèle donc plus intéressant pour une filtration plus efficace du rayonnement proche infrarouge (plus intense à plus basses longueurs d'onde).

Ensuite, ces nanocristaux ont été dispersés dans un solvant afin d'obtenir une suspension suffisamment stable pour réaliser des dépôts par spray ultrasonique. Pour réaliser cette suspension, nous avons testé différents dispersants : le polyéthylène imine branché (PEI), le Duramax-3005® (sel de polyacrylate d'ammonium) et la polyvinylpyrrolidone (PVP). Ces dispersants donnent lieu à un mode de stabilisation différent (électrostatique ou stérique). Différents solvants ont également été testés (eau, éthanol, isopropanol). Ces solvants se différencient par leur viscosité et leur pression de vapeur saturante. Parmi ces différents candidats, nous avons sélectionné la PVP comme dispersant, permettant un mode de stabilisation par effet purement stérique, et l'isopropanol comme solvant, présentant une viscosité et une pression de vapeur saturante relativement élevées. Les particules dispersées dans ce milieu ne semblent pas sédimenter et cette suspension se révèle stable pendant environ 30 minutes.

Ensuite, nous avons réalisé les dépôts par spray ultrasonique à température ambiante. Pour ce faire, un ensemble de paramètres expérimentaux a progressivement été mis au point afin d'obtenir – avec succès – un film transparent dans le visible et d'une épaisseur comprise entre 100 et 200 nm. Suite à leur analyse par SEM, ces films ne présentent pas de fissures et se montrent uniformes et complètement couvrants. Cependant, des agrégats / éclats de quelques microns sont visibles en surface, ce qui n'est pas désiré pour éviter des phénomènes de diffusion lumineuse.

Les meilleurs films ont finalement été caractérisés par mesure électrochimique couplée à un spectromètre UV-visible-NIR. Ces films démontrent une capacité de modulation électrochrome dans la gamme d'intérêt (1600-2200 nm), bien que dans une ampleur relativement faible (5%). Le traitement thermique appliqué aux films semble être dommageable pour leur conductivité électronique ainsi que pour leurs propriétés plasmoniques, bien qu'il soit requis pour tenter d'éliminer la PVP. La question de son optimisation pratique devra donc être adressée lors de futures expériences, tout comme celle du recours à un traitement alternatif (élimination par un agent chimique, traitement UV-ozone, ...).

Au final, il a pu être montré pour la première fois et de manière originale que des matériaux d'électrodes (de travail) pour dispositifs électrochromes peuvent être obtenus à l'aide de nanocristaux d'ITO synthétisés par voie solvothermale.

Perspectives

Comme dit précédemment, la modulation optique de ces premiers films est modeste et doit être augmentée afin d'atteindre les performances des « standards » en matière de nanocristaux plasmoniques d'ITO (modulation NIR d'environ 40%). Pour améliorer la modulation et rendre le dispositif plus efficace, deux options sont envisageables : la première consiste à modifier certains paramètres dès le stade de la synthèse solvothermale, la seconde à optimiser les dépôts et le traitement thermique.

Cette modulation faible peut être due à l'état de surface des nanocristaux. Il est possible qu'une rampe de température plus douce afin d'amener le réacteur solvothermal à la température de réaction désirée induise un changement positif sur la morphologie, la taille, la dispersité des nanoparticules. Il est également probable que le taux de remplissage affecte la synthèse des particules. Finalement, un lavage plus poussé (choix du solvant, procédure spécifique de centrifugation-précipitation) des nanocristaux pourrait également optimiser leur état de surface de celle-ci et au final leur réponse LSPR / optique.

Une étude approfondie des paramètres de la synthèse solvothermale est également à envisager. Un paramètre à déterminer est l'influence du temps de réaction et du taux de remplissage sur la taille des particules. Nous pourrions également envisager, afin d'être plus efficace, un dopage plus important (16-18%) pour déplacer l'absorbance du plasmon vers des longueurs d'onde plus basses.

Concernant la réalisation des dépôts, il s'agira également d'optimiser les paramètres de pulvérisation ultrasonique afin d'améliorer l'homogénéité des films, notamment en matière d'épaisseur, de diminuer les agrégats / éclats résiduels, et de trouver un ensemble de conditions de post-traitement (thermique, chimique, UV-ozone) afin d'optimiser la modulation électrochrome dans le proche infrarouge tout en garantissant une bonne transparence dans le visible corrélée à des propriétés conductrices adéquates.

Bibliographie

- [1] J. Kim *et al.*, “Nanocomposite Architecture for Rapid, Spectrally-Selective Electrochromic Modulation of Solar Transmittance,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 8, pp. 5574–5579, 2015.
- [2] C. G. Granqvist, “Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices,” *Thin Solid Films*, vol. 564, pp. 1–38, 2014.
- [3] E. L. Runnerstrom, A. Llordés, S. D. Lounis, and D. J. Milliron, “Nanostructured electrochromic smart windows: traditional materials and NIR-selective plasmonic nanocrystals,” *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 73, p. 10555, 2014.
- [4] Y. Wang, E. L. Runnerstrom, and D. J. Milliron, “Switchable Materials for Smart Windows,” *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 283–304, 2016.
- [5] G. Garcia, “Near-Infrared Selective Plasmonic Electrochromic Windows,” 2012.
- [6] https://radium.net.espci.fr/esp/CONF/2008/C08_09/conf09_2008.htm, Mai 2017
- [7] M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, “Indium tin oxide nanoparticles with compositionally tunable surface plasmon resonance frequencies in the near-IR region,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 49, pp. 17736–17737, 2009.
- [8] J. M. Luther, P. K. Jain, T. Ewers, and a P. Alivisatos, “Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 5, pp. 361–366, 2011.
- [9] <http://www.cytodiagnosics.com/store/pc/Gold-Nanoparticle-Properties-d2.htm>, Mai 2017
- [10] K. Mayer and J. Hafner, “Localized surface plasmon resonance sensors,” *Chem. Rev.*, vol. 111, pp. 3828–3857, 2011.
- [11] G. Garcia *et al.*, “Dynamically modulating the surface plasmon resonance of doped semiconductor nanocrystals,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 10, pp. 4415–4420, 2011.
- [12] S. D. Lounis, E. L. Runnerstrom, A. Bergerud, D. Nordlund, and D. J. Milliron, “Influence of Dopant Distribution on the Plasmonic Properties of Indium Tin Oxide Nanocrystals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 7110–7116, 2014.
- [13] B. Vertruyen, *Propriétés électriques et magnétiques des matériaux*. Liège, 2015.
- [14] S. D. Lounis, E. L. Runnerstrom, A. Llordés, and D. J. Milliron, “Defect chemistry and Plasmon physics of colloidal metal oxide Nanocrystals,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1564–1574, 2014.
- [15] J. Lee, S. Lee, G. Li, M. A. Petruska, D. C. Paine, and S. Sun, “A facile solution-phase approach to transparent and conducting ITO nanocrystal assemblies,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 32, pp. 13410–13414, 2012.
- [16] S. Choi, K. M. Nam, B. K. Park, W. S. Seo, and J. T. Park, “The Preparation and Optical Properties of Colloidal , Monodisperse , and Highly Crystalline ITO Nanoparticles Materials: Synthesis of ITO nanoparticles: Characterization ;,” *Technology*, pp. 3–6.
- [17] N. Nadaud, N. Lequeux, M. Nanot, J. Jovenstitut, and T. Roisnel, “Structural Studies of Tin-Doped Indium Oxide (ITO) and In₄Sn₃O₁₂,” *J. Solid State Chem.*, vol. 135, no. 135, pp. 140–148, 1998.
- [18] G. B. González, J. B. Cohen, J.-H. Hwang, T. O. Mason, J. P. Hodges, and J. D. Jorgensen, “Neutron diffraction study on the defect structure of indium–tin–oxide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 5, pp. 2550–2555, 2001.
- [19] G. B. González *et al.*, “Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 7, pp. 3912–3920, 2004.

- [20] T. Sasaki *et al.*, “One-step solvothermal synthesis of cubic-shaped ITO nanoparticles precisely controlled in size and shape and their electrical resistivity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 37, p. 8153, 2010.
- [21] J. S. Lee and S. C. Choi, “Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, no. 14, pp. 3307–3314, 2005.
- [22] J. Ba, A. Feldhoff, D. F. Rohlfling, M. Wark, M. Antonietti, and M. Niederberger, “Crystallization of indium tin oxide nanoparticles: From cooperative behavior to individuality,” *Small*, vol. 3, no. 2, pp. 310–317, 2007.
- [23] K. Byrappa and M. Yoshimura, “Hydrothermal Technology—Principles and Applications,” *Handb. Hydrothermal Technol.*, pp. 1–49, 2013.
- [24] H. Processes, A. Solvents, S. Processes, N. Solvents, and K. Factors, “Solvothermal Processes : Definition , Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends,” 2010.
- [25] K. Byrappa and M. Yoshimura, “Apparatus,” *Handb. Hydrothermal Technol.*, pp. 75–137, 2013.
- [26] U. Schubert and N. Husing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley. 2011.
- [27] K. Byrappa and M. Yoshimura, “4 - Physical Chemistry of Hydrothermal Growth of Crystals,” *Handb. Hydrothermal Technol. (Second Ed.)*, pp. 139–175, 2013.
- [28] J. Brinker and G. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic P. 1990.
- [29] M. Niederberger and G. Garnweitner, “Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 12, no. 28, pp. 7282–7302, 2006.
- [30] J. Ba, “Nonaqueous Syntheses of Metal Oxide Nanoparticles and Their Assembly into Mesoporous Materials,” *Disser*, 2006.
- [31] O. I. Manual, “Operating Instruction Manual 4744-49.”
- [32] J. Ba *et al.*, “Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 2848–2854, 2006.
- [33] <http://webbook.nist.gov/cgi/inchi?ID=C100516&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on>, Mars 2017
- [34] A. Šutka *et al.*, “A straightforward and ‘green’ solvothermal synthesis of Al doped zinc oxide plasmonic nanocrystals and piezoresistive elastomer nanocomposite,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 78, pp. 63846–63852, 2015.
- [35] F. O. D. E. S. Cherrer, “Diffraction Des Rayons X -Formule.”
- [36] J. Duffy and A. Hill, “Suspension stability : Why particle size , zeta potential and rheology are important,” *Www.Malvern.Com*, vol. 20, pp. 1–35, 2011.
- [37] A.-S. Duwez, *Cours de Surafces et interfaces*. Liège, 2015.
- [38] D. Wang, Y. Lin, Y. Zhao, and L. Gu, “Polyacrylonitrile Fibers Modified by Nano-Antimony-Doped Tin Oxide Particles,” *Text. Res. J.*, vol. 74, no. 12, pp. 1060–1065, 2004.
- [39] C. Peng, Y. S. Thio, and R. a. Gerhardt, “Enhancing the Layer-by-Layer Assembly of Indium Tin Oxide Thin Films by Using Polyethyleneimine,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 21, pp. 9685–9692, 2010.
- [40] N. M. Faseena and P. Predeep, “Effect of concentration on the conductivity of ITO nanocomposite,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1391, pp. 781–783, 2011.
- [41] W. J. Tseng and F. Tzeng, “Effect of ammonium polyacrylate on dispersion and rheology of aqueous ITO nanoparticle colloids,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 276, no. 1–3, pp. 34–39, 2006.

- [42] Y. Hirata, H. Uchima, Y. Tanaka, and N. Matsunaga, "The effect of electric field on pressure filtration of ceramic suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, no. SUPPL. 1, pp. 1–6, 2009.
- [43] J. E. Song, D. K. Lee, Y. H. Kim, and Y. S. Kang, "Preparation of Water Dispersed Indium Tin Oxide Sol Solution," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 444, no. 1, pp. 247–255, 2006.
- [44] Y. Borodko, S. E. Habas, M. Koebel, P. D. Yang, H. Frei, and G. a Somorjai, "Probing the interaction of poly(vinylpyrrolidone) with platinum nanocrystals by UV-Raman and FTIR," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 46, pp. 23052–23059, 2006.
- [45] C. Goebbert, R. Nonninger, M. . Aegerter, and H. Schmidt, "Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1–2, pp. 79–84, 1999.
- [46] T. Papers and Q. Edition, "Technical Papers of QUANTACHROME Analysis instruments for characteri- zation of concentrated dispersions Applications: Nano particles , emulsions , cement and ceramic slurries , milling processes and stability of dispersions Near-process characterization," no. May, 2009.
- [47] B. Vertruyen, *Cours de chimie des matériaux (partim inorganique)*. Liège, 2015.
- [48] <http://www.maxicours.com/se/fiche/8/1/398481.html>, Mai 2017
- [49] <http://www.spincoater.com/what-is-spin-coating.php>, Mai 2017
- [50] L. W. McKeen, "10 - Application of Liquid Coatings," vol. 2, pp. 135–146, 2006.
- [51] <http://www.sono-tek.com/>, Avril 2017
- [52] J. H. Lee and B. O. Park, "Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: Effects of Al doping and an annealing treatment," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 106, no. 3, pp. 242–245, 2004.
- [53] M. Dürr, "Development of VUV-reflecting mirrors and wavelength shifting films for the CBM-RICH detector."
- [54] M. Ravi, S. Bhavani, Y. Pavani, and V. V. R. Narasimha Rao, "Investigation on electrical and dielectric properties of PVP:KClO 4 polymer electrolyte films," *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 51, no. 5, pp. 362–366, 2013.
- [55] Y. Borodko, H. Sook Lee, S. Hoon Joo, Y. Zhang, and G. Somorjai, "Spectroscopic Study of the Thermal Degradation of PVP-Capped Rh and Pt Nanoparticles in H 2 and O 2 Environments," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 1117–1126, 2010.
- [56] R. Sengupta *et al.*, "A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties," *Engineering*, vol. 47, pp. 21–25, 2007.
- [57] C. Aliaga *et al.*, "Sum frequency generation and catalytic reaction studies of the removal of organic capping agents from Pt nanoparticles by UV#Ozone treatment," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 15, pp. 6150–6155, 2009.
- [58] C. S. Ramya *et al.*, "Conductivity and thermal behavior of proton conducting polymer electrolyte based on poly (N-vinyl pyrrolidone)," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 10, pp. 2672–2677, 2006.
- [59] T. E. Williams *et al.*, "NIR-Selective electrochromic heteromaterial frameworks: a platform to understand mesoscale transport phenomena in solid-state electrochemical devices," *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 17, p. 3328, 2014.
- [60] <http://www.microscopy.ethz.ch/TEM-structure.htm>, Juin 2017
- [61] Horiba Scientific, "A guidebook to particle size analysis," 2014.
- [62] <http://www.maxicours.com> Mai 2017
- [63] <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html>, Mai 2017

Annexes

I. Equipements/techniques de caractérisation

a) Ultrasonic Spray Coating (films minces de ITO)

Les dépôts se font par spray ultrasonique (modèle Exactacoat de Sono-Tek), à l'aide de la tête de pulvérisation Accumist. Le nombre de passages, le débit d'injection de la suspension, la vitesse de balayage de la buse de pulvérisation ont été optimisés expérimentalement. Le dwell, temps de stabilisation, est de trente secondes après deux passages. La température de dépôt choisie est la température ambiante, la puissance des ultrasons est fixée à 5 Watt et leur fréquence à 120 kHz.

b) Microscope électronique à balayage (SEM)

Le microscope électronique à balayage est un microscope FEGESEM XL30 (FEI) utilisé sous une tension d'accélération de 10 kV sous haut vide. Tous les échantillons sont métallisés à l'or avant caractérisation. Cette technique de microscopie électronique permet d'obtenir une image en haute résolution de la surface (topographie) d'un échantillon grâce aux interactions électrons-matières. Un faisceau d'électrons est envoyé sur la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons provenant du canon à électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur permettant de reconstruire une image topographique de la surface.

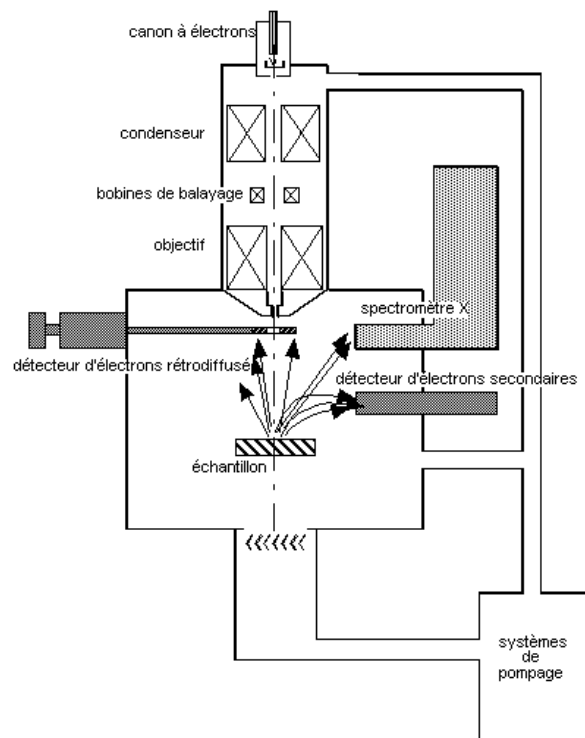


Figure 34 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage [6]

c) Microscope électronique à transmission (TEM)

Cette technique de microscopie fait appel à un faisceau d'électrons (tension de 15 kV) qui est envoyé sur un échantillon très mince. Ce faisceau va transpercer l'échantillon et venir vers le détecteur. Ces électrons vont donner une image de l'objet qu'ils ont traversé. L'image est fonction de l'épaisseur, de la nature ou de la densité de l'échantillon.

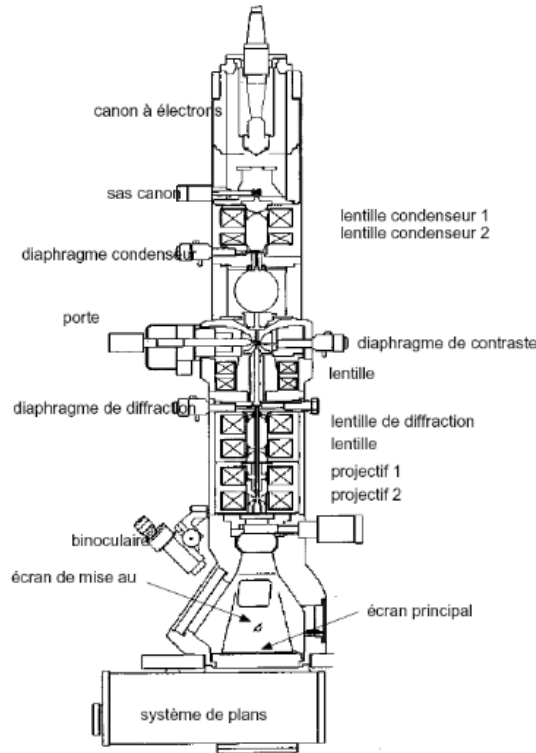


Figure 35 : Représentation schématique d'un microscope électronique à transmission [60]

d) Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Les analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS) ont été effectuées à l'aide d'un appareil de la marque Viscotek 802. Avant d'effectuer les mesures, l'appareil est calibré à l'aide d'une solution aqueuse commerciale de nanoparticules de polystyrène dont le rayon vaut 30 nm. La DLS est une technique permettant de mesurer la taille de particules inférieures au micromètre. Un faisceau lumineux est envoyé à travers une solution. Lorsque ce faisceau atteint des particules, celles-ci diffusent la lumière dans toutes les directions. Cette diffusion est appelée diffusion de Rayleigh, elle est élastique et a lieu lorsque les particules sont plus petites que la longueur d'onde considérée. Ainsi, il est possible de mesurer l'intensité diffusée au cours du temps. Cette dépendance vis à vis du temps provient du fait que les particules en solutions sont soumises à des mouvements aléatoires thermiques (browniens).

La taille des particules est calculée à partir de l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_b T}{6\pi\eta D} \quad \text{Equation 7}$$

Avec,

- K_B , la constante de Boltzmann ;
- T , la température ;
- η , la viscosité du solvant ;
- D , coefficient de diffusion

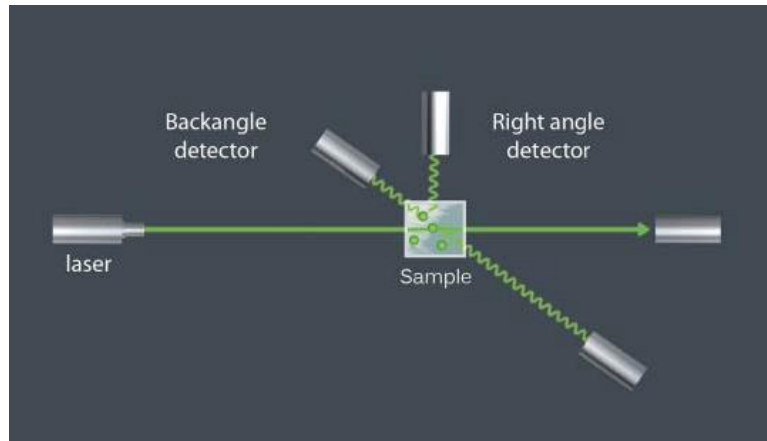


Figure 36 : Représentation schématique d'un appareillage de diffusion dynamique de la lumière [61]

e) Spectromètre UV-Visible-NIR

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre UV-Visible-NIR de la marque Perkin Elmer lambda 9.

Un rayonnement électromagnétique est envoyé sur un échantillon contenant des molécules dissoutes dans un solvant. Les molécules présentes dans le solvant interagissent avec le rayonnement électromagnétique et peuvent absorber, émettre ou diffuser. Celles-ci subissent des transitions électroniques.

Dans notre cas, il s'agit d'une absorption et nous réalisons une analyse qualitative afin de vérifier la caractéristique plasmonique des nanoparticules d'ITO.

Les éléments principaux constituant le spectromètre sont la source de radiation (lampe de tungsten) et le détecteur (PbS). Lors des analyses, nous employons un mono faisceau, ce qui signifie que le blanc doit être fait séparément.

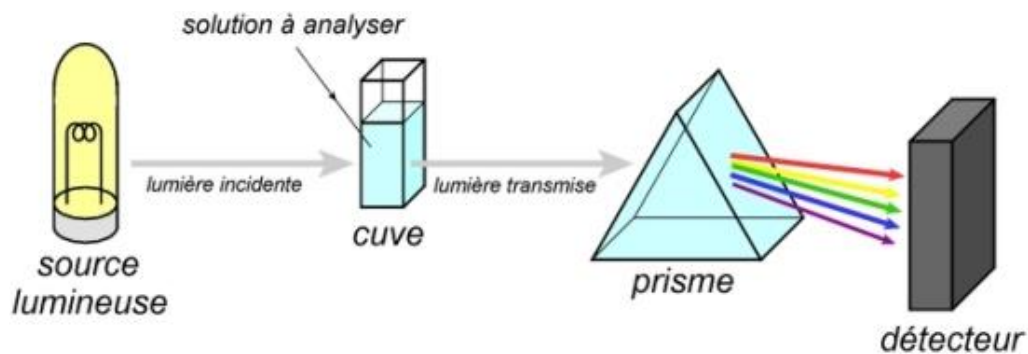


Figure 37 : Représentation schématique d'une mesure réalisée à l'aide d'un spectromètre UV-Visible-NIR [62]

f) Diffraction des rayons X (DRX)

La technique de diffraction des rayons X en incidence rasante permet de détecter la présence de phases cristallines dans un solide. L'appareil utilisé pour la caractérisation des poudres est le Bruker D8 Twin-Twin.

Le principe consiste à bombarder un échantillon de rayons X et à mesurer l'intensité des rayons X diffusés par la matière. Le phénomène de diffraction est défini par la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Equation 8

Avec,

- d, la distance réticulaire;
- θ , le demi-angle de déviation;
- n, l'ordre de diffraction (entier) ;
- λ , la longueur d'onde du faisceau incident

La source des rayons X est la raie $K\alpha$ dont la longueur d'onde vaut 1,54 Å. Le montage réalisé pour effectuer les mesures est appelé montage de Bragg-Brentano. L'angle θ est défini comme étant l'angle entre le faisceau incident et le plan de l'échantillon et l'angle 2θ comme étant l'angle entre le faisceau incident et le détecteur.

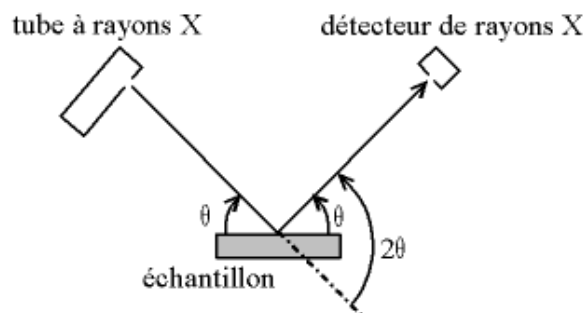


Figure 38 : Représentation schématique du montage de Bragg-Brentano [63]

II. Procédure expérimentale

- Synthèse solvothermale pour des nanocristaux d'ITO (14% en mole d'étain)

Réactifs

Acétylacétonate d'indium ($\text{In}(\text{acac})_3$), tert-butoxyde d'étain ($\text{Sn}(\text{OtBu})_4$), alcool benzylique

Procédure

Le réacteur hydrothermal est de la marque Parr modèle 4748 d'une contenance de 125 mL est limité à une température de 250°C et une pression de 130 bar.

En boîte à gants, 1,556 g d'acétylacétonate d'indium sont pesés et transvasés dans un flacon. Ensuite, 250 μL de tert-butoxyde d'étain et 50 mL d'alcool benzylique, préalablement séché sur tamis moléculaire, sont ajoutés dans le flacon en verre. La solution est mise sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique pendant 1h. Après 1h, la solution est transvasée dans le corps en téflon. Celui-ci est fermé et sorti de la boîte à gants. Ensuite, le corps est placé dans l'enceinte, et celle-ci est fermée hermétiquement. La bombe est mise dans une étuve où la température de réaction choisie vaut 200°C et le temps de réaction vaut 48h. Une rampe est appliquée (200°C en 1h) afin d'atteindre la température souhaitée progressivement.

Après réaction, la bombe est refroidie lentement jusqu'à température ambiante et la suspension est récupérée, lavée avec de l'alcool benzylique et du chloroforme et centrifugée à 9000 rpm pendant 10 min. Une fois la centrifugation terminée, le culot de couleur bleu foncé est gardé et le surnageant est éliminé. Cette étape est réalisée trois fois. Finalement, le culot récupéré est séché à 60°C pendant 12h afin d'obtenir une poudre sèche.

- Mise en suspension à l'aide de la PVP dans l'isopropanol

40 mg de PVP (10 000 g/mol) sont dissous dans 20 ml d'isopropanol. Ensuite, 200 mg de PVP sont ajoutés au mélange PVP-isopropanol et la suspension est mise sous agitation à l'aide d'un barreau magnétique. Après 20 min, des ultrasons sont appliqués à l'aide d'une tête à ultrasons (UP400S, 24kHz) (2 X 20s, cycle : 0,5, amplitude : 0,5). La suspension est mise sous agitation pendant 3 jours.

- Procédure de nettoyage des substrats

Les substrats en verre recouverts de FTO sont immergés dans un bain d'acétone et passés aux ultrasons pendant 5 min. Ensuite, ces substrats sont de nouveau immergés dans un bain d'éthanol et passés aux ultrasons pendant 15 minutes. Les substrats récupérés sont séchés à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Finalement, ils sont mis 30 minutes sous UV-ozone.

- Traitement thermiques après dépôt

Le recuit se fait dans un four à 500°C pendant 30 minutes avec une rampe de 2°C/min.

III. Paramètres des dépôts USP

Code échantillon	Type de substrat	Concentration de la solution/suspension	Type de nozzle	Température du substrat	Stabilisation	Vitesse (mm/s)	Débit (mL/min)	Nombre de passages	Dwell (min)	Traitement thermique
170505a	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min
170505b	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,25	4	30s après 2 passages	/
170505c	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,25	6	30s après 2 passages	500°C 30 min
170505d	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,25	6	30s après 2 passages	/
170505e	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,25	10	30s après 2 passages	500°C 30 min
170505f	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,25	10	30s après 2 passages	/
170505g	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,1	10	30s après 2 passages	500°C 30 min
170505h	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	40	0,1	10	30s après 2 passages	/
170505i	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	10	0,25	6	30s après 2 passages	500°C 30 min
170505j	FTO glass	4mg/mL	Accumist	RT	150°C 5min	10	0,25	6	30s après 2 passages	/
170508a	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	10	0,25	6	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508b	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	10	0,25	6	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508c	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	10	0,25	6	30s après 2 passages	/
170508d	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min sous Ar

170508e	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508f	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508g	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508h	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	4	30s après 2 passages	/
170508i	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	4	30s après 2 passages	/
170508j	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	2	30s après 2 passages	500°C 30 min sous Ar
170508k	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	2	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508l	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	2	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508m	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	10	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min sous Ar
170508n	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	10	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508o	FTO glass	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	10	0,25	4	30s après 2 passages	500°C 30 min
170508p	Silicium	10 mg/mL	Accumist	RT	150°C 5 min	20	0,25	2	30s après 2 passages	500°C 30 min