

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Claire HOLTZINGER

Thèse dirigée par **Michel LANGLET**
et codirigée par **Grégory BERTHOMÉ**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique** et du
Laboratoire des Sciences et Ingénierie des Matériaux et des Procédés

dans l'**École Doctorale I-MEP² : Ingénierie, Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

Effets de composition et de morphologie sur la mouillabilité de revêtements sol-gel nanocomposites

Thèse soutenue publiquement le **22 mars 2013**,

devant le jury composé de :

M. Michel PONS

Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble

Président

M. David GROSSO

Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Rapporteur

M. Francis VOCANSON

Professeur, Université Jean Monnet, St Etienne

Rapporteur

M. Philippe BELLEVILLE

Directeur de Recherche, CEA Le Ripault, Monts

Examinateur

M. Michel LANGLET

Directeur de Recherche, CNRS, Grenoble

Directeur de thèse

M. Grégory BERTHOMÉ

Ingénieur de Recherche, Grenoble-INP, Grenoble

Co-Directeur de thèse



Remerciements

C'est avec beaucoup d'émotions que je pose ici les derniers mots de ce manuscrit de thèse. C'est aussi l'occasion pour moi de remercier toutes les personnes sans qui ces trois années (et demie) ne se seraient pas aussi bien passées.

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), M. Bernard Chenevier et du laboratoire des Sciences et Ingénierie des Matériaux et des Procédés (SIMaP), M. Michel Pons, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires respectifs. Je remercie également M. Michel Pons, en sa qualité de directeur de recherche au CNRS au SIMaP, d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. J'adresse également mes sincères remerciements à MM. David Grosso, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de Paris et Francis Vocanson, Professeur à l'Université Jean Monnet de St Etienne, d'avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je remercie également M. Philippe Belleville, Directeur de recherche au CEA le Ripault de Monts d'avoir participé à l'évaluation de cette thèse.

Je remercie évidemment mes directeurs de thèse MM. Michel Langlet, Directeur de recherche au CNRS au LMGP, et Grégory Berthomé, Ingénieur de recherche au SIMaP pour m'avoir accordé leur confiance et sans qui je n'aurais pas pu mener à bien ce projet. Même si cette thèse n'a pas été un long fleuve tranquille, j'espère que vous êtes contents du travail que j'ai fourni. Michel, tu m'as transmis ta passion pour ce métier et pour la science des matériaux en particulier, et ce certainement dès notre premier entretien, et je te remercie de m'avoir accueillie dans ton équipe de mousquetaires, de schizophrènes, de fous furieux dans laquelle je pense que j'ai su m'adapter et j'ai aimé travailler. Je te remercie surtout pour ta disponibilité (enfin, pas après 15 heures quand même !!) et pour tout le temps que tu m'as accordé autour de la table de réunion où l'ambiance était parfois bien silencieuse. Je suis d'ailleurs désolée de t'avoir causée tant de crises d'arrachages de cheveux, mais on peut en déduire que tu as une très bonne résistance au test d'arrachage capillaire ! Enfin, si je suis peut-être l'étudiante étant restée le plus longtemps dans ton équipe c'est aussi avant tout que j'apprécie tes qualités humaines et ton sens du douzième degré. Greg, je te remercie d'avoir été à mes côtés au cours de ce projet. Tu as fait preuve de beaucoup de persévérance pour m'aider dans mes caractérisations et je t'en remercie.

Je tiens également à remercier Laëtitia Rapenne et Patrick Chaudouët du LMGP ainsi que Fabien Volpi du SIMaP, pour leur aide et la réalisation de caractérisations originales de mes échantillons. Patrick, je te souhaite également une bonne retraite et de beaux voyages.

Comme je l'ai déjà mentionné, cette thèse s'est particulièrement bien déroulée grâce à la super bonne ambiance qui a toujours régné dans l'équipe ~~Sol-Gel~~ CLEFS ! Je tiens donc à remercier David pour m'avoir ~~honteusement abandonnée~~ admirablement encadrée au cours de mon premier stage au LMGP, et grâce à qui j'ai acquis de solides bases pour la suite. Merci également à Manu, qui m'a initiée aux joies de la superhydrophilie, et qui a toujours un petit ragot à raconter ou un petit mot pour rire ou me rappeler que je suis petite. Un gros merci pour Mouna. Mouna, c'est un peu la petite maman de l'équipe et certainement la personne la plus gentille que je connaisse, enfin sauf quand des personnes s'en prennent à son Chef ! Merci pour ton soutien, tes petits cadeaux, et tes carreaux de chocolat quand le moral baisse ! Je te souhaite plein de bonheur en Tunisie avec Rached. Merci à Valiméro, ou Calimérotin, (je ne me rappelle plus trop ce qu'on avait décidé à ce sujet...) pour raviver le sens de l'humour de l'équipe à chacune de tes visites. Pour quelqu'un qui avait peur du Chef et qui voulait absolument bosser dans le PV, tu t'es plutôt bien accroché. Courage, t'es le suivant. Je voudrais également souhaiter un bon courage à la petite Lijie, alias Speedy Gonzales, pour la fin de sa thèse. Un énorme merci à Baiba, qui a fourni un super travail qui m'a grandement aidé pour ma thèse en mettant au point la procédure de structuration artificielle des films. Je souhaite également bonne chance à Sabine pour la poursuite des travaux dans cette voie.

En plus d'avoir été bien entouré scientifiquement, je remercie toutes les personnes qui m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions. Je pense en autres à Carmen, Arnaud (enfin quand il n'est pas en vacances), Josiane et Virginie. Je remercie également très chaleureusement Jacqueline pour m'avoir toujours aidée dans mes démarches administratives et pour tous ces bons moments passés à papoter devant sa mappe monde géante, en fin de journée, quand les couloirs du labo redeviennent calmes.

Bon et je dois quand même avouer... je n'ai pas fait que travailler au labo, je me suis aussi bien amusée avec toutes les chouettes personnes que j'ai rencontré, pendant les défis pâtisserie, les soirées jeu, et les apéro bobine ! Merci donc tout d'abord aux poulettes du bureau, Mamie Laure, Flora, Anne, Varvara, et à son coq Cédric. Une pensée particulière à Laure avec qui on a avancé ensemble au cours de cette thèse. Les fêtes chez elles sont plutôt dévastatrices ! Merci à Germain, Nicklouch', Seb Thomas B, Thomas B, Pierre et Maël pour m'avoir si bien accueillie dans le labo. Merci à Rym, Nico, Filou, Rhum, Val et Félix pour s'être joint à eux et nous avoir fait passer un été de folie ! Merci à tous les "nouveaux" pour avoir participé à conserver cette bonne humeur : Merci au Dupont et Dupond, alias Raph et Fab. C'est pas l'heure d'un billard ? Merci à Claire, Jorge, Sofia la petite perle, Maîtresse Popo (moi je préfère Princesse Popo..), Sophie, Louis, Mélanie, Marie, Renaud, Quentin, Simon... Une pensée également aux collègues du SIMaP pour les pauses café/tarot, Thomas, Jean-Jean,

Guilhem, Thomas, Quentin, Adrien, Audrey, Mathilde, Nico, Benjamin, Jean-Philippe... et tous ceux que je risque d'oublier.

Un énorme merci aux copains de Grenoble, Rem, Ju, Djé, Elise, Sebes, Bob, Serguei etc... qui m'ont fait passé de bonnes soirées, et à tous les autres qui se sont ajoutés pour passer de bons week-end et de bonnes vacances. Rien de tel qu'une soirée Pizza-Jeu pour bien finir la semaine et attaquer la semaine ! Merci à ma Co' loque, Co' llègue, Co' pine de voyage pour tous les super moments qu'on a passé, à chanter un peu trop fort, à danser au métro etc... Merci Romain, pour tous ce que tu as fait pour moi, des kilomètres, des travaux (pour info, le crépi ça ne se ponce pas), pour t'être occupé de moi.

Enfin merci à mes parents qui ont toujours cru en moi et qui m'ont toujours encouragé pour faire ce que je voulais. Une pensée à mon papa qui aurait été le papa le plus heureux du monde. Et merci à la plus forte et super des mamans. Cherchez pas c'est la mienne.

Table des matières

Table des matières.....	7
Introduction générale.....	11
Chapitre I. Applications et propriétés du TiO ₂	17
I. Généralités.....	19
II. Les structures cristallines du TiO ₂	19
III. Les propriétés photo-induites du TiO ₂	20
IV. L'activité photo-catalytique.....	23
V. La superhydrophilie photo-induite.....	26
VI. Films composites TiO ₂ -SiO ₂	29
VII. Conclusions.....	30
Références.....	31
Chapitre II. Élaboration de films composites TiO ₂ -SiO ₂ par voie sol-gel..	37
I. Élaboration de films minces par voie sol-gel.....	39
II. Protocole d'élaboration des films composites TiO ₂ -SiO ₂	44
Références.....	48
Chapitre III. Méthodes de caractérisation.....	51
I. Méthodes de caractérisation physico-chimiques.....	53
II. Mouillabilité de surface.....	60
Références.....	70
Chapitre IV. Résultats antérieurs.....	73
I. Réactivité des sols de silice et propriétés physico-chimiques des films composites.....	75
II. Mouillabilité des films composites.....	78
III. Nettoyabilité accrue des films composites TiO ₂ -SiO ₂	81
IV. Conclusions et objectifs.....	84
Références.....	85

Chapitre V.	Études préliminaires	89
	I. Mise en évidence des charges de surface	91
	II. Vieillessement accéléré	100
	III. Conclusions	104
	Références	105
Chapitre VI.	Influence de la formulation sol-gel sur la morphologie et la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	107
	I. Analyses de la morphologie des films composites SX-C	109
	II. Mesures ellipsométriques	117
	III. Mouillabilité des films SX-C	120
	IV. Conclusion	127
	Références	128
Chapitre VII.	Influence de l'épaisseur sur la morphologie, la composition et la superhydrophilie naturelle et photo-induite des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	131
	I. Morphologie des films SX-n	133
	II. Microstructure et composition des films SX-n	138
	III. Mesures ellipsométriques	142
	IV. Mouillabilité des films SX-n	145
	V. Conclusion	152
	Références	154
Chapitre VIII.	Approches bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$	157
	I. Films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	159
	II. Films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$	164
	III. Conclusion	174
	Références	176
Chapitre IX.	Relations entre la morphologie et la mouillabilité de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ artificiellement structurés.....	179
	I. Élaboration de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ artificiellement structurés 181	
	II. Étude des films non structurés SX.....	184
	III. Dépôt des sphères de PS	187
	IV. Morphologie des films structurés	189

V.	Mouillabilité des films structurés.....	195
VI.	Conclusions	202
	Références	204
Chapitre X.	Relations entre la morphologie et la mouillabilité de revêtements sol-gel superhydrophobes artificiellement structurés.....	207
I.	Introduction.....	209
II.	Élaboration de films superhydrophobes par NSL.....	210
III.	Morphologie des films nPS-T	212
IV.	Mouillabilité des films nPS-T.....	217
V.	Conclusion	225
	Références	226
	Conclusion Générale	229
	Liste des publications.....	237

Introduction générale

La nettoyabilité des surfaces est un enjeu important pour de nombreuses applications industrielles et domestiques. Dans ce contexte, les films $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposites élaborés par voie sol-gel sont étudiés depuis plusieurs années aux laboratoires LMGP et SIMaP. Les études précédentes ont montré que ces films minces présentent une superhydrophilie naturelle, c'est-à-dire, un angle de contact de l'eau nul ou quasi nul. Selon les conditions expérimentales, la superhydrophilie des films composites peut persister plusieurs mois en l'absence d'illumination UV, alors que la superhydrophilie naturelle des films de TiO_2 pur disparaît en seulement quelques heures en l'absence d'illumination UV. Cette propriété superhydrophile confère aux films composites un fort pouvoir nettoyant qui se traduit par un dégraissage aisé, puisque l'eau à elle seule est capable d'éliminer la matière grasseuse de la surface des films composites, sans recourir à l'utilisation de détergent. Le vieillissement prolongé des films composites sous atmosphère ambiante mène toutefois à la perte de la superhydrophilie sur le long terme, qui est attribuée à une accumulation de la contamination carbonée atmosphérique. Cependant, grâce à l'activité photo-catalytique du TiO_2 anatase constituant les films composites, la superhydrophilie des échantillons peut être rapidement régénérée par une simple illumination aux UV de courte durée. Par conséquent, cette approche nous permet de considérer des revêtements de surface à nettoyabilité accrue, utilisables dans des lieux où l'illumination aux UV ne peut être maintenue en permanence, et dont les performances n'ont pratiquement aucune limitation dans le temps.

Ce travail de thèse vise à approfondir notre compréhension de la superhydrophilie des films composites. D'après les études antérieures, cette propriété semble être en grande partie gouvernée par des effets d'interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. En effet ce système est connu pour sa forte activité catalytique attribuée à la formation d'unités déprotonées TiO_x^- et/ou protonées SiO_x^+ localisées aux interfaces granulaires. Il est donc possible que ces charges électriques favorisent l'adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau à la surface des films composites, ce qui pourrait expliquer leur mouillabilité accrue. Outre des effets d'interfaces, des effets de morphologie de surface, comme la rugosité des films ou la formation d'une porosité ouverte de surface, peuvent également influencer la mouillabilité des films. En effet, plusieurs modèles thermodynamiques montrent que l'hydrophilie d'une surface est d'autant plus prononcée que les effets de morphologie sont importants. Ce manuscrit présente donc différentes études visant à mieux cerner l'influence de ces différents effets sur la mouillabilité des films nanocomposites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Il s'articule autour de dix chapitres.

Le **Chapitre I** est une présentation générale du TiO_2 . Nous décrierons en particulier les propriétés photo-induites de cet oxyde, c'est-à-dire son activité photo-catalytique et sa superhydrophilie photo-induite. Ce chapitre présentera ensuite les propriétés du système principalement étudié dans ce travail, le système $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Les Chapitres II et III décrivent les techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail. Le **Chapitre II** présente le procédé sol-gel ainsi que les protocoles d'élaboration des films composites

TiO₂-SiO₂. Le **Chapitre III** décrit quant à lui les méthodes de caractérisation des films minces utilisées au cours de ce travail. Un accent particulier sera mis sur la description des principes généraux de la mouillabilité et des effets de structuration de surface sur les propriétés de mouillage.

Les principaux résultats découlant des études antérieures seront rappelés dans le **Chapitre IV**. Nous verrons plus particulièrement comment l'optimisation des procédés d'élaboration a permis d'obtenir des films composites dont la superhydrophilie naturelle peut persister pendant plusieurs semaines ou mois, et comment se traduit la nettoyabilité accrue des films composites.

Le **Chapitre V** décrit des travaux menés en début de thèse visant à mettre directement en évidence les charges présentes aux interfaces TiO₂-SiO₂ susceptibles d'influencer la mouillabilité, ainsi que des protocoles visant à accélérer le vieillissement des films composites afin d'en simplifier l'étude.

Les Chapitres VI et VII traitent des effets de la composition et de la morphologie sur la mouillabilité des films TiO₂-SiO₂ dérivés de sols de silice polymérique. Dans le **Chapitre VI**, nous étudierons comment des effets de démouillage, découlant de la très faible réactivité sol-gel du sol de silice utilisé, influencent la morphologie des films composites ainsi que leur mouillabilité. Le **Chapitre VII** traite quant à lui des effets d'épaisseur, découlant d'une procédure de dépôt multicouche, sur la morphologie ainsi que la mouillabilité naturelle et photo-induite des films composites. Dans ces deux chapitres, les résultats seront discutés en relation avec la teneur en silice et la formulation des sols composites TiO₂-SiO₂.

Le **Chapitre VIII** traite de systèmes bi-composites TiO₂-SiO₂ et TiO₂-ZnO, où les deux composantes du système binaire sont présentes sous forme particulière. Ce chapitre décrit une étude de faisabilité visant à mettre en évidence des effets d'interfaces granulaires sur la mouillabilité en liaison avec la composition des films bi-composites.

Dans le **Chapitre IX**, nous verrons comment des effets de rugosité accrue, découlant d'une procédure de structuration artificielle de surface assistée par lithographie nanosphérique (NSL), permettent d'influencer la morphologie des films composites et d'en améliorer considérablement les propriétés de mouillage. Ces effets de structuration seront discutés en relation avec la composition TiO₂-SiO₂ et la formulation des sols.

Enfin, le **Chapitre X** illustrera comment la structuration artificielle par NSL peut également être appliquée à des films sol-gel hydrophobes et comment cette structuration permet d'envisager la formation de films superhydrophobes présentant une déperlance marquée. Ces propriétés seront discutées en liaison avec des effets de structuration par NSL associés à une procédure de dépôt multicouche.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion résumant les principaux résultats de ce travail de thèse et présentant des perspectives d'études pouvant donner suite à ce travail.

Chapitre I.

Applications et propriétés du TiO₂

Sommaire

I.	Généralités.....	19
II.	Les structures cristallines du TiO ₂	19
III.	Les propriétés photo-induites du TiO ₂	20
IV.	L'activité photo-catalytique.....	23
V.	La superhydrophilie photo-induite.....	26
VI.	Films composites TiO ₂ -SiO ₂	29
VII.	Conclusions.....	30
	Références.....	31

I. Généralités

Ce chapitre décrit les principales caractéristiques du dioxyde de titane (TiO₂), aussi bien du matériau pur, que mélangé à d'autres composés. Sa grande stabilité chimique, sa non toxicité, son bas coût ainsi que de nombreuses autres propriétés lui confèrent de nombreuses applications industrielles (Voir une revue dans (Carp et al., 2004)). Le TiO₂ a tout d'abord été largement utilisé comme pigment blanc pour les peintures, les produits alimentaires ou les cosmétiques. En effet, le dioxyde de titane a la faculté de fortement absorber la lumière UV et entre dans la composition de crèmes solaires à haut indice de protection (Schwarz et al., 2001). Grâce à un indice de réfraction élevé, il est utilisé comme revêtement antireflet pour des cellules solaires en silicium ainsi que dans de nombreux films minces développés pour des applications optiques (Macleod, 1986). Le TiO₂ est utilisé pour la détection de gaz car sa conductivité électrique dépend de la composition du gaz ambiant avec lequel il est en contact (Kumazawa et al., 1999). Il est aussi biocompatible avec le corps humain et est donc utilisé comme biomatériau pour remplacer et renforcer mécaniquement les implants osseux (Leng et al., 2002). Finalement, le TiO₂ est reconnu comme l'oxyde semi-conducteur présentant la plus forte activité photo-catalytique et le meilleur rendement quantique (rapport du taux de réaction en mole par seconde sur le flux photonique efficace en photons par seconde) (Hadjiivanov and Klissurski, 1996). Par conséquent ce matériau est largement utilisé pour ses propriétés photo-induites qui seront présentées plus en détail dans la suite de ce chapitre.

II. Les structures cristallines du TiO₂

Le TiO₂ existe sous trois types de structure cristalline : L'anatase (tétragonale), le rutile (tétragonale) et la brookite (orthorombique). Ces différentes structures sont représentées sur la Figure I-1. Elles peuvent être décrites en termes d'unités octaédriques TiO₆. Les octaèdres coordonnent un atome de titane central à six atomes d'oxygène périphériques (Tang et al., 1995). Les trois structures cristallines diffèrent par la distorsion de ces unités et par leur modèle d'assemblage. Le TiO₂ est disponible dans le commerce sous deux structures cristallines : l'anatase et le rutile qui contiennent respectivement six et douze atomes par maille (Mo and Ching, 1995). Le rutile est donc le plus dense des deux composés avec une densité de 4,2 g/cm³ contre 3,9 g/cm³ pour l'anatase (Tang et al., 1995). Ces différences de structures leur confèrent des propriétés physiques différentes, notamment au niveau de leur structure électronique. En effet, la valeur de la bande interdite (gap) est de 3,02 eV pour le rutile et de 3,20 eV pour l'anatase (Fujishima et al., 1999, Mardare et al., 2000), correspondant respectivement à des longueurs d'onde d'absorption de 410 et 380 nm. Bien que le rutile soit la phase la plus stable du TiO₂ pour toutes les températures et pour des pressions allant jusqu'à 60 kbar (Navrotsky et al., 1967, Carp

et al., 2004), l'anatase est considéré comme cinétiquement stable car la transition de l'anatase en rutile est tellement lente à température ambiante qu'elle en est négligeable. La phase anatase est la plus photo-active car elle possède une plus grande mobilité des électrons, une plus petite constante diélectrique et une plus faible densité.

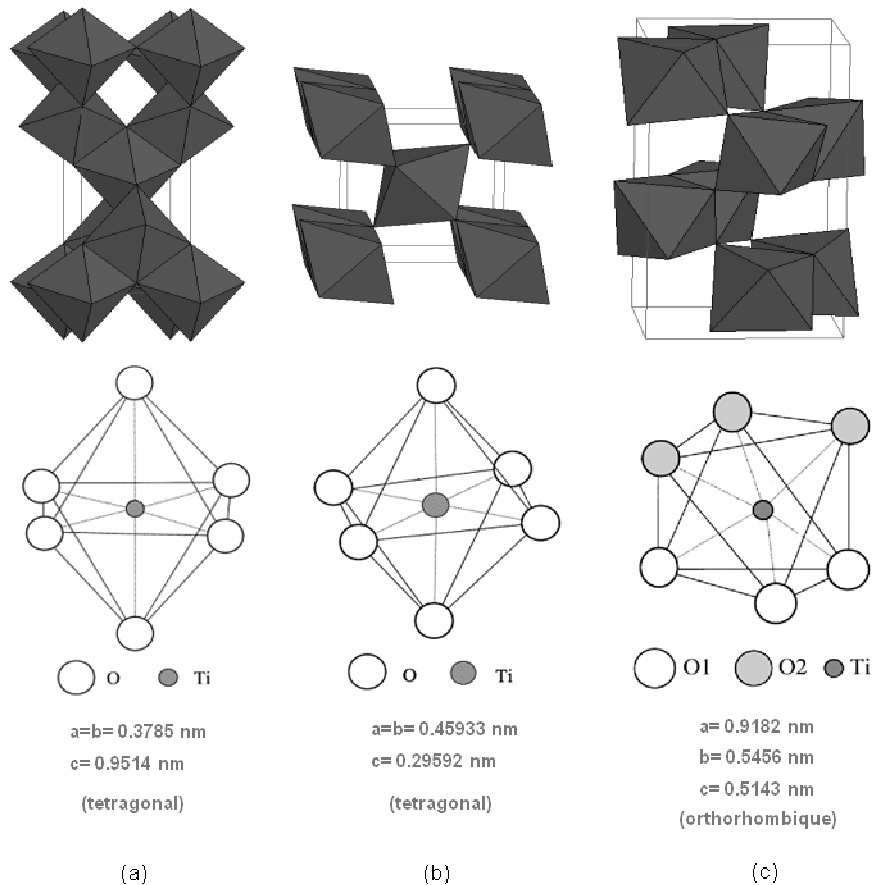


Figure I-1 : Les structures cristallines du TiO₂ anatase (a), rutile (b) et brookite (c)

III. Les propriétés photo-induites du TiO₂

Le TiO₂ a été intensivement étudié en tant que semi-conducteur de type-n depuis que Fujishima et Honda ont établi en 1972 qu'une électrode de TiO₂ sous exposition UV pouvait décomposer l'eau en hydrogène et en oxygène (Fujishima and Honda, 1972). Lorsque le semi-conducteur reçoit un photon appartenant au domaine des UV et d'énergie $h\nu$ supérieure ou égale à celle de sa bande interdite ($h\nu > 3,2$ eV, i.e. $\lambda < 380$ nm pour l'anatase), le photon est absorbé, et excite les électrons de la bande de valence et les promouvant dans la bande de conduction. Il en résulte la création de porteurs de charges sous formes de photo-électrons (e^-) et de trous électroniques (h^+) selon l'équation (I-1).



On distingue plusieurs domaines d'application des propriétés photo-induites du TiO₂, préférentiellement sous sa forme anatase. Les principales différences entre ces applications reposent sur la façon dont les charges photo-générées sont utilisées. Tout d'abord les photo-électrons peuvent être directement utilisés pour créer de l'électricité dans des cellules photovoltaïques solaires (O'Regan and Gratzel, 1991, Bach et al., 1998). D'autres approches utilisent les électrons pour déclencher une réaction chimique photo-catalytique via des mécanismes d'oxydoréduction en plusieurs étapes (Herrmann, 1999, Carp et al., 2004, Langlet et al., 2006, Fallet et al., 2006). Dans ce cadre, les poudres de TiO₂ photo-catalytique ont fait l'objet de nombreuses études depuis 1977 date à laquelle Frank et Bard ont pour la première fois étudié la réduction photo-catalytique d'espèces cyanides et sulfites en milieu aqueux (Frank and Bard, 1977). Cette découverte a déclenché de nombreuses études dans le domaine de la purification et du traitement de l'eau et de l'air, et a permis d'envisager de nouvelles voies de purifications environnementales. Le TiO₂ permet également d'activer sélectivement les transformations d'oxydoréduction lors de la synthèse de composés organiques (Fox and Dulay, 1993, Pichat, 1994, Cermenati et al., 1998, Ohno et al., 1998). Le TiO₂ est aussi utilisé comme micro-biocide ; il s'avère efficace pour la photo-élimination de bactéries comme les *Lactobacillus Acidophilus*, les *Saccharomyces Cerevisiae* et l'*Escherichia Coli* (Matsunaga et al., 1985), ainsi que de tumeurs comme Hela Cells (Fujishima et al., 1986).

L'utilisation conventionnelle de poudres de TiO₂ pour des applications photo-catalytiques présente certains inconvénients car elle exige une agitation permanente de la solution pendant la réaction ainsi qu'un filtrage post-réactionnel, empêchant une utilisation à grande échelle (Herrmann, 1999). La taille optimale des particules de TiO₂ pour des applications photo-catalytiques étant d'une dizaine de nanomètres, le filtrage des particules est difficile et pose alors des problèmes d'éventuelle toxicité dû à la taille nanométrique des particules. Afin d'éviter de tels problèmes, l'immobilisation du TiO₂ sur un support rigide sous la forme de couche mince a été étudiée ces dernières décennies (Herrmann, 1999). Cette nouvelle approche a permis la réalisation de surfaces antibactériennes ou de surfaces photo-actives permettant de purifier et de désodoriser les atmosphères d'intérieur (Carp et al., 2004). De plus, le dépôt d'un film de TiO₂ sur un acier inoxydable le protège de la corrosion (Ohko et al., 2001) ; d'une part, le dépôt de TiO₂ protège l'acier des éléments environnementaux favorisant la corrosion comme l'eau et l'oxygène, d'autre part ces films présentent un photo-potential cathodique plus négatif que le potentiel de corrosion du métal nu, ce qui signifie que le TiO₂ peut agir comme anode sacrificielle comme l'illustre la Figure I-2.

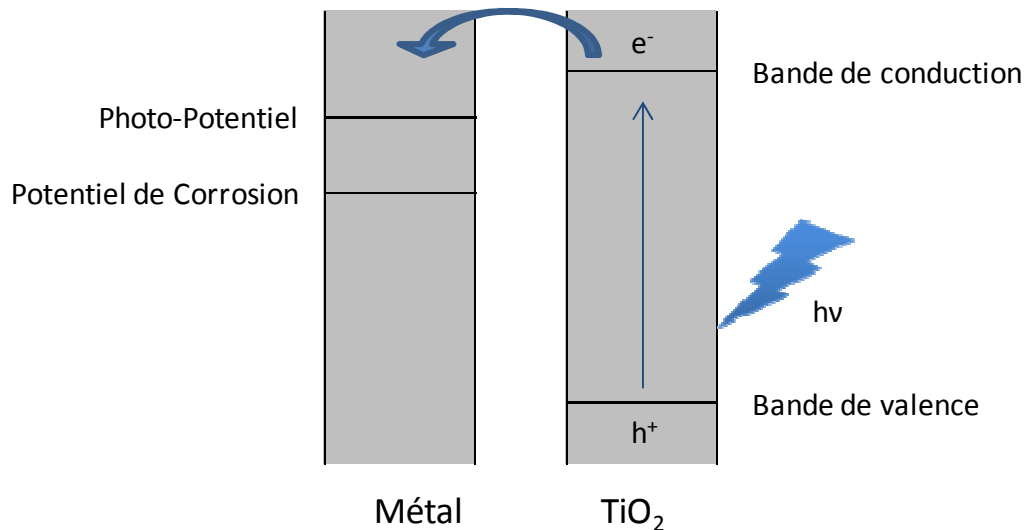


Figure I-2 : Photo-potential cathodique d'un film de TiO₂ déposé sur un métal. Adapté de (Ohko et al., 2001)

En 1997, les travaux de Wang et al. ont élargi le champ d'application des surfaces de TiO₂ en mettant en évidence leur superhydrophilie photo-induite, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau nul quand la surface est exposée à une illumination UV (Wang et al., 1997). Cette découverte a notamment engendré le développement de surfaces antibuée dont le but est d'empêcher que la condensation de l'eau à la surface d'une vitre ou d'un miroir ne se fasse sous forme de gouttelettes. Dans le cas d'une surface de TiO₂ exposée aux UV, l'eau ne forme pas de goutte mais s'étale de manière planaire sur la surface superhydrophile et ne brouille pas la vision (Carp et al., 2004). D'autres applications antibuée basées sur des propriétés de surface hydrophobes ont été développées. Cette approche suggère l'élimination des gouttes d'eau par effet déperlant. Toutefois, cette alternative ne permet pas d'éliminer totalement toutes les gouttes d'eau sans une action mécanique extérieure comme le vent, des vibrations ou encore une intervention manuelle.

Pour résumer, lorsqu'une surface de TiO₂ est exposée à un rayonnement UV deux phénomènes se produisent : tout d'abord, l'élimination partielle ou totale de la contamination de surface par photo-catalyse, puis l'élimination des reliquats par un rinçage à l'eau grâce à la superhydrophilie de la surface.

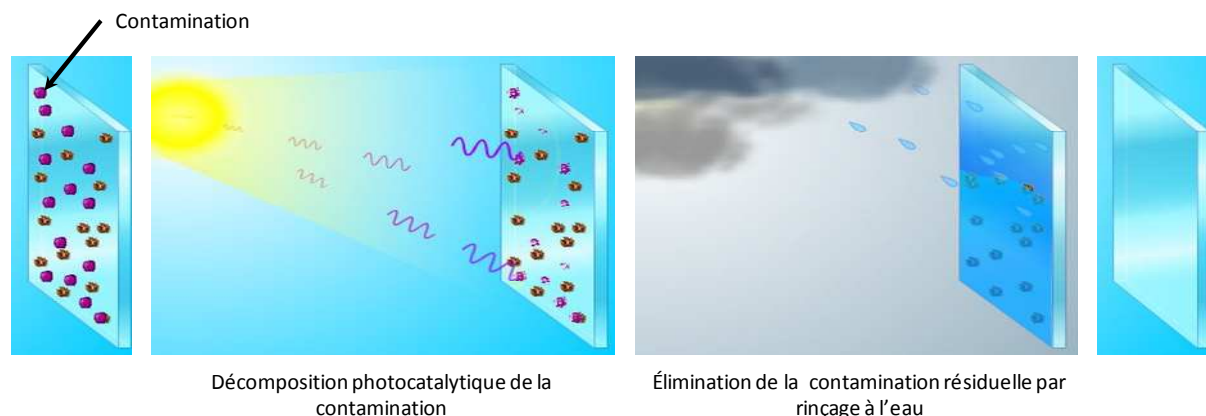


Figure I-3 : Schéma de la fonctionnalité autonettoyante d'une surface de TiO₂

La combinaison de ces deux propriétés a permis le développement de surfaces dites « autonettoyantes », mais à ce terme nous préférons le terme plus réaliste de surfaces à nettoyabilité accrue. De tels dispositifs se sont largement développés au cours de la dernière décennie, non seulement pour des applications extérieures, mais aussi pour des applications intérieures. En effet, les rayons UV font non seulement partie du spectre solaire ($\sim 1 \text{ mW/cm}^2$) mais peuvent aussi être émis par de nombreux dispositifs d'éclairage d'intérieur bien qu'en des quantités plus réduites ($\sim 1 \mu\text{W/cm}^2$) (Carp et al., 2004). Comme la nettoyabilité accrue des surfaces de TiO₂ découle de la combinaison de son activité photo-catalytique et de sa superhydrophilie photo-induite, les prochains paragraphes détailleront plus précisément ces deux mécanismes photo-induits.

IV. L'activité photo-catalytique

L'une des principales applications basées sur l'activité photo-catalytique du TiO₂ est la dégradation ou la transformation de composés organiques ou inorganiques en des substances moins nocives. Le principe de la photo-catalyse hétérogène repose sur la mise en contact de particules semi-conductrices, autrement appelées photo-catalyseurs, avec un fluide, c'est à dire une phase liquide ou gazeuse. Le processus photo-catalytique se décompose en cinq étapes indépendantes :

1. Le transfert des réactifs en direction de la surface du photo-catalyseur
2. L'adsorption d'un réactif
3. La réaction photo-catalytique
4. La désorption des produits
5. La dispersion des produits en dehors de la zone interfaciale.

Dans le cas d'une réaction photo-catalytique, la réaction est activée par les UV. Les charges ainsi photo-générées permettent d'amorcer des réactions d'oxydoréduction et des transformations moléculaires. La Figure I-4 schématise une réaction photo-catalytique simplifiée.

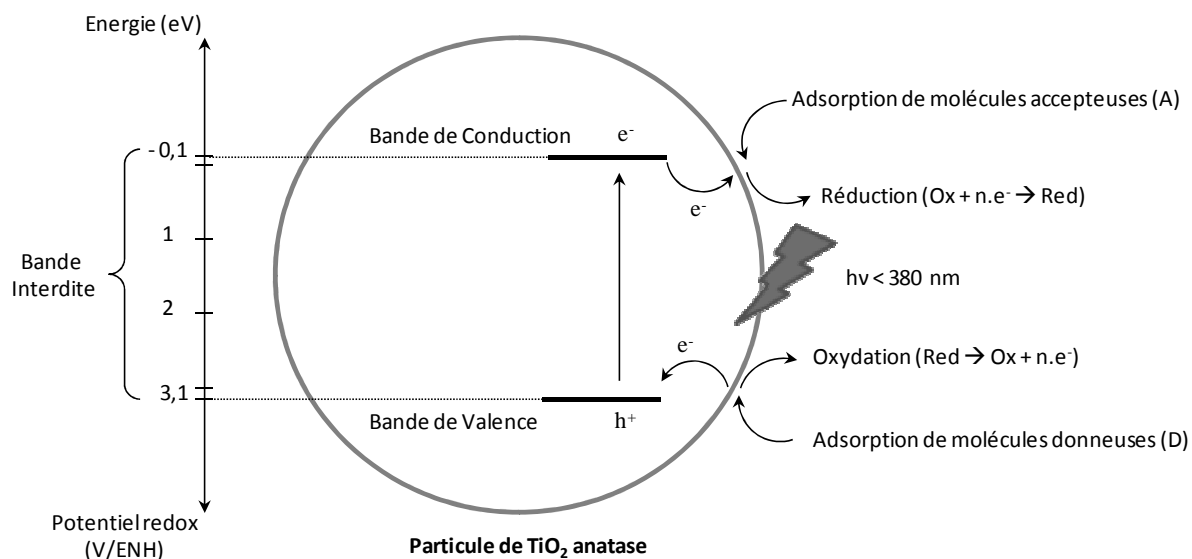


Figure I-4 : Schéma du processus photo-catalytique dans une particule de TiO₂ anatase. Adapté de (Herrmann, 1999)

Rappelons que lors de l'adsorption par le TiO₂ d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite, il y a photo-génération d'une paire électron/trou. (équation (I-2)). Dans des matériaux électriquement conducteurs ces porteurs de charges se recombineraient aussitôt, alors que dans des semi-conducteurs, les charges photo-générées peuvent diffuser partiellement vers la surface de la particule photo-catalytique. Les électrons photo-générés peuvent ainsi réagir avec des molécules accepteuses d'électrons (A) (équation (I-3)), et les trous avec des molécules donneuses d'électrons (D) (équation (I-4)) (Herrmann, 1999).



Une propriété caractéristique des trous photo-générés (h^+) par des oxydes métalliques semi-conducteurs est leur fort pouvoir oxydant. Ces derniers peuvent réagir via une simple réaction avec l'eau adsorbée (équation (I-5)) ou les groupes hydroxyles superficiels (équation (I-6)) pour produire des radicaux hydroxyles (HO•) eux aussi très oxydants (Tsai and Cheng, 1997). Les trous

ainsi que les radicaux HO• peuvent ainsi décomposer la contamination organique adsorbée à la surface du TiO₂ via des processus d'oxydation.



Les électrons photo-générés piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface du TiO₂ peuvent également former des ions superoxydés (•O₂⁻) qui sont eux aussi très réactifs et capables d'oxyder la matière organique (équation (I-7)).



Toutefois, l'activité photo-catalytique est limitée en raison de la recombinaison des paires électron/trou. Cette recombinaison correspond à une perte d'énergie photo-électrique sous forme de chaleur et peut avoir lieu, comme l'illustre la Figure I-5, soit dans le volume, soit en surface des particules de TiO₂.

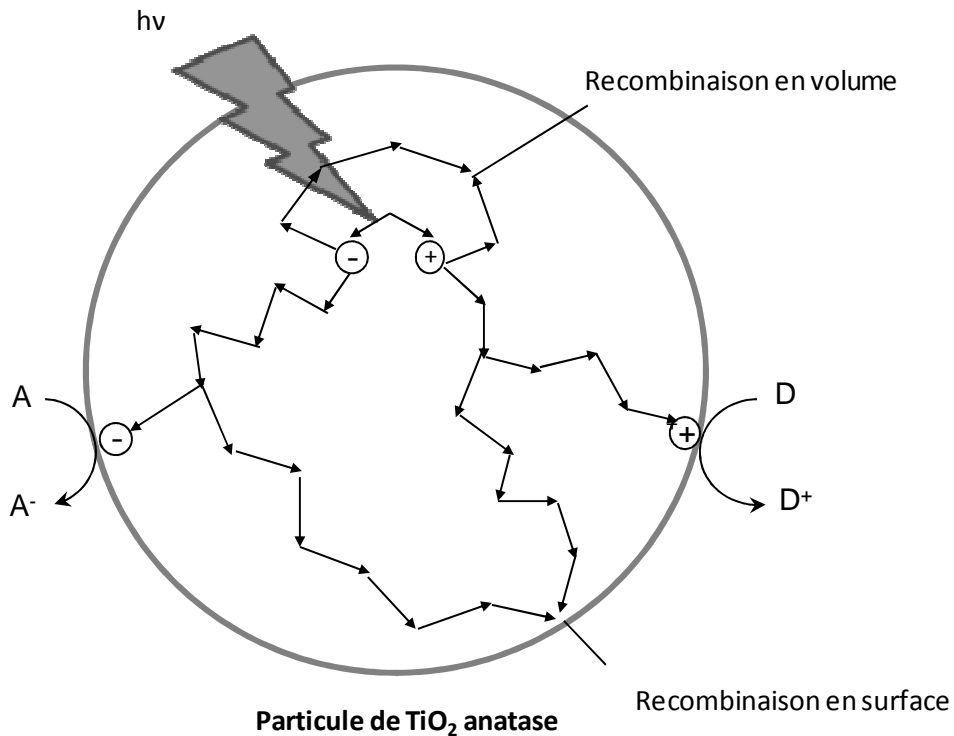


Figure I-5 : Voies de recombinaison des paires électron/trou

V. La superhydrophilie photo-induite

Ce paragraphe vise à détailler le mécanisme de la superhydrophilie photo-induite des surfaces de TiO₂ qui est à distinguer de la superhydrophilie naturelle des revêtements composites TiO₂-SiO₂ qui font l'objet de ce travail. Un matériau hydrophile est un matériau qui a une grande affinité pour l'eau. Cette affinité va fortement influencer la façon dont une goutte d'eau s'étale ou non à la surface de ce matériau. Les matériaux hydrophiles adsorbent aisément l'eau qui forme ainsi un film sur leur surface, contrairement à une surface hydrophobe sur laquelle l'eau forme des gouttes. L'hydrophilie est due à une forte énergie de surface et à la possibilité à former des liaisons hydrogène avec l'eau. Ces aspects de mouillabilité seront décrits plus en détail dans le Chapitre III. La superhydrophilie du TiO₂ est photo-induite, c'est-à-dire qu'elle n'apparaît que quand la surface est illuminée aux UV. On observe alors un étalement total de l'eau à sa surface ce qui se traduit par un angle de contact de l'eau nul ou quasi nul avec la surface. Cette caractéristique participe à la fonctionnalité autonettoyante du TiO₂ en permettant une élimination naturelle de la contamination résiduelle qui n'a pas été décomposée photo-catalytiquement. Depuis la mise en évidence de cette propriété par Wang et al. (Wang et al., 1997, Wang et al., 1998) de nombreuses études ont été menées afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Le caractère superhydrophile photo-induit du TiO₂ peut en partie être expliqué par une décomposition photo-catalytique de la contamination organique qui s'adsorbe facilement sur des matériaux à haute énergie de surface. Toutefois nous allons voir que le mécanisme de photo-catalyse et la décontamination de surface seuls ne peuvent pas expliquer entièrement le phénomène de superhydrophilie. Mentionnons tout d'abord les études comparatives de deux oxydes à fort pouvoir photo-catalytique, le TiO₂ et le SrTiO₃ réalisées par Miyauchi et al. Ils ont montré que, lors d'une exposition aux UV, et contrairement à une surface de TiO₂, aucune décroissance de l'angle de contact de l'eau n'est observée sur une surface de SrTiO₃ (Miyauchi et al., 1999). Ces mêmes auteurs ont aussi montré que d'autres oxydes (WO₃ et V₂O₅) n'ayant pas d'activité photo-catalytique présentent toutefois une superhydrophilie photo-induite (Miyauchi et al., 2002). De plus, Sakai et al. ont montré que des surfaces de TiO₂ superhydrophiles décontaminées par ultrasons, procédure de décontamination connue pour son efficacité, deviennent hydrophobes (Sakai et al., 1998). Enfin, Wang et al. ont montré que des surfaces de TiO₂ perdent rapidement leur superhydrophilie lorsque l'illumination UV cesse et les surfaces retrouvent alors leur mouillabilité naturelle (Wang et al., 1999). Ils ont également montré que cette reconversion est plus rapide quand les surfaces sont conservées dans une atmosphère pure d'oxygène que quand elles sont conservées sous atmosphère ambiante. Si la décontamination carbonée photo-catalytique était la seule responsable de la décroissance de l'angle de contact de l'eau sous UV, il serait raisonnable de penser que la reconversion devrait être plus rapide sous atmosphère ambiante, car la contamination carbonée y est plus présente, ce qui n'est pas le cas.

Ainsi toutes ces observations tendent à montrer que l'activité photo-catalytique n'est pas responsable de la superhydrophilie photo-induite, mais que ces deux phénomènes relèvent de mécanismes différents.

Il semble plus probable que la superhydrophilie photo-induite de l'oxyde de titane soit due à des modifications structurales de surface lorsque le TiO₂ est illuminé aux UV. Wang et al. ont en particulier montré que la superhydrophilie du TiO₂ n'est pas uniforme mais est induite par certaines zones localisées favorables à l'adsorption de l'eau, s'étendant selon des directions cristallographiques spécifiques (Wang et al., 1997, Wang et al., 1998). Les modifications structurales du TiO₂ surviennent lors de la photo-génération des porteurs de charge (équation (I-8)). Les électrons photo-générés vont permettre la réduction des espèces Ti⁴⁺ en Ti³⁺ (équation (I-9)) alors que les trous sont piégés dans le réseau des atomes d'oxygène du TiO₂ (équation (I-10)) (Shultz et al., 1995). L'insertion de trous dans le réseau d'oxygène affaiblit les liaisons entre les atomes de titane et d'oxygène créant ainsi des lacunes d'oxygène à la surface du TiO₂ (équation (I-11)).



La diffusion des trous dans le réseau d'oxygène semble être le paramètre clef de la superhydrophilie photo-induite du TiO₂ (Sakai et al., 2001). En effet, la formation de lacunes d'oxygène permet une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau et produit des groupements hydroxyles (OH) de surface (Sun et al., 2001). La surface ainsi fonctionnalisée présente une grande affinité pour l'eau, et lui confère ses propriétés superhydrophiles. Le bombardement d'une surface de TiO₂ par des ions argon ou par un faisceau d'électrons permettrait également d'obtenir une superhydrophilie similaire à celle obtenue sous illumination UV (Wang et al., 1995). Le mécanisme de conversion hydrophile est présenté sur la Figure I-6 dans le cas d'une illumination aux UV.

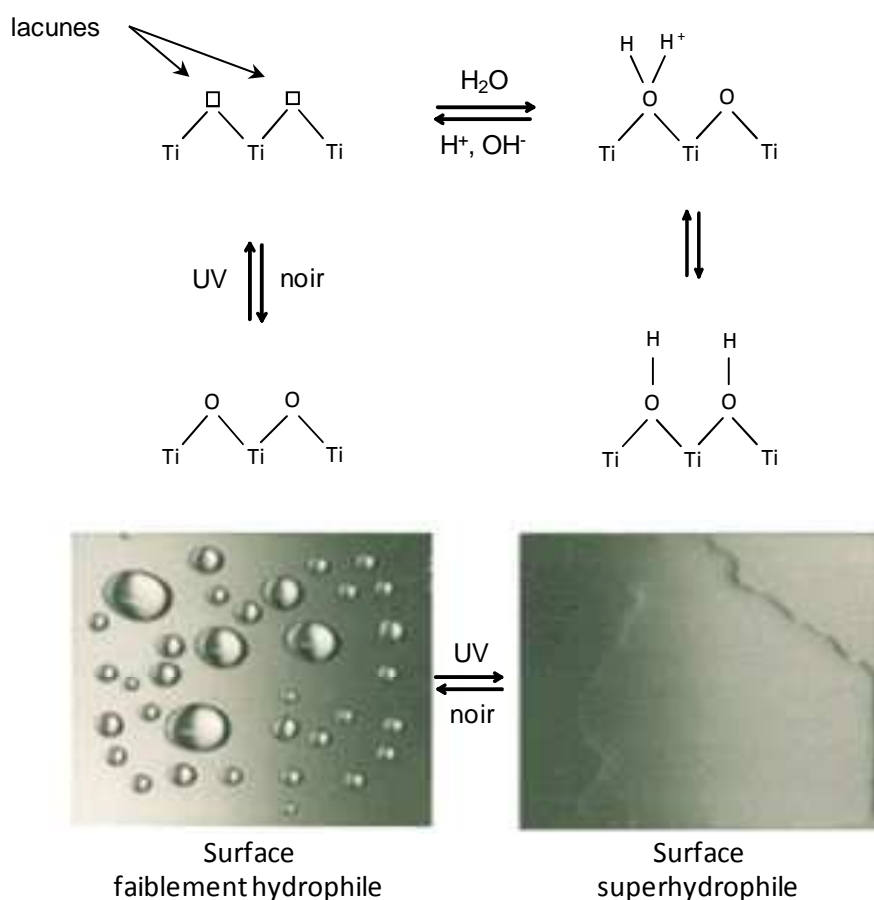


Figure I-6 : Mécanismes de superhydrophilie photo-induite du TiO₂

Certains paramètres permettent d'augmenter le taux de conversion hydrophile. Notamment, Watanabe et al. ont montré que la génération de la superhydrophilie d'une surface de TiO₂ est favorisée en présence de liaisons oxygène pontantes (Watanabe et al., 1999). D'autres auteurs ont montré que l'augmentation de la rugosité et/ou de la porosité permet d'accélérer la conversion superhydrophile sous illumination UV (Lee et al., 2000, Yu et al., 2002a, Yu et al., 2002b). Malgré tout, comme mentionné précédemment, les surfaces superhydrophiles finissent inexorablement par perdre cette propriété quand elles sont stockées dans le noir pendant une certaine durée. Cette reconversion est attribuée au remplacement par l'oxygène des groupements hydroxyles adsorbés (Wang et al., 1999). Les travaux de Miyauchi et al. ont montré que l'illumination de surfaces de TiO₂ superhydrophiles à la lumière visible accélère le remplacement des groupements hydroxyles par l'oxygène (Miyauchi et al., 2002). D'autres études ont montré qu'une atmosphère pure d'oxygène inhibe la superhydrophilie photo-induite et favorise la reconversion hydrophile-hydrophobe (Wang et al., 1999). Ces observations suggèrent, qu'une surface de TiO₂ substituée par des groupements hydroxyles photo-induits est chimiquement moins stable que lorsqu'elle est substituée par des ions O₂⁻ et que les atomes d'oxygène

s'adsorbent préférentiellement aux sites lacunaires d'oxygène par rapport aux groupements hydroxyles (Wang et al., 1995).

VI. Films composites TiO₂-SiO₂

Au cours des dernières années les films composites TiO₂-SiO₂ ont suscité un large intérêt. Parmi leur nombreuses applications on pourra mentionner leur utilisation pour protéger les aciers inoxydables contre la corrosion et les attaques chimiques, (Atik and Zarzycki, 1994, Atik et al., 1995) ou pour la réalisation de revêtements antireflet (Camurlu et al., 2012). Certains auteurs ont observé que l'ajout de silice augmentait l'adhérence du film au substrat (Ren et al., 2004) alors que d'autres ont montré que cet ajout peut influencer la croissance et la cristallisation des particules de TiO₂. Notamment, certains auteurs mentionnent qu'un excès de silice empêche la cristallisation du TiO₂ (Yu et al., 2001, Maeda and Yamasaki, 2005, Guan, 2005, Yang et al., 2005, Permpoon et al., 2006) ce qui peut influencer les propriétés photo-induites des films mixtes. Machida et al mentionnent quant à eux une absence de transformation de la phase anatase dans la phase rutile (Machida et al., 1999). En fait il semble que l'ajout de silice décale vers les hautes températures les transitions de phase amorphe à anatase et anatase à rutile (Lee et al., 2004). Enfin, l'ajout de silice semble empêcher la croissance cristalline de TiO₂ (Machida et al., 1999, Lee et al., 2004, Guan, 2005, Permpoon et al., 2006, Shin and Kim, 2009). En effet, le contact entre particules de TiO₂ est écranté par la phase SiO₂ ce qui rend impossible le processus de croissance thermique (Yu et al., 2001).

D'autres recherches ont montré que l'ajout de silice modifie les propriétés photo-induites du TiO₂. Cet ajout augmente non seulement l'activité photo-catalytique des films de TiO₂ (Fu et al., 1996, Mohamed et al., 2002, Shin and Kim, 2009, Zhang et al., 2009, Bellardita et al., 2010) mais améliore aussi leur superhydrophilie (Machida et al., 1999, Yu et al., 2001, Guan et al., 2003, Ren et al., 2004, Guan, 2005, Maeda and Yamasaki, 2005, Boroujeny et al., 2012), ce qui fait de ces films de bons candidats pour des applications autonettoyantes. Machida et al. ont été les premiers à observer qu'ajouter 10 à 30 mol% de silice permettait tout d'abord d'améliorer les performances superhydrophiles des films de TiO₂ mais surtout, contrairement au TiO₂ pur, de conserver cette propriété pendant quelques jours en l'absence d'illumination UV (Machida et al., 1999). Guan et al. ont montré que la quantité de silice ajoutée au TiO₂ pouvait privilégier soit la propriété photo-catalytique, soit la superhydrophilie du revêtement. Ces études ont montré un optimum d'activité photo-catalytique pour un ajout de 10-20 mol%, alors que l'optimum de superhydrophilie survient pour une composition de 30-40 mol%, et suggèrent que la propriété superhydrophile est la propriété dominante dans le processus autonettoyant (Guan et al., 2003, Guan, 2005). Yu et al. évaluent quant à eux l'optimum de superhydrophilie pour un ajout de 10 à 20 mol% de silice (Yu et al., 2001). De nombreux auteurs relatent le caractère acide des oxydes binaires TiO₂-SiO₂ qui peut par

conséquent accroître la teneur en groupements hydroxyles à la surface des films composites et expliquer leurs propriétés superhydrophiles (Guan et al., 2003, Guan, 2005). Alors que la silice ne présente pas de caractère acide et que le TiO₂ présente une acidité de Lewis, la formation de liaisons chimiques Ti-O-Si semble induire une acidité de Brønsted (Kataoka and Dumesic, 1988, Nakabayashi, 1992, Liu et al., 1994, Doolin et al., 1994, Gao and Wachs, 1999, Contescu and Schwarz, 2000). Plusieurs modèles proposent une explication à la génération de ces nouveaux sites acides (Tanabe et al., 1972, Nakabayashi et al., 1991, Nakabayashi, 1992). Tanabe et al. suggèrent la formation d'un déséquilibre de charges aux interfaces TiO₂-SiO₂ survenant lors de la diffusion et de l'insertion d'un atome de Ti (Si) dans le réseau de SiO₂ (TiO₂) et menant à la formation d'espèces TiO₆²⁻ (SiO₄^{4/3+}) (Tanabe et al., 1974). Nakabayashi et al. ont par la suite montré que l'acidité des particules de TiO₂ était exacerbée par effet quantique quand la taille des particules est suffisamment petite, et que la formation de liaisons Ti-O-Si impliquait la formation de nouveaux sites acides non prédits par le modèle de Tanabe et al. (Nakabayashi et al., 1991, Nakabayashi, 1992). Nous verrons au Chapitre IV comment, au cours des études antérieures menées aux laboratoires LMGP et SIMaP, ces effets d'acidité ont permis d'augmenter fortement le potentiel des surfaces composites TiO₂-SiO₂ en vue d'applications pour des surfaces à nettoyabilité accrue.

VII. Conclusions

Ce chapitre résume les nombreux intérêts et applications des revêtements de TiO₂ et notamment leur application pour des surfaces autonettoyantes, ou plus rigoureusement, à nettoyabilité accrue. Ces applications sont basées sur deux phénomènes photo-induits, la photo-catalyse et la superhydrophilie photo-induite. Toutefois, la nettoyabilité accrue des surfaces de TiO₂ nécessite une illumination aux UV permanente car la reconversion "hydrophilie-hydrophobie" survient rapidement en l'absence de rayonnement UV. Ainsi ce type de revêtement est particulièrement bien adapté pour des applications extérieures grâce à l'action des UV solaires. Leur utilisation en intérieur est possible mais nécessite un dispositif d'éclairage spécifique. Ce chapitre montre aussi que l'ajout de silice au TiO₂ permet non seulement d'améliorer les propriétés photo-induites mais aussi dans certains cas de conserver la propriété superhydrophile pendant quelques jours en l'absence d'illumination UV, ce qui fait des composites TiO₂-SiO₂ de bons candidats pour des applications pour des surfaces à nettoyabilité accrue.

Références

- ATIK, M., LIMA NETO, P., AEGERTER, M. A. & AVACA, L. A. 1995. Sol-gel TiO₂-SiO₂ films as protective coatings against corrosion of 316L stainless steel in H₂SO₄ solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 25, 142-148.
- ATIK, M. & ZARZYCKI, J. 1994. Protective TiO₂-SiO₂ coatings on stainless steel sheets prepared by dip-coating. *Journal of Materials Science Letters*, 13, 1301-1304.
- BACH, U., LUPO, D., COMTE, P., MOSER, J. E., WEISSORTEL, F., SALBECK, J., SPREITZER, H. & GRATZEL, M. 1998. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies. *Nature*, 395, 583-585.
- BELLARDITA, M., ADDAMO, M., DI PAOLA, A., MARCÌ, G., PALMISANO, L., CASSAR, L. & BORSA, M. 2010. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 707-713.
- BOROUJENY, B. S., AFSHAR, A. & DOLATI, A. 2012. Photoactive and self-cleaning TiO₂-SiO₂ thin films on 316L stainless steel. *Thin Solid Films*, 520, 6355-6360.
- CAMURLU, H. E., KESMEZ, O., BURUNKAYA, E., KIRAZ, N., YESIL, Z., ASILTURK, M. & ARPAC, E. 2012. Sol-gel thin films with anti-reflective and self-cleaning properties. *Chemical Papers*, 66, 461-471.
- CARP, O., HUISMAN, C. L. & RELLER, A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.
- CERMENATI, L., ALBINI, A. & RICHTER, C. 1998. Solar light induced carbon-carbon bond formation via TiO₂ photocatalysis. *Chemical Communications*, 805-806.
- CONTESCU, C. I. & SCHWARZ, J. A. 2000. Acid-Base Interactions on surfaces of wet and dry inorganic oxides. In: MITTAL, K. L. (ed.) *Acid-Base Interactions : Relevance to adhesion Science and Technology* Zeist, The Netherlands: VSP BV.
- DOOLIN, P. K., ALERASOOL, S., ZALEWSKI, D. J. & HOFFMAN, J. F. 1994. Acidity studies of titania-silica mixed oxides. *Catalysis Letters*, 25, 209-223.
- FALLET, M., PERMPOON, S., DESCHANVRES, J. L. & LANGLET, M. 2006. Influence of physico-structural properties on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films. *Journal of Materials Science*, 41, 2915-2927.
- FOX, M. A. & DULAY, M. T. 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews*, 93, 341-357.
- FRANK, S. N. & BARD, A. J. 1977. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders. *The Journal of Physical Chemistry*, 81, 1484-1488.
- FU, X., CLARK, L. A., YANG, Q. & ANDERSON, M. A. 1996. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. *Environmental Science & Technology*, 30, 647-653.
- FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K. & WATANABE, T. (eds.) 1999. *TiO₂ photocatalysis : fundamentals and applications*, Tokyo.
- FUJISHIMA, A. & HONDA, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- FUJISHIMA, A., OOTSUKI, J., YAMASHITA, T. & HAYAKAWA, S. 1986. Behavior of Tumor Cells on Photoexcited Semiconductor Surface. *Photomed. Photobiol.*, 8, 45-46.
- GAO, X. & WACHS, I. E. 1999. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. *Catalysis Today*, 51, 233-254.
- GUAN, K. 2005. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface and Coatings Technology*, 191, 155-160.
- GUAN, K. S., LU, B. J. & YIN, Y. S. 2003. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films. *Surface & Coatings Technology*, 173, 219-223.
- HADJIIVANOV, K. I. & KLISSURSKI, D. G. 1996. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. *Chemical Society Reviews*, 25, 61-69.

- HERRMANN, J.-M. 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53, 115-129.
- KATAOKA, T. & DUMESIC, J. A. 1988. Acidity of unsupported and silica-supported vanadia, molybdena, and titania as studied by pyridine adsorption. *Journal of Catalysis*, 112, 66-79.
- KUMAZAWA, N., RAFIQUUL ISLAM, M. & TAKEUCHI, M. 1999. Photoresponse of a titanium dioxide chemical sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 472, 137-141.
- LANGLET, M., PERMPOON, S., RIASSETTO, D., BERTHOMÉ, G., PERNOT, E. & JOUD, J. C. 2006. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214.
- LEE, H. J., HAHN, S. H., KIM, E. J. & YOU, Y. Z. 2004. Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂-SiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating. *Journal of Materials Science*, 39, 3683-3688.
- LEE, H. Y., PARK, Y. H. & KO, K. H. 2000. Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD-TiO₂ Films. *Langmuir*, 16, 7289-7293.
- LENG, Y. X., HUANG, N., YANG, P., CHEN, J. Y., SUN, H., WANG, J., WAN, G. J., TIAN, X. B., FU, R. K. Y., WANG, L. P. & CHU, P. K. 2002. Structure and properties of biomedical TiO₂ films synthesized by dual plasma deposition. *Surface and Coatings Technology*, 156, 295-300.
- LIU, Z. F., TABORA, J. & DAVIS, R. J. 1994. Relationships between Microstructure and Surface Acidity of Ti-Si Mixed Oxide Catalysts. *Journal of Catalysis*, 149, 117-126.
- MACHIDA, M., NORIMOTO, K., WATANABE, T., HASHIMOTO, K. & FUJISHIMA, A. 1999. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Science*, 34, 2569-2574.
- MACLEOD, H. A. (ed.) 1986. *Thin Film Optical Filters*, New-York: MacMillan.
- MAEDA, M. & YAMASAKI, S. 2005. Effect of silica addition on crystallinity and photo-induced hydrophilicity of titania-silica mixed films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 483, 102-106.
- MARDARE, D., TASCA, M., DELIBAS, M. & RUSU, G. I. 2000. On the structural properties and optical transmittance of TiO₂ r.f. sputtered thin films. *Applied Surface Science*, 156, 200-206.
- MATSUNAGA, T., TOMODA, R., NAKAJIMA, T. & WAKE, H. 1985. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiology Letters*, 29, 211-214.
- MIYAUCHI, M., NAKAJIMA, A., FUJISHIMA, A., HASHIMOTO, K. & WATANABE, T. 1999. Photoinduced Surface Reactions on TiO₂ and SrTiO₃ Films: Photocatalytic Oxidation and Photoinduced Hydrophilicity. *Chemistry of Materials*, 12, 3-5.
- MIYAUCHI, M., NAKAJIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 2002. Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films. *Chemistry of Materials*, 14, 2812-2816.
- MO, S.-D. & CHING, W. Y. 1995. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51, 13023-13032.
- MOHAMED, M. M., SALAMA, T. M. & YAMAGUCHI, T. 2002. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207, 25-32.
- NAKABAYASHI, H. 1992. Properties of Acid Sites on TiO₂-SiO₂ and TiO₂-Al₂O₃ Mixed Oxides Measured by Infrared-Spectroscopy. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 65, 914-916.
- NAKABAYASHI, H., KAKUTA, N. & UENO, A. 1991. Strong Acid Sites Created on Small-Sized Anatase. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 64, 2428-2432.
- NAVROTSKY, A., JAMIESON, J. C. & KLEPPA, O. J. 1967. Enthalpy of Transformation of a High-Pressure Polymorph of Titanium Dioxide to the Rutile Modification. *Science*, 158, 388-389.

- O'REGAN, B. & GRATZEL, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737-740.
- OHKO, Y., SAITOH, S., TATSUMA, T. & FUJISHIMA, A. 2001. Photoelectrochemical Anticorrosion and Self-Cleaning Effects of a TiO₂ Coating for Type 304 Stainless Steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 148, B24-B28.
- OHNO, T., NAKABEYA, K. & MATSUMURA, M. 1998. Epoxidation of Olefins on Photoirradiated Titanium Dioxide Powder Using Molecular Oxygen as an Oxidant. *Journal of Catalysis*, 176, 76-81.
- PERMPOON, S., BERTHOMÉ, G., BAROUX, B., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2006. Natural superhydrophilicity of sol-gel derived SiO₂-TiO₂ composite films. *Journal of Materials Science*, 41, 7650-7662.
- PICCHAT, P. 1994. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases. *Catalysis Today*, 19, 313-333.
- REN, D., CUI, X., SHEN, J., ZHANG, Q., YANG, X., ZHANG, Z. & MING, L. 2004. Study on the Superhydrophilicity of the SiO₂-TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method at Room Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29, 131-136.
- SAKAI, N., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 2001. Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 3023-3026.
- SAKAI, N., WANG, R., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 1998. Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces. *Langmuir*, 14, 5918-5920.
- SCHWARZ, V. A., KLEIN, S. D., HORNUNG, R., KNOCHENMUSS, R., WYSS, P., FINK, D., HALLER, U. & WALT, H. 2001. Skin protection for photosensitized patients. *Lasers in Surgery and Medicine*, 29, 252-259.
- SHIN, D. Y. & KIM, K. N. 2009. Effective of SiO₂ Addition on the Self-cleaning and Photocatalytic Properties of TiO₂ Films by Sol-gel Process. In: KIM, H., YANG, J. F., SEKINO, T. & LEE, S. W. (eds.) *Eco-Materials Processing and Design X*. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd.
- SHULTZ, A. N., JANG, W., HETHERINGTON III, W. M., BAER, D. R., WANG, L.-Q. & ENGELHARD, M. H. 1995. Comparative second harmonic generation and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the UV creation and O₂ healing of Ti³⁺ defects on (110) rutile TiO₂ surfaces. *Surface Science*, 339, 114-124.
- SUN, R.-D., NAKAJIMA, A., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 2001. Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 1984-1990.
- TANABE, K., ISHIYA, C., MATSUZAKI, I., ICHIKAWA, I. & HATTORI, H. 1972. Acidic Property and Catalytic Activity of TiO₂-ZnO. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45, 47-51.
- TANABE, K., SUMIYOSHI, T., SHIBATA, K., KIYOURA, T. & KITAGAWA, J. 1974. A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides. *Bull. Chem. Soc Jap.*, 47, 1064-1066.
- TANG, H., LÉVY, F., BERGER, H. & SCHMID, P. E. 1995. Urbach tail of anatase TiO₂. *Physical Review B*, 52, 7771-7774.
- TSAI, S.-J. & CHENG, S. 1997. Effect of TiO₂ crystalline structure in photocatalytic degradation of phenolic contaminants. *Catalysis Today*, 33, 227-237.
- WANG, L.-Q., BAER, D. R., ENGELHARD, M. H. & SHULTZ, A. N. 1995. The adsorption of liquid and vapor water on TiO₂(110) surfaces: the role of defects. *Surface Science*, 344, 237-250.
- WANG, R., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., CHIKUNI, M., KOJIMA, E., KITAMURA, A., SHIMOHIGOSHI, M. & WATANABE, T. 1997. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature*, 388, 431-432.
- WANG, R., HASHIMOTO, K., FUJISHIMA, A., CHIKUNI, M., KOJIMA, E., KITAMURA, A., SHIMOHIGOSHI, M. & WATANABE, T. 1998. Photogeneration of Highly Amphiphilic TiO₂ Surfaces. *Advanced Materials*, 10, 135-138.

- WANG, R., SAKAI, N., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 1999. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2188-2194.
- WATANABE, T., NAKAJIMA, A., WANG, R., MINABE, M., KOIZUMI, S., FUJISHIMA, A. & HASHIMOTO, K. 1999. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351, 260-263.
- YANG, L. L., LAI, Y. S., CHEN, J. S., TSAI, P. H., CHEN, C. L. & CHANG, C. J. 2005. Compositional tailored sol-gel SiO₂-TiO₂ thin films: Crystallization, chemical bonding configuration, and optical properties. *Journal of Materials Research*, 20, 3141-3149.
- YU, J., ZHAO, X., YU, J. C., ZHONG, G., HAN, J. & ZHAO, Q. 2001. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 1745-1748.
- YU, J. C., YU, J., HO, W. & ZHAO, J. 2002a. Light-induced super-hydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 331-339.
- YU, J. C., YU, J., TANG, H. Y. & ZHANG, L. 2002b. Effect of surface microstructure on the photoinduced hydrophilicity of porous TiO₂ thin films. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 81-85.
- ZHANG, M., SHI, L., YUAN, S., ZHAO, Y. & FANG, J. 2009. Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral TiO₂/SiO₂ hydrosol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 113-118.

Chapitre II.

Élaboration de films composites TiO₂-SiO₂ par voie sol-gel

Sommaire

I.	Élaboration de films minces par voie sol-gel.....	39
I.A.	Principe du procédé sol-gel.....	40
I.A.1.	Sol.....	40
I.A.2.	Gélification et traitement thermique.....	42
I.B.	Dépôt par spin coating.....	43
II.	Protocole d'élaboration des films composites TiO ₂ -SiO ₂	44
II.A.	Élaboration des sols composites TiO ₂ -SiO ₂	44
II.B.	Dépôt par spin-coating.....	46
	Références	48

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration par chimie douce en phase liquide. La grande diversité des matériaux, de leurs mises en forme ainsi qu'un faible coût de production ont rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, ou encore les biomatériaux. En effet, grâce à cette technique, il est possible d'obtenir une large gamme de matériaux inorganiques ou hybrides organique/inorganique et ce, comme le montre la Figure II-1, dans une large variété de structures telles que des films minces, des fibres optiques, des verres monolithiques ou encore des nanopoudres calibrées. Cette technique permet entre autres l'obtention de films minces sur des substrats à faible tenue thermique ou encore la fonctionnalisation de matériaux atypiques comme des polymères ou des textiles.

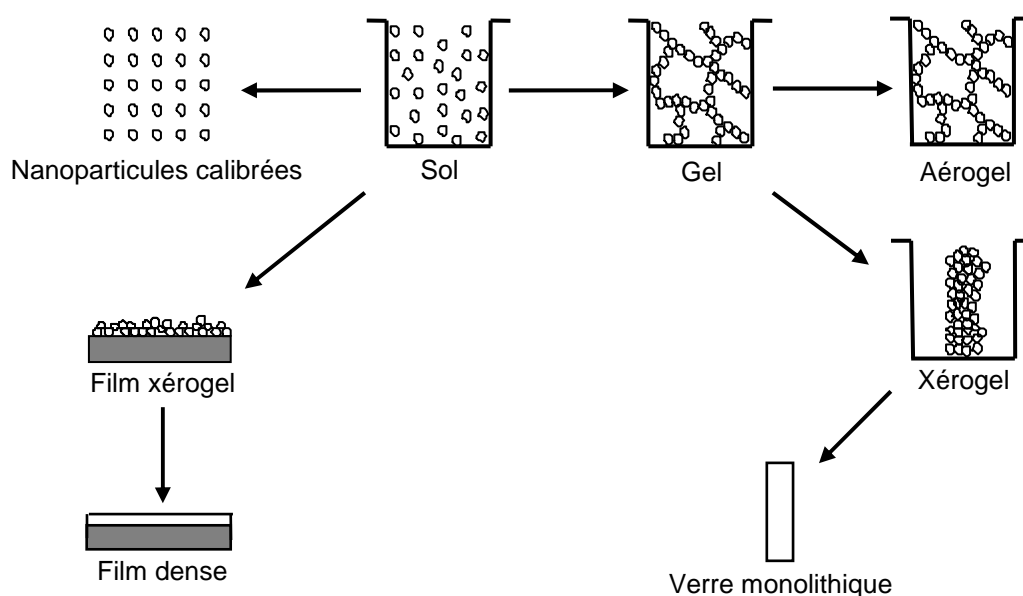


Figure II-1 : Mise en forme de matériaux par voie sol-gel. Adapté de (Brinker and Scherer, 1990)

Ce chapitre a pour but, dans un premier temps de détailler les mécanismes généraux liés à la préparation de films minces par voie sol-gel, puis dans un second temps de détailler les protocoles d'élaboration des films composites TiO₂-SiO₂ étudiés dans ce travail.

I. Élaboration de films minces par voie sol-gel

L'élaboration de matériaux solides et notamment d'oxydes métalliques par voie sol-gel résulte de réactions chimiques en phase liquide qui décrivent la transformation d'un sol en gel. Une étape ultérieure de traitement thermique permet d'optimiser les propriétés du matériau et éventuellement de cristalliser l'oxyde formé. Ces réactions sont largement décrites dans l'ouvrage *Sol-Gel Science – The*

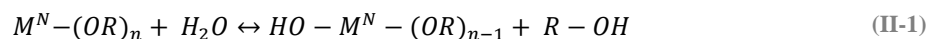
Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing de Brinker et Scherer, et sont résumées dans ce paragraphe (Brinker and Scherer, 1990).

I.A. Principe du procédé sol-gel

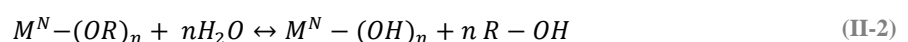
I.A.1. Sol

L'élaboration d'oxydes métalliques par voie sol-gel commence par la préparation d'un sol, terme qui désigne une suspension colloïdale de particules solides (de 1 à 1000 nm) dans un liquide. Les précurseurs dilués dans le sol sont constitués de l'atome métallique souhaité entourés de ligands. La nature des précurseurs dépend de la nature chimique de leurs ligands. Les précurseurs dont les ligands sont d'origine minérale, comme des sels inorganiques tels que des nitrates, des sulfates, des chlorures ou des acétates, sont assez peu utilisés car ils requièrent une élimination des anions inorganiques en fin de réaction. À ces précurseurs sont préférés ceux dont les ligands sont de nature organique et plus particulièrement les alkoxydes métalliques, qui sont les précurseurs les plus largement employés en chimie sol-gel et qui ont été principalement utilisés dans ce travail. La suite décrit donc les réactions sol-gel basées sur ces précurseurs dont la formule générique est $M^N(OR)_n$, où M représente un atome métallique de valence N, R un groupement alkyle et OR un groupement alkoxy.

Le sol est obtenu par dilution du précurseur dans un solvant organique (généralement un alcool) auquel on ajoute de l'eau et généralement un catalyseur. Les réactions sol-gel entre ces éléments mènent à la formation du sol. On parlera de sol particulaire si les espèces formées sont des particules d'oxyde tridimensionnelles, ou de sol polymérique, si les espèces formées sont des chaînes réticulées de type Métal-Oxygène-Métal (M-O-M). Les sols polymériques résultent de réactions sol-gel basées sur des mécanismes de polymérisation inorganique en deux étapes, l'hydrolyse puis la condensation des alkoxydes métalliques. Lors de la première étape, les alkoxydes métalliques, qui sont généralement des composés fortement hydrolysables, réagissent avec l'eau de la solution selon la réaction décrite par l'équation (II-1). Il en résulte la formation d'une liaison entre l'atome métallique et un groupement hydroxyle ainsi que d'un alcool, noté ROH, comme produit de réaction :



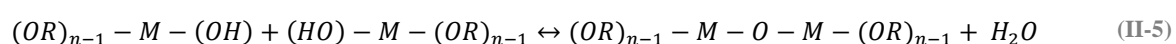
Selon les teneurs en eau et en catalyseur introduits dans la solution, l'alkoxyde métallique peut être totalement hydrolysé. Dans ce cas, comme le montre la réaction décrite par l'équation (II-2), tous les groupes alkoxy liés à l'atome métallique sont remplacés par des groupes hydroxyles :



Toutefois, la réaction est généralement stoppée avant que l'hydrolyse ne soit complète et l'atome métallique se retrouve à la fois lié à des groupements OH et à des groupements OR résiduels (équation (II-3)) :



La deuxième étape repose sur des mécanismes de condensation entre deux alkoxydes métalliques, partiellement ou totalement hydrolysés, et qui forment des liaisons M-O-M. On parlera alors d'alcoxylation si les groupements hydroxyles sont éliminés sous forme d'alcool (équation (II-4)) et d'oxolation s'ils le sont sous forme d'eau (équation (II-5)) :



Les réactions d'hydrolyse et de condensation reposent sur des mécanismes d'attaque et de substitution nucléophile et peuvent être sélectivement favorisées par la nature du catalyseur utilisé. Notamment, l'utilisation d'un catalyseur acide active préférentiellement l'hydrolyse et mène généralement à des sols polymériques, alors que les réactions de condensation sont favorisées dans le cas d'un catalyseur alcalin et mènent préférentiellement à des sols particuliers.

L'ajout de catalyseur acide ou basique dans de grandes quantités permet également de ralentir les réactions de condensation grâce à un mécanisme de peptisation basé sur les répulsions électrostatiques entre des espèces fortement protonnées en condition acide ou déprotonnées en condition basique. Ces répulsions réduisent fortement les probabilités d'interactions des espèces en solution liquide. Le mécanisme de peptisation est particulièrement intéressant dans le cas de précurseurs alkoxydes de titane car ces derniers sont très réactifs, et leurs transformations en phase liquide sont très rapides et souvent difficiles à contrôler. Cela favorise la formation de précipités dans la solution, ce qui est particulièrement nuisible à la qualité optique des films minces en résultant. Afin d'éviter ce phénomène, la réactivité des sols peut aussi être contrôlée par complexation des précurseurs alkoxydes avec des ligands organiques non réactif par voie sol-gel, comme de l'acide acétique ou encore de l'acétylacétone. L'addition ou la substitution partielle de tels ligands aux radicaux alkoxydes réduit la réactivité du précurseur. Toutefois, du fait de leur grande stabilité thermique, l'élimination des ligands complexant nécessaires à l'optimisation des propriétés de l'oxyde requière des traitements à haute température, ce qui représente un inconvénient majeur par rapport au mécanisme de peptisation.

1.A.2. Gélification et traitement thermique

Comme nous venons de le voir, les réactions d'hydrolyse et de condensation mènent à la formation d'espèces oligomères, qui vont ensuite se lier entre elles par des réactions de polycondensation, pour former des chaînes polymériques inorganiques, plus ou moins longues et ramifiées. La croissance des chaînes transforme le sol en gel. Au cours de cette transformation, on observe une augmentation de la viscosité qui traduit la formation d'une ossature solide emprisonnant une phase liquide. La gélification peut avoir lieu en solution liquide ou bien être activée par la reconcentration des espèces lors de l'évaporation du solvant. L'évaporation totale du solvant mène à un gel sec, appelé xérogel, dont le volume peut être 5 à 10 fois inférieur à celui du gel humide. Lors de l'élaboration de films minces, de très faibles quantités de matière sont mises en jeu. Ainsi les transitions sol → gel → xérogel sont très rapides (de l'ordre de quelques secondes) et donc pratiquement indissociables. Le xérogel final est un composé oxyde poreux et amorphe et qui peut être mécaniquement très fragile. En effet l'évaporation très rapide du solvant crée de fortes contraintes capillaires au sein du matériau. Celles-ci ne peuvent s'homogénéiser dans l'épaisseur car l'évaporation du solvant n'a lieu que par les faces externes du matériau en contact avec l'air. D'autre part, dans le cas de films minces, leur adhésion sur le substrat empêche la relaxation des contraintes. Ainsi les films trop épais (une à quelques centaines de nm) ont tendance à se fissurer et on opte alors pour une procédure de dépôt multicouche pour ajuster l'épaisseur des films au dessus de cette limite.

Il est intéressant de noter que si la transformation complète liquide-solide (sol → gel) s'effectue à température ambiante, il est souvent utile de traiter les films xérogels à plus ou moins haute température pour en améliorer les caractéristiques. Si la température de traitement est assez haute, le traitement induira la pyrolyse des derniers groupes alkoxy qui n'auraient pas été hydrolysés, ainsi que la condensation des derniers groupements hydroxyles, et on obtiendra ainsi un film d'oxyde pur. Le traitement peut aussi induire une densification du film mince et améliorer les propriétés mécaniques des films sol-gel. Un traitement thermique des films minces peut aussi s'avérer utile pour obtenir des couches minces d'oxyde cristallisé. La cristallisation est nécessaire pour tirer avantages des propriétés semi-conductrices des films d'oxydes métalliques comme le TiO₂. Pour ce faire, tous les résidus alkoxy doivent être totalement pyrolysés car ils jouent le rôle d'impuretés structurales et inhibent la cristallisation à basse température. Typiquement, une température de 350°C ou plus est nécessaire pour obtenir des films de TiO₂ sol-gel cristallisés. Par la suite, nous verrons que la versatilité du procédé sol-gel nous permet d'élaborer des particules de TiO₂ cristallines préformées en solution liquide, permettant un dépôt de films cristallisés à température ambiante.

I.B. Dépôt par spin coating

Les films minces sol-gel peuvent être obtenus par plusieurs méthodes de dépôt en phase liquide comme, le dip-coating, le spray-coating, ou encore le spin-coating. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée dans ce travail. Le principe général du spin-coating a été décrit par Bornside et al. selon une procédure en quatre étapes illustrées sur la Figure II-2 (Bornside et al., 1987). Durant la première étape de dépôt, un excès de liquide est déposé au centre du substrat et s'étale lentement. Le substrat est ensuite mis en rotation. La force centrifuge générée par l'accélération radiale permet au liquide de s'étaler et de recouvrir totalement le substrat. Une fois la vitesse de rotation désirée atteinte, celle-ci est maintenue constante pendant une durée donnée pour que l'épaisseur du film s'homogénéise et que l'excès de liquide soit évacué. Enfin, durant la dernière étape, l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film xérogel (NB : l'évaporation peut déjà avoir lieu lors des deux étapes précédentes).

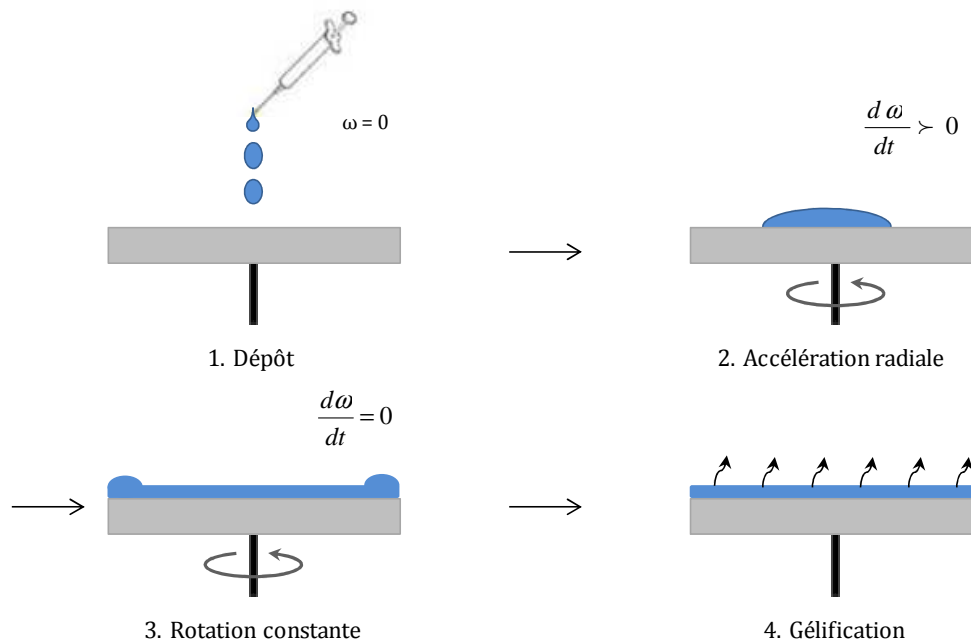


Figure II-2 : Étapes du processus de dépôt par spin-coating

D'après ces mécanismes, un film liquide épais et uniforme est formé pendant l'étape 3 durant laquelle la rotation est maintenue constante. L'épaisseur de ce film (h) est décrite par l'équation (II-6) :

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (\text{II-6})$$

Après évaporation du solvant, le film s'amincit et son épaisseur finale (h_{final}) est décrite par l'équation (II-7) :

$$h_{final} = \left(1 - \frac{m_0}{m_A}\right) \cdot \left(\frac{3\eta e}{2m_0\omega^2}\right)^{1/3} \quad (\text{II-7})$$

Dans ces équations, h_0 est l'épaisseur initiale du film, t le temps, ω la vitesse de rotation, ρ la densité de la solution, η la viscosité de la solution, m_A la masse du solvant volatile par unité de volume, m_0 est la valeur initiale de la masse de solvant volatile par unité de volume, et e le taux d'évaporation qui dépend du coefficient de transfert de matière. Dans ce travail, les films minces ont été réalisés à l'aide d'un dispositif de spin-coating SUSS microtec CT62. Les paramètres d'utilisation sont détaillés dans le paragraphe II.B.

II. Protocole d'élaboration des films composites TiO₂-SiO₂

II.A. Élaboration des sols composites TiO₂-SiO₂

Les sols composites TiO₂-SiO₂ ont été élaborés selon des protocoles mis au point au LMGP. Ils sont obtenus par mélange d'un sol de silice et d'une suspension cristalline (CS) de TiO₂ anatase. La CS est préparée à partir d'une solution mère polymérique de TiO₂ notée MS. Le précurseur utilisé pour préparer la MS est le tétraisopropyl orthotitanate (TIPT). Le TIPT est mélangé à de l'eau millipore et de l'acide chlorhydrique dans de l'éthanol absolu comme solvant (Langlet et al., 2001). La concentration en TIPT a été fixée à 0,4 M et les ratios molaires TIPT/H₂O/HCl à 1/0,82/0,13. La MS est ensuite murie pendant 48 heures à température ambiante avant utilisation.

La suspension cristalline de TiO₂ anatase dans l'éthanol absolu est ensuite réalisée à partir de la MS suivant une procédure multi-étapes (Langlet et al., 2003). La MS est tout d'abord diluée dans de l'eau millipore en excès selon un ratio molaire H₂O/TIPT de 90. Le tout est ensuite autoclavé pendant 6 heures à 130 °C. Le fort excès en eau de la solution ainsi que l'acidité du milieu permettent d'activer l'hydrolyse et de ralentir les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation, c'est-à-dire de répulsion électrostatique entre espèces hydrolysées fortement protonnées par les conditions acides. Cette séparation des mécanismes réactionnels mène l'hydrolyse à complétion avant que les réactions de polycondensation ne prennent place de façon significative. Il en résulte des clusters d'oxyde pur qui servent de sites de nucléation aux cristallites de TiO₂. Ces mécanismes réactionnels sont par ailleurs activés thermiquement lors de l'autoclavage à 130 °C qui conduit à la formation de nanoparticules de TiO₂ cristallisées dans la phase anatase. Une procédure d'échange eau-éthanol est ensuite effectuée dans le but d'obtenir une suspension cristalline dans de l'éthanol absolu. Dans ce travail de thèse, la quantité d'éthanol absolu ajoutée a été calculée pour que la concentration en TiO₂ dans la suspension finale soit fixée à 0,12 M, 0,18 M, 0,24 M ou 0,48 M. La suspension finale est composée de nanocristallites de TiO₂ anatase d'environ 5-6 nm de diamètre (la Figure II-3), agrégés sous forme de particules polycristallines d'environ 50-100 nm de diamètre. La concentration de 0,48 M correspond à une limite expérimentale au-delà de laquelle on observe une

rapide agrégation des particules de TiO_2 dans la CS ce qui mène à des films minces de mauvaise qualité optique après dépôt du sol. En dessous de cette limite, les phénomènes d'agrégation sont atténués, et les films résultant de ces solutions sont de bonne qualité (Langlet et al., 2003). Ainsi, ces suspensions peuvent être conservées pendant plusieurs jours, voire semaines, à température ambiante avant d'être utilisées pour le dépôt de films minces de TiO_2 pur ou être mélangées à des sols de silice pour former des sols composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Les études antérieures menées au LMGP ont en particulier montré que cette formulation CS concentrée à 0,24 M, conduit à des films de TiO_2 anatase très homogènes, de faible rugosité, et du fait de leur bon degré de cristallisation, ces films présentent une très bonne activité photocatalytique sans nécessiter de traitement post-dépôt à haute température (Langlet et al., 2006, Fallet et al., 2006).

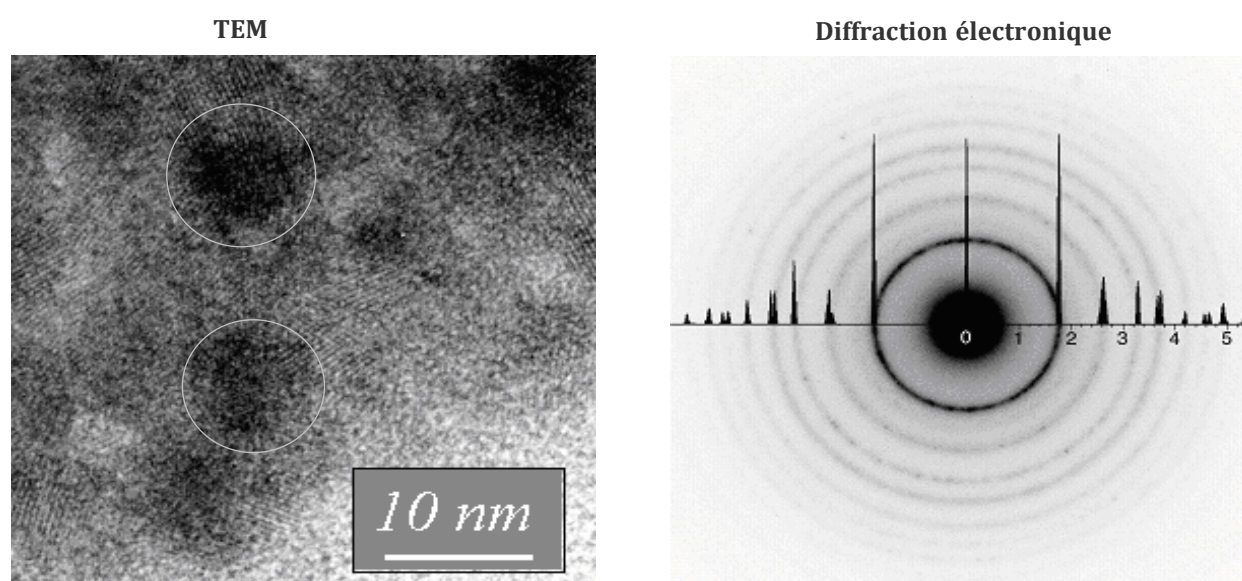


Figure II-3 : Image haute résolution de microscopie électronique en transmission (MET) et cliché de diffraction électronique associé des cristallites de TiO_2 anatase formés dans la CS. À gauche, les cercles représentés sur l'image MET représentent les particules de TiO_2 monocristallines. À droite, le cliché de diffraction électronique est associée au spectre de référence du TiO_2 anatase

Deux sols de silice (notés S1 et S4 en référence aux travaux antérieurs du LMGP) ont été utilisés dans ce travail. Ces sols ont été préparés par dilution de tétraéthoxysilane (TEOS) dans de l'éthanol absolu, de l'eau millipore, et de l'acide chlorhydrique (Houmard et al., 2007, Houmard et al., 2008).

Des études précédentes ont montré que la réactivité sol-gel des sols de silice peut influencer les propriétés hydrophiles des films composites (Houmard et al., 2007, Houmard et al., 2008). Notamment, les meilleurs résultats de mouillabilité ont été obtenus pour des composites réalisés à partir du sol noté S4. Comme nous le détaillerons dans le Chapitre IV, ce sol est très peu réactif et composé de chaînes Si-O-Si courtes et peu ramifiées, ce qui favorise la formation d'un plus grand nombre d'interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dans les films composites en résultant. Dans ce cas, les sols

utilisés pour l'élaboration de films composites TiO₂-SiO₂ proviennent d'une solution de silice dont la concentration en TEOS a été initialement fixée à 2,35 M et le ratio molaire TEOS/H₂O/HCl à 1/0,5/0,004 (pH = 2, et rapport eau/TEOS rw = 0,5). Ce sol est ensuite étuvé pendant 48 heures à 60 °C après quoi il est dilué dans l'éthanol absolu pour obtenir des sols S4 de concentration en TEOS de 0,12 M, 0,18 M, 0,24 M ou 0,48 M.

Par la suite, les CS et les sols de silice de concentration en TiO₂ et TEOS équivalente sont mélangés selon des ratios molaires Si/(Si+Ti) de 0, 20, 40, 60, 80 et 100 %. Dans cette configuration, la concentration totale en (Si+Ti), et donc la quantité de matière déposée par spin-coating, restent identiques quel que soit le ratio Si/(Si+Ti) des sols composites. Toutefois, la faible réactivité du sol S4 ne permet pas d'obtenir des films de silice pure. En effet, quelle que soit la concentration de ce sol S4, son dépôt entraîne un démoillage total du substrat, certainement dû à des chaînes polymériques Si-O-Si trop faiblement développées qui ne sont pas capables de contrecarrer les effets de tension de surface durant la transformation liquide-solide. Les films purs de silice ont donc été réalisés à partir d'une solution de silice plus réactive et également plus concentrée notée S1. Dans une première étape, une solution de silice dont la concentration en TEOS est fixée à 2,35 M et le ratio TEOS/H₂O/HCl à 1/2,2/0,00013 (pH = 3,5 rw = 2,2) est élaborée puis étuvée 48 h à 60 °C. Le sol est ensuite dilué pour obtenir une concentration en TEOS de 1,5 M. Des films composites TiO₂-SiO₂ ont également été déposés en mélangeant le sol S1 et la CS dans les mêmes proportions molaires que précédemment. Il est à noter que, dans ce cas, la concentration de TEOS dans la S1 étant très supérieure à la concentration de TiO₂ dans la CS, pour un volume fixé de sol composite, la quantité de matière déposée, et donc l'épaisseur des films résultant, augmentent avec la teneur en Si. Comme nous le verrons dans le Chapitre IV, du fait de la réactivité accrue du sol S1, les films composites TiO₂-SiO₂ réalisés à partir de ce sol présentent de moins bonnes propriétés de mouillage par rapport au sol S4. Mais nous montrerons aussi dans ce travail comment des approches spécifiques permettent d'accroître ces propriétés de mouillage.

II.B. Dépôt par spin-coating

Les films composites ont été élaborés par spin-coating sur des substrats de silicium (100). Les wafers de silicium sont préalablement recuits 2 h à 500 °C sous air pour favoriser la formation d'une couche de silice native propre et éliminer la contamination carbonée. Cette couche native de silice, présente en extrême surface des substrats, empêche les interactions film-substrat qui pourraient altérer les propriétés intrinsèques des films et favorise l'adhésion du film sol-gel. Une fois refroidis, les wafers sont clivés en substrats de 3x3 cm² et sont stockés dans de l'eau millipore. Juste avant le dépôt, les substrats sont nettoyés à l'éthanol et séchés à l'air comprimé. Pour les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission, les dépôts ont été réalisés sur des substrats de verre. Ces substrats n'ont pas subi de traitement thermique préalable et ont simplement été nettoyés à l'éthanol

puis séchés à l'air comprimé avant le dépôt. Après une agitation magnétique de 30 minutes, un volume de 300 µL du sol composite est déposé sur le substrat qui est alors mis en rotation à une vitesse de 3000 rpm pendant 1 s. Pour obtenir des films d'épaisseur variable, cette opération peut être répétée plusieurs fois. Entre chaque opération de dépôt le film est stabilisé 5 min à 500 °C. Les films mono ou multicouches sont ensuite recuits 2 h à 500 °C sous air puis sont refroidis sous conditions ambiantes. Les films purs de TiO₂ et de SiO₂ ont aussi été préparés selon le même mode opératoire à partir des CS et du sol S1. Par la suite, les films composites réalisés à partir du sol S4 seront nommés SX-C-n où X correspond au ratio molaire Si/(Si+Ti), C est la concentration en (Si+Ti) et n le nombre de couches déposées. Pour alléger cette nomenclature, l'absence de précision concernant la concentration ou le nombre de couches déposées correspond au cas général où la concentration en (Si+Ti) est de 0,24 M et qu'une seule couche a été déposée. En ce qui concerne les films composites issus du sol S1, seuls des dépôts monocouches ont été étudiés à partir d'une concentration en (Si+Ti) fixée, et nous utiliserons la nomenclature allégée SX. Des variantes à ces protocoles ont également été étudiées. Elles seront détaillées dans les chapitres expérimentaux qui leur sont dédiés.

Références

- BORNSIDE, D. E., MACOSKO, C. W. & SCRIVEN, L. E. 1987. ON THE MODELING OF SPIN COATING. *Journal of Imaging Technology*, 13, 122-130.
- BRINKER, C. J. & SCHERER, W. G. 1990. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, London, Academic press limited.
- FALLET, M., PERMPOON, S., DESCHANVRES, J. L. & LANGLET, M. 2006. Influence of physico-structural properties on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films. *Journal of Materials Science*, 41, 2915-2927.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2007. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. *Applied Surface Science*, 254, 1405-1414.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2008. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. *Surface Science*, 602, 3364-3374.
- LANGLET, M., BURGOS, M., COUTIER, C., JIMENEZ, C., MORANT, C. & MANSO, M. 2001. Low Temperature Preparation of High Refractive Index and Mechanically Resistant Sol-gel TiO₂ Films for Multilayer Antireflective Coating Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 139-150.
- LANGLET, M., KIM, A., AUDIER, M., GUILLARD, C. & HERRMANN, J. M. 2003. Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates. *Journal of Materials Science*, 38, 3945-3953.
- LANGLET, M., PERMPOON, S., RIASSETTO, D., BERTHOMÉ, G., PERNOT, E. & JOUD, J. C. 2006. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214.

Chapitre III.

Méthodes de caractérisation

Sommaire

Chapitre III.	Méthodes de caractérisation.....	51
I.	Méthodes de caractérisation physico-chimiques.....	53
I.A.	Microscopie Électronique à Balayage	53
I.B.	Microscopie optique.....	54
I.C.	Microscopie à Force Atomique.....	54
I.D.	Microscopie Électronique en Transmission	55
I.E.	Éllipsométrie monochromatique	55
I.F.	Spectroscopie de photo-électrons X	56
I.G.	Diffraction des rayons X.....	57
I.H.	Spectrométrie UV-Visible.....	59
II.	Mouillabilité de surface	60
II.A.	Principe général de la mouillabilité	60
II.A.1.	Rappel sur la thermodynamique des surfaces	60
II.A.2.	Méthode de la goutte posée.....	61
II.B.	Mouillage des surfaces texturées	62
II.B.1.	Cas d'une surface chimiquement hétérogène.....	63
II.B.2.	Cas d'une surface rugueuse	63
II.B.3.	Cas d'une surface poreuse.....	65
II.C.	Mesure de l'angle de contact.....	67
	Références	70

Ce chapitre présente les méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail. La première partie détaille les instruments utilisés de manière routinière pour analyser les propriétés physico-chimiques et morphologiques des revêtements sol-gel. La seconde partie décrit les principes généraux de la mouillabilité de surface ainsi que les méthodes mises en œuvre pour la mesurer. Des méthodes de caractérisation plus spécifiques seront décrites dans les chapitres qui leur sont dévolus.

I. Méthodes de caractérisation physico-chimiques

I.A. Microscopie Électronique à Balayage

Dans ce travail, la morphologie des revêtements élaborés a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB). Cette technique d'imagerie, classiquement utilisée pour étudier des objets dont la taille est inférieure à la résolution maximale d'un microscope optique, est basée sur les interactions électrons-matière entre un échantillon placé sous vide et un faisceau d'électrons focalisé par un jeu de lentilles électromagnétiques. Les techniques d'imagerie classiques sont basées sur la détection des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des atomes sous l'effet du faisceau incident. Leur faible énergie cinétique (quelques dizaines d'eV) implique qu'ils ne pourront être détectés qu'à la condition d'être produits à proximité de la surface de l'échantillon étudié. Ainsi la quantité d'électrons secondaires détectés dépend fortement de la topologie (morphologie, rugosité) de la surface analysée et très peu de la nature chimique du matériau. Les électrons rétrodiffusés proviennent quant à eux d'interactions élastiques entre les électrons du faisceau incident et les noyaux des atomes du matériau. Leur énergie est bien plus importante que celle des électrons secondaires (quelques dizaines de keV) ce qui leur permet d'être émis à partir d'une plus grande profondeur dans l'échantillon. Ces électrons sont peu sensibles à la topologie de surface mais très sensibles à la nature chimique du matériau, car plus le numéro atomique des atomes constituant la matière est élevé, plus l'émission d'électrons rétrodiffusés est importante. Cette méthode d'imagerie est donc basée sur un contraste de phase qui permet d'apprécier l'homogénéité chimique d'un échantillon. Cependant, la technique d'imagerie par détection des électrons rétrodiffusés n'est pas adaptée à nos échantillons composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ car les différences de contraste chimique entre les différentes phases ne sont pas suffisamment intenses. L'imagerie MEB nécessite des échantillons suffisamment conducteurs pour pouvoir évacuer l'excès d'électrons reçus. Toutefois, on peut avoir recours à une métallisation de la surface (dépôt d'un film mince de carbone ou d'or) pour favoriser la conductivité de matériaux peu conducteurs. Dans cette étude, les images ont été réalisées par détection des électrons secondaires, à l'aide d'un MEB équipé d'un canon à effet de champ (Field Electron Gun ; MEB-FEG par abus de langage franco-anglais). Cette variante permet

d'augmenter les pouvoirs de détection et de résolution d'un MEB classique. L'appareillage utilisé au LMGP est un microscope *FEI QUANTA 250 ESEM* opérant à 10 ou 15 keV.

I.B. Microscopie optique

Au cours de ce travail, un microscope optique (MO) binoculaire *LEICA DMLM* équipé d'une caméra numérique a été utilisé pour observer nos échantillons. Ce microscope permet d'obtenir des images de nos échantillons à relativement grande échelle (x50) et est basé sur l'illumination et la réflexion d'une lumière blanche à la surface de l'échantillon étudié. La lumière réfléchie est collectée par un objectif et une série de lentilles va former une image agrandie de l'objet. Cette technique d'imagerie a été utilisée pour analyser l'homogénéité de nos films sol-gel, ainsi que pour déterminer des taux de recouvrement de nos échantillons. Pour calculer le taux de recouvrement, nous avons utilisé le logiciel *ImageJ*. Ce programme permet d'exacerber les contrastes entre les zones recouvertes et les zones non recouvertes de l'échantillon et de calculer la densité de surface que chacune des zones présentes sur l'image observée. Ces calculs de taux de recouvrement ont également été réalisés à partir d'images MEB-FEG.

I.C. Microscopie à Force Atomique

La morphologie de surface des films ainsi que leur rugosité ont été étudiées par microscopie à force atomique (AFM par abus de langage franco-anglais). Cette méthode repose sur des interactions atomiques (répulsion ou attraction) entre une surface et une pointe très fine fixée au bout d'un levier élastique et sur lequel un laser se réfléchit. Ces interactions induisent des déflexions du levier qui elles-mêmes induisent des différences de réflexion du laser qui sont enregistrées sur une photo-diode. Cette déflexion permet ainsi de caractériser la topographie de surface et de mesurer la rugosité de surface. Celle-ci peut être caractérisée via la rugosité RMS (Root Mean Square) (III-1) :

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Z_i - Z_m)^2}{n - 1}} \quad \text{(III-1)}$$

Où Z_m est la valeur moyenne des hauteurs sur la surface analysée, et Z_i est la valeur courante de la hauteur et n le nombre de points de mesure. Le paramètre 'r' défini comme le rapport de la surface réelle du matériau sur la surface plane projetée est un autre paramètre de rugosité permettant de quantifier la topographie.

Contrairement au MEB, l'AFM peut être utilisé sur toutes sortes de matériaux car il ne requiert pas d'échantillons conducteurs. Les mesures AFM réalisées au LMGP ou au SIMaP sont collectées en mode 'Tapping' sur un appareil *DIGITAL INSTRUMENT NANOSCOPE 3100*, à l'aide d'une pointe en nitrure de silicium d'un rayon de courbure d'environ 15 nm. Comme nous le verrons dans le

Chapitre V, l'AFM a également été mis en œuvre pour tenter de mettre en évidence des effets de charges électriques à la surface des revêtements composites TiO₂-SiO₂.

I.D. Microscopie Électronique en Transmission

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est une technique d'analyse utilisée pour étudier la microstructure des matériaux dont la résolution peut aller jusqu'à quelques Angstroms. Cette technique de microscopie est basée sur la transmission d'un faisceau d'électrons au travers du matériau étudié. L'épaisseur de l'échantillon doit donc être particulièrement fine pour permettre la transmission des électrons. Les interactions entre les électrons et la matière permettent d'obtenir soit une imagerie de la structure interne du matériau (mode image), soit des clichés de diffraction électronique (mode diffraction ou SAED pour Selected Area Electron Diffraction). Il est ainsi possible de déterminer la taille et la forme des grains constituant le matériau ainsi que la structure cristallographique du matériau à échelle locale. Les analyses MET à haute résolution de la tranche des films composites TiO₂-SiO₂ ont été réalisées au LMGP sur un microscope *JEOL-2010 LaB₆* fonctionnant avec une tension d'accélération de 200 kV. Les images de films minces présentées dans ce travail ont été réalisées sur des échantillons amincis mécaniquement jusqu'à une épaisseur d'environ 5 à 10 microns à l'aide de la technique du tripode. Ensuite, l'épaisseur de l'échantillon est finalisée par amincissement ionique à l'aide d'un faisceau d'ions argon afin d'obtenir un film très mince, d'environ 50 nm d'épaisseur, permettant la transmission des électrons. Dans ce travail, des images en champ clair (analyse du faisceau transmis) et en champ sombre (analyse d'un faisceau diffracté particulier) de la tranche des films composites ont été réalisées. Au cours des observations en champ clair, des analyses dispersive en énergie (EDX par abus de langage franco-anglais) ont été réalisées pour déterminer le ratio atomique Si/Ti. Ce ratio est obtenu grâce au rapport des intensités du pic Si_{K α} (1.74 keV) par rapport au pic Ti_{K α} (4.51 keV). La taille de zone sondée par EDX est d'environ 50 nm.

I.E. Éllipsométrie monochromatique

L'épaisseur et l'indice de réfraction des couches minces composites ont été mesurés par éllipsométrie monochromatique au CIME (Centre Interuniversitaire de Micro-Électronique de Grenoble) sur un éllipsomètre *GAERTNER LI16B* opérant à une longueur d'onde de 633 nm. Cette technique est basée sur le changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux lors de sa réflexion par un matériau. La modification du champ électromagnétique dépend de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film étudié et est traduite par des paramètres angulaires Ψ et Δ . Si on considère que le coefficient d'absorption est négligeable (ce qui est le cas pour des oxydes de TiO₂ et de SiO₂ à 633 nm), ces paramètres permettent de déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur des films à l'aide d'algorithmes adaptés.

La porosité volumique totale (en vol%) peut être déduite des valeurs de l'indice de réfraction grâce à la formule de Lorentz-Lorenz (III-2) (Born and Wolf, 1999) :

$$1 - \frac{P}{100} = \frac{n^2 - 1}{N_i^2 - 1} \cdot \frac{N_i^2 + 2}{n^2 + 2} \quad (\text{III-2})$$

Où P est la porosité volumique totale, n est l'indice de réfraction du film, N_i est l'indice de réfraction théorique du matériau massif : $N_1 = 2,50$ pour le TiO_2 anatase et $N_2 = 1,45$ pour la silice amorphe, et N_C pour le composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ massif d'une composition donnée (Weast and Shelby, 1967). Dans ce travail, l'indice N_C est décrit par la loi de mélange de Lorentz-Lorenz suivante (Aspnes, 1982) (III-3) :

$$\frac{N_C^2 - 1}{N_C^2 + 2} = f_1 \frac{N_1^2 - 1}{N_1^2 + 2} \cdot f_2 \frac{N_2^2 - 1}{N_1^2 + 2} \quad (\text{III-3})$$

Où f_1 et f_2 sont respectivement les fractions molaires de TiO_2 et de SiO_2 du sol dont le film composite est dérivé.

I.F. Spectroscopie de photo-électrons X

La chimie des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ a été analysée par spectrométrie de photo-électrons X (XPS par abus de langage franco-anglais). Cette technique repose sur les interactions entre un faisceau de photons X et les atomes du matériau. Une partie de l'énergie des photons X est absorbée par les atomes qui se retrouvent dans un état excité. Un électron d'un niveau de cœur va alors être émis afin de perdre ce surplus d'énergie. On estime qu'un photo-électron généré peut parcourir en moyenne une distance λ de quelques nm, appelée libre parcours moyen, avant de subir une collision inélastique, source de perte d'énergie. La XPS est donc une technique d'analyse d'extrême surface.

Le principe de la XPS consiste à analyser l'énergie cinétique (E_C) des photo-électrons sous l'effet de l'irradiation X, afin de déterminer l'énergie de liaison (E_l) retenant initialement l'électron au noyau atomique. L'énergie de liaison et l'énergie cinétique sont théoriquement liées par l'équation (III-4) :

$$E_C = h\nu - E_l - \phi \quad (\text{III-4})$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons X qui est fixée et connue, et ϕ est le travail de sortie du spectromètre qui est déterminé par une calibration du détecteur à l'aide d'échantillons étalons. L'énergie de liaison des électrons de cœur est caractéristique de la nature chimique des éléments du matériau et des liaisons chimiques mises en jeu entre ces différents éléments. L'analyse de l'énergie cinétique des photo-électrons couplée à une analyse de nombre permet d'obtenir un spectre de raies dont la position est caractéristique d'un élément de surface. La position des pics est tabulée dans la littérature (Briggs and Seah, 1983) et leur intensité est proportionnelle au nombre d'électrons émis par un élément donné. Il est ainsi possible de déterminer la concentration d'un élément donné au sein de l'épaisseur sondée.

Toutefois, avant exploitation, l'intensité des pics doit être corrigée par le facteur de sensibilité (S) de chaque élément qui est défini par la relation (III-5) :

$$S = \sigma \cdot T \cdot \lambda \quad \text{(III-5)}$$

Où σ est la section efficace de photo-ionisation du niveau de cœur de l'élément considéré et T est la fonction de transmission du spectromètre. Les valeurs des facteurs de sensibilité utilisées dans ce travail sont issues du "XPS PHI Handbook" et sont retranscrites dans le Tableau III-1 :

Tableau III-1 : Facteur de sensibilité atomique (S) des éléments observés

Éléments	Ti	Si	O	C
S	1,1	0,17	0,63	0,205

Les analyses de surface ont été réalisées au SIMaP par XPS à l'aide d'un dispositif XR3E2 de VACUUM GENERATOR avec une source X utilisant la raie K_{α} du magnésium d'énergie 1253,6 eV et une résolution de 0,1 eV. La source X opère sous ultra-vide (10^{-10} mBar) à 15 KV avec un courant de 20 mA. Avant l'acquisition des spectres, les échantillons sont placés sous un vide secondaire (10^{-8} mBar) pendant 12 heures dans une chambre d'introduction afin de maîtriser la désorption sous vide des matériaux utilisés. Les photo-électrons sont collectés par un analyseur hémisphérique selon un angle de 90° par rapport à la surface analysée ce qui permet d'analyser une épaisseur de 5-6 nm (en considérant un parcours libre moyen λ_m d'environ 1,8 nm). Le logiciel *Avantage* de THERMO ELECTRIC a été employé pour le traitement des spectres. Les spectres sont calibrés à partir de l'énergie de liaison du carbone de contamination à 284,6 eV.

I.G. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier les phases cristallines et estimer la taille des cristaux constituant les films minces sol-gel. Les interactions des rayons X avec les nuages électroniques des atomes provoquent des oscillations au sein du nuage et la ré-émission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Les interférences entre les ondes ré-emises sont destructives dans la majeure partie des directions de l'espace. Grâce à l'organisation périodique des atomes dans un matériau cristallisé, il existe toutefois des directions dans lesquelles les interférences des ondes ré-emises sont constructives. Ces conditions sont déterminées par la loi de Bragg décrites par l'équation (III-6) :

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

Où n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction, λ est la longueur d'onde du faisceau incident, d_{hkl} est la distance entre les plans interréticulaires d'indice de Miller hkl , et θ est l'angle entre le faisceau incident de rayons X et la surface de l'échantillon.

Dans une configuration classique, le faisceau de rayons X incidents est dirigé sur l'échantillon à analyser dans une direction fixée. Au cours de la mesure, l'échantillon est mis en rotation, et son orientation par rapport au faisceau incident est caractérisée par un angle θ . Dans un même temps, le détecteur est également mis en rotation et l'orientation du réseau diffracté par rapport au faisceau incident est caractérisée par un angle 2θ . L'intensité des pics de diffraction est ainsi tracée en fonction de cet angle 2θ pour former un diffractogramme. Dans cette configuration, les plans cristallographiques diffractant, i.e. en position de Bragg, sont toujours orientés parallèlement à la surface de l'échantillon (Figure III-1a). Une configuration alternative dite en incidence rasante, est particulièrement bien adaptée à l'étude de couches très minces, car elle permet d'exacerber le signal de la couche par rapport à celui du substrat tout en maximisant la taille de la surface sondée. Dans cette configuration, le faisceau incident et l'échantillon demeurent immobiles, l'angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon étant fixé à une valeur de quelques dizaines de degré, et seule la position de détecteur varie selon une orientation caractérisée par un angle 2θ avec le faisceau incident. Les plans diffractant, dont l'orientation est caractérisée par un angle θ avec le faisceau incident, auront donc une orientation vis-à-vis de la surface de l'échantillon qui va varier au cours de l'acquisition des diffractogrammes, i.e. chaque pic de diffraction correspond à une orientation différente des plans diffractants (Figure III-1b).

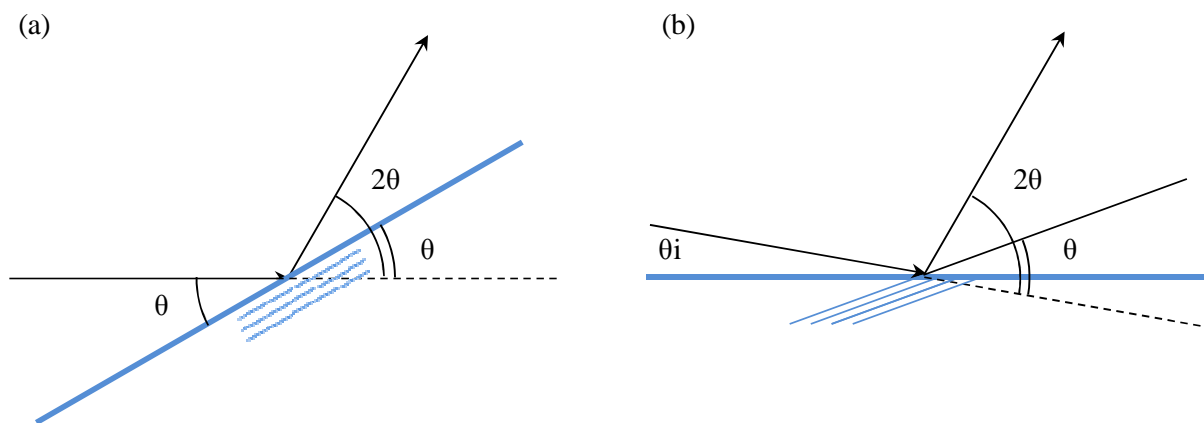


Figure III-1 : Représentation schématique de la diffraction de rayons X en $\theta/2\theta$ en configuration classique (a) et en incidence rasante (b)

Les mesures de DRX ont été réalisées au LMGP sur un diffractomètre *BRUCKER D8 ADVANCE* en mode $\theta/2\theta$ et avec une géométrie focalisante de Bragg-Brentano en incidence rasante ($\theta_i = 0,5^\circ$ ou $0,6^\circ$) en utilisant la raie K_α du cuivre ($1,54056 \text{ \AA}$). Les acquisitions ont été réalisées avec un pas

angulaire de 0,04 ou 0,06°. Les phases cristallines ont été identifiées au moyen des fiches provenant de la base de données de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). La taille des cristaux a été estimée à partir des données de diffraction X par la formule de Debye-Scherrer (équation (III-7)) :

$$D = \frac{0,89. \lambda. 180}{\cos\theta. LMH. \pi} \quad (\text{III-7})$$

Où λ est la longueur d'onde d'excitation, θ et LMH sont respectivement la demi-valeur de la position et la largeur à mi-hauteur du pic analysé, et D la taille des cristaux dans la direction cristallographique choisie.

I.H. Spectrométrie UV-Visible

La qualité optique des films minces déposés sur des substrats de verre a été analysée par spectrométrie UV-Visible en transmission. Cette technique est basée sur les interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière dans une gamme de longueur d'onde s'étendant du proche UV ($\lambda > 200$ nm) au proche infra-rouge ($\lambda < 1100$ nm). L'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition des électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure, ce qui entraîne des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau. Dans le cas de l'analyse de matériaux sous forme de couches minces déposées sur des substrats transparents, l'intensité de la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces air/film et film/substrat. Les caractérisations par UV-visible en transmission ont été réalisées au LMGP sur un spectromètre *LAMBDA 35* de *PERKIN ELMER*. Un prisme monochromateur situé entre la source lumineuse et l'échantillon permet de sélectionner et de faire varier la longueur d'onde du faisceau incident, puis un miroir divise le faisceau en deux faisceaux identiques. L'un traverse l'échantillon, tandis que l'autre sert de référence. Deux photo-détecteurs permettent de mesurer l'intensité de chacun de ces faisceaux. La transmission optique (T) est définie comme le rapport de l'intensité du faisceau transmis par rapport au faisceau de référence. Dans le cas de couches minces transparentes, la transmission sera exprimée comme un pourcentage normalisé par rapport à la référence ($T\%$) :

$$T\% = 100.T \quad (\text{III-8})$$

Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de balayage de 240 nm/min et une résolution d'acquisition de 1 nm par pas de mesure entre 200 et 1100 nm. Les spectres des couches minces déposées sur des substrats de verre sont préalablement calibrés sur un porte-échantillon vide.

II. Mouillabilité de surface

La caractérisation de la mouillabilité est une technique largement utilisée pour étudier les propriétés de surface des matériaux. Elle est définie par l'angle de contact, représenté par l'angle θ sur la Figure III-2, qui traduit l'affinité entre une surface et un liquide. Cette mesure permet de déterminer des grandeurs intrinsèques au matériau comme son énergie superficielle. Dans ce paragraphe, nous rappellerons dans un premier temps le principe général de la mouillabilité ainsi que les principes thermodynamiques relatifs à la réactivité des surfaces. Nous développerons ensuite les théories de mouillage sur des surfaces texturées avant de présenter le dispositif mis en œuvre pour mesurer les propriétés de mouillabilité de nos revêtements.

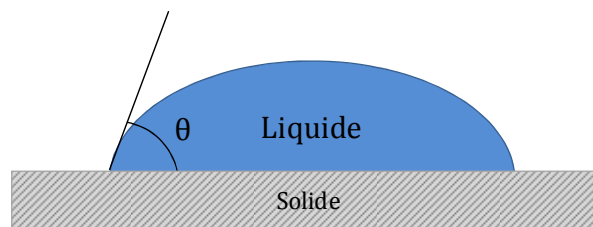


Figure III-2 : Angle de contact θ entre une surface solide et un liquide

II.A. Principe général de la mouillabilité

II.A.1. Rappel sur la thermodynamique des surfaces

La thermodynamique considère que les interactions interatomiques et intermoléculaires constituent la base de la mouillabilité, ou autrement dit l'adhésion solide-liquide. C'est actuellement le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes de mouillabilité. D'une manière générale, la thermodynamique considère que l'adhésion solide-liquide est assurée à l'échelle moléculaire grâce à des interactions de Van der Waals et des interactions acido-basiques à courte distance. Dans un liquide, un atome situé en surface subit non seulement des attractions fortes de la part des molécules situées à l'intérieur du liquide mais aussi des attractions plus faibles de la part des molécules gazeuses avoisinantes. L'ensemble de ces interactions se traduit par une tension superficielle notée γ_L . Ainsi, pour augmenter la surface d'un liquide d'une quantité dS , il faudra fournir un travail $dW = \gamma_L dS$. Grâce à la grande mobilité des atomes dans un liquide, ce dernier atteint quasi instantanément une nouvelle position d'équilibre lorsque la surface augmente.

On définit pour un solide une valeur similaire à la tension de surface pour un liquide, qui est l'énergie libre superficielle γ_s . Elle correspond au travail réversible qu'il faut fournir pour augmenter l'aire d'une surface solide d'une quantité égale à l'unité. Cette énergie résulte, comme dans le cas du liquide, du déséquilibre des liaisons atomiques libres en surface auquel viennent s'ajouter les perturbations dues aux espèces susceptibles de s'adsorber.

Lorsque deux phases sont en contact, les molécules de chaque phase se trouvent attirées par les molécules de leur propre phase ainsi que par les molécules de la phase adjacente. Ces interactions engendrent ainsi au niveau de l'interface une énergie libre notée γ_{SL} dans le cas d'une interaction solide-liquide, qui est différente de γ_s et de γ_L .

II.A.2. Méthode de la goutte posée

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, elle adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent entre la surface solide et le liquide. En 1805, Young propose une représentation vectorielle des forces agissantes pour décrire l'équilibre thermodynamique d'une goutte de liquide sur un solide indéformable (Young, 1805). Cette représentation est schématisée sur la Figure III-3 et mène à la relation suivante :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{III-9})$$

Où γ_{SV} est l'énergie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide, γ_{LV} la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur, γ_{SL} l'énergie libre interfaciale entre le liquide et le solide et θ l'angle de contact du liquide sur le solide.

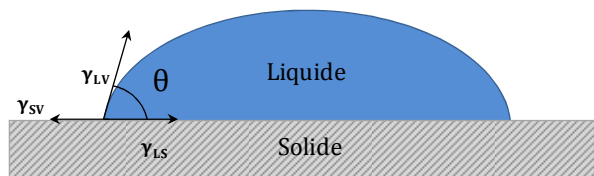


Figure III-3 : Mouillage d'un solide par un liquide – Représentation de Young

Cette approche a souvent été critiquée, car dans ce modèle, les énergies sont représentées par des vecteurs. Toutefois, l'utilisation d'un cycle thermodynamique permet de vérifier le bien fondé de cette relation (Lavielle, 1989). Dans la pratique, γ_{SV} (γ_{LV}), l'énergie libre superficielle du solide (liquide) en

présence de vapeur adsorbée, est régulièrement assimilée à γ_s (γ_L), l'énergie libre superficielle du solide (liquide) sans vapeur adsorbée. Toutefois, la nature de la vapeur peut notablement modifier la valeur de l'énergie de surface du solide pur et cet effet est d'autant plus important que l'énergie du matériau est élevée, car cela favorise l'adsorption des espèces provenant de la phase vapeur. Pour prendre en compte cet effet, on peut définir une pression d'étalement Π_e du liquide, qui correspond à la soustraction de γ_{SV} à γ_s et que l'on insère dans l'équation de Young. En revanche, dans le cas d'un liquide soumis à sa propre vapeur, l'approximation $\gamma_L \approx \gamma_{LV}$ se justifie car l'adsorption reste très limitée.

La valeur de l'angle de contact de Young entre une surface et un liquide donnés dépend donc de la tension de surface du solide définie ci-dessus. Si le matériau possède une faible tension de surface, l'eau aura du mal à s'étaler du fait du manque de liaisons chimiques actives permettant de créer des liaisons hydrogènes. On observera alors un angle de contact de l'eau supérieur à 90° qui décrit une surface hydrophobe (Figure III-4b), et on parlera de surface superhydrophobe si l'angle de contact est supérieur à 150° (Figure III-4a). En revanche, un matériau à haute tension de surface favorise la création de liaisons hydrogène avec l'eau qui aura tendance à bien s'étaler sur la surface solide. Ces matériaux sont caractérisés par un angle de contact de l'eau inférieur à 90° (Figure III-4c) et sont qualifiés de matériaux hydrophiles, voire superhydrophiles si l'angle est proche de zéro (Figure III-4d). Les surfaces superhydrophiles présentent un fort intérêt d'un point de vue industriel (surfaces autonettoyantes) et ont guidé les objectifs de cette thèse, mais nous verrons aussi que ce travail ouvre de nouvelles voies pour le développement de surfaces superhydrophobes.

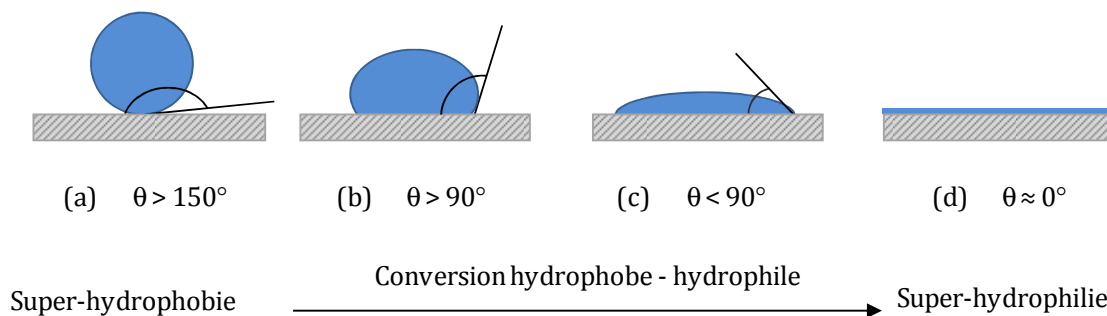


Figure III-4 : Profil de l'angle de contact de l'eau en fonction de l'hydrophilie de la surface

II.B. Mouillage des surfaces texturées

La mesure de l'angle de contact par la méthode de la goutte posée est susceptible d'être altérée par les propriétés superficielles du matériau étudié comme sa chimie ou sa morphologie. De ce fait on ne mesure plus l'angle de contact comme il est décrit par la relation d'Young (équation (III-9)), mais un angle de contact apparent noté θ^* . Des modèles simples permettent de comprendre les effets d'une

chimie hétérogène, de la rugosité ou encore de la porosité du matériau sur la valeur de l'angle de contact apparent, et sont décrits dans cette section.

II.B.1. Cas d'une surface chimiquement hétérogène

Le mouillage de surface chimiquement hétérogène est décrit par le modèle de Cassie-Baxter (Cassie and Baxter, 1944). Ce modèle considère une surface texturée constituée de deux espèces chimiquement différentes nommées A et B (Figure III-5), dont les fractions de surface occupées par chacune de ces espèces sont notées f_A et f_B ($f_A + f_B = 1$). La relation de Cassie-Baxter, décrite par l'équation (III-10), relie l'angle de contact apparent de la surface θ^* aux angles de contact de Young de chacun des constituants purs θ_A et θ_B sous réserve que les domaines superficiels des composés A et B soient très petits par rapport à la taille de la goutte (Cassie and Baxter, 1944, De Gennes et al., 2002) (NB : Les dimensions de la Figure III-5 ont été volontairement exagérées pour une meilleure compréhension).

$$\cos \theta^* = f_A \cos \theta_A + f_B \cos \theta_B \quad (\text{III-10})$$

Selon cette équation, l'angle de contact apparent est compris dans l'intervalle $[\theta_A, \theta_B]$.

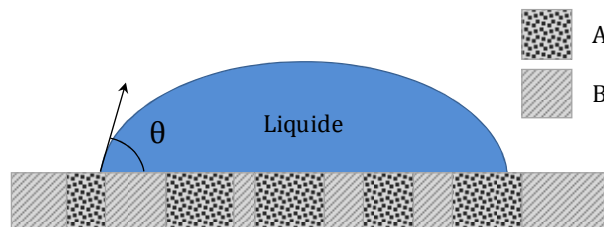


Figure III-5 : Modèle de mouillage de Cassie-Baxter sur une surface composite constituée de deux phases chimiquement différentes A et B

II.B.2. Cas d'une surface rugueuse

L'effet de la rugosité sur la mouillabilité d'une surface a été mis en évidence par Johnson et Dettre qui ont montré que l'angle de contact mesuré sur une surface de cire hydrophobe augmente avec la rugosité de la surface (Johnson and Dettre, 1964). Comme la nature chimique de la surface reste identique, cette expérience permet de déterminer uniquement les effets de la texture sur l'angle de mouillage. D'une façon plus générale, la façon dont la texturation modifie le mouillage d'une surface dépend de l'angle de contact de Young du matériau étudié. Les travaux de Shibuichi et al. illustrent

très bien cet effet (Shibuichi et al., 1996). Ces auteurs ont montré l'existence de deux modes de mouillage si les surfaces sont peu ou très vallonnées.

Wenzel fut l'un des premiers à tenter de déterminer l'effet de la rugosité sur le mouillage d'une surface (Wenzel, 1936). Cette relation décrite par l'équation (III-11) résulte d'un bilan thermodynamique lors d'une variation infinitésimale de la ligne de contact sur une surface amplifiée par un facteur de rugosité r défini comme le rapport de la surface réelle sur la surface projetée apparente ($r = 1$ pour un solide lisse). Il vise à déterminer l'angle de contact apparent θ^* sur une surface rugueuse dont l'échelle de rugosité est très petite devant celle de la goutte (Figure III-6) en fonction de l'angle de contact θ déterminé par la relation d'Young (équation (III-9)) qui n'est valable que localement :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (\text{III-11})$$

Cette relation montre bien des comportements différents selon la mouillabilité du solide non texturé défini par la valeur de θ . Si le matériau est hydrophile ($\theta < 90^\circ$), la texturation aura tendance à diminuer l'angle apparent par rapport à l'angle de contact de Young, alors que si le matériau est hydrophobe ($\theta > 90^\circ$), l'angle de contact apparent sera cette fois supérieur à l'angle de contact de Young. Cette relation montre que l'hydrophilie tout comme l'hydrophobie sont exacerbées par une augmentation de la rugosité. Comme la valeur de r n'est pas bornée, ce modèle montre qu'il existe une valeur seuil r^* de la rugosité au-delà de laquelle le mouillage d'une surface hydrophile deviendrait total, i.e. $\cos \theta = 1$ et $\theta^* = 0^\circ$, ce qui décrit une superhydrophilie apparente. Toutefois, ce point est contesté par les expériences de Shibuichi et al. qui montrent que le mouillage total d'une surface rugueuse n'est pas possible si l'angle de contact de Young reste supérieur à zéro (Shibuichi et al., 1996). D'autres modèles ont donc été développés à partir de ces observations et sont détaillés dans le paragraphe suivant (De Gennes et al., 2002, Bico et al., 2002). Pour finir, on notera que les travaux de Busscher sur des surfaces polymères ont démontré que les effets de rugosité de surface sur l'angle de contact sont négligeables lorsque la rugosité moyenne (R_a) est inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ (Busscher et al., 1984).

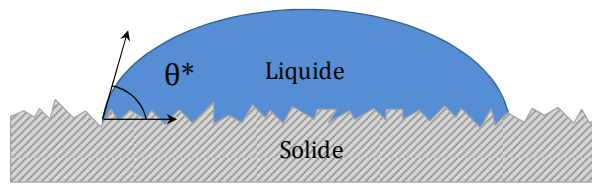


Figure III-6 : Modèle de mouillage de Wenzel sur une surface rugueuse

II.B.3. Cas d'une surface poreuse

Comme cela a été mentionné précédemment, l'eau liquide déposée sur une surface hydrophile tend à s'étaler en épousant la rugosité du matériau. Bico suggère alors qu'une surface très vallonnée peut être considérée comme une surface poreuse et qu'une partie de l'eau posée sur la surface s'imprègne dans les anfractuosités du matériau (Bico et al., 2001, Bico et al., 2002). Cette imprégnation est supposée mettre en œuvre une faible quantité de liquide, qui remplit les creux tout en laissant les sommets solides émergés. Le restant de la goutte se retrouve finalement posée sur un mélange liquide-solide qui peut être apparenté à une surface composite dont le mouillage est décrit par la relation de Cassie-Baxter (équation (III-10)) où le milieu A correspond au solide étudié et le milieu B au liquide infiltré dans les pores comme l'illustre la Figure III-7. Ce modèle considère que l'angle de contact de l'eau sur le solide est alors décrit par l'angle de contact de Young, i.e. $\theta_A = \theta$, et l'angle de contact de l'eau sur l'eau est nul i.e. $\theta_B = 0^\circ$. En considérant la fraction superficielle du solide égale à f_s et celle du liquide égale à $1 - f_s$, on obtient la relation suivante (Bico et al., 2001, De Gennes et al., 2002, Bico et al., 2002) :

$$\cos \theta^* = f_s (\cos \theta - 1) + 1 \quad (\text{III-12})$$

On remarquera que plus le solide est poreux, i.e. f_s est petit, plus l'angle de contact apparent diffère de l'angle de contact de Young. De plus, contrairement à ce que prévoit le modèle de Wenzel, le modèle de Bico ne peut pas induire de mouillage total de la surface ($\theta = 0^\circ$) par des effets de texture.

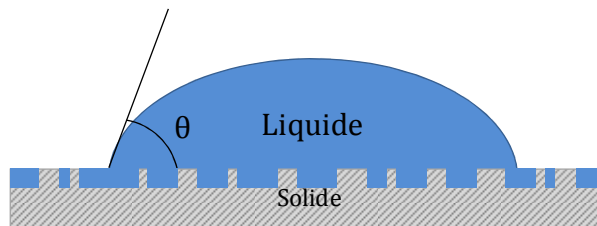


Figure III-7 : Modèle de mouillage de Bico sur une surface dont les anfractuosités du solide sont imprégnées de liquide

Toutefois ce modèle n'est valable qu'à la condition de former un film d'imprégnation en avant de la goutte. Pour une surface donnée, i.e. pour r , f_s et θ fixés, un bilan énergétique introduit un angle critique θ_C qui conditionne la formation d'un film d'imprégnation selon l'inégalité suivante (Bico et al., 2001, De Gennes et al., 2002, Bico et al., 2002) :

$$\cos \theta \geq \cos \theta_C = \frac{1 - f_s}{r - f_s} \quad (\text{III-13})$$

Ainsi, pour une surface rugueuse donnée, la valeur de θ par rapport à θ_C déterminera si le mouillage suit le modèle de Wenzel (équation (III-11)) ou le modèle de Bico (équation (III-12)). Pour un angle compris dans l'intervalle $[\theta_C ; 90^\circ]$, le solide en avant de la goutte reste sec et le mouillage est décrit par le modèle de Wenzel (équation (III-11)). Si maintenant l'angle de contact est compris dans l'intervalle $[0^\circ ; \theta_C]$, le liquide s'étale sur un composite solide-liquide et le mouillage est décrit par le modèle de Bico (équation (III-12)).

Dans le cas d'une surface rugueuse hydrophobe, la faible affinité du matériau avec l'eau peut entraîner le piégeage de bulles d'air dans les anfractuosités du matériau. Dans ce cas, la goutte d'eau repose sur une surface composite solide-air. Les deux phases, solide (A) et air (B), sont caractérisées par des angles de contact de Young $\theta_A = \theta$ et $\theta_B = 180^\circ$, et occupent respectivement des fractions superficielles f_s et $1 - f_s$. La relation de Cassie-Baxter appliquée à ce système donne la relation de mouillage suivante (Bico et al., 2001, De Gennes et al., 2002, Bico et al., 2002) :

$$\cos \theta^* = f_s (\cos \theta + 1) - 1 \quad (\text{III-14})$$

Cette relation montre qu'une grande porosité de surface (f_s petit) accentue l'effet de l'hydrophobie apparente du solide. Dès lors que des poches d'air sont présentes dans le matériau, l'angle de contact

apparent du solide texturé augmente très rapidement et celui-ci acquiert rapidement un caractère superhydrophobe caractérisé par un angle supérieur à 150°. Là encore, la formation de poches d'air est conditionnée par la relation suivante (Bico et al., 2001, De Gennes et al., 2002, Bico et al., 2002) :

$$\cos \theta \leq \cos \theta_c = \frac{f_s - 1}{r - f_s} \quad (\text{III-15})$$

Où θ_c est l'angle critique qui détermine la transition entre un mouillage de Wenzel ($\theta < \theta_c$) et un mouillage de Bico ($\theta > \theta_c$) pour des matériaux hydrophobes.

II.C. Mesure de l'angle de contact

Les angles de contact étudiés dans ce travail ont été mesurés en utilisant la méthode de la goutte posée à l'aide d'un goniomètre *KRÜSS G10* (Figure III-8). Ce dispositif est équipé d'un système d'analyse d'image se composant d'une caméra vidéo CCD, d'une carte d'acquisition reliée à un ordinateur PC et d'un logiciel de traitement d'images *DROP SHAPE ANALYSIS (DSA)*. Une lampe froide permet au logiciel de détecter une image à contre-jour de la goutte. Le logiciel détermine ensuite la ligne de base de la goutte à l'aide de son image miroir réfléchi à la surface de l'échantillon, puis mesure les angles de contact de la goutte à l'intersection avec la ligne de base via la méthode 'Circle fitting' qui est particulièrement adaptée à la mesure des faibles angles de contact (Figure III-9). Le dispositif est muni d'une chambre environnementale permettant de fixer la température et de saturer l'atmosphère en vapeur d'eau. L'utilisation d'une chambre environnementale permet d'éviter l'évaporation de la goutte pendant que celle-ci s'étale jusqu'à sa position d'équilibre. Ce problème d'évaporation est d'autant plus important que l'angle de contact est faible (échantillon hydrophile) car la surface d'échange entre le liquide et l'atmosphère est maximisée.

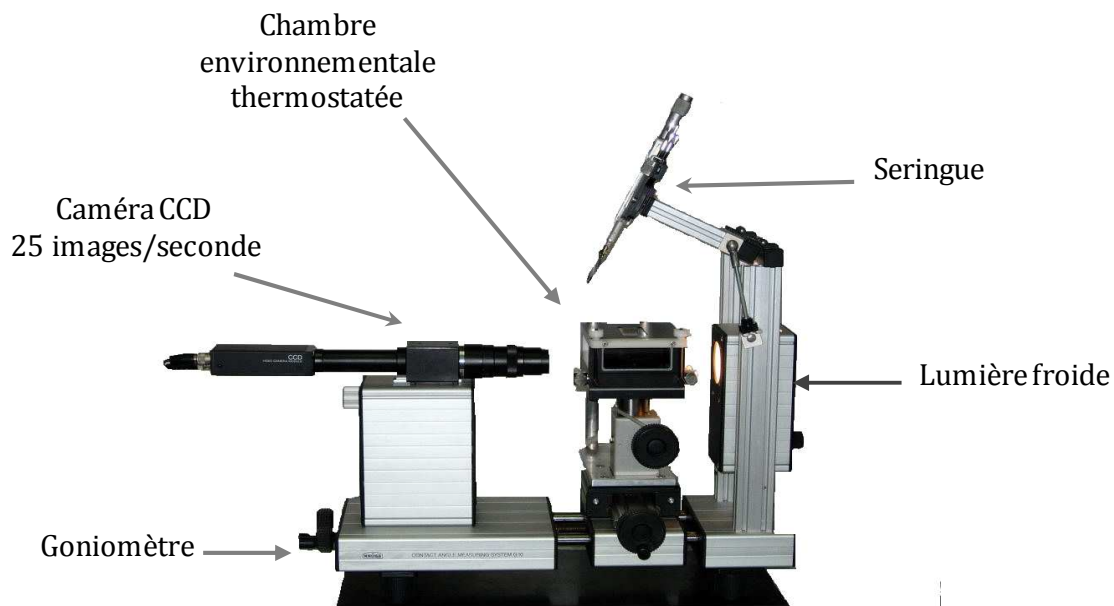


Figure III-8 : Schéma du dispositif de mesure d'angle de contact

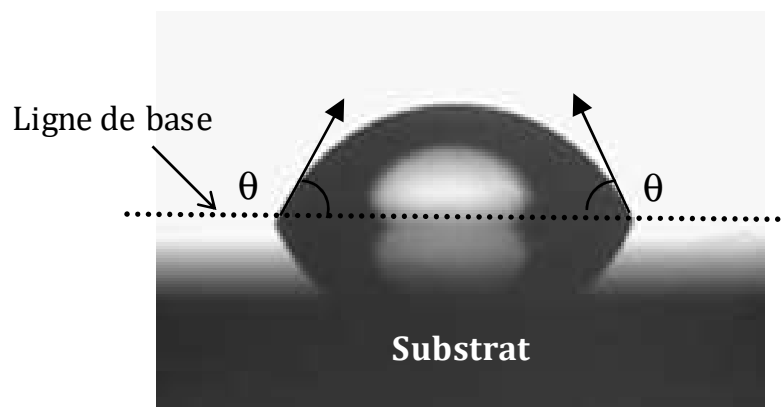


Figure III-9 : Détermination de l'angle de contact à l'aide du logiciel DSA

La mouillabilité de surface de nos échantillons a été quantifiée à l'aide de mesures d'angle de contact de gouttes d'eau deionisée ($\text{pH} = 5,7$). Avant chaque mesure, la surface de l'échantillon est dépoussiérée à l'aide d'un aérosol de gaz pur (*PRESI*). Dans le cas d'échantillons hydrophiles, ceux-ci sont insérés dans la chambre environnementale, dont l'atmosphère a été préalablement saturée en vapeur d'eau et fixée en température à 20°C . Les échantillons hydrophobes ont quant à eux été mesurés sous atmosphère ambiante. L'eau est ensuite déposée sur l'échantillon à l'aide d'une seringue inoxydable dont le micro-régulateur assure un volume de goutte constant. Ce volume a été fixé à environ $0,5 \mu\text{L}$ pour les échantillons hydrophiles tandis que les échantillons hydrophobes ont fait l'objet de mesure à volume variable. La platine permet de déplacer la seringue le long de l'échantillon

afin de déposer plusieurs gouttes, pour une meilleure statistique. Chaque goutte est alors analysée à l'aide du logiciel d'acquisition qui, après seuillage de l'image, permet de déterminer les valeurs des angles de contact. Un contrôle visuel complémentaire au traitement informatique permet d'éviter tout risque de mauvaise interprétation des images de la part du logiciel. Dans le cas d'échantillons superhydrophiles, les angles sont tout d'abord systématiquement mesurés dans les 24 heures suivant l'élaboration du film sol-gel, puis les échantillons ont été stockés dans le noir, i.e. en l'absence d'UV, sous atmosphère ambiante. Les angles de contact sont ensuite mesurés périodiquement afin d'évaluer l'effet du vieillissement des films sur leur mouillabilité.

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre I, le TiO_2 possède une superhydrophilie photo-induite quand il est exposé aux UV. Cette propriété permet d'envisager la photo-régénération de la superhydrophilie lorsque celle-ci finit par disparaître au cours d'un vieillissement prolongé. Pour étudier l'effet d'une illumination UV sur l'angle de contact des films hydrophiles, une lampe UV au mercure d'une puissance de 100 W (PAR38, Sylvania), émettant principalement à 365 nm, est placée au dessus de la chambre environnementale à une distance de 5 cm de l'échantillon étudié, imposant une intensité de 12 mW/cm^2 à sa surface. Une fenêtre en quartz est adaptée au dessus de la chambre environnementale pour que l'échantillon soit irradié tout en conservant une atmosphère saturée en eau à l'intérieur de la chambre. Avant illumination UV, les films sont rincés à l'eau puis séchés à l'aide d'un aérosol de gaz pur (*PRESI*). Les études précédentes ont montré que ce rinçage à l'eau ne modifie pas l'hydrophilie naturelle des films mais accélère leur photo-régénération (Houmard et al., 2011).

Références

- ASPINES, D. E. 1982. Optical properties of thin films. *Thin Solid Films*, 89, 249-262.
- BICO, J., THIELE, U. & QUÉRÉ, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
- BICO, J., TORDEUX, C. & QUÉRÉ, D. 2001. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55, 214.
- BORN, M. & WOLF, E. 1999. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction Light*, Cambridge, Cambridge University Press.
- BRIGGS, D. & SEAH, M. P. 1983. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, New York, Wiley J.
- BUSSCHER, H. J., VAN PELT, A. W. J., DE BOER, P., DE JONG, H. P. & ARENDS, J. 1984. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces*, 9, 319-331.
- CASSIE, A. B. D. & BAXTER, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- DE GENNES, P. G., BROCHARD-WYART, F. & QUÉRÉ, D. 2002. *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Paris, Belin.
- HOUWARD, M., BERTHOME, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2011. Enhanced cleanability of super-hydrophilic TiO₂-SiO₂ composite surfaces prepared via a sol-gel route. *Surface Science*, 605, 456-462.
- JOHNSON, R. E. & DETTRE, R. H. 1964. Contact Angle Hysteresis. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.
- LAVIELLE, L. 1989. La mouillabilité. *Annales de physique*, 14, 1-48.
- SHIBUICHI, S., ONDA, T., SATOH, N. & TSUJII, K. 1996. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 19512-19517.
- WEAST, R. C. & SHELBY, S. M. 1967. *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleaveland, OH, The Chemical Rubber Co.
- WENZEL, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 988-994.
- YOUNG, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.
- ASPINES, D. E. 1982. Optical properties of thin films. *Thin Solid Films*, 89, 249-262.
- BICO, J., THIELE, U. & QUÉRÉ, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
- BICO, J., TORDEUX, C. & QUÉRÉ, D. 2001. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55, 214.
- BORN, M. & WOLF, E. 1999. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction Light*, Cambridge, Cambridge University Press.
- BRIGGS, D. & SEAH, M. P. 1983. *Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, New York, Wiley J.
- BUSSCHER, H. J., VAN PELT, A. W. J., DE BOER, P., DE JONG, H. P. & ARENDS, J. 1984. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces*, 9, 319-331.
- CASSIE, A. B. D. & BAXTER, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- DE GENNES, P. G., BROCHARD-WYART, F. & QUÉRÉ, D. 2002. *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Paris, Belin.
- HOUWARD, M., BERTHOME, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2011. Enhanced cleanability of super-hydrophilic TiO₂-SiO₂ composite surfaces prepared via a sol-gel route. *Surface Science*, 605, 456-462.

- JOHNSON, R. E. & DETTRE, R. H. 1964. Contact Angle Hysteresis. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY.
- LAVIELLE, L. 1989. La mouillabilité. *Annales de physique*, 14, 1-48.
- SHIBUICHI, S., ONDA, T., SATOH, N. & TSUJII, K. 1996. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 19512-19517.
- WEAST, R. C. & SHELBY, S. M. 1967. *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleaveland, OH, The Chemical Rubber Co.
- WENZEL, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 988-994.
- YOUNG, T. 1805. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95, 65-87.

Chapitre IV.

Résultats antérieurs

Sommaire

I.	Réactivité des sols de silice et propriétés physico-chimiques des films composites.....	75
I.A.	Réactivité des sols de silice.....	75
I.B.	Formation des interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	76
II.	Mouillabilité des films composites.....	78
II.A.	Vieillissement sous atmosphère ambiante des films composites .	78
II.B.	Photo-régénération des films composites.....	80
III.	Nettoyabilité accrue des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	81
IV.	Conclusions et objectifs.....	84
	Références	85

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre I, l'ajout de silice permet d'augmenter considérablement l'activité photo-catalytique et la superhydrophilie photo-induite des films de TiO_2 , rendant ce système particulièrement bien adapté à des applications pour des revêtements de surface à nettoyabilité accrue (Fu et al., 1996, Machida et al., 1999, Yu et al., 2001, Mohamed et al., 2002, Guan et al., 2003, Guan, 2005, Ren et al., 2004, Maeda and Yamasaki, 2005, Shin and Kim, 2009, Zhang et al., 2009, Bellardita et al., 2010, Boroujeny et al., 2012). Selon Guan et al., la nettoyabilité accrue du système $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ découle majoritairement du caractère superhydrophile du matériau (Guan et al., 2003, Guan, 2005). Machida et al. ont en particulier noté que la superhydrophilie des composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ persiste quelques jours en l'absence d'illumination UV, alors qu'elle disparaît en quelques heures pour des films de TiO_2 (Machida et al., 1999).

Le présent travail de thèse s'inscrit dans la lignée de celui réalisé par M. Houmard. Au cours de sa thèse réalisée dans les laboratoires LMGP et SIMaP, M. Houmard a démontré que des revêtements composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ formés par des approches sol-gel spécifiques présentent non seulement une superhydrophilie photo-induite sous rayonnement UV, mais également une superhydrophilie naturelle qui peut persister sur le très long terme en l'absence de toute lumière UV (Houmard, 2009). Ce résultat original n'avait jamais encore été mentionné dans la littérature. Ce chapitre a pour but de résumer les principaux résultats de ses travaux et les problématiques qui ont guidé le travail décrit dans ce manuscrit. Dans un premier temps, nous verrons comment la réactivité sol-gel des sols de silice peut modifier la structure des chaînes polymériques $\text{-(Si-O)}_n\text{-}$ et par conséquent, la formation des interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en découlant. On montrera ensuite comment les propriétés superhydrophiles des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et leur photo-régénération sous UV sont influencées par la réactivité du sol de silice dont ils dérivent. Enfin, nous verrons en quoi leurs propriétés superhydrophiles confèrent aux films composites une nettoyabilité accrue.

I. Réactivité des sols de silice et propriétés physico-chimiques des films composites

I.A. Réactivité des sols de silice

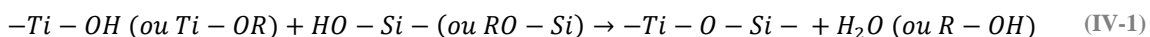
Les sols de silice utilisés pour l'élaboration des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et des films de silice pure ont été mis au point au cours des études précédentes. Les différences de réactivité entre le sol S1, très réactif, et le sol S4, peu réactif, découlent de leurs paramètres d'élaboration, comme la concentration en précurseur TEOS, la teneur en eau ou encore le pH. En effet, comme cela a été expliqué dans le Chapitre II, le précurseur TEOS s'hydrolyse partiellement en présence d'eau. Cette réaction partielle décrit un équilibre entre l'hydrolyse des groupements éthoxy et la réaction inverse d'esterification. Les groupements hydrolysés réagissent ensuite par condensation pour former des liaisons pontantes Si-O-

Si. Toutes ces réactions procèdent simultanément et conduisent au mécanisme de polycondensation. Ce mécanisme prend tout d'abord place en solution et mène au développement d'unités oligomériques $-(\text{Si-O})_n-$ diluées dans le solvant (ici l'éthanol). Il se poursuit lors de l'évaporation du solvant pour former un réseau de chaînes polymériques de silice dont les extrémités sont constituées soit de groupements Si-OR non hydrolysés, soit de groupements silanol Si-OH. Les paramètres de la solution peuvent favoriser préférentiellement les réactions d'hydrolyse ou de condensation, lesquelles influencent à leur tour la structure des chaînes polymériques, c'est-à-dire leur longueur et degré de ramification (Brinker and Scherer, 1990). Par exemple, la concentration en TEOS détermine la probabilité de contact entre les espèces diluées dans l'éthanol et donc le développement de chaînes plus ou moins longues et ramifiées. La concentration et la teneur en eau déterminent quant à elles l'équilibre entre hydrolyse et estérification, et par conséquent, la teneur en groupements silanol pouvant réagir par polycondensation. Ainsi la polycondensation par alcoxylation décrite par l'équation (II-4) du Chapitre II est majoritaire pour des sols à faible teneur en eau comme le sol S4 (rapport eau/TEOS $r_w = 0,5$), car seule une faible quantité de liaisons Si-OR a été consommée au cours de l'hydrolyse. Au contraire, les sols à forte teneur en eau comme le sol S1 ($r_w = 2,2$) favorisent la formation de groupements Si-OH et donc la polycondensation par oxolation décrite par l'équation (II-5) du Chapitre II. Les réactions d'hydrolyse et de polycondensation étant basées sur des mécanismes d'attaque nucléophile, elles vont également être conditionnées par le pH de la solution (Brinker and Scherer, 1990). En particulier, lorsque le pH est proche du point isoélectrique de la silice ($P_{ie} \approx 2$), la cinétique de polycondensation est fortement réduite car les espèces essentiellement neutres formées dans de telles conditions de pH défavorisent les attaques nucléophiles. A l'inverse, la formation de liaisons terminales Si-OH^+ ou Si-OH^- formées en fin de chaînes Si-O-Si, respectivement en solution de pH inférieur ou supérieur à 2, va grandement favoriser le développement par polycondensation de chaînes longues et ramifiées. En résumé, la forte réactivité du sol S1 induite par une forte teneur en eau ($r_w = 2,2$), une forte concentration en TEOS (1,5 M) et un pH élevé (3,5), doit mener à la formation de chaînes longues et ramifiées. A contrario, du fait de son déficit en eau ($r_w = 0,5$), d'une faible concentration en TEOS (0,24 M) et d'un pH de 2, le sol S4 très peu réactif doit favoriser la formation de chaînes très courtes et linéaires (Brinker and Scherer, 1990). Ces effets ont été confirmés par des analyses de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) lors de la thèse de M. Houmard (Houmard et al., 2007, Houmard, 2009).

I.B. Formation des interfaces TiO_2 - SiO_2

Dans la CS, les cristallites de TiO_2 en suspension dans l'éthanol favorisent la formation de groupements pendants ethoxy (Ti-OR) à la surface des cristallites. Par conséquent, les chaînes $-(\text{O-Si})_n-$ diluées dans le sol composite peuvent se fixer sur les cristallites de TiO_2 . Cette fixation découle de réactions d'hétérocondensation entre les groupes Ti-OR de surface et des groupes silanol

Si-OH présents en bout des chaînes $-(\text{Si-O})_n-$. Les groupements Ti-OR sont très facilement hydrolysables. De ce fait, même la très faible quantité d'eau que contiennent les sols composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est suffisante pour former des liaisons Ti-OH en surface des cristallites. Ces groupements Ti-OH peuvent aussi réagir selon des réactions d'hétérocondensation avec les groupements Si-OH ou Si-OR présents en bout des chaînes de silice. Tous ces mécanismes peuvent prendre place dans le sol ou lors du dépôt en phase liquide, et conduisent à la fixation des chaînes de silice sur les cristallites de TiO_2 via des liaisons Ti-O-Si selon la réaction générale décrite par l'équation (IV-1) :



Grâce à ce mécanisme de fixation, les chaînes de silice, peu ou fortement développées, peuvent être stabilisées et mener au dépôt de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ où coexistent la phase cristalline TiO_2 anatase et la silice amorphe, i.e. des films caractérisés par des interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Ces effets ont également été confirmés par des analyses FTIR réalisées sur des films composites (Houmard et al., 2007, Houmard, 2009). Les spectres FTIR des films composites ont également démontré la consommation efficace des groupements Si-OR et Si-OH, préalablement formés dans les sols de silice purs, ce qui indique la création efficace de liaisons Ti-O-Si via les réactions d'hétérocondensation décrites par l'équation (IV-1). De plus, à concentration en TEOS équivalente, la plus grande fraction de groupements Si-OH ou Si-OR présents dans les sols de silice S4 de faible réactivité est susceptible de produire une quantité accrue de liaisons Ti-O-Si aux interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Ces effets ont également été confirmés par des analyses XPS des films composites lors de la thèse de M. Houmard (Houmard et al., 2008, Houmard, 2009). Ces analyses montrent clairement des décalages des pics O_{1s} , Si_{2p} , et Ti_{2p} en fonction de la composition des sols. Ces décalages s'expliquent par des interactions électroniques aux interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ induites par des substitutions interfaciales des atomes de Si (Ti) par des atomes de Ti (Si) moins (plus) électronégatifs et plus (moins) polarisables au sein d'un réseau hôte de SiO_2 (TiO_2). Ces analyses confirment donc qualitativement la formation d'interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, mais elles n'ont toutefois pas permis d'en quantifier la teneur en fonction de la composition et de la formulation des sols $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

II. Mouillabilité des films composites

II.A. Vieillessement sous atmosphère ambiante des films composites

Au cours de la thèse de M. Houmard, l'évolution de l'angle de contact de l'eau a été suivie au cours du vieillissement des films composites sous atmosphère ambiante (sans illumination UV). Les résultats ont montré que tous les films sol-gel, i.e. les films de références purs de TiO_2 et de SiO_2 ainsi que les films composites TiO_2 - SiO_2 , présentent une superhydrophilie naturelle juste après leur élaboration. L'insert de la Figure IV-1 montre qu'au cours de leur vieillissement, les films de références purs de TiO_2 et de silice perdent rapidement leur superhydrophilie. Cette augmentation de l'angle de contact est due à une contamination carbonée progressive au cours du vieillissement qui masque les interactions polaires entre l'eau et le matériau (Mantel and Wightman, 1994). Ce phénomène de contamination a été vérifié par l'analyse XPS des films composites de composition TiO_2 - SiO_2 variable (Houmard et al., 2008, Houmard, 2009). Par rapport aux films purs de référence et bien que les effets de la contamination carbonés soient toujours observés, l'insert de la Figure IV-1 montre que la superhydrophilie des films composites TiO_2 - SiO_2 persiste plus longtemps en l'absence d'illumination UV. Cette persistance est plus ou moins longue selon la formulation et la composition dont le film est dérivé. Ainsi la Figure IV-1 montre qu'après un vieillissement de 8 semaines, les angles de contact des films composites sont systématiquement inférieurs à ceux des films références. Le modèle de Cassie-Baxter, qui décrit le mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes, suppose que l'angle de contact des films composites TiO_2 - SiO_2 devrait être compris dans l'intervalle des angles de contact des films de silice et de TiO_2 purs (Cassie and Baxter, 1944), ce qui n'est pas le cas ici. Par conséquent, les propriétés de mouillage des films composites ne peuvent pas être attribuées à une simple modification de la chimie de surface comme le propose ce modèle. Par ailleurs, la Figure IV-1, montre que, à composition TiO_2 - SiO_2 fixée, la mouillabilité des films composites vieillis issus du sol S4 est systématiquement meilleure que celle des films issus du sol S1, et que pour ces deux types de sols, les meilleures performances de mouillage sont obtenues pour des teneurs en silice de l'ordre de 40 à 60 mol%. Ces observations ont conduit M. Houmard à conclure que la formation d'interfaces granulaires TiO_2 - SiO_2 pourrait être responsable de la mouillabilité accrue des films composites TiO_2 - SiO_2 (Houmard, 2009). En effet, comme détaillé dans le paragraphe I.B de ce chapitre, du fait de la faible longueur des chaînes de silice et de leur faible degré de ramification, et à teneur en silice équivalente, les films composites dérivés du sol S4 sont susceptibles de présenter une quantité d'interfaces TiO_2 - SiO_2 plus grande que les films issus du sol S1 ce qui expliquerait leurs meilleures performances. De plus, les optima de mouillabilité obtenus pour une teneur en silice de 40 à 60 mol% indiquent probablement que, à réactivité de sol de silice fixée, cette teneur en silice permet de maximiser la teneur en interfaces TiO_2 - SiO_2 . Enfin, comme pour les films de références purs, la contamination carbonée des films composites est supposée être responsable de l'augmentation de

l'angle de contact au cours du vieillissement. Or, des mesures XPS du pourcentage de carbone superficiel ont montré que pour une même teneur en silice, la contamination carbonée des films composites dérivés des sols S1 et S4 vieillissés dans des conditions similaires était équivalente (Houmard et al., 2008). Les différences de mouillage des films composites dérivés de ces deux sols ne peuvent donc pas être expliquées par une différence de contamination ce qui renforce l'hypothèse du rôle des interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dans le mécanisme de mouillage. Ainsi, même après un vieillissement de 8 semaines, une persistance de la superhydrophilie (i.e. un angle de contact de l'eau inférieur à 10°) a été observée dans le cas de films S4-40 et S4-60, une performance originale qui n'avait encore jamais été mentionnée dans la littérature.

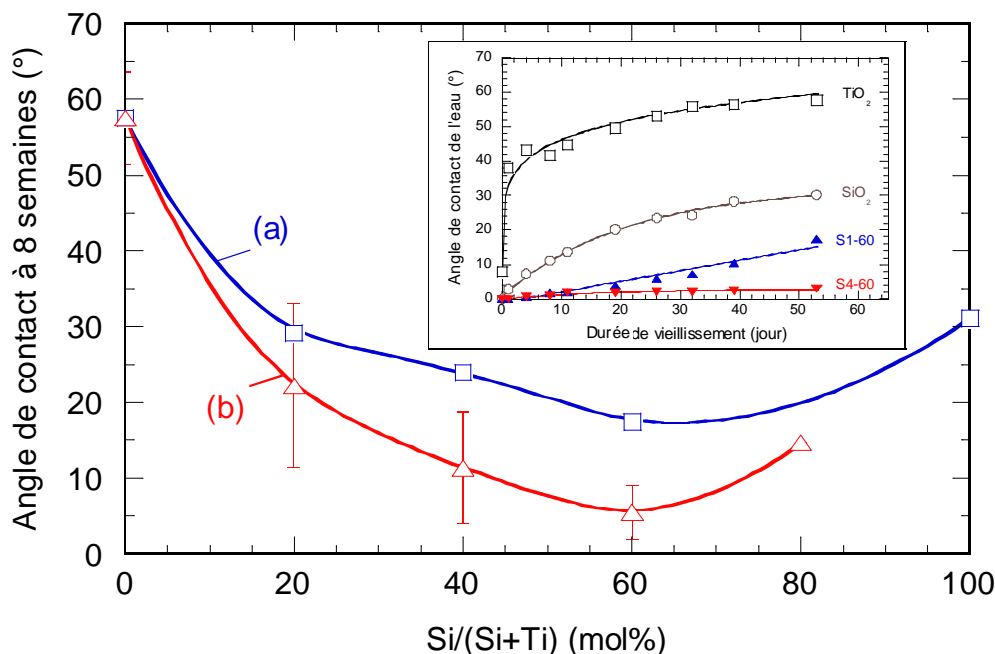


Figure IV-1 : Évolution de l'angle de contact de l'eau mesuré après 8 semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante en fonction du ratio molaire $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ des films composites dérivés du sol S1 (a) et du sol S4 (b). L'insert montre les cinétiques de vieillissement de films composés à 60 mol% de silice dérivé du sol S1 (▲) et du sol S4 (▼). Les cinétiques de vieillissement des films de TiO_2 (□) et de silice (○) purs sont aussi représentées comme références dans cet insert. D'après (Houmard, 2009)

Comme nous le mentionnions dans le Chapitre I, la littérature mentionne le caractère fortement acide des composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Cette acidité proviendrait d'un déséquilibre de charges aux interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dû à la diffusion et à l'insertion d'atomes de Ti (Si) dans le réseau de SiO_2 (TiO_2) et menant à la formation d'espèces chargées TiO_6^{2-} ($\text{SiO}_4^{4/3+}$). Les effets d'interfaces décrits par M. Houmard découleraient alors de ces espèces chargées, lesquelles étant également présentes en surface des films

composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, pourraient induire une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau à la surface du matériau, favorisant ainsi son affinité pour l'eau et donc la superhydrophilie des films composites (Houmard, 2009). Toutefois, comme nous l'avons vu dans le Chapitre III sur la base de différents modèles théoriques, des facteurs autres que la présence d'interfaces granulaires, comme la rugosité ou la présence d'une porosité ouverte de surface, peuvent conditionner le mouillage des films composites. Les études antérieures ont permis d'éliminer une influence exclusive de ces propriétés morphologiques sur la mouillabilité des films composites, mais elles ne concluent pas sur l'influence relative que pourrait avoir la morphologie selon les modèles théoriques.

II.B. Photo-régénération des films composites

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, en l'absence d'UV, la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ disparaît à plus ou moins long terme. Toutefois, les études de M. Houmard ont montré que, grâce à la photo-activité des cristallites de TiO_2 , la superhydrophilie des films composites peut être régénérée par illumination UVA (365 nm) (Houmard, 2009, Houmard et al., 2011). La Figure IV-2 représente l'évolution de l'angle de contact de l'eau au cours de l'exposition aux UVA des films composites dérivés du sol S4. Les tendances mesurées sur un film de TiO_2 pur sont aussi représentées. Cette figure montre qu'à l'exception du film composite à 80 mol% de silice, i.e. un film à forte teneur en silice, tous les films sol-gel étudiés retrouvent leur caractère superhydrophile après une durée d'illumination aux UVA suffisante. La photo-régénération est possible grâce à la décomposition photo-catalytique de la contamination carbonée de surface par les cristallites de TiO_2 anatase. D'autre part, comme nous l'avons décrit dans le Chapitre I, les modifications structurales du TiO_2 survenant lors de la photo-génération de paires électrons-trous conduisent à une saturation de la surface en groupements OH et à la superhydrophilie photo-induite du TiO_2 . Dans le cas d'une forte teneur en silice, l'illumination UVA n'a pas d'effet sur l'angle de contact des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, en raison d'un écrantage des cristallites de TiO_2 par un excès de chaînes de silice greffées à leurs surfaces. Ces chaînes électriquement isolantes inhibent la diffusion des électrons et des trous photo-générés et leurs actions à la surface des films. À l'inverse, une réduction de la teneur en silice et/ou de la réactivité du sol de silice, qui dans les deux cas réduit le développement de chaînes isolantes, favorise la photo-régénération de la superhydrophilie (Houmard et al., 2011, Houmard, 2009).

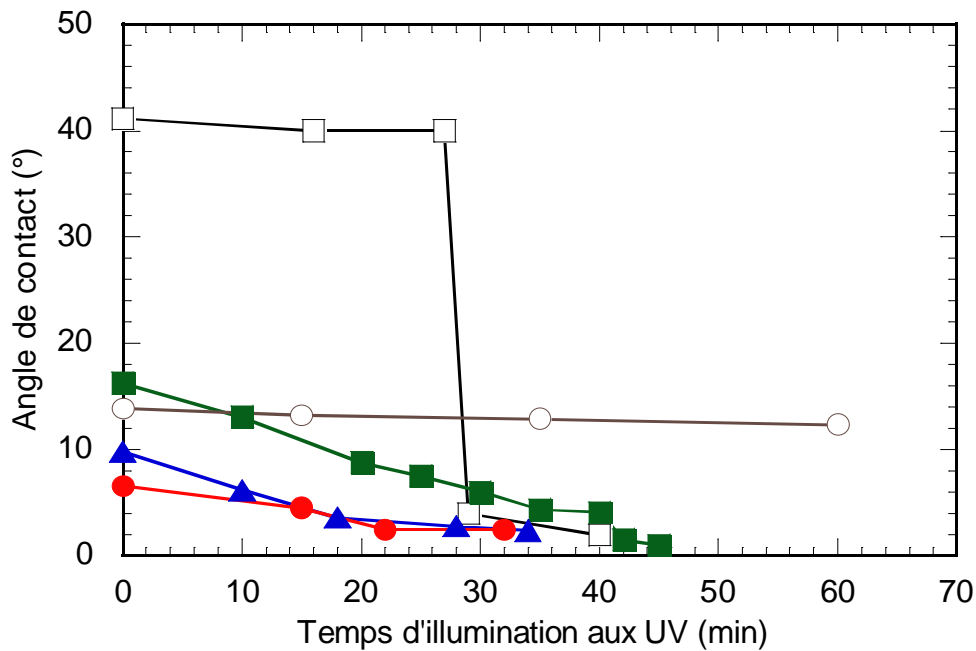


Figure IV-2 : Évolution de l'angle de contact de l'eau en fonction du temps d'exposition aux UV pour les films dérivés du sol S4 et de teneur en silice de 20 mol% (■), 40 mol% (▲), 60 mol% (●) et 80 mol% (○), et pour un film de TiO₂ pur (□)

III. Nettoyabilité accrue des films composites TiO₂-SiO₂

Au final, tout l'intérêt des études antérieures réside dans le fait que la superhydrophilie naturelle, persistante et photo-régénérable des films composites TiO₂-SiO₂ permet d'envisager une approche originale conduisant à des surfaces à nettoyabilité accrue. Cette nettoyabilité a été évaluée au cours de la thèse de M. Houmard en fonction de la capacité des surfaces composites à éliminer la matière huileuse (Houmard, 2009, Houmard et al., 2011). Pour cela, des mesures de mouillabilité dynamique ont tout d'abord été mises en œuvre à l'aide d'une cellule à flux laminaire mise au point au SIMaP (Thoreau et al., 2006). Cette mesure consiste à déposer une goutte d'huile sur une surface préalablement immergée dans l'eau. Le débit en eau est alors progressivement augmenté jusqu'à atteindre le débit critique de décollement qui correspond au débit d'eau pour lequel la goutte d'huile se détache complètement de la surface et est emportée par le flux d'eau. Ainsi, plus le débit critique de détachement de la goutte d'huile est faible, plus la surface étudiée présente une nettoyabilité accrue. Les mesures ont été réalisées sur des films sol-gel préalablement vieillis pendant 8 semaines sous atmosphère ambiante sans illumination UV. La Figure IV-3 montre que le débit critique de

décollement de la goutte d'huile augmente avec l'angle de contact des films sol-gel mesuré après un vieillissement de 8 semaines. Autrement dit, cette figure montre une corrélation entre la persistance de la superhydrophilie et une nettoyabilité accrue des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Ces études ont ainsi montré qu'un film composite issu du sol S4 et de teneur en silice de 60 mol% présente à la fois les meilleures propriétés hydrophiles et les meilleures performances de nettoyabilité.

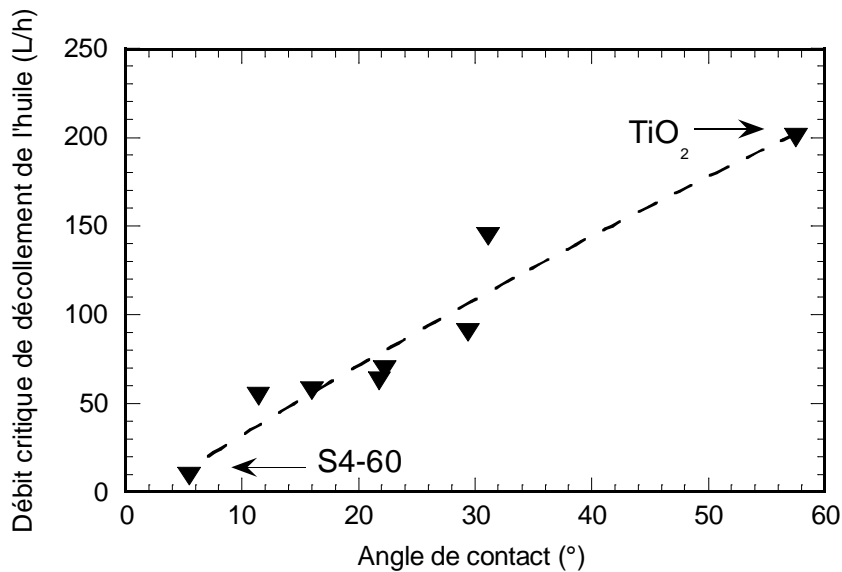


Figure IV-3 : Évolution du débit critique du décollement d'une goutte d'huile en fonction de l'angle de contact mesuré après 8 semaines de vieillissement pour des films composites et un film de référence de TiO_2

Pour évaluer la nettoyabilité des films composites dans des conditions proches de conditions pratiques d'utilisation, des gouttes d'huile ont également été déposées à la surface de films composites superhydrophiles. La Figure IV-4a montre que les gouttes d'huile s'étalent parfaitement à la surface du film composite. L'angle de contact de l'huile de 3° mesuré sur le film composite illustre ainsi une très bonne affinité de la surface avec les matières grasses i.e. une superlipophilie (Houmard et al., 2011). Au premier abord, ce caractère superlipophile n'est pas favorable au développement de surfaces vouées à un dégraissage aisé. Toutefois, les photos illustrées sur la Figure IV-4 montrent que, comme attendu, les gouttes d'eau déposées à proximité des gouttes d'huile s'étalent parfaitement à la surface du film superhydrophile. Quand l'eau rentre en contact avec les gouttes d'huile, ces dernières se rétractent jusqu'à former des gouttes flottant sur un film d'eau. Finalement une faible inclinaison du substrat permet d'évacuer l'huile par un simple glissement sur le film d'eau. Un tel comportement a été observé sur tous les échantillons présentant un caractère superhydrophile, c'est à dire juste après leur élaboration et traitement thermique à 500°C , après une photo-régénération aux UVA ou pour des

compositions $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ conduisant à des surfaces capables de conserver un caractère superhydrophile sur de longues périodes de vieillissement. Ces observations montrent que des surfaces composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ encrassées par de la matière grasseuse peuvent être facilement nettoyées par un simple rinçage à l'eau (par exemple un épongeage) et sans utilisation de détergent. Cette propriété découle directement des propriétés superhydrophiles des films composites et confère à ces surfaces une nettoyabilité accrue. Ce constat, associé à la possibilité de photo-régénérer régulièrement la superhydrophilie par une courte exposition aux UVA, permet d'envisager des surfaces à nettoyabilité accrue sans limitation dans le temps, dans des atmosphères intérieures où la lumière UV n'est pas présente en permanence, par exemple dans des locaux industriels (usines agro-alimentaires) ou hospitaliers où une exposition temporaire à des lampes UVA serait envisageable en l'absence de personnel.

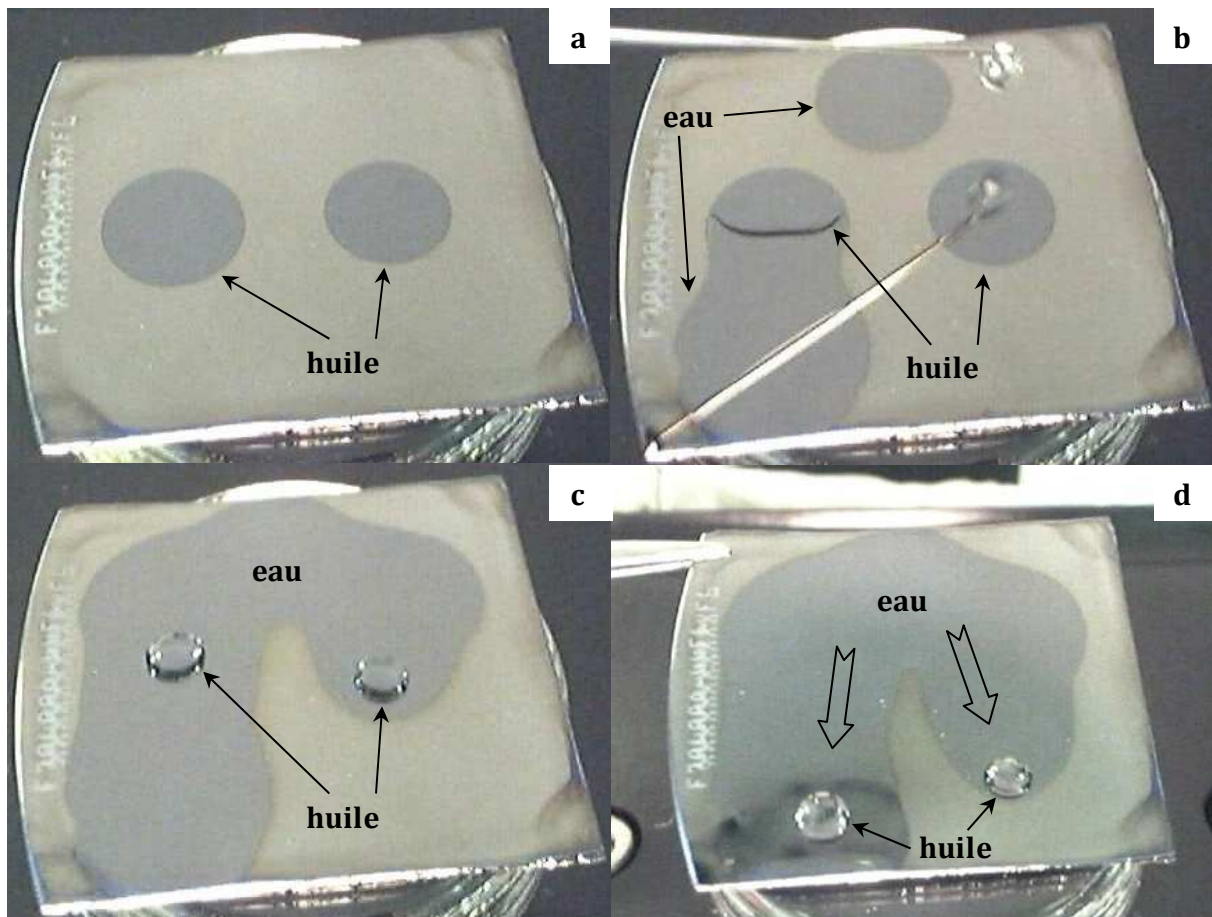


Figure IV-4 : Effet du dépôt de gouttes d'eau à proximité de gouttes d'huile sur une surface composite superhydrophile : (a) Deux gouttes d'huile ont été déposées à la surface du film, (b) des gouttes d'eau sont déposées autour des gouttes d'huile et s'étalent à leur tour sur le film composite superhydrophile pour former un film d'eau, (c) L'huile qui encrassait la surface est totalement décollée après contact avec le film d'eau, (d) une faible inclinaison du substrat permet d'évacuer les gouttes d'huile par glissement à la surface du film d'eau

IV. Conclusions et objectifs

Les travaux de thèse de M. Houmard ont montré que les films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ à interfaces granulaires présentent une superhydrophilie naturelle, persistante sur le long terme et photo-régénérable. L'optimisation des paramètres d'élaboration des films composites a permis de conserver la superhydrophilie des films pendant 8 semaines en l'absence d'illumination UV. La superhydrophilie des films composites peut être photo-régénérée par une courte exposition aux UVA, lorsque cette propriété disparaît au cours d'un vieillissement prolongé. Ces travaux ont ainsi montré que les films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sont particulièrement bien adaptés pour des applications à des surfaces à nettoyabilité accrue dans des atmosphères intérieures où une illumination UV ne peut être permanente. En effet, ces surfaces peuvent être facilement dégraissées par un simple rinçage à l'eau, tant qu'elles présentent des propriétés superhydrophiles.

S'il est difficile d'imaginer encore améliorer les performances des films composites issus de la thèse de M. Houmard, de nombreuses inconnues demeurent quant à l'origine précise de la superhydrophilie à l'origine de ces performances. C'est dans cette logique que s'inscrit le travail de thèse décrit dans ce manuscrit. Dans ces grandes lignes, ce nouveau travail aura pour objectif i/ de tenter de mettre en évidence des effets de charges électriques, présentes aux interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ en surface des films composites, et pouvant expliquer leur superhydrophilie naturelle et persistante, ii/ d'étudier en quoi la morphologie des films composites élaborés selon les protocoles développés par M. Houmard peut jouer un rôle dans cette superhydrophilie, selon les modèles théoriques présentés au Chapitre III, et iii/ de développer de nouvelles approches expérimentales mettant en évidence la synergie entre des effets de superhydrophilie naturelle et des effets de morphologie selon ces modèles. Des études alternatives découlant de ces objectifs seront également décrites.

Références

- BELLARDITA, M., ADDAMO, M., DI PAOLA, A., MARCÌ, G., PALMISANO, L., CASSAR, L. & BORSA, M. 2010. Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 707-713.
- BOROUJENY, B. S., AFSHAR, A. & DOLATI, A. 2012. Photoactive and self-cleaning TiO₂-SiO₂ thin films on 316L stainless steel. *Thin Solid Films*, 520, 6355-6360.
- BRINKER, C. J. & SCHERER, W. G. 1990. *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, London, Academic press limited.
- CASSIE, A. B. D. & BAXTER, S. 1944. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- FU, X., CLARK, L. A., YANG, Q. & ANDERSON, M. A. 1996. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂. *Environmental Science & Technology*, 30, 647-653.
- GUAN, K. 2005. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface and Coatings Technology*, 191, 155-160.
- GUAN, K. S., LU, B. J. & YIN, Y. S. 2003. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films. *Surface & Coatings Technology*, 173, 219-223.
- HOUARD, M. 2009. *Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue*. Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble.
- HOUARD, M., BERTHOME, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2011. Enhanced cleanability of super-hydrophilic TiO₂-SiO₂ composite surfaces prepared via a sol-gel route. *Surface Science*, 605, 456-462.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2007. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. *Applied Surface Science*, 254, 1405-1414.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2008. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. *Surface Science*, 602, 3364-3374.
- MACHIDA, M., NORIMOTO, K., WATANABE, T., HASHIMOTO, K. & FUJISHIMA, A. 1999. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Science*, 34, 2569-2574.
- MAEDA, M. & YAMASAKI, S. 2005. Effect of silica addition on crystallinity and photo-induced hydrophilicity of titania-silica mixed films prepared by sol-gel process. *Thin Solid Films*, 483, 102-106.
- MANTEL, M. & WIGHTMAN, J. P. 1994. Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel. *Surface and Interface Analysis*, 21, 595-605.
- MOHAMED, M. M., SALAMA, T. M. & YAMAGUCHI, T. 2002. Synthesis, characterization and catalytic properties of titania-silica catalysts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 207, 25-32.
- REN, D., CUI, X., SHEN, J., ZHANG, Q., YANG, X., ZHANG, Z. & MING, L. 2004. Study on the Superhydrophilicity of the SiO₂-TiO₂ Thin Films Prepared by Sol-Gel Method at Room Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 29, 131-136.
- SHIN, D. Y. & KIM, K. N. 2009. Effective of SiO₂ Addition on the Self-cleaning and Photocatalytic Properties of TiO₂ Films by Sol-gel Process. In: KIM, H., YANG, J. F., SEKINO, T. & LEE, S. W. (eds.) *Eco-Materials Processing and Design X*. Stafa-Zurich: Trans Tech Publications Ltd.
- THOREAU, V., MALKI, B., BERTHOME, G., BOULANGE-PETERMANN, L. & JOUD, J. C. 2006. Physico-chemical and dynamic study of oil-drop removal from bare and coated stainless-steel surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20, 1819-1831.

- YU, J., ZHAO, X., YU, J. C., ZHONG, G., HAN, J. & ZHAO, Q. 2001. The grain size and surface hydroxyl content of super-hydrophilic TiO₂/SiO₂ composite nanometer thin films. *Journal of Materials Science Letters*, 20, 1745-1748.
- ZHANG, M., SHI, L., YUAN, S., ZHAO, Y. & FANG, J. 2009. Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral TiO₂/SiO₂ hydrosol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330, 113-118.

Chapitre V.

Études préliminaires

Sommaire

I.	Mise en évidence des charges de surface	91
I.A.	Mesures par AFM en milieu liquide	91
I.A.1.	Principe.....	91
I.A.2.	Résultats.....	93
I.B.	Mesures électriques.....	96
I.B.1.	Principe.....	96
I.B.2.	Résultats.....	99
II.	Vieillessement accéléré	100
II.A.	Principe.....	100
II.B.	Résultats.....	102
III.	Conclusions	104
	Références	105

Ce chapitre présente différentes études menées en début de thèse dans la logique des questions qui se posaient à l'issue de la thèse de M. Houmard. Dans un premier temps, nous présentons ici les dispositifs et protocoles utilisés pour tenter de mettre en évidence directement des effets de charges. Dans une deuxième partie, nous décrivons les protocoles testés pour tenter de mettre en œuvre un vieillissement rapide des meilleurs échantillons.

I. Mise en évidence des charges de surface

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre IV, nous supposons que l'hydrophilie accrue des films composites TiO₂-SiO₂ provient de charges électriques localisées aux interfaces granulaires TiO₂-SiO₂ sous la forme d'espèces déprotonées TiO_x⁻ et/ou protonées SiO_x⁺. Ces charges électriques pourraient en effet induire une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau à la surface des films composites et contribuer à leur superhydrophilie. Si de nombreuses observations tendaient à confirmer cette hypothèse, les méthodes physico-chimiques utilisées au cours de la thèse précédente n'ont pas permis de mettre directement en évidence ces charges. Nous détaillerons donc dans ce qui suit deux méthodes mises en œuvre au cours de ce travail pour tenter de répondre à cet objectif.

I.A. Mesures par AFM en milieu liquide

I.A.1. Principe

La mesure de charges de surface par AFM en milieu liquide repose sur les interactions électrostatiques entre une bille de silice accrochée sur un levier d'AFM et la surface étudiée immergés dans un électrolyte (Israelachvili, 1992). Les groupements hydroxyles présents en surface du matériau sont capables de capter ou de céder des protons. Ainsi, en immergeant une surface métallique oxydée présentant des groupements M-OH de surface, ces derniers sont susceptibles de se dissocier selon des réactions basiques (V-1) ou acides (V-2) :



où M représente l'atome métallique (ici, M = Si ou Ti). Cette dissociation engendre la formation d'une charge globale de surface négative, positive ou nulle. On définit alors à l'échelle de la surface la densité superficielle globale de charge nette σ par :

$$\sigma = f \cdot (\Gamma_{MOH_2^+} - \Gamma_{MO^-}) \quad (V-3)$$

Où f désigne la constante de Faraday ($96\,500\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) et Γ_i la densité d'adsorption de Gibbs du constituant i à la surface ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le signe et la valeur de cette charge dépendent de la valeur du pH par rapport au point isoélectrique (P_{ie}) du matériau pour lequel la charge de surface est globalement nulle. On observera une charge de surface négative quand le pH est supérieur au P_{ie} et une charge de surface positive dans le cas contraire.

Au niveau de l'interface solution-oxyde, les dissociations acide-base font apparaître une double couche électrique bien connue des électrochimistes et constituée d'une couche de charge diffuse superposée à la couche de Stern. Le modèle communément admis considère que cette double couche est en réalité constituée de trois sous-couches caractérisées par leur excès de charge suivant la Figure V-1 (Bockris and Reddy, 1970). La première sous-couche est située à l'extrême surface du solide et correspond à la charge σ_0 créée par les réactions acido-basiques. Cette charge va entraîner la formation d'une zone externe de charge diffuse, dont la charge σ_d résulte d'ions solvatés fixés par attraction électrostatique. De plus, des charges σ_s découlant de phénomènes d'adsorption spécifiques sont susceptibles de masquer partiellement la charge de surface. Il en résulte une troisième sous-couche localisée à l'interface des deux sous-couches précédentes, dont l'épaisseur est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge σ_0 de la première sous-couche est élevée.

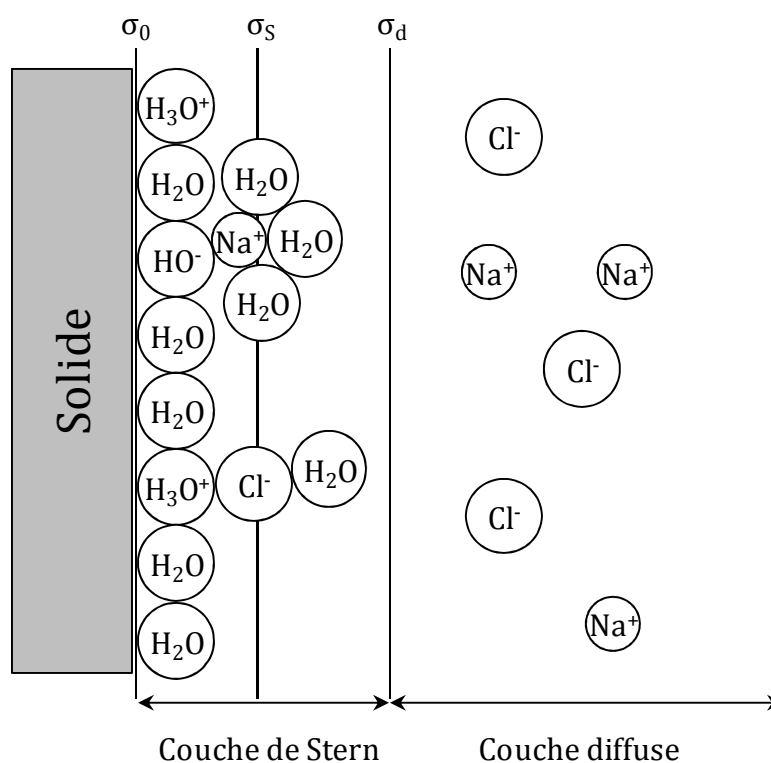


Figure V-1 : Représentation schématique de l'interface oxyde-électrolyte

La théorie DLVO (pour Derjaguin-Landau et Verwey-Overbeek) décrit les forces mises en jeu quand on approche deux surfaces d'oxydes dans un même électrolyte (Derjaguin and Landau, 1941, Verwey and Overbeek, 1948). Cette théorie stipule que les interactions entre les deux oxydes dans l'électrolyte résultent uniquement des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques. L'intensité et la nature de ces forces dépendent de la distance de séparation entre les surfaces ainsi que de leur géométrie. Les forces de Van der Waals sont attractives et agissent à très courte distance. Les interactions électrostatiques agissent à plus longues distances et résultent des interactions entre les deux double-couches électriques formées sur les surfaces plongées dans l'électrolyte. Par exemple, si les double-couches sont de même signe, on observera alors une force électrostatique de nature répulsive (Butt et al., 1995). La théorie DLVO permet de relier la valeur de la force électrostatique de répulsion entre une sphère et une surface plane en fonction du rayon R de la sphère et de la distance D les séparant (équation (V-4)) (Parsegian and Gingell, 1972, Butt, 1991).

$$F_{el} = \frac{2\pi\lambda_D R}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[(\sigma_p^2 + \sigma^2) \cdot e^{-\frac{2D}{\lambda_D}} + 2 \cdot \sigma_p \sigma \cdot e^{-\frac{D}{\lambda_D}} \right] \quad (V-4)$$

Où F_{el} est la force électrostatique de répulsion, λ_D la longueur de Debye, R le rayon de la sphère, ε la permittivité relative de l'électrolyte, ε_0 la permittivité absolue du vide, σ et σ_p respectivement les charges de surface de la surface étudiée et de la pointe. Toutefois, cette relation n'est valable que dans le cadre des hypothèses suivantes :

$$D \geq \lambda_D \text{ et } R \gg \lambda_D \quad (V-5)$$

Afin de tirer profit de ces principes, nous avons mis en œuvre des mesures par AFM en milieu liquide. Ces mesures ont été réalisées au SIMaP sur un appareil *DIGITAL INSTRUMENT NANOSCOPE 3100* muni d'une cellule liquide. Un levier AFM, sur lequel est fixée une bille de silice de rayon 10 nm, et l'échantillon sont préalablement immergés dans l'électrolyte. La bille de silice est alors progressivement approchée de la surface à analyser. Quand la distance devient suffisamment faible, les forces s'exerçant entre la bille et la surface entraînent une déflexion du levier AFM. Ces déflexions sont suivies par la réflexion d'un laser sur le levier et détectées par un photo-détecteur. Elles sont converties en force via la raideur du levier AFM (0,05 N/m).

1.A.2. Résultats

Les mesures de courbes de force résumées sur les Figures V-2 et V-3 ont été réalisées dans de l'eau millipore de pH 5,7. La Figure V-2 montre que les courbes de force mettent en évidence les différents comportements mesurés sur une surface de silice et une surface de TiO_2 . La Figure V-2a montre des forces de répulsion électrostatique quand la surface de silice est analysée, alors que l'on n'observe que de très faibles attractions, essentiellement de type Van der Waals, dans le cas d'une surface de TiO_2 (Figure V-2b). Ces différences de comportements découlent du signe et de la quantité de charges de

surfaces formées lors de l'immersion des matériaux dans l'électrolyte. Dans un électrolyte de pH égal à 5,7, les charges formées en surface d'une surface de silice sont négatives car le pH est supérieur au point isoélectrique du matériau ($P_{ie} \approx 2$) (Parks, 1965). La courbe illustrée sur la Figure V-2a représente alors les interactions répulsives entre deux matériaux SiO_2-SiO_2 présentant des charges de surface de même signe. Par contre, le pH de l'électrolyte étant très proche du point isoélectrique du TiO_2 ($P_{ie} \approx 6$) seules apparaissent les forces de Van der Waals (Figure V-2b).

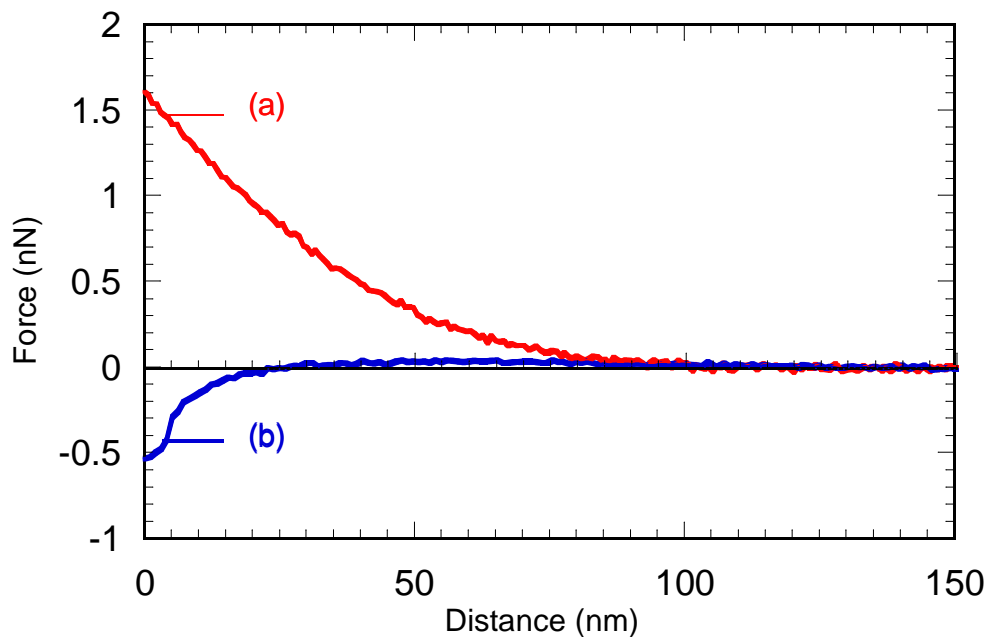


Figure V-2 : Courbes de force typiques mesurées par AFM en milieu liquide entre une bille de silice attachée à un levier AFM et une surface de silice (a) et une surface de TiO_2 (b)

Ainsi, cette méthode montre des comportements significativement différents entre une surface de silice et une surface de TiO_2 . Toutefois, il est apparu que l'intensité de ces forces de répulsion est très dépendante de la pointe AFM utilisée (Figure V-3a), et les nombreuses approches mises en œuvre pour tenter de s'affranchir de ce paramètre n'ont pas été concluantes. Ainsi, des approches basées sur une fonctionnalisation des pointes AFM par immersion dans une solution de KOH (1 M) en vue de "lisser" les variations de comportement entre les différentes pointes, ou encore sur le contrôle du pH de l'électrolyte ou de la durée d'immersion de la pointe dans l'électrolyte avant la mesure, se sont révélées globalement infructueuses. Les forces de répulsion mesurées sur une surface de silice ont tout de même permis d'évaluer une charge de surface de quelques $\mu C / cm^2$, ce qui est en accord avec la littérature (Dubois, 2000, Karlsson et al., 2001).

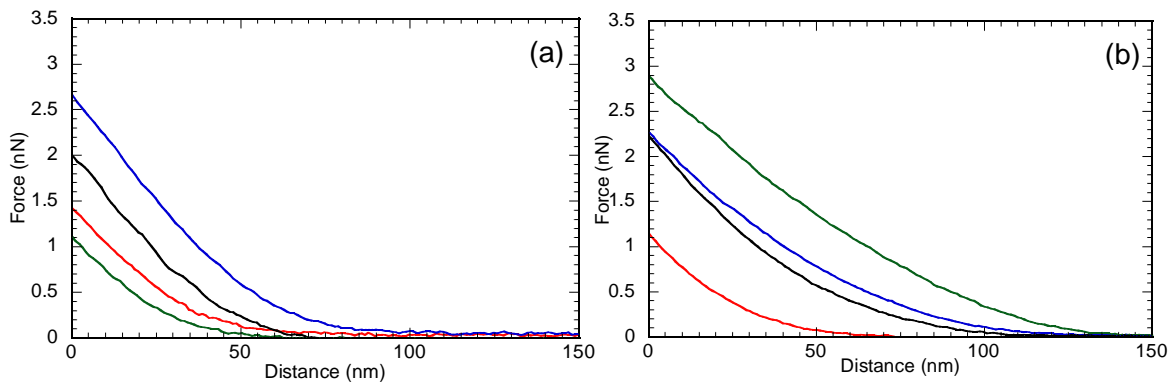


Figure V-3 : Courbes de force mesurées par AFM en milieu liquide sur un film de SiO_2 pur S1-100 (a) et sur un film composite S60 (b). Les courbes représentent des mesures réalisées avec des pointes AFM différentes

La Figure V-3b montre que les courbes de force réalisées sur des films composites S60 sont de nature répulsive. Nous en déduisons donc que la charge globale à la surface des films composites est de même signe que celle de la pointe AFM en SiO_2 dans un électrolyte de pH égal à 5,7, c'est-à-dire négative. Les dispersions expérimentales observées sur les courbes de forces représentées sur la Figure V-3 suggèrent que les charges en surface des films composites sont du même ordre de grandeur que celles des films de silice pure. Or, la superhydrophilie naturelle et persistante des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est supposée liée à la présence de charges protonées SiO_x^+ et/ou déprotonées TiO_x^- localisées aux interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Ainsi la présence de charges aux interfaces pourrait modifier la charge globale de surface. La répulsion devrait être augmentée si la résultante des charges aux interfaces est négative, ou diminuée si la résultante est positive. Comme la Figure V-3 montre des répulsions d'ordres de grandeur similaires pour des films de silice pure et des films composites, on peut supposer que les espèces SiO_x^+ et TiO_x^- , sont formées en quantité égale ce qui induit une résultante nulle. Toutefois, ce modèle n'est valable que dans l'hypothèse où les charges de surface ne sont pas influencées à leur tour par les conditions de mesure. Or il est possible que, dans nos conditions, les charges interfaciales soient neutralisées par la présence d'eau en contact avec la surface composite. La mesure par AFM se résumerait alors à une mesure entre deux couches de silice, puisque la composante TiO_2 des films composites est supposée ne pas avoir d'influence sur la mesure. Ces hypothèses auraient nécessité des études beaucoup plus approfondies pour pouvoir tirer des conclusions plus précises. Il n'a donc pas été possible de mettre en évidence la présence de charges aux interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ grâce à des mesures AFM en milieu liquide.

I.B. Mesures électriques

I.B.1. Principe

Nos films sol-gel ont été caractérisés électriquement grâce à la réalisation d'une capacité MOS (métal-Oxyde-Semiconducteur). La capacité MOS est un empilement de trois couches : le semiconducteur, ici le substrat de silicium (semi-conducteur de type p) sur lequel nos films sont déposés, l'oxyde, ici le film sol-gel, et le métal, ici une bille de mercure liquide. Cette méthode couramment utilisée en micro-électronique permet de caractériser les charges présentes dans l'oxyde. La Figure V-4a représente les états d'énergie du métal, de l'oxyde et du semi-conducteur dans leur état initial. Lorsque ceux-ci sont mis en contact (Figure V-4b), les énergies de Fermi s'égalisent et induisent une courbure de bande de la structure qui est déterminée par la différence entre le travail de sortie du métal (Φ_M) et le travail de sortie du semi-conducteur (Φ_S).

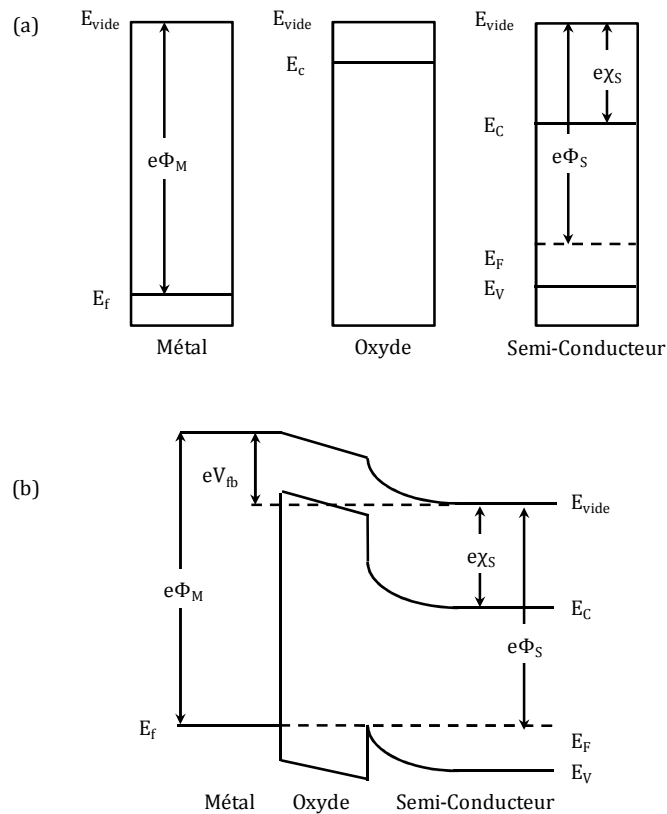


Figure V-4 : Diagramme de bandes d'énergie des états initiaux du métal, de l'oxyde et du semi-conducteur de type p (a) et de l'empilement MOS (b) où E_{vide} représente le niveau du vide, E_F le niveau de Fermi, E_C le niveau de la bande de conduction et E_V le niveau de la bande de valence. Adapté de (Singh, 2000)

Quand on applique une tension aux bornes d'un empilement MOS, trois régimes peuvent être atteints dans un semi-conducteur dopé p. Le régime d'accumulation est atteint en appliquant une tension négative entre le métal et le semi-conducteur. On observe alors une accumulation de charges négatives

à l'interface métal/oxyde. Pour respecter l'électroneutralité du système, les trous présents dans le semi-conducteurs diffusent jusqu'à l'interface semi-conducteur/oxyde. Quand on applique une tension positive entre le métal et le semi-conducteur, on observe cette fois une accumulation de charges positives à l'interface métal/oxyde, ce qui a pour effet de repousser les trous de l'interface oxyde/semi-conducteur et de créer une zone de déplétion au sein du semi-conducteur. Si la tension positive appliquée devient trop importante, on observe la génération thermique d'électrons à l'interface semi-conducteur/oxyde. On parle dans ce cas d'inversion du semi-conducteur. La zone interfaciale oxyde/semi-conducteur dans laquelle ont lieu ces phénomènes est appelée la zone de charge d'espace (ZCE). On peut alors décrire l'empilement MOS comme des condensateurs montés en série comme le décrit la Figure V-5.

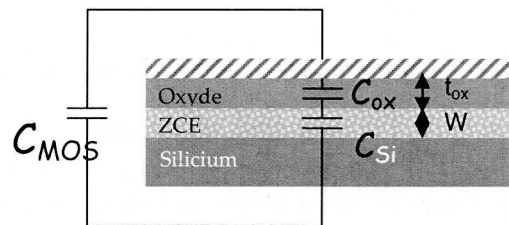


Figure V-5 : Schéma électrique d'un empilement MOS. C_{MOS} , C_{Si} et C_{Ox} sont respectivement les capacités surfaciques de l'empilement MOS, du semi-conducteur et de l'oxyde

On obtient alors la relation suivante :

$$\frac{1}{C_{MOS}} = \frac{1}{C_{Si}} + \frac{1}{C_{Ox}} \quad (V-6)$$

La quantité de charges présentes dans l'oxyde est reliée à la tension de bande plate (V_{fb}) du système. Cette tension représente la tension qu'il faut appliquer aux bornes de l'empilement MOS pour rétablir la situation de bande plate. La tension de bande plate est déterminée à partir des courbes Capacité-Tension (C-V), dont la Figure V-6 décrit un comportement type, et correspond à la tension pour laquelle la capacité de l'empilement MOS est définie par l'équation (V-7) :

$$C_{mos}(fb) = \frac{C_{Ox} + C_{Si}}{C_{Ox} \cdot C_{Si}} \text{ où } C_{Si} = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot S}{\lambda} \quad (V-7)$$

Où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement les permittivités absolue du vide et relative du semi-conducteur, S la surface de contact entre la bille de mercure et l'échantillon étudié et λ la longueur de Debye qui dépend de la température et du dopage du semi-conducteur. La valeur C_{Ox} est déterminée à partir de la courbe C-V pour de faibles tensions. En effet, en régime d'accumulation on peut considérer que C_{Ox} est très inférieur à C_{Si} et par conséquent, $C_{MOS} \approx C_{Ox}$.

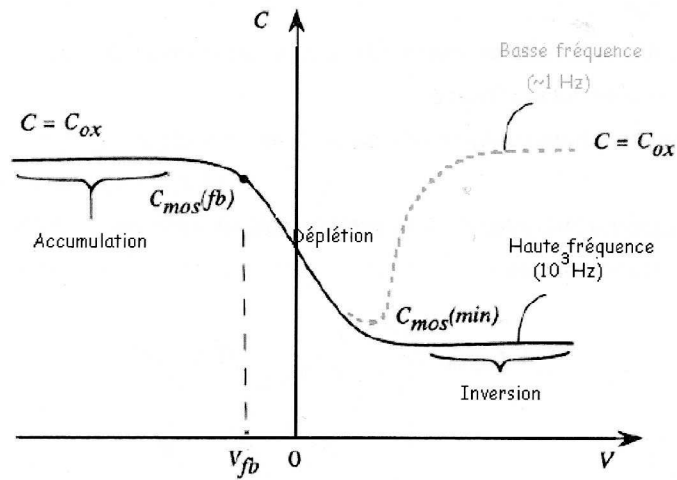


Figure V-6 : Courbes C-V décrivant l'évolution typique de la capacité MOS en fonction du potentiel appliqué. Adapté de (Singh, 2000)

La Figure V-7 représente une courbe C-V type obtenue lors d'un balayage en tension. Le sens de l'hystérèse va déterminer si les charges dans l'oxyde se déplacent sous l'effet des variations de tension (sens horaire) où si des charges sont injectées dans l'oxyde (sens anti horaire).

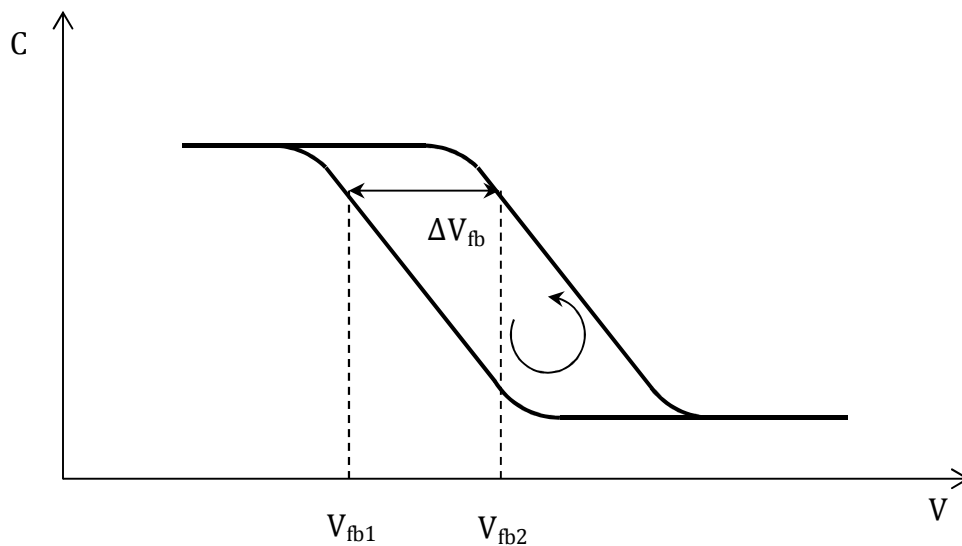


Figure V-7 : Courbes C-V types en balayage de tension

Il est alors possible de déterminer la charge totale présente dans l'oxyde grâce à l'équation (V-8) :

$$\Delta V_{fb} = V_{fb2} - V_{fb1} = \frac{Q_{Tot}}{C_{Ox}} \quad (V-8)$$

1.B.2. Résultats

Un premier travail d'optimisation de la fréquence et de la gamme de tension a été réalisé afin de se placer dans des conditions où le matériau n'est pas dégradé par les mesures. Les tests ont ainsi été réalisés entre -2 et +2 V à une fréquence de 100 kHz. La Figure V-8 représente l'évolution de la quantité totale de charges dans l'oxyde déterminée à partir des courbes C-V en fonction de la teneur en silice des échantillons analysés. Les valeurs reportées sur cette figure montrent que, à l'exception du film S80, les courbes C-V mesurées sur les films sol-gel présentent une hystérèse antihoraire. Le comportement à part des films S80 ne semble pas être un artifice de mesure car de mêmes tendances ont été observées à plusieurs reprises pour les différentes compositions testées. Rappelons que le sens de l'hystérèse traduit des phénomènes de mouvement de charges différents. Toutefois, au vu des résultats illustrés sur la Figure V-8, il est difficile de conclure à une éventuelle tendance d'évolution des charges présentes dans les films $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ avec la teneur en silice. Une des possibilités qui s'offrent à nous est alors d'exclure les points mesurés sur les films S80, puisque les courbes C-V des autres échantillons mettent en évidence des régimes similaires. Mais même dans ce cas, il nous est impossible de tirer des conclusions fiables. En effet, un calcul de la permittivité relative du film de silice pure conduit à une valeur de l'ordre de 20 alors que les valeurs communément admises pour la silice fondue sont de l'ordre de 4. Cette très forte divergence prête donc à ambiguïté. Elle peut traduire une grande différence de comportement entre un film sol-gel de silice et la silice fondue. Elle peut aussi montrer que la mesure et/ou l'analyse des propriétés électriques est à parfaire. En tout état de cause, elle empêche toute possibilité d'établir des tendances crédibles sur l'évolution des charges des films en fonction de la teneur en silice et toute corrélation entre un éventuel effet des charges électriques et les résultats de mouillabilité.

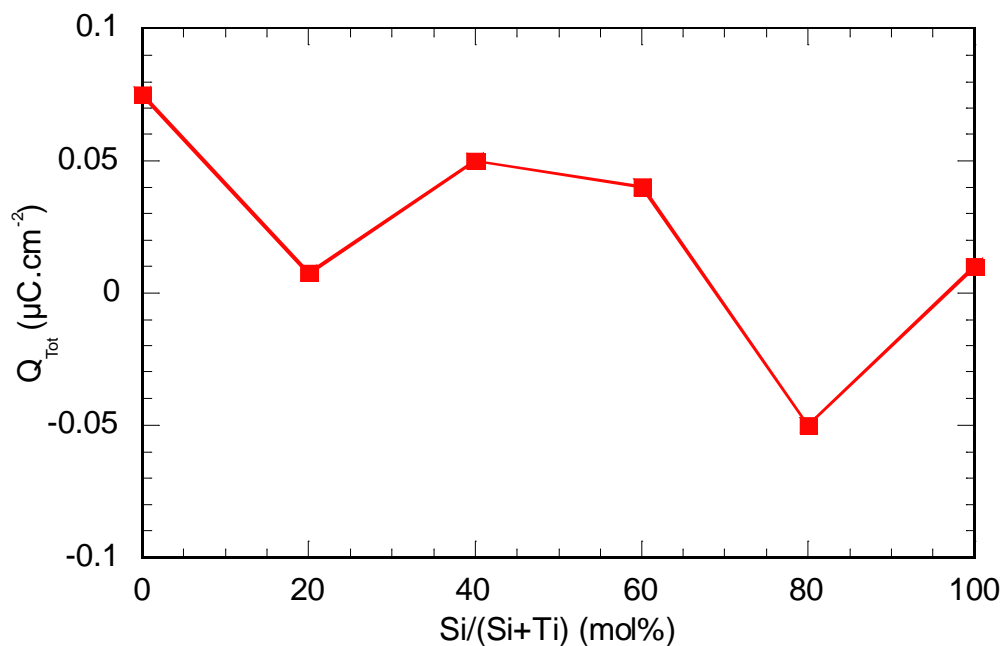


Figure V-8 : Évolution de la charge totale en fonction de la teneur en silice des films composites

II. Vieillissement accéléré

II.A. Principe

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre IV, l'augmentation de l'angle de contact mesuré sur des films composites optimisés est particulièrement lente, et plusieurs semaines sont nécessaires pour que des augmentations significatives soient observables. Lors d'études préliminaires, nous nous sommes donc également intéressés à la mise au point de dispositifs et protocoles expérimentaux qui permettraient d'apprécier les différences de mouillabilité des échantillons en réduisant significativement l'attente entre l'élaboration et la caractérisation.

Puisque l'augmentation des angles de contact au cours du vieillissement est due à une accumulation de la contamination carbonée, une première approche a consisté en la mise en œuvre d'un protocole de vieillissement accéléré basé sur un encrassement artificiel des surfaces par des substances carbonées. Un tel protocole visait à mettre rapidement en évidence des angles de contact dont les tendances en fonction de la teneur en silice seraient similaires à celles observées après un vieillissement naturel prolongé. Malheureusement, les protocoles testés (immersion des échantillons dans de l'huile, exposition des échantillons à des vapeurs d'acide acétique, dépôt d'une monocouche hydrophobe (hexadecyl triméthoxysilane)) ont certes permis d'augmenter significativement et rapidement la valeur des angles de contact, mais elles n'ont toutefois pas permis de reproduire les tendances de mouillabilité observées après un vieillissement naturel.

Nous nous sommes alors tournés vers une autre méthode de mesure basée sur l'utilisation d'un tensiomètre. Le dispositif est disponible au laboratoire SIMaP où il est régulièrement utilisé pour des mesures de mouillabilité et de tension de surface. Le principe de la mesure, illustré sur la Figure V-9, est d'approcher un échantillon relié à une microbalance vers la surface d'un réservoir d'eau. La microbalance permet alors de mesurer la variation de masse induite par la formation d'un ménisque qui se crée quand le bord de l'échantillon affleure la surface de l'eau.

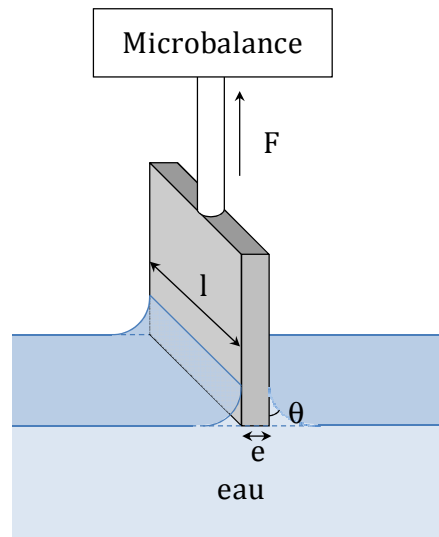


Figure V-9 : Schéma du principe de fonctionnement d'un tensiomètre

Si l'on néglige l'action de la pression d'Archimède sur l'échantillon, la résultante des forces s'exerçant sur l'échantillon se résume donc au poids de l'eau induit par la formation du ménisque et à la tension interfaciale. À l'équilibre, on arrive à l'équation suivante :

$$M.g = 2.(l + e).\gamma.\cos\theta \quad (\text{V-9})$$

Où M correspond à la masse d'eau, g est la constante gravitationnelle, γ est la tension superficielle du liquide, l et e sont les dimensions de l'échantillon comme elles sont décrites sur la Figure V-9 et θ est l'angle de contact. Comme la largeur de l'échantillon est très supérieure à son épaisseur l'équation (V-9) devient :

$$M.g = 2.l.\gamma.\cos\theta \quad (\text{V-10})$$

L'équation (V-10) montre ainsi que plus la surface est hydrophile, i.e. θ est petit, plus la masse d'eau est grande. Cette technique présente un intérêt particulier car, contrairement à la méthode de la goutte posée qui est une mesure très locale, la mesure par tensiométrie s'effectue sur toute la largeur de

l'échantillon. De plus l'angle de contact est déterminé par une variation de masse détectée par une microbalance ultrasensible. Ces caractéristiques font que la mesure est susceptible d'être plus sensible à des effets de vieillissement sur l'angle de contact des films sol-gel. Par contre, la mesure sur nos échantillons prend en compte à la fois la face avant recouverte par le dépôt à caractériser et la face arrière du substrat non recouverte. Cette technique de mesure est donc plus contraignante que la mesure de la goutte posée car elle nécessite de grandes précautions lors de la préparation des films minces, comme un bon nettoyage de la face arrière du substrat lors de l'élaboration des films par spin-coating, ainsi qu'un clivage net du substrat sans accroc qui pourrait fausser la mesure. Il s'avère aussi nécessaire avant chaque test de réaliser une mesure préalable sur un substrat modèle (silicium nu dans notre cas) afin de prendre en considération l'influence de la face arrière du substrat. On définit alors la masse d'eau par unité de largeur induite par la formation du ménisque sur la face arrière du substrat de silicium nu m_{Si} par l'équation (V-11) :

$$m_{Si} = \frac{M_{Si}}{2 \cdot l_{Si}} \quad (V-11)$$

Où M_{Si} représente la masse d'eau induite sur les deux faces du substrat et l_{Si} est la largeur de l'échantillon étudié. Le dénominateur 2 suppose que les deux faces du substrat de silicium se comportent identiquement. Pour justifier cette supposition, il a été nécessaire d'utiliser des substrats polis double face (alors que les substrats utilisés usuellement ne sont polis que sur la face à recouvrir). Il est alors possible de déterminer la masse d'eau adsorbée par le film sol-gel grâce à l'équation suivante :

$$M = M_{Tot} - m_{Si} \cdot l \quad (V-12)$$

Où M représente la masse d'eau induite par le ménisque sur le film, M_{Tot} est la masse mesurée par la microbalance et l la largeur de l'échantillon étudié.

II.B. Résultats

Dans un premier temps, et comme pour les mesures de mouillabilité par la méthode de la goutte posée, les échantillons étudiés ont été vieillis sous atmosphère ambiante et des mesures ont été réalisées périodiquement. Mais contrairement à la première méthode, les mesures cumulatives par tensiométrie se sont avérées donner des résultats divergeant des mesures non cumulatives. Nous avons donc finalement choisi d'élaborer une série d'échantillons pour chaque durée de vieillissement testée, ce qui alourdit évidemment le test. Comme le montre la Figure V-10, qui représente l'évolution de la masse par unité de largeur au cours du vieillissement des films sol-gel, cette technique permet bien de différencier le comportement d'une surface de TiO_2 par rapport aux films composites. En effet, on

observe une décroissance continue de la masse induite par le ménisque d'eau sur la surface TiO_2 en cours de vieillissement (Figure V-10b). Les masses d'eau mesurées après 15 jours donnent un angle de contact d'environ 80° , ce qui est une valeur significativement supérieure à celle obtenue par la méthode de la goutte posée après une même durée de vieillissement (environ 45°).

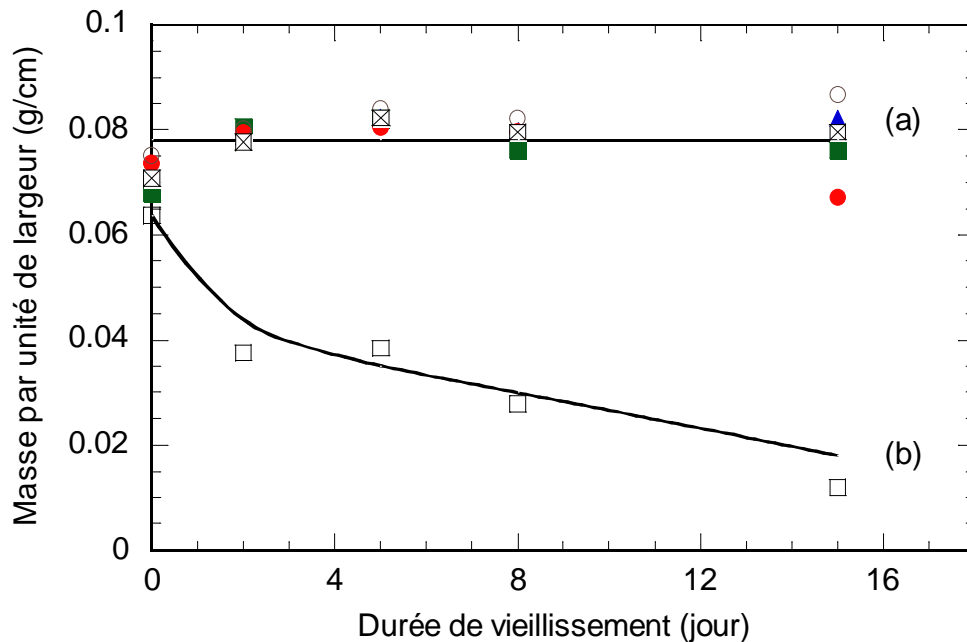


Figure V-10 : Évolution de la masse par unité de largeur pour des films purs de TiO_2 (□) et de SiO_2 (⊠) et des films composites S20 (■), S40 (▲), S60 (●) et S80 (○). Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

Dans le cas des films composites, nous n'avons pas observé de réelle variation de la masse d'eau au cours d'un vieillissement de 15 jours. La courbe illustrée sur la Figure V-10a montre une certaine dispersion des points expérimentaux, mais aucune tendance nette ne permet de distinguer les différents échantillons composites, ce qui suggère que cette dispersion traduit essentiellement l'erreur expérimentale (élaboration, vieillissement, mesure). Globalement, on peut conclure que contrairement à des films TiO_2 , les films composites conservent un angle de contact de l'eau proche de 0° après 15 jours de vieillissement.

De plus, il s'est avéré impossible de distinguer le comportement des films composites d'une surface de silice pure. Ainsi, l'absence de réelle variation de la masse d'eau sur une durée de vieillissement de 15 jours suppose que même une couche de silice pure conserverait un angle de contact de l'eau proche de 0° , ce qui est en contradiction avec le vieillissement en atmosphère ambiante d'une couche de silice analysée par la méthode de la goutte posée.

Ainsi, la technique de tensiométrie ne nous a pas permis de reproduire rapidement les tendances de mouillabilité mesurées par la méthode de la goutte posée après un vieillissement prolongé. L'exploitation de cette technique aurait mérité des études plus approfondies mais la tensiométrie s'est avérée également très délicate à mettre en œuvre et extrêmement consommatrice en échantillons. C'est la raison pour laquelle, dans la suite des études, nous avons continué à étudier le vieillissement de nos échantillons sur le long terme en utilisant la méthode de la goutte posée.

III. Conclusions

Les mesures de charges électriques par des méthodes directes (capacités MOS) ou indirectes (AFM liquide) ne nous ont ni permis de quantifier précisément la valeur de charges éventuellement présentes en surface des films composites, ni d'établir des tendances pouvant expliquer les résultats obtenus en mouillabilité. Ce constat ne remet pas en question le potentiel des deux méthodes envisagées, mais il montre que leur exploitation aurait nécessité des études poussées, consommatrices de temps et d'échantillons, sans garantie de succès concernant les objectifs de cette thèse, à savoir une compréhension approfondie de la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Rappelons que cette propriété originale peut découler d'effets de charges de surface, tels que nous le postulons, mais peut aussi être conditionnée par des effets de morphologie, tels que décrits par les modèles de thermodynamiques des surfaces présentés au Chapitre III. Aussi, nous avons décidé de changer de méthodologie d'étude. Les chapitres qui suivent, et qui constituent à l'essentiel du travail de thèse, visent à étudier comment, tout en conservant le postulat d'effets de charges, des modifications de morphologies résultant de différents protocoles de synthèse, influencent ou non la mouillabilité des films composites. Par ailleurs, les tests préliminaires de vieillissement accéléré n'ayant pas donné de résultats probants, nous avons continué à tester la mouillabilité de nos films composites sur la base de vieillissement sous atmosphère ambiante, certes consommateurs de temps, mais nous verrons aussi que cette méthodologie nous a amené à affiner les conclusions tirées de la thèse de M. Houmard en menant des études statistiques.

Références

- BOCKRIS, J. O. M. & REDDY, O. 1970. *Modern electrochemistry*, New-York.
- BUTT, H.-J. 1991. Electrostatic interaction in atomic force microscopy. *Biophysical journal*, 60, 777-785.
- BUTT, H.-J., JASCHKE, M. & DUCKER, W. 1995. Measuring surface forces in aqueous electrolyte solution with the atomic force microscope. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 38, 191-201.
- DERJAGUIN, B. & LANDAU, L. 1941. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. *Acta physico chemica*, 14, 633.
- DUBOIS, P. E. 2000. Influence de l'acido-basicité de surface sur les propriétés d'adhésion et de durabilité d'oxydes métalliques application au système aciers inoxydables – époxydes. Grenoble INP.
- ISRAELACHVILI, J. N. 1992. *Intermolecular and surface forces*, London, Academic Press.
- KARLSSON, M., CRAVEN, C., DOVE, P. & CASEY, W. 2001. Surface Charge Concentrations on Silica in Different 1.0 M Metal-Chloride Background Electrolytes and Implications for Dissolution Rates. *Aquatic Geochemistry*, 7, 13-32.
- PARKS, G. A. 1965. The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems. *Chemical Reviews*, 65, 177-198.
- PARSEGHIAN, V. A. & GINGELL, D. 1972. On the Electrostatic Interaction across a Salt Solution between Two Bodies Bearing Unequal Charges. *Biophysical journal*, 12, 1192-1204.
- SINGH, J. 2000. *Semiconductor devices Basic Principles*, New-York, Wiley.
- VERWEY, E. J. W. & OVERBEEK, J. T. G. 1948. *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Amsterdam.

Chapitre VI.

Influence de la formulation sol-gel sur la morphologie et la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Sommaire

I.	Analyses de la morphologie des films composites SX-C	109
I.A.	Morphologie des films de référence de TiO_2 et SiO_2	109
I.B.	Morphologie des films composites SX-C	111
I.B.1.	Cas des films pauvres en silice	111
I.B.2.	Cas des films riches en silice	113
I.C.	Conclusion	117
II.	Mesures ellipsométriques	117
II.A.	Indice de réfraction et porosité volumique	117
II.B.	Épaisseur des films composites.....	119
III.	Mouillabilité des films SX-C	120
III.A.	Cinétique de vieillissement des films SX-C.....	120
III.B.	Mouillabilité des films SX-C après vieillissement sous atmosphère ambiante.....	123
III.C.	Discussion.....	125
IV.	Conclusion	127
	Références	128

Comme nous l'avons déjà mentionné, le sol S4 de silice utilisé pour l'élaboration des meilleurs films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est très peu réactif. En particulier, les chaînes Si-O-Si sont trop faiblement développées pour contrecarrer les effets de tension de surface lors de la transformation liquide-solide (sol-gel), ce qui mène au démouillage total d'un film de silice pure. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre IV, le mélange du sol de silice avec la CS permet de stabiliser ces chaînes. Toutefois, il est possible que les effets de démouillage influencent la morphologie des films composites quand la composition des sols en silice devient prépondérante, ce qui pourrait à son tour agir sur la mouillabilité. Nous avons donc élaboré des films composites SX-C et étudié comment la teneur en silice (X) ainsi que la concentration totale (Si+Ti) (C) influencent leur morphologie et leur mouillabilité.

I. Analyses de la morphologie des films composites SX-C

I.A. Morphologie des films de référence de TiO_2 et SiO_2

La morphologie des films sol-gel a été analysée par MEB-FEG et AFM dans les conditions décrites dans le Chapitre III. Notons tout d'abord qu'aucune morphologie particulière n'a été observée par MEB-FEG ni par AFM sur des films de silice pure dérivés du sol S1, ce qui traduit typiquement la rugosité quasiment nulle des films de silice vitreuse déposés par voie sol-gel. La Figure VI-1 représente les images MEB-FEG et AFM des films de TiO_2 pure S0-C. Les images AFM mettent clairement en évidence la présence de cristallites de TiO_2 anatase. Toutefois, la taille des grains observés sur les images AFM provient d'effets de convolution entre la taille réelle des cristallites et la taille de la pointe AFM dont le rayon de courbure est de l'ordre de 15 nm (Houmard et al., 2008, Langlet et al., 2006). Ainsi, les dimensions observées sur les images AFM ne décrivent certainement pas la taille réelle des cristallites. Les images MEB-FEG et AFM d'un film pur S0-0,24 représentées sur la Figure VI-1b indiquent une morphologie de surface granulaire dont les joints de grains sont bien définis, ce qui est en accord avec les études précédentes menées sur la concentration modèle 0,24 M, et contribue à la bonne qualité optique des films S0-0,24 (Langlet et al., 2003, Permpoon et al., 2006, Houmard et al., 2007). Les images MEB-FEG et AFM des films S0-C représentées sur la Figure VI-1 ne montrent aucune modification significative de la morphologie des films lorsque la concentration du sol CS varie dans la gamme de concentration étudiée (0,12 à 0,48 M), et une rugosité RMS de 3 nm a été déduite des analyses AFM pour tous les films purs S0-C. Ces observations confirment que, quelle que soit la concentration de la CS, le dépôt de films minces à partir de cristallites en solution n'induit pas de défauts morphologiques significatifs. Le paramètre de rugosité RMS n'est certes pas le paramètre le mieux adapté pour décrire d'éventuelles variations de mouillabilité en relation avec des variations morphologiques. Au paramètre RMS on préfère souvent le paramètre r défini dans le

Chapitre VI. Influence de la formulation sol-gel sur la morphologie et la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Chapitre III comme le rapport entre la surface réelle de l'échantillon et sa surface projetée (Bico et al., 2002, Bico et al., 2001, Wenzel, 1936). Toutefois, pour des surfaces aussi peu structurées que celles décrites dans ce chapitre, on calcule un paramètre r de l'ordre de 1,1-1,2 sur toutes les surfaces étudiées sans qu'aucune variation significative n'ait été corrélée avec les résultats de mouillabilité. Dans ce qui suit, nous avons donc utilisé le paramètre RMS pour décrire la morphologie des films peu structurés. Comme nous le verrons, ce paramètre nous permet de mieux décrire les effets de démoillage survenant avec l'augmentation de la teneur en silice.

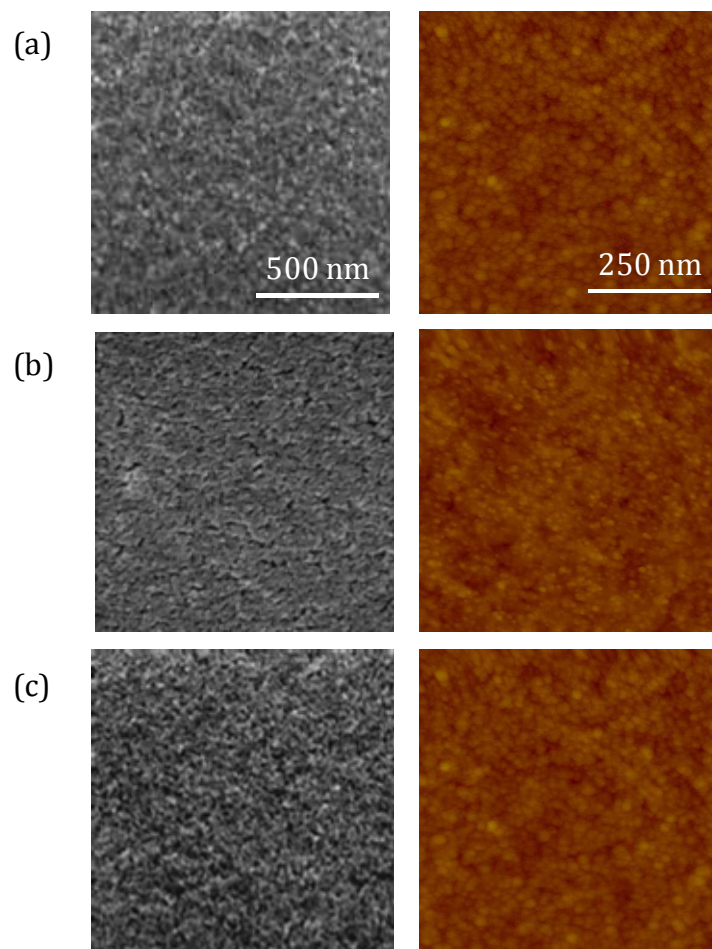


Figure VI-1 : Images MEB-FEG (à gauche) et AFM (à droite) des films purs de TiO_2 dérivés des sols S0-0,12 (a), S0-0,24 (b) et S0-0,48 (c). Les barres d'échelle représentées sur la Figure VI-1a sont valables pour toutes les autres images

I.B. Morphologie des films composites SX-C

Contrairement aux films purs S0-C, la morphologie des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est fortement influencée par la formulation des sols dont les films sont dérivés. Rappelons tous d'abord que la formation des films composites résulte de réactions d'hétérocondensation entre des chaînes oligomériques Si-O-Si et la surface des nanocristallites de TiO_2 . Ces réactions créent des liaisons Ti-O-Si qui permettent la formation de films minces nanocomposites composés de nanocristallites de TiO_2 sur lesquels sont greffées des chaînes oligomériques Si-O-Si (Houmard et al., 2011, Houmard et al., 2007, Houmard et al., 2008). Comme nous l'avons déjà mentionné dans le Chapitre IV, les chaînes de silice formées dans le sol S4 ne sont pas assez développées pour contrecarrer les effets de tension de surface ayant lieu lors du dépôt du sol et des transformations liquide-solide prenant place lors de l'évaporation du solvant post-dépôt. Contrairement à ce qui est observé lors du dépôt du sol S4 pur, les films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ne démouillent pas totalement le substrat grâce au greffage des chaînes de silice sur les cristallites de TiO_2 . Toutefois, ce greffage n'exclut pas un démouillage partiel des films composites. Les résultats qui suivent montrent que ce démouillage partiel peut induire des modifications morphologiques importantes.

I.B.1. Cas des films pauvres en silice

Les Figures VI-2 et VI-3 représentent respectivement les images MEB-FEG et AFM des films composites S20-C et S60-C. La Figure VI-2 montre que, quelle que soit la concentration en (Si+Ti), le dépôt de sols composites dont le ratio atomique Si/(Si+Ti) est de 20 mol% mène à des films continus recouvrant totalement le substrat. Ces images décrivent une morphologie identique pour toutes les concentrations étudiées. Une rugosité RMS de 7 nm +/- 1 nm a été mesurée à partir des analyses AFM des films S20-C, ce qui dénote une rugosité plus importante que celle des films purs S0-C. Les différentes mesures AFM, réalisées au cours de ce travail sur des films faiblement structurés, ont par ailleurs montré qu'une variation de la rugosité RMS de +/- 1 nm représente l'erreur expérimentale de la mesure qui traduit l'uniformité d'un échantillon et la répétabilité de la mesure entre des échantillons élaborés dans des conditions identiques. Les images AFM représentées sur la Figure VI-2 montrent que la surface des films composites S20-C présente une morphologie granulaire correspondant à des monocristaux de TiO_2 individuels ou partiellement agrégés, enrobés dans une coquille de silice. La coquille de silice peut éventuellement influencer la taille des grains observés par AFM. Toutefois, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent, la taille des grains représentés sur les images AFM résulte d'une convolution entre la taille réelle des grains et la taille de la pointe AFM qui empêche une analyse quantitative plus précise.

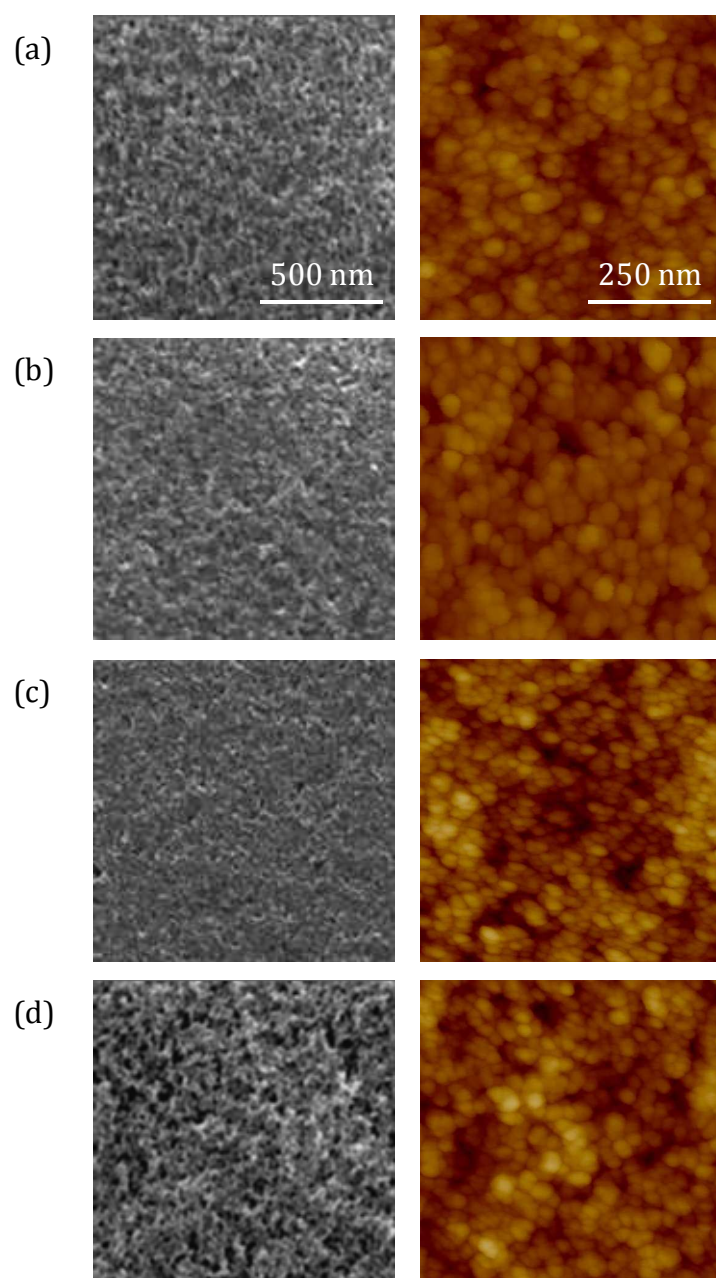


Figure VI-2 : Images MEB-FEG (à gauche) et AFM (à droite) des films composites S20-0,12 (a), S20-0,18 (b), S20-0,24 (c) et S20-0,48 (d). Les barres d'échelle représentées sur la Figure VI-2a sont valables pour les autres images

1.B.2. Cas des films riches en silice

Si la concentration en (Si+Ti) n'a pas d'influence significative sur la morphologie des films composites à faible teneur en silice, elle semble avoir une forte influence dès lors que le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ augmente. C'est ce que montrent les images MEB-FEG et AFM des films S60-C (Figure VI-3). Plus précisément, les images MEB-FEG et AFM des films S60-0,12 représentées sur la Figure VI-3a montrent la coexistence de zones recouvertes présentant une morphologie granulaire, et de zones où le substrat est totalement dénudé (cercles sur la Figure VI-3a). Un taux de recouvrement du substrat de 70 % a été déterminé à partir des images MEB-FEG du film composite. Les contrastes de couleurs des images AFM montrent que localement l'épaisseur des zones recouvertes des films S60-0,12 (Figure VI-3a) est plus importante que l'épaisseur moyenne des films S20-0,12 (Figure VI-2a). Cette importante variation d'épaisseur explique vraisemblablement la rugosité RMS élevée de 12,5 nm mesurée sur des films S60-0,12. Cette morphologie hétérogène est probablement la conséquence d'effets de démouillage causés par une forte teneur en silice et provoquant une rétractation et une agglomération de la matière déposée ainsi que le dénudement d'une partie du substrat. De telles morphologies n'ont été observées que dans le cas de films dérivés de sols de faible concentration en (Si+Ti) et les effets de démouillage semblent s'accroître avec l'augmentation du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. En effet, un film S40-0,12 présente également des zones dénudées (non illustré), mais ces zones sont plus petites et moins nombreuses. Un taux de recouvrement de 85 % a ainsi été estimé pour des films S40-0,12. Rappelons que le taux de recouvrement est de 100 % pour des films S20-0,12. En revanche, un démouillage total a été observé après le dépôt d'un sol S80-0,12, et aucun film solide n'a été obtenu. Comme nous l'avons déjà mentionné, le démouillage est une conséquence de la très faible réactivité sol-gel du sol de silice S4 utilisé pour la formulation des composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Ainsi, quand la teneur en silice des sols composites augmente, les particules de TiO_2 se retrouvent diluées dans un milieu très peu réactif ce qui diminue la réactivité totale du sol et accentue les effets de démouillage lors du dépôt.

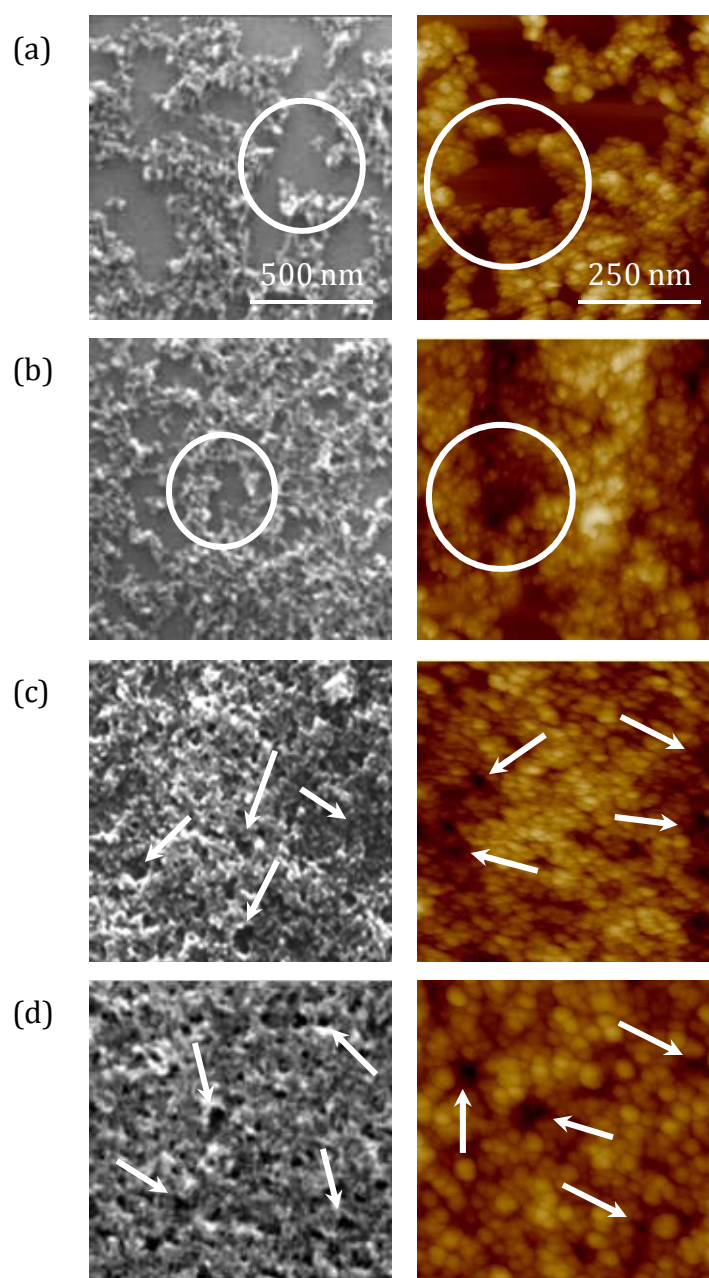


Figure VI-3 : Images MEB-FEG (à gauche) et AFM (à droite) des films composites S60-0,12 (a), S60-0,18 (b), S60-0,24 (c) et S60-0,48 (d). Les barres d'échelle représentées sur la Figure VI-3 (a) sont valables pour les autres images. Les cercles indiquent des zones totalement dénudées et les flèches indiquent des cavités de surface

Pour un ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ constant, l'augmentation de la concentration totale en $(\text{Si}+\text{Ti})$ atténue significativement les effets de démouillage. En effet, même si des zones où le substrat est dénudé sont toujours appréciables (Figure VI-3b), un taux de recouvrement de 80% a été mesuré sur un film S60-0,18. La Figure VI-3b, qui représente les images MEB-FEG et AFM de ce film, montre que ces zones sont plus petites et moins nombreuses que dans le cas d'un film S60-0,12. Notons aussi que, contrairement au sol S80-0,12, il a été possible d'obtenir un film composite S80-0,18. Toutefois,

comme le montre la Figure VI-4, ce film est très fortement affecté par les effets de démoillage et n'est seulement formé que de quelques îlots de matière micrométriques qui ne recouvrent que 40% du substrat.

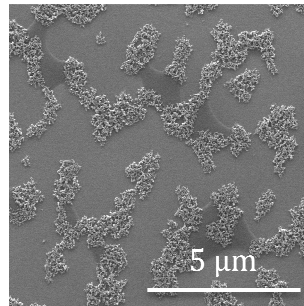


Figure VI-4 : Image MEB-FEG d'un film composite S80-0,18

Les effets de concentration totale en (Si+Ti) sont encore plus manifestes pour des concentrations supérieures ou égales à 0,24 M. Dans ce cas, les films recouvrent totalement le substrat et ce, même pour des teneurs en silice de 80 mol%. On peut supposer que, puisque la quantité de particules de TiO_2 déposée augmente avec la concentration en (Si+Ti) des sols composites, les effets de démoillage sont réduits et n'entraînent plus la formation de zones dénudées. Par ailleurs, pour un ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ équivalent, nous n'observons plus de différences de morphologie entre les films S60-C au dessus du seuil de concentration C de 0,24 M. En revanche, les Figures VI-3c et VI-3d, qui représentent respectivement les images MEB-FEG et AFM des films composites S60-0.24 et S60-0.48, montrent que les films dérivés de sols à forte teneur en silice présentent une morphologie spongieuse. Cette morphologie est caractérisée par de larges cavités de surface (flèches sur les Figures VI-3c et VI-3d), qui induisent localement des variations d'épaisseur du film composite. Dans la logique des évolutions observées pour des concentrations en (Si+Ti) de 0,12 et 0,18 M, ces cavités de surface sont probablement liées à des effets réduits de démoillage. De telles cavités sont peut-être déjà présentes à la surfaces des films S20-C (Figures VI-2a à VI-2d) mais très faiblement atténuées par rapport à des films S60-C.

Enfin, les contrastes de couleur des images AFM représentées sur la Figure VI-3 montrent que l'augmentation de la concentration en (Si+Ti) des sols S60-C permet de réduire significativement les variations d'amplitude observées sur des films dérivés de sols de concentrations en (Si+Ti) plus faibles. Cette évolution s'accompagne d'une diminution notable de la rugosité RMS de 12,5 nm pour un film S60-0,12 à 8,5 nm pour un film S60-0,48, ce qui corrèle une transition progressive d'un film

discontinu présentant des zones où le substrat est dénudé, à un film continu présentant des cavités de surface.

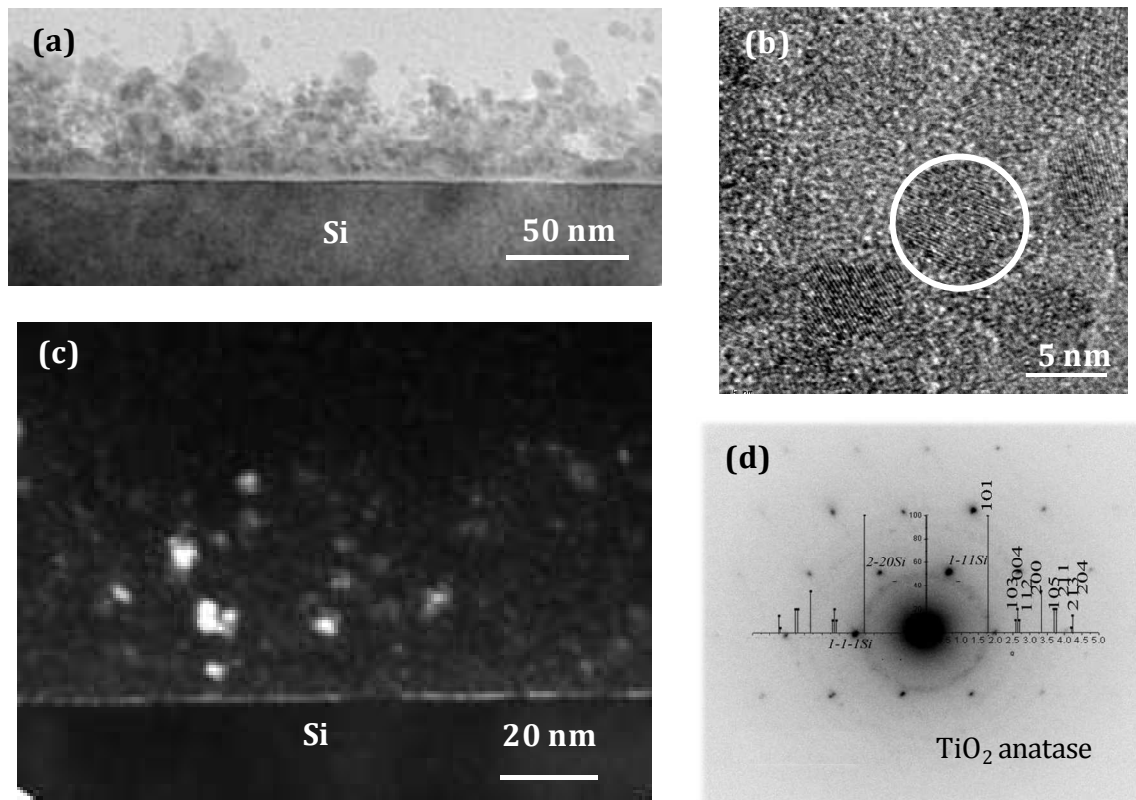


Figure VI-5 : Images MET réalisées dans la tranche d'un film composite S60-0,24 en champ clair (a) et (b) et en champ sombre (c) Le cercle sur la Figure VI-5b illustre un monocristal de TiO_2 . La Figure VI-5d représente le cliché de diffraction électronique associé à l'image Figure VI-5b. Les points observés sur le cliché de diffraction correspondent au substrat de Si monocristallin. Les anneaux de diffraction sont en adéquation avec les raies de diffraction électronique théorique du TiO_2 anatase

La Figure VI-5 représente les images MET de la tranche d'un film S60-0,24 ainsi qu'un cliché de diffraction électronique associé. Toutes les observations de la tranche de l'échantillon, dont la Figure VI-5a est représentative, confirment la continuité du film S60-0,24, lequel recouvre totalement le substrat, mais mettent en évidence d'importantes variations d'épaisseur du film induites par la présence des cavités de surface. La Figure VI-5b montre que le diamètre moyen des cristallites correspond à la taille de ceux formés dans la CS (5-6 nm) (Langlet et al., 2006). Le cliché de diffraction électronique (Figure VI-5d) confirme une nouvelle fois que le TiO_2 est cristallisé dans la phase anatase. Ces observations montrent d'une part que le sol de silice S4 est capable d'imprégner les agrégats de TiO_2 préformés dans le sol de CS et d'enrober efficacement les particules primaires de TiO_2 , ceci permettant de maximiser le nombre d'interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. D'autre part, cela montre que l'activation thermique de la croissance des cristallites de TiO_2 durant le recuit à 500 °C

post-dépôt, qui est observée pour des films composites TiO₂ purs (Langlet et al., 2006), est inhibée via l'enrobage par une coquille de silice. Enfin les images en champ clair (Figure VI-5a) et les images en champ sombre, réalisées en sélectionnant les faisceaux diffractés par les plans (101) du TiO₂ anatase (Figure VI-5c), montrent une distribution homogène des cristallites de TiO₂ aussi bien à la surface que dans la tranche du film. Les analyses EDX réalisées au cours de l'observation MET ont confirmé l'homogénéité de l'échantillon puisqu'elles ont permis de calculer un ratio atomique Si/Ti de 1,46 +/- 0,07 quelle que soit la localisation de la mesure, ce qui est en accord avec le ratio théorique de 1,5 calculé pour un sol composite S60-0,24. Ainsi, la formation de cavités de surfaces ne perturbe pas la répartition homogène des espèces Si et Ti dans le film composite.

I.C. Conclusion

Pour résumer, ces observations montrent que la formation des films composites est gouvernée par des effets de démouillage qui influencent différemment la morphologie selon le ratio Si/(Si+Ti) et la concentration totale en (Si+Ti) des sols composites dont ils sont dérivés. Les effets de démouillage sont les plus marqués pour les films dérivés de sols fortement dilués et à forte teneur en silice. Ces sols mènent à des films discontinus et rugueux où la matière est déposée sous forme d'agrégats locaux et laissant d'importantes zones du substrat dénudées. Les effets de démouillage sont fortement réduits quand la concentration des sols augmente. Dans ce cas, on obtient des films continus et moins rugueux. Toutefois, ces films sont toujours affectés par des effets de démouillage qui se traduisent par une morphologie spongieuse et la présence de cavités de surface. Les effets de démouillage sont dans tous les cas significativement réduits quand le ratio Si/(Si+Ti) des sols composites diminue, et on obtient dans ce cas des films plus homogènes mais toujours relativement rugueux.

II. Mesures ellipsométriques

II.A. Indice de réfraction et porosité volumique

L'indice de réfraction ainsi que l'épaisseur des films sol-gel ont été mesurés par ellipsométrie monochromatique afin de compléter les études morphologiques. Un indice de réfraction de 1,9 a été mesuré pour des films purs S0-C. Cette valeur, significativement plus faible que celle de l'anatase massif estimé à 2,50 (Weast and Shelby, 1967), est attribuée à une porosité importante de nos films de TiO₂ polycristallins (Houmard et al., 2008, Langlet et al., 2006). Une porosité volumique de 25 % a été déterminée à partir de la relation de Lorentz-Lorenz (équation (III-2)). Cette porosité provient probablement du fait que les cristallites de TiO₂ préformés dans le sol de CS ne subissent pas un compactage optimal au cours de leur dépôt en phase liquide, ce qui entraîne la formation de nanopores aux joints de grain. Par contre, un indice de réfraction de 1,45 a été mesuré sur un film de silice pur

dérivé du sol S1. Cette valeur, qui correspond à celle d'une silice massive et vitreuse (Weast and Shelby, 1967), illustre une porosité volumique nulle et donc la très forte densité de films de silice déposés par voie sol-gel.

Des limitations inhérentes à la mesure par éllipsométrie (fiabilité des paramètres Ψ et Δ) n'ont pas permis de réaliser des mesures d'indice et d'épaisseur sur les films composites SX-0,12. Pour toutes les autres concentrations en (Si+Ti), un indice de réfraction de $1,50 \pm 0,03$ a été mesuré sur les films composites SX-C, ceci quel que soit le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. Cela signifie que, contrairement à ce que prédit la loi de mélange d'un composé TiO_2 de fort indice et d'un composé SiO_2 d'indice plus faible (équation (III-3)), l'indice de réfraction des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ne diminue pas continument avec l'augmentation de la teneur en silice. Un tel phénomène a déjà été observé au cours des études précédentes sur les films composites de concentration en (Si+Ti) de 0,24 M et a été attribué à une diminution de la porosité volumique induite par l'augmentation du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ (Houmard et al., 2008). Notre étude montre que cette tendance peut être généralisée à des sols de concentration en (Si+Ti) variable.

Grâce à la loi de Lorenz-Lorentz, une porosité volumique de 55 % a été déterminée pour les films S20-C. Cette valeur, significativement plus élevée que la porosité des films S0-C, (25 vol%) laisse supposer que, malgré la faible quantité de chaînes Si-O-Si formées dans les sols S20-C, ces dernières induisent probablement un encombrement stérique conséquent. La présence des chaînes Si-O-Si inhibe donc le compactage des particules de TiO_2 enrobées de silice et mène à une porosité volumique accrue des films S20-C par rapport à celle des films purs de TiO_2 . A l'inverse, le surplus de chaînes Si-O-Si induit par une augmentation du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ dans les sols composites permet de combler les pores inter granulaires et mène à des films plus denses. Ce phénomène est illustré par des valeurs de porosité volumique de 45 et 30% respectivement pour des films S40-C et S60-C pour lesquels les effets de démouillage n'entraînent pas de dénudement du substrat. Par contre, les effets de démouillage observés pour des compositions S80-C n'ont pas permis d'interpréter les valeurs d'indice mesurés sur les films en décollant. Ainsi, un indice de 1,40 a été mesuré sur un film S80-0,18 très fortement affecté par des effets de démouillage. Cette valeur est similaire à celle mesurée sur un substrat de silicium pré-oxydé et montre que, lorsque les films composites subissent les effets de démouillage importants, les mesures éllipsométriques ne permettent plus de décrire les propriétés intrinsèques des revêtements de manière fiable.

II.B. Épaisseur des films composites

La Figure VI-6 représente les variations d'épaisseur des films SX-C mesurées par ellipsométrie monochromatique. Sur cette figure, il apparaît tout d'abord que, pour un ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ fixé, l'augmentation de la concentration en $(\text{Si}+\text{Ti})$ des sols composites mène à des films de plus en plus épais. On comprend facilement ce phénomène qui est la conséquence d'une augmentation de la quantité de matière déposée quand la concentration augmente. Dans un deuxième temps, pour une concentration $(\text{Si}+\text{Ti})$ fixée, on remarque que le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ modifie aussi significativement l'épaisseur des films composites. Ces observations illustrent de possibles modifications de la rhéologie des sols, comme la viscosité ou la tension de surface induites par des variations de concentration $(\text{Si}+\text{Ti})$ ou la teneur en silice, qui peuvent modifier la quantité de matière imprégnée durant l'étape de dépôt en phase liquide. Plus précisément, on remarque que, pour toutes les concentrations en $(\text{Si}+\text{Ti})$ étudiées qui ont permis de réaliser des mesures fiables par ellipsométrie ($C > 0,12 \text{ M}$, $X < 80 \%$), les films S20-C sont systématiquement plus épais que les films purs S0-C dérivés de sols de même concentration. Par contre, au dessus de 20 mol%, l'augmentation du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ induit une diminution continue de l'épaisseur des films composites. L'épaisseur nulle représentée sur la Figure VI-6 illustre le démouillage total du sol de silice pure S4. Comme les chaînes Si-O-Si, formées dans le sol S4 très peu réactif et susceptibles d'enrober les cristallites de TiO_2 , sont courtes, il est raisonnable de penser que la présence de ces chaînes n'influence que très peu l'épaisseur des films, et que cette dernière dépend principalement de la quantité de TiO_2 déposé. Cette explication permet de comprendre la diminution de l'épaisseur des films composites pour des teneurs en silice supérieures à 20 mol% puisque les cristallites de TiO_2 se retrouvent de plus en plus dilués. Elle ne permet cependant pas d'expliquer les évolutions d'épaisseur entre les films S0-C et S20-C. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le greffage des chaînes Si-O-Si en surface des cristallites de TiO_2 induit un encombrement stérique qui se traduit par une augmentation considérable de la porosité volumique des films S20-C par rapport aux films purs S0-C. L'épaisseur des films composites semble donc découler des effets couplés de porosité volumique et de quantité de TiO_2 . Toutefois, les mesures ellipsométriques ne permettent pas de tirer de conclusions plus précises car ces mesures ne reflètent qu'une épaisseur apparente qui moyenne les variations locales d'épaisseur découlant des phénomènes morphologiques discutés précédemment.

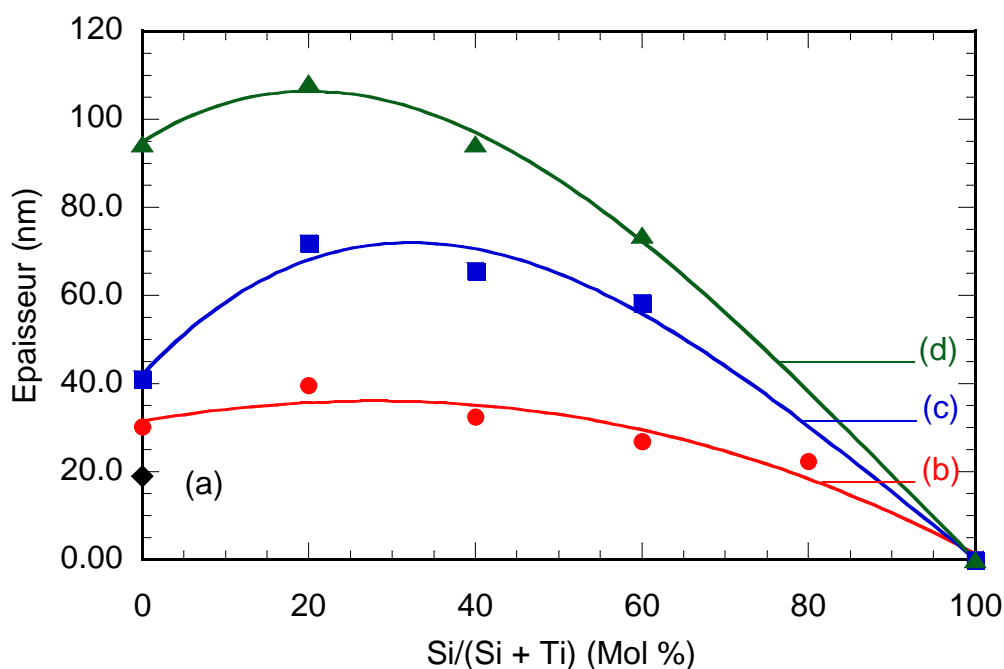


Figure VI-6 : Évolution de l'épaisseur en fonction du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ des films SX-0,12 (a), SX-0,18 (b), SX-0,24 (c) et SX-0,48(d)

III. Mouillabilité des films SX-C

III.A. Cinétique de vieillissement des films SX-C

L'évolution de l'angle de contact de l'eau au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante, c'est-à-dire sans illumination UV, a tout d'abord été étudiée pour des films SX-0,24. Pour chaque formulation, plusieurs séries de sols ont été élaborés. La Figure VI-7 et son insert illustrent l'évolution de l'angle de contact sur ces films au cours de leur vieillissement. Il est important de noter que les évolutions sur ces différentes séries s'étendent sur plusieurs semaines, voire mois, et ont été mesurées à différentes périodes de l'année.

Similairement à ce qui avait été observé au cours des études précédentes, juste après le traitement thermique qui suit le dépôt des films minces, tous les échantillons présentent une superhydrophilie naturelle indépendamment de leur formulation. Au cours de leur vieillissement, les films de TiO_2 purs S0-0,24 perdent rapidement leur superhydrophilie naturelle. En effet la Figure VI-7a montre qu'un angle de 40° est atteint après seulement quelques jours de vieillissement, après quoi l'angle de contact augmente encore mais plus progressivement puis sature autour de 55° à plus long terme. En comparaison, même si les films de silice pure (S100) perdent également leur superhydrophilie assez rapidement, l'augmentation de l'angle de contact est plus lente et progressive (Figure VI-7b). L'angle

de contact sature autour de 40° après un vieillissement prolongé. Comme nous l'avons déjà mentionné dans le Chapitre IV, cette perte de superhydrophilie est attribuée à une augmentation de la contamination carbonée survenant au cours du vieillissement des films sous atmosphère ambiante (Houmard et al., 2008). Par rapport aux films de référence purs S0-0,24 et S100, les angles de contact des films composites S40-0,24, S60-0,24 et S80-0,24 augmentent bien plus lentement au cours du vieillissement (Figure VI-7c). En effet, toutes ces surfaces conservent leur superhydrophilie, c'est-à-dire un angle de contact inférieur à 5°, pendant au moins 8 semaines. Malgré tout, la superhydrophilie finit par disparaître au cours d'un vieillissement plus long. Les films composites S20-0,24 constituent un cas à part et l'évolution de leur mouillabilité au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante sera analysée par la suite.

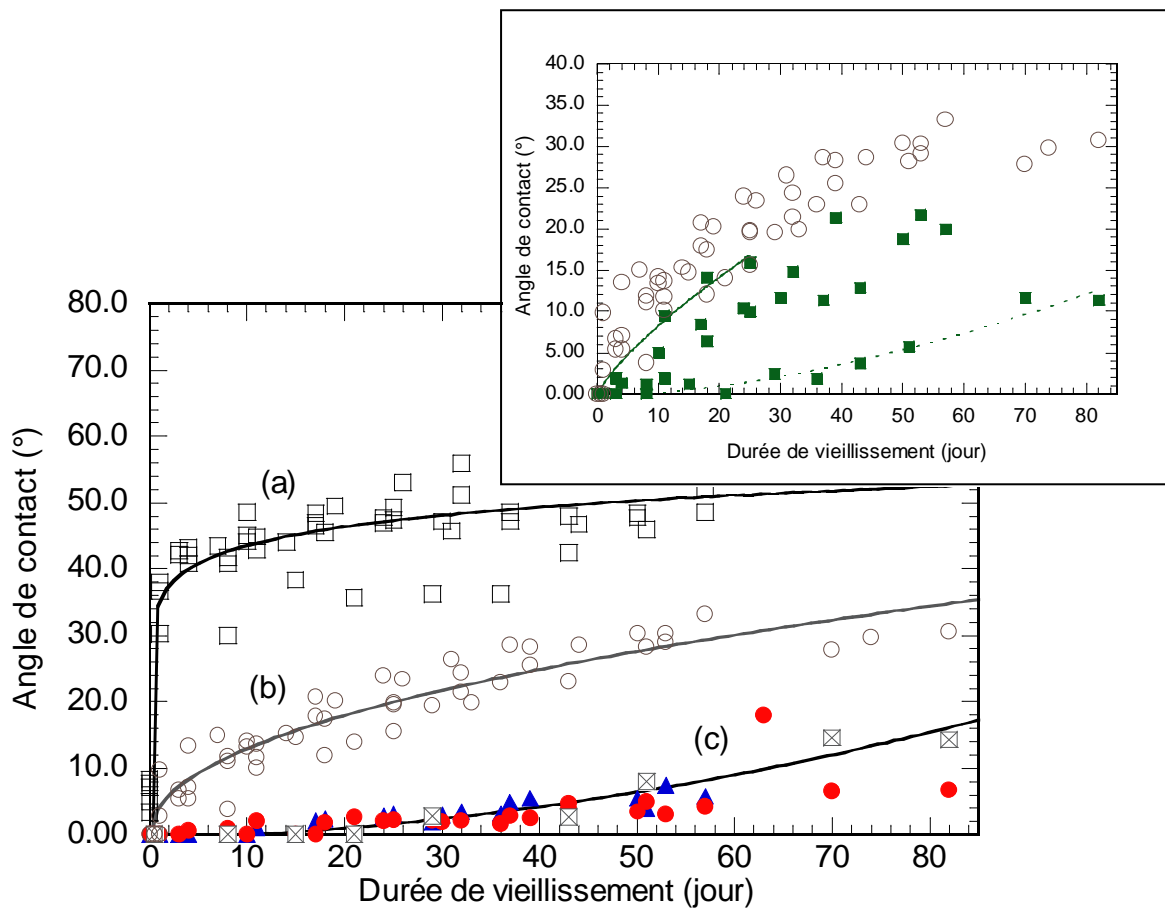


Figure VI-7 : Influence de la durée de vieillissement sous atmosphère ambiante sur l'angle de contact de l'eau mesuré sur des films de référence purs S0-0,24 (a), et S100 (b) ainsi que sur des films composites S40-0,24 (▲), S60-0,24 (●) et S80-0,24 (⊠). L'insert représente les mêmes variations mesurées sur des films de références de SiO₂ et des films composites S20-0,24. Dans l'insert, les lignes continue et pointillée représentent deux séries distinctes de mesures réalisées sur des films S20-0,24

La Figure VI-7 montre donc clairement que les films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sont capables de conserver une superhydrophilie naturelle pendant une longue période en l'absence d'illumination UV. Une étude plus précise de cette figure conduit à des analyses complémentaires. Ainsi, la Figure VI-7a montre que les mesures de mouillabilité réalisées à différentes périodes de l'année sur des films de TiO_2 purs induisent une forte dispersion des valeurs de l'angle de contact. Les angles de contact mesurés sur des surfaces de silice montrent aussi une certaine dispersion, mais celle-ci semble plus faible que dans le cas des films S0-0,24 (Figure VI-7b). En comparaison, la dispersion est encore beaucoup plus faible quand les mesures sont réalisées sur des films composites S40-0,24, S60-0,24 et S80-0,24 tant que la superhydrophilie de ces films est conservée (Figure VI-7c). Il est alors impossible, sur une période de vieillissement de 8 semaines, de classer les films SX-C de ratios $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ variables en terme de persistance de la superhydrophilie. Par contre, il faut noter que, lorsque la superhydrophilie des films composites disparaît lors d'une période de vieillissement plus longue, la dispersion des mesures des angles de contact augmente considérablement.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les films composites S20-0,24 constituent un cas particulier qui est illustré sur l'insert de la Figure VI-7. L'angle de contact de l'eau mesuré sur des films S20-0,24 au cours de leur vieillissement est, comme pour les autres films composites, généralement inférieur à celui mesuré sur des films de silice pure. Toutefois, la dispersion des mesures expérimentales est bien plus importante que dans le cas des films de silice purs, et elle est en fait de l'ordre de grandeur de celle observée sur des films S0-0,24. Pour certaines séries, l'augmentation de l'angle de contact est très lente au cours du vieillissement (ligne pointillée sur l'insert de la Figure VI-7) et est comparable à l'évolution de l'angle de contact mesuré pour les autres films composites SX-0,24. En revanche pour d'autres séries S20-0,24, l'augmentation de l'angle de contact est très rapide et apparaît similaire à ce que nous observons pour des films de silice pure (ligne continue sur l'insert de la Figure VI-7). Comme nous l'avons mentionné précédemment, les études de vieillissement ont été réalisées sous atmosphère ambiante, sur de longues périodes et sur plusieurs séries d'échantillons réalisés à différents moments de l'année. Il est probable que la pollution intérieure puisse varier entre les différentes études en raison de changements climatiques, comme l'humidité relative et/ou la température de la pièce. Ces observations pourraient alors expliquer les dispersions expérimentales illustrées sur la Figure VI-7 et son insert pour différentes séries d'échantillons. Pour des raisons qui n'ont pas été expliquées, et en accord avec les dispersions expérimentales illustrées sur la Figure VI-7 et son insert, les films riches en composante Ti (S0-0,24 et S20-0,24) semblent très sensibles aux conditions atmosphériques, alors que les films riches en silice (S40-0,24, S60-0,24, S80-0,24 et S100) semblent moins dépendants de ces variations. En particulier, les films composites riches en silice, présentent non seulement une superhydrophilie naturelle et

persistante, mais aussi une reproductibilité remarquable sur une période de vieillissement d'au moins 8 semaines.

Les films composites S20-0,24 constituent quant à eux un cas particulier. Comme nous le verrons au chapitre suivant, la stoechiométrie $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ de ces films est sujette à variation, ce qui laisse supposer un certain manque de contrôle dans les conditions de synthèses des films pauvres en silice. Ces aspects n'ont pas été étudiés plus en détail car ces films ne sont pas de première importance pour nos études. Toutefois, quand on considère les grandes variations de mouillabilité entre les films S0-0,24 (Figure VI-7) et S40-0,24 (Figure VI-7c), il est probable que de faibles variations dans la stoechiométrie des films S20-0,24 puissent influencer fortement le comportement de mouillabilité des films composites, ce qui pourrait alors expliquer les fortes dispersions illustrées sur l'insert de la Figure VI-7.

III.B. Mouillabilité des films SX-C après vieillissement sous atmosphère ambiante

Le paragraphe précédent montre les difficultés auxquelles nous avons été confrontés lors de l'étude de la mouillabilité des films composites au cours de leur vieillissement sur le long terme. Ces difficultés semblent principalement découler de fluctuations des conditions atmosphériques au cours d'une année. Nous avons donc décidé de ne comparer que des échantillons vieillis communément au cours d'une même période. Ce choix réduit évidemment la possibilité de tirer des conclusions statistiques mais permet de s'affranchir des variations des conditions atmosphériques survenant au cours de l'année.

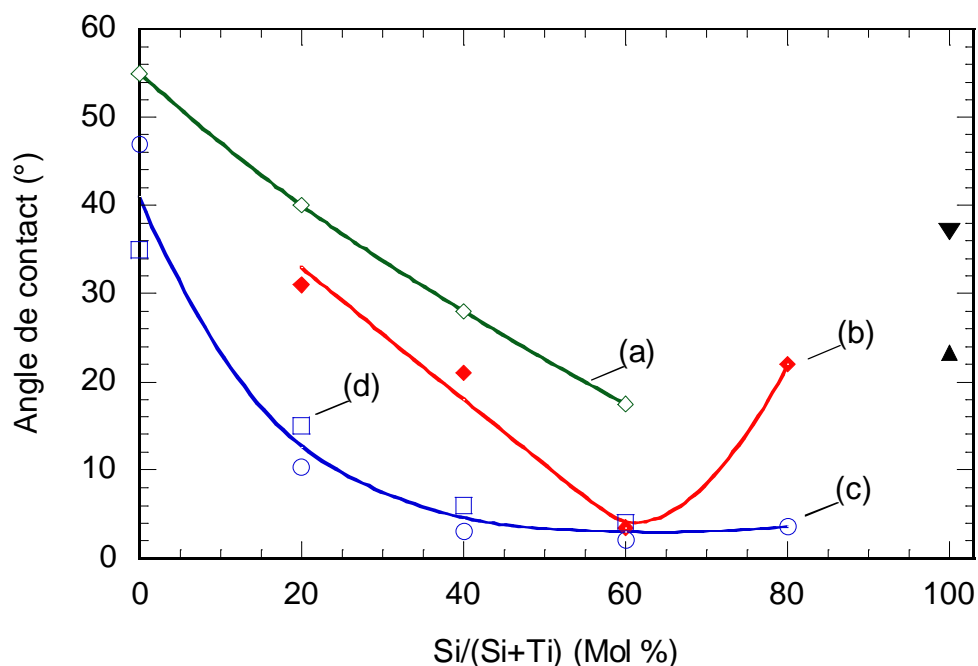


Figure VI-8 : Influence du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ sur l'angle de contact mesuré après 4 semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante pour des films SX-0,12 (a), SX-0,18 (b), SX-0,24 (c) et SX-0,48 M (d). Des valeurs de références sont indiquées pour un film pur de silice (\blacktriangle) et pour un substrat de silicium nu (\blacktriangledown). Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

La Figure VI-8 représente les angles de contact mesurés sur des films SX-C après un vieillissement sous atmosphère ambiante de 4 semaines. En accord avec les cinétiques de vieillissement présentées dans le paragraphe précédent, les angles de contact de l'eau apparaissent très élevés après vieillissement des films S0-C. Les valeurs sont d'autant plus élevées que la concentration des sols de CS dont les films sont dérivés décroît. Cette tendance a également été observée sur les films composites SX-C quel que soit le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. Toutefois, la Figure VI-8 montre que la mouillabilité des films composite varie fortement avec le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. On remarque tout d'abord que les angles de contact des films composites dérivés de sols de concentration en (Si+Ti) de 0,24 ou 0,48 M suivent des tendances très similaires. Les angles de contact mesurés sur des films composites S20-0,24 et S20-0,48 atteignent 12° après 4 semaines de vieillissement. Ces angles sont significativement plus faibles que ceux mesurés sur des films purs S0-C et des films de silice pure, dont les angles atteignent respectivement 40° et 20° après une même durée de vieillissement. Après 4 semaines de vieillissement, la Figure VI-8 montre que la superhydrophilie des films composites

SX-0,24 dont le ratio Si/(Si+Ti) est compris entre 40 et 80 mol% est conservée, puisque des angles de contact de 5° ont été mesurés sur ces films. L'évolution des angles de contact avec l'augmentation du ratio Si/(Si+Ti) apparaît plus atténuée pour des films issus de sols plus dilués. En effet, pour une concentration de 0,18 M, seul le film S60-0,18 conserve sa superhydrophilie naturelle après 4 semaines. Pour une concentration 0,12 M, on observe aussi un minimum de l'angle de contact pour un ratio Si/(Si+Ti) de 60 mol%. Toutefois, même une telle composition ne conduit à aucune superhydrophilie après 4 semaines de vieillissement. Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre I, la superhydrophilie naturelle des films composites est supposée due à la présence de charges électriques présentes aux interfaces granulaires TiO₂-SiO₂. Ces charges, qui sont aussi présentes en surface des films composites, peuvent induire une adsorption moléculaire ou dissociative de l'eau à la surface des films composites, ce qui expliquerait leur caractère superhydrophile. Il est intéressant de noter que pour une concentration totale (Si+Ti) donnée, la Figure VI-8 montre que les meilleures performances de mouillabilité sont toujours obtenues pour des ratio Si/(Si+Ti) de l'ordre de 60 mol%, ce qui correspond probablement à une situation où les espèces Si et Ti sont présentes en quantités quasi égales. Dans cette situation, on suppose que le nombre d'interfaces granulaires TiO₂-SiO₂ formées par des réactions d'hétérocondensation entre les chaînes Si-O-Si et les nanocristallites de TiO₂ est maximal, ce qui peut accroître l'effet des charges électriques sur la mouillabilité des films composites.

III.C. Discussion

Outre des effets de charge, et comme expliqué dans le Chapitre III, la morphologie de surface des films composites, comme la rugosité ou la porosité, peut contribuer à la mouillabilité accrue des films composites qui elle-même peut être discutée en fonction de la composition des sols composites. Les données illustrées sur la Figure VI-8 montrent premièrement que pour un ratio Si/(Si+Ti) fixé, la diminution de la concentration totale en (Si+Ti) tend à augmenter l'angle de contact de l'eau des films sol-gel vieillis quel que soit le ratio Si/(Si+Ti). Nous avons vu dans le paragraphe I.B.1 que les modifications de la concentration en (Si+Ti) des sols ne modifiaient ni la morphologie ni la rugosité des films S0-C et S20-C. Ces paramètres ne peuvent donc pas expliquer les variations de mouillabilité observées. Par contre, la Figure VI-6 montre clairement que l'épaisseur des films augmente significativement quand la concentration augmente. On peut alors supposer que des mécanismes d'imprégnation de l'eau dans les pores intergranulaires aient lieu, ce qui permettrait d'expliquer la mouillabilité accrue des films les plus épais. Toutefois, bien que l'augmentation de la concentration en (Si+Ti) de 0,24 à 0,48 M induise une augmentation significative de l'épaisseur des films, la Figure VI-8 montre que cette variation n'influence pas significativement la mouillabilité des films S0-C et S20-C. Les effets d'imprégnation pourraient donc être restreints aux couches externes des

Chapitre VI. Influence de la formulation sol-gel sur la morphologie et la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

films et n'influenceraient pas les caractéristiques de mouillage au-delà d'une valeur seuil de l'épaisseur. La présence de cavités de surface induites par des effets de démoillage dans le cas de films déposés à partir de sols riches en silice et de concentration (Si+Ti) élevée (Figures VI-3c et VI-3d respectivement pour des films S60-0,24 et S60-0,48) est susceptible de renforcer les mécanismes d'imprégnation de l'eau. Il est donc possible qu'une telle morphologie contribue à la mouillabilité accrue des films composites. Rappelons que, malgré la formation de cavités de surfaces, la distribution des espèces Si et Ti est homogène, ce qui suggère que la distribution des interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ l'est aussi. Toutefois, les effets de démoillage induits par le dépôt d'un sol S60-0,18 ne mènent pas à la formation de cavités de surface mais au dénudement partiel du substrat de silicium. La superhydrophilie de ce film ne peut donc plus s'expliquer par des mécanismes d'imprégnation dans les cavités de surface. Dans ce cas, la surface peut-être considérée comme chimiquement hétérogène et on peut alors appliquer le modèle de Cassie-Baxter, où le composé A est le film S60 d'angle de contact 3° (d'après les mesures réalisées sur les films continus S60-0,24 et S60-0,48) dont la fraction de surface est de 80%, et le composé B est le substrat de silicium dont l'angle de contact après un vieillissement de 4 semaines est de 37° (Figure VI-8). L'équation de Cassie-Baxter appliquée à ce système nous donne un angle de mouillage théorique de 17° . Cette valeur est significativement supérieure à celle mesurée sur un film S60-0,18 (5° d'après la Figure VI-8), ce qui signifie que la mouillabilité de ce film est principalement gouvernée par les zones recouvertes et par les effets intrinsèques de la composition S60-C. En comparaison, la Figure VI-8 montre qu'un film S80-0,18 qui est très fortement affecté par des effets de démoillage perd sa superhydrophilie au bout de 4 semaines de vieillissement. La mouillabilité de ce film semble donc principalement gouvernée par les zones où le substrat est dénudé. Enfin, la Figure VI-8 montre que la mouillabilité des films composites SX-0,12 suit des tendances similaires à celles des SX-0,18, sans toutefois montré de persistance de la superhydrophilie après 4 semaines de vieillissement. Les angles de contact plus élevés mesurés sur les films SX-0,12 proviennent certainement des effets de démoillage accrus de ces films, lesquels mènent à des zones dénudées larges et nombreuses. Toutefois on remarque que, malgré une augmentation de la présence de zones dénudées, l'angle de contact mesuré sur des films vieillis montre un minimum d'angle de contact pour un ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ de 60 mol%, ce qui confirme les observations antérieures. Pour résumer, alors que l'influence de la morphologie sur la mouillabilité des films composites, ainsi que d'éventuels mécanismes d'imprégnation d'eau, ne peuvent pas être totalement exclus, ces nouvelles études confirment que les paramètres intrinsèques de la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ jouent un rôle majeur dans la superhydrophilie naturelle et persistante des films composites et que cette superhydrophilie est optimisée pour un ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ de l'ordre de 60 mol%. Ces observations renforcent l'hypothèse du rôle essentiel d'interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ qui pourraient créer des effets de charges électriques bénéfiques.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié des films minces composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ élaborés par voie sol-gel selon des formulations variables. Les analyses AFM, MEB-FEG, MET et ellispométriques ont montré que la composition du sol modifie significativement la morphologie des films composites ainsi que leur épaisseur. La superhydrophilie a été étudiée en fonction de la morphologie et de l'épaisseur des films composites. Nous avons montré que des phénomènes d'imprégnation dans les pores intergranulaires des films composites améliorent peut-être l'hydrophilie des films composites. Toutefois, ces effets ne permettent pas d'expliquer à eux seuls la superhydrophilie, ce qui confirme que les propriétés de mouillage sont certainement principalement gouvernées par des effets intrinsèques dus à la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Références

- BICO, J., THIELE, U. & QUÉRÉ, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
- BICO, J., TORDEUX, C. & QUÉRÉ, D. 2001. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55, 214.
- HOUARD, M., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2011. Enhanced cleanability of superhydrophilic TiO₂-SiO₂ composite surfaces prepared via a sol-gel route. *Surface Science*, 605, 456-462.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2007. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. *Applied Surface Science*, 254, 1405-1414.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2008. Enhanced persistence of natural superhydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. *Surface Science*, 602, 3364-3374.
- LANGLET, M., KIM, A., AUDIER, M., GUILLARD, C. & HERRMANN, J. M. 2003. Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates. *Journal of Materials Science*, 38, 3945-3953.
- LANGLET, M., PERMPOON, S., RIASSETTO, D., BERTHOMÉ, G., PERNOT, E. & JOUD, J. C. 2006. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214.
- PERMPOON, S., BERTHOMÉ, G., BAROUX, B., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2006. Natural superhydrophilicity of sol-gel derived SiO₂-TiO₂ composite films. *Journal of Materials Science*, 41, 7650-7662.
- WEAST, R. C. & SHELBY, S. M. 1967. *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleaveland, OH, The Chemical Rubber Co.
- WENZEL, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 988-994.

Chapitre VII.

Influence de l'épaisseur sur la morphologie, la composition et la superhydrophilie naturelle et photo-induite des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

Sommaire

I.	Morphologie des films SX-n	133
II.	Microstructure et composition des films SX-n	138
III.	Mesures éllipsométriques	142
III.A.	Indice de réfraction des films SX-n.....	142
III.B.	Épaisseur des films SX-n.....	143
IV.	Mouillabilité des films SX-n	145
IV.A.	Influence de l'épaisseur sur la mouillabilité des films SX-n.....	145
IV.B.	Influence de l'épaisseur sur la mouillabilité photo-induite des films SX-n.....	147
V.	Conclusion	152
	Références	154

Dans le chapitre précédent nous avons vu que les effets de démouillage induits par de fortes teneurs en silice peuvent modifier la morphologie des films composites. Dans ce chapitre, nous avons étudié comment ces effets de démouillage influencent des films composites d'épaisseur variable déposés par une procédure de dépôt multicouche. Nous nous intéresserons dans un premier temps aux effets cumulatifs de la procédure de dépôt multicouche sur l'évolution de la morphologie et de la composition des films composites. L'influence de ces paramètres sur la mouillabilité naturelle et photo-induite des films composites sera ensuite étudiée. Ces études ont été menées principalement sur des films composites SX-n dérivés de sols de concentration (Si+Ti) de 0,24 M, où X est le pourcentage molaire en silice et n le nombre de couches déposées.

I. Morphologie des films SX-n

Les Figures VII-1 et VII-2 représentent respectivement les images MEB-FEG et AFM des films SX-1 et SX-7. Les études précédentes ont montré que les films S0-1 et S0-7 de TiO_2 pur déposés à partir d'un sol CS présentent une bonne qualité optique (non illustré). Cette qualité optique repose sur une morphologie granulaire fine et homogène des films (Langlet et al., 2003). La morphologie des films S0-n est illustrée par les images MEB-FEG et AFM représentées respectivement sur les Figures VII-1a, VII-1b et VII-2a, VII-2b. Ces images montrent que la procédure de dépôt multicouche n'influence pas la morphologie de ces films et permet de conserver une rugosité de 3 nm +/- 1 nm quelle que soit l'épaisseur déposée.

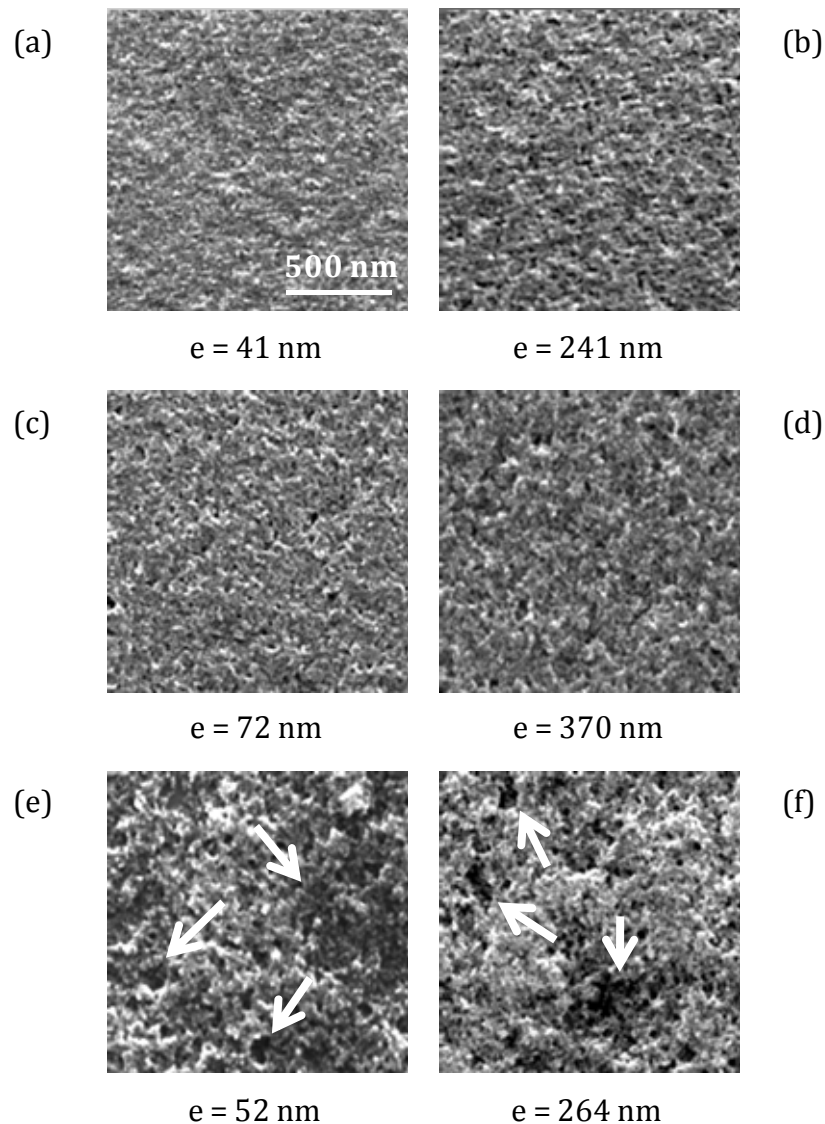


Figure VII-1 : Images MEB-FEG des films S0-1 (a), S0-7 (b), S20-1 (c), S20-7 (d), S60-1 (e) et S60-7 (f). La barre d'échelle représentée sur la Figure VII-1a est valable pour toutes les autres images de la figure. Les flèches représentées sur la Figure VII-1e et la Figure VII-1f indiquent la présence de cavités de surface. L'épaisseur des films composites SX-n est également indiquée

Les contrastes de brillance et de couleurs des images MEB-FEG et AFM des films S20-1 (Figures VII-1c et VII-2c) et des films S20-7 (Figures VII-1d et VII-2d) montrent que la procédure de dépôt multicouche n'influence pas non plus significativement la morphologie et la rugosité des films composites pauvres en silice. Comme déjà mentionné au chapitre précédent pour des films monocouches, les films S20-n sont plus rugueux que les films S0-n, puisqu'une rugosité RMS de $7 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$ a été déduite des analyses AFM pour toutes les épaisseurs déposées. À l'inverse, les images MEB-FEG et AFM des films S60-1 (Figures VII-1e et VII-2e) et S60-7 (Figures VII-1f et VII-2f) montrent que la morphologie des films de plus forte teneur en silice évolue avec le nombre de

Chapitre VII. Influence de l'épaisseur sur la morphologie, la composition et la superhydrophilie naturelle et photo-induite des films composites TiO₂-SiO₂

couches déposées. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les films composites S60-1 sont caractérisés par une morphologie spongieuse se traduisant par la présence de larges cavités de surface qui engendrent des variations locales d'épaisseur (voir les flèches sur les Figures VII-1e et VII-2e). Nous avons aussi vu dans le chapitre précédent que les effets de démouillage, induits par la faible réactivité du sol S4, sont à l'origine de la formation de ces cavités de surface, et que ces effets sont d'autant plus importants que les films composites sont riches en silice. Des cavités de surface sont probablement aussi présentes sur les films S20-n mais elles sont certainement beaucoup plus petites, moins nombreuses et ne semblent pas évoluer avec le nombre de couches déposées. À l'inverse, comparées à des films S60-1 (Figures VII-1e et VII-2e), les cavités de surface des films composites S60-7 (Figures VII-1f et VII-2f) sont significativement plus larges. Ces évolutions de morphologie modifient également la rugosité des films S60-n, puisqu'une rugosité RMS de 9 nm +/- 1 nm a été mesurée sur des films S60-1 et que cette valeur atteint 14 nm +/- 1 nm dès que le nombre de couches déposées dépasse 3.

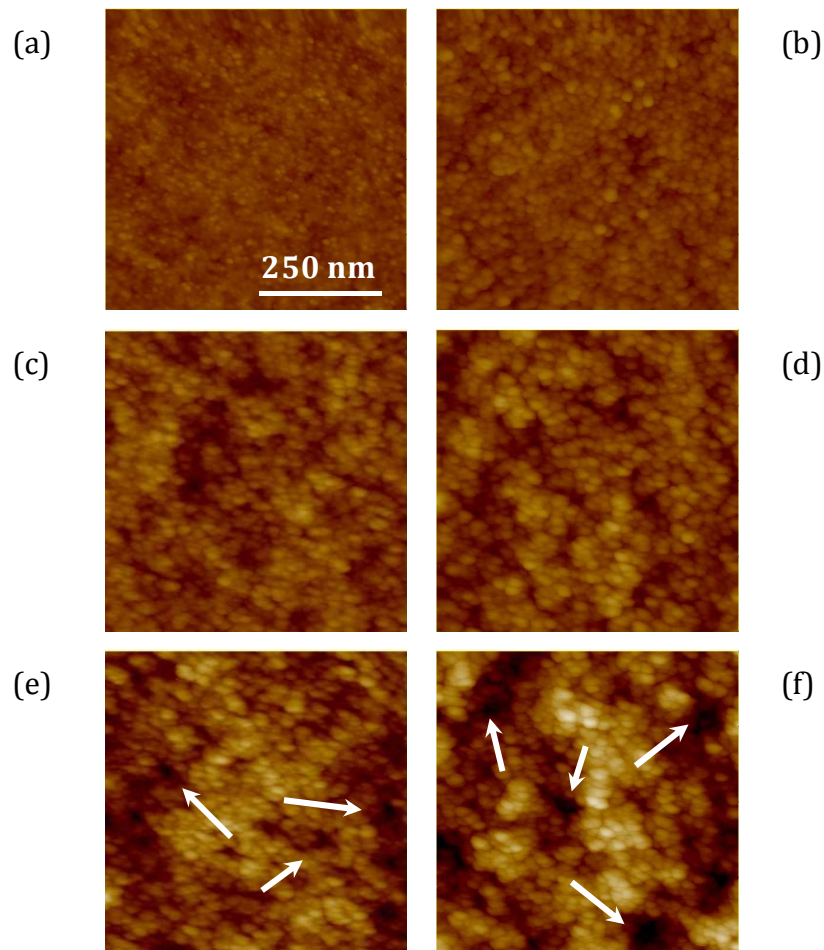


Figure VII-2 : Images AFM des films S0-1 (a), S0-7 (b), S20-1(c), S20-7 (d), S60-1 (e) et S60-7 (f). La barre d'échelle représentée sur la Figure VII-2a est valable pour toutes les autres images de la figure. Les flèches représentées sur la Figure VII-2e et Figure VII-2f indiquent la présence de cavités de surface

La Figure VII-3 et son insert illustrent les spectres de transmission UV-visible des films composites S20-1, S20-7, S60-1 et S60-7 déposés sur des substrats de verre. Le spectre d'un substrat de verre nu est également représenté sur cette figure. On remarque que, au-delà d'une longueur d'onde de 600 nm, les spectres de tous les films composites se superposent à celui du substrat nu. Cette observation confirme la bonne homogénéité et la transparence des films composites SX-n. Elle montre ainsi que le dépôt de particules de TiO_2 enrobées de chaînes de silice n'altère pas la qualité optique des films, et ce quelle que soit la teneur en silice ou le nombre de couches déposées. Il est intéressant de noter que l'on n'observe pas de franges d'interférences dues à d'éventuelles réflexions multiples aux interfaces air/film et film/substrat (Langlet et al., 2003). Ceci suggère que l'indice de réfraction des films composites est proche de celui du substrat de verre (1,52). En dessous de 600 nm, deux régions spectrales peuvent être distinguées sur l'insert de la Figure VII-3. En dessous de 400 nm, on observe

des phénomènes d'absorption attribués à la présence de cristallites de TiO₂ anatase dans les films composites, et dont l'énergie de bande interdite de 3,2 eV correspond à une longueur d'onde d'absorption de 380 nm. Il est donc logique que l'absorption de la lumière UV augmente avec la quantité de particules de TiO₂ induite par l'augmentation du nombre de couches déposées. Ce phénomène se traduit par un décalage du front d'absorption des films composites vers de plus grandes longueurs d'onde quand le nombre de couches passe de 1 à 7. Les tendances spectrales illustrées sur l'insert de la Figure VII-3 entre 400 et 600 nm ne peuvent plus être attribuées à des phénomènes d'absorption inhérents à la présence des cristallites de TiO₂. Dans ce domaine de longueur d'onde, les spectres de transmission des films composites S20-n se superposent bien à celui du substrat de verre nu. Par contre, dans le cas des films composites S60-n, le niveau de transmission décroît quand la longueur d'onde diminue. Cet effet est d'autant plus marqué que le nombre de couches déposées est élevé. Ces observations traduisent des phénomènes de diffusion survenant aux faibles longueurs d'onde du domaine visible pour des films composites riches en silice. Ces phénomènes sont probablement causés par la présence de cavités de surface dont la taille et le nombre augmente avec l'épaisseur des films. À l'inverse, puisque les cavités sont très atténuées dans le cas des films pauvres en silice, aucune diffusion lumineuse notable n'a été mise en évidence par les spectres des films S20-n.

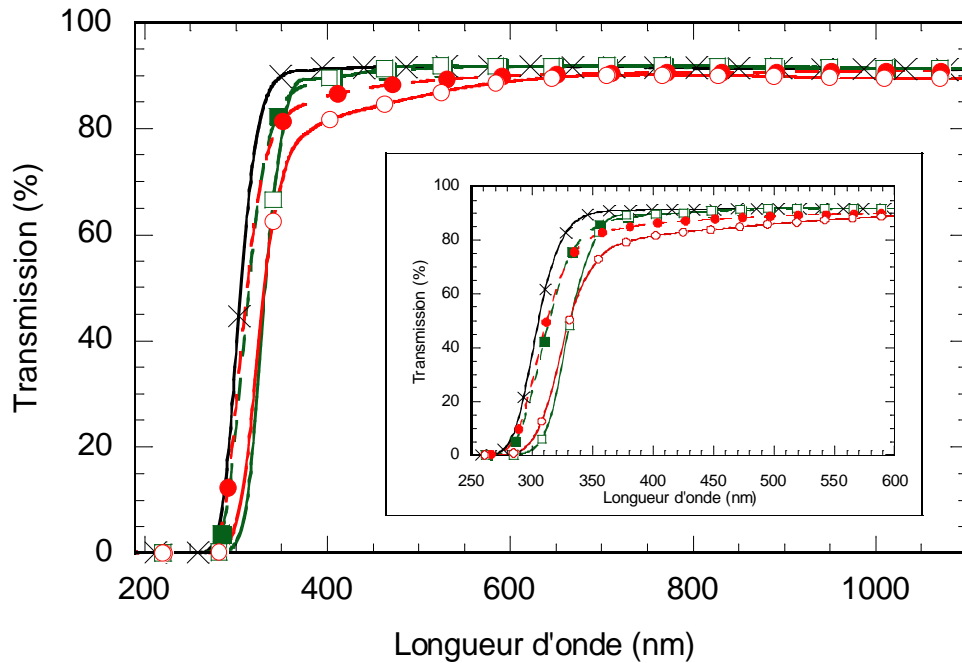


Figure VII-3 : Spectres UV-Visible en transmission d'un substrat de verre nu (x), et d'un substrat de verre recouvert d'un film composite S20-1(■), S20-7(□), S60-1 (●) et S60-7 (○). L'insert présente un zoom de ces spectres aux courtes longueurs d'onde

II. Microstructure et composition des films SX-n

Au cours de cette étude, nous avons réalisé des observations de la tranche des films composites multicouches par MET couplées à une analyse EDX. Les clichés MET en champ sombre des films S20-7 et S60-7 illustrés respectivement sur la Figure VII-4a et la Figure VII-4b montrent que les cristallites de TiO_2 sont uniformément répartis dans l'épaisseur des films composites (voir les points blancs). Le diamètre moyen des cristallites mesuré sur ces images correspond à celui des cristallites primaires formés dans la CS (5-6 nm). Cette observation montre premièrement que le sol de silice est capable d'imprégner les agrégats de TiO_2 formés dans la CS et d'enrober efficacement les particules primaires de TiO_2 , ceci dans toute l'épaisseur des films multicouches. Comme déjà mentionné dans le cas des films monocouches, cette imprégnation permet probablement d'accroître le nombre des interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. De plus, l'enrobage des particules primaires de TiO_2 par une coquille de silice empêche la croissance thermique des cristallites au cours du traitement thermique post-dépôt à 500°C. Enfin, ces images montrent que la procédure de dépôt multicouche ne perturbe pas la

distribution uniforme des particules de TiO_2 dans l'épaisseur des films, et ce quel que soit le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ étudié.

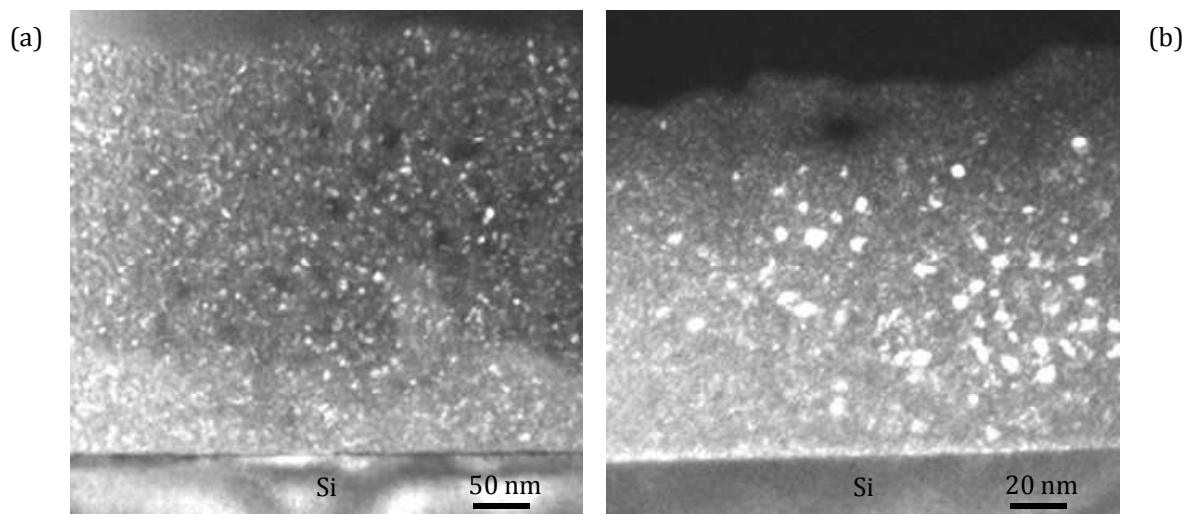


Figure VII-4 : Images MET en champ sombre de la tranche des films composites S20-7 (a) et S60-7 (b)

Par contre, les analyses EDX indiquent que la répartition des atomes de silice dans l'épaisseur des films composites multicouches dépend fortement du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. La Figure VII-5a montre en effet que le ratio atomique Si/Ti déduit des mesures EDX est constant dans l'épaisseur des films composites S20-7, ce qui signifie que les atomes de titane et de silice sont répartis de façon homogène dans l'épaisseur des films multicouches pauvres en silice. Toutefois, un ratio atomique Si/Ti de $0,40 \pm 0,04$ a été mesuré à partir de ces analyses, soit une valeur significativement supérieure à la valeur théorique correspondant à un sol S20 qui est de 0,25. Le film étudié présente donc un certain excès de silicium traduisant la formation d'un film $70 \text{ TiO}_2 - 30 \text{ SiO}_2$ au lieu de la composition $80 \text{ TiO}_2 - 20 \text{ SiO}_2$ attendue. En comparaison, les mesures EDX décrites dans le Chapitre VI, réalisées à différents endroits d'un film composite S60-1, montraient que le ratio atomique Si/Ti correspond bien au ratio théorique du sol S60 de 1,5. Ces informations laissent supposer un certain manque de contrôle dans l'élaboration des films pauvres en silice, ce qui sera discuté dans le prochain paragraphe. Les analyses EDX réalisées sur des films composites multicouches S60-7 ont quant à elles montré une forte variation du ratio atomique Si/Ti dans l'épaisseur du film (Figure VII-5b). Ces mesures mettent en évidence un ratio atomique Si/Ti de l'ordre 1,75 dans les couches les plus profondes du film, soit une composition $35 \text{ TiO}_2 - 65 \text{ SiO}_2$, et d'environ 1 en surface du film, soit une composition $50 \text{ TiO}_2 - 50 \text{ SiO}_2$. Des études complémentaires ont montré une répartition similaire des atomes Si et Ti dans le cas de films composites multicouches déposés à partir d'un sol de concentration $(\text{Si}+\text{Ti})$ de 0,12 M et de teneur en silice de 60 mol%.

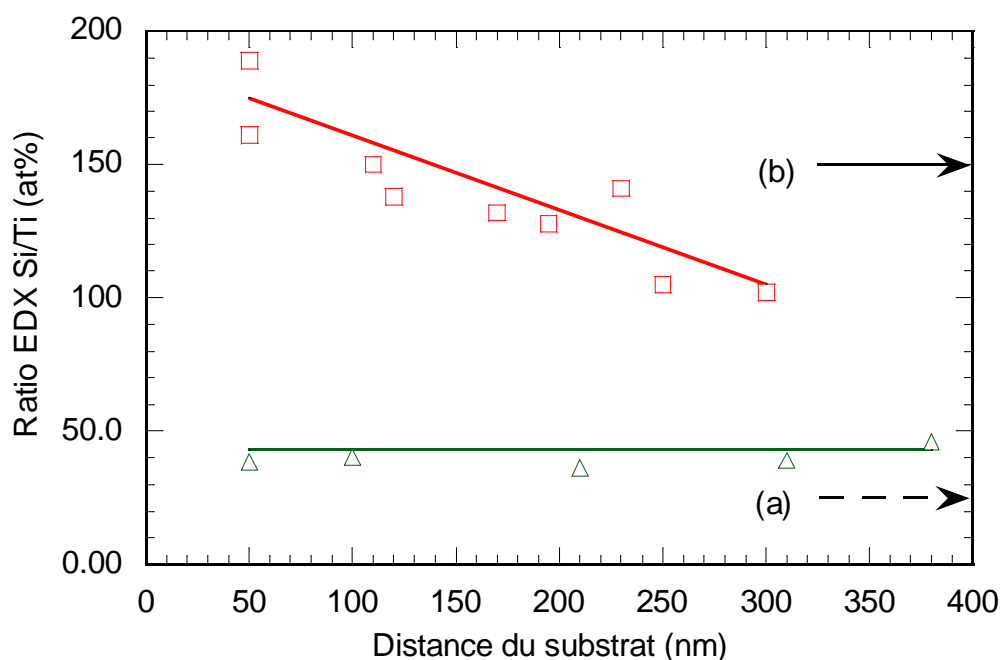


Figure VII-5 : Évolution du ratio atomique Si/Ti déterminé par EDX au cours d'analyses MET de la tranche pour des films composites S20-7 (a) et S60-7 (b) en fonction de la distance par rapport au substrat. Les flèches pointillée et continue représentent respectivement le ratio atomique théorique Si/Ti attendu lors du dépôt des sols S20 et S60. Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

Ces variations dans l'épaisseur suggèrent que des phénomènes d'imprégnation liquide ont lieu au cours de la procédure de dépôt multicouche. Comme nous l'avons montré précédemment, de larges cavités sont présentes à la surface des films composites monocouches S60-1. Il est donc possible que, lors de la procédure de dépôt multicouche de films S60-n, une partie du sol composite imprègne et remplisse partiellement les cavités formées lors du dépôt des couches précédentes. Toutefois, comme les sols composites sont composés de particules de TiO₂ solides et de chaînes oligomériques Si-O-Si, ces dernières sont susceptibles d'imprégner plus facilement les cavités alors que les particules de TiO₂ auraient tendance à être retenues à la surface. L'effet cumulatif de ce processus permet alors d'expliquer la présence d'un gradient du ratio atomique Si/Ti dans l'épaisseur des films multicouches S60-n et l'excès (déficit) de silice dans les couches profondes (superficielles). Ces effets cumulatifs d'imprégnation de silice permettent également d'expliquer la croissance des cavités avec le nombre de couches déposées. Les films S20-1 quant à eux ne présentent pas de cavités de surface notable. Ainsi, la procédure de dépôt multicouche du sol S20 n'induit ni modification morphologique, ni gradient de composition dans l'épaisseur des films composites S20-n, ce qui montre que les phénomènes d'imprégnation n'ont lieu que quand de larges cavités de surface sont présentes en surface des films monocouches.

Pour compléter cette étude, des mesures XPS ont été effectuées sur des films composites S60-7. Ces analyses ont été couplées à un dispositif d'érosion ionique afin d'analyser la surface et les couches plus profondes des films multicouches. La Figure VII-6 représente l'évolution du ratio Si/Ti mesuré par XPS au cours de l'érosion ionique du film. Ces mesures montrent tout d'abord que, avant érosion, le film S60-7 présente un fort excès de silice en extrême surface du film, se traduisant par un ratio Si/Ti de 2,2 +/- 0,2 mesuré sur différents échantillons. Un ratio similaire a été mesuré sur les films composites monocouches S60-1 au cours des études précédentes et a été attribué à la formation d'une coquille de silice autour des cristallites de TiO₂ (Houmard et al., 2008). Rappelons en effet que la XPS est une technique d'extrême surface dont la profondeur d'analyse est évaluée à 3 nm sur nos films composites (Houmard, 2009). En comparaison, les analyses EDX illustrées sur la Figure VII-5 correspondent à une moyenne de composition chimique mesurée sur une épaisseur de 50 nm (taille de la sonde). On comprend alors bien que la coquille d'extrême surface ne joue qu'un rôle mineur dans les mesures EDX réalisées en surface des films composites multicouches S60-7, alors qu'elle est mieux mise en évidence par XPS. La Figure VII-6 montre par ailleurs que le ratio Si/Ti ne varie pas significativement au cours de l'érosion et il conserve une valeur d'environ 1,5 % entre 1 et 4 heures d'érosion. Les valeurs de ce ratio obtenues pour des durées d'érosion plus longues n'ont pas été représentées sur cette figure car les intensités des pics Si_{2p} et Ti_{2p} devenaient trop faibles pour une analyse fiable. Les mesures XPS n'ont donc pas permis de confirmer le gradient de composition dans l'épaisseur des films S60-7 mis en évidence par EDX. Au cours de l'érosion, le bombardement ionique peut provoquer une modification chimique de la surface étudiée. En effet, des ions peuvent s'insérer entre les atomes du matériau et impliquer un mélange des espèces initialement présentes, qui modifie la composition analysée (Roland). Il est également délicat de déterminer la durée précise nécessaire au décapage total de la couche étudiée car des atomes de la couche peuvent avoir été implantés dans le substrat. De plus, la vitesse d'érosion ionique dépend de la nature chimique des composants du film. Il est ainsi possible que les chaînes oligomériques Si-O-Si soient plus facilement décapées que les particules de TiO₂ cristallines, ce qui permettrait d'expliquer que l'excès de silice mesuré par EDX dans les couches profondes du film S60-7, imputé à des phénomènes d'imprégnation des chaînes oligomériques de silice, ne soit pas observé par XPS après une longue durée d'érosion du film. Ces études par XPS ne remettent donc pas en cause les conclusions précédentes concernant les phénomènes d'imprégnation du sol de silice dans les couches profondes des films S60-7, mais elles apportent des informations complémentaires concernant l'extrême surface des films. Il aurait été nécessaire de mener des études plus approfondies pour décrire plus précisément la composition dans l'épaisseur des films S60-7 mesurée par XPS. Il aurait notamment été intéressant de pouvoir comparer la vitesse d'érosion d'un film de TiO₂ pur à celle d'un film de silice pure dérivé

d'un sol S4, mais rappelons que ce sol n'est pas compatible avec l'obtention d'un film solide du fait de sa très faible réactivité sol-gel.

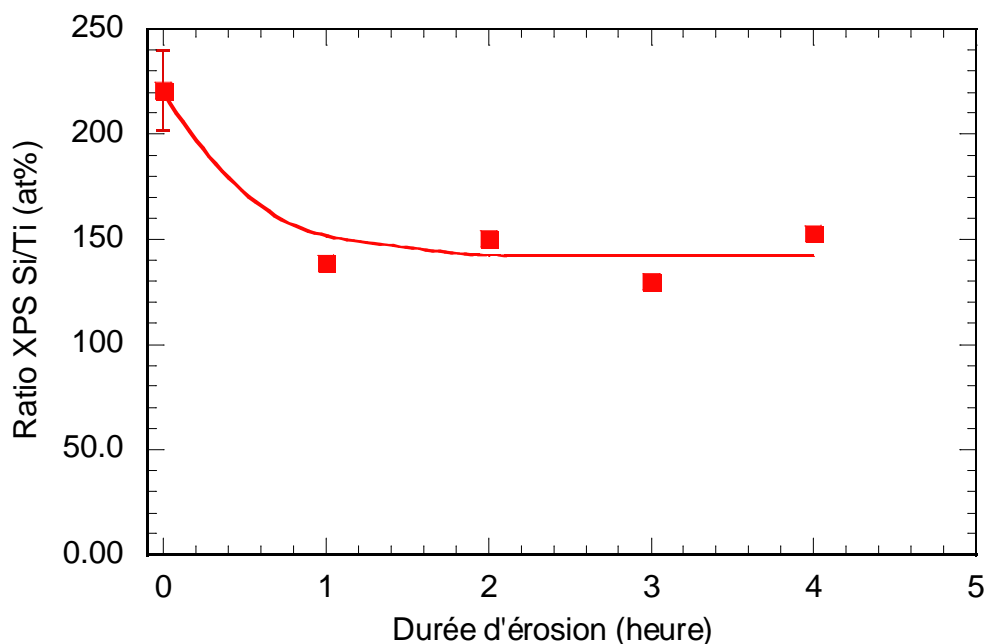


Figure VII-6 : Évolution du ratio atomique Si/Ti mesuré par XPS avec la durée d'érosion du film. La courbe est tracée pour guider l'œil

III. Mesures ellipsométriques

III.A. Indice de réfraction des films SX-n

L'indice de réfraction et l'épaisseur des films SX-n ont été mesurés par ellipsométrie monochromatique. Similairement à des films monocouches de TiO_2 pur, nous avons mesuré un indice de réfraction de $1,90 \pm 0,05$ sur des films multicouches de TiO_2 . Comme mentionné dans le chapitre précédent, cette valeur significativement inférieure à celle du TiO_2 massif (2,50) (Weast and Shelby, 1967) est attribuée à une porosité volumique de l'ordre de 25% des films de TiO_2 pur déposés à partir de la CS. Les mesures d'indice montrent également que la porosité volumique n'évolue pas avec le nombre de couches déposées. L'indice de réfraction des films composites multicouches SX-n demeure également constant au cours de la procédure de dépôt multicouche, ceci quelle que soit la teneur en silice étudiée (entre 20 et 60 %). L'indice mesuré ($1,50 \pm 0,10$) confirme en particulier les analyses déduites des spectres UV-visible en transmission (Figure VII-3) qui indiquaient que l'indice optique des films composites est proche de celui d'un substrat de verre nu (1,52). Similairement à ce que nous

observations sur des films composites monocouches SX-C (Chapitre VI), l'évolution de l'indice de réfraction avec le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ ne suit donc pas une loi de mélange entre le TiO_2 de fort indice de réfraction et la silice d'indice plus faible quand le ratio Si/Ti augmente. Comme nous en avons discuté dans le chapitre précédent, il est probable que la diminution de l'indice de réfraction, qui devrait découler d'une augmentation de la teneur de silice, soit en partie modulée par des effets de porosité. En effet, la relation de Lorentz-Lorenz (équation (III-2)) nous indique une porosité volumique de 55 % aussi bien pour des films composites monocouches que multicouches S20-n, ce qui est significativement supérieur à la porosité des films de TiO_2 purs. Nous avons précédemment attribué ce phénomène à une augmentation de la porosité induite par les chaînes oligomériques Si-O-Si qui empêcheraient le compactage optimal des cristallites de TiO_2 dans les films S20 monocouches. Cette hypothèse peut très certainement être extrapolée aux films multicouches pauvres en silice puisque, comme nous venons de le voir, la procédure de dépôt multicouche n'induit pas de phénomène d'imprégnation ni de modification de morphologie dans l'épaisseur de ces films. Dans le cas de films S40-n et S60-n, au vu de l'indice de 1,50, la loi de Lorentz-Lorenz prévoit une porosité volumique théorique respectivement de 45 et 30 %, aussi bien pour des films monocouches que multicouches. Toutefois, dans le cas de ces compositions plus riches en silice, l'analyse de l'indice mesuré sur les films multicouches devient complexe et ne dépend probablement plus uniquement d'effets de porosité. Nous avons en effet vu que l'augmentation de la teneur en silice dans le sol se traduit par un gradient de composition caractérisé par un déficit (excès) de silice dans les couches de surface (couches profondes). Les conclusions tirées au Chapitre VI pour des films monocouches riches en silice (densification via le comblement des vides intergranulaires par un excès de chaînes Si-O-Si) ne sont donc plus directement extrapolables à des films multicouches. En effet, pour ces derniers, l'indice de réfraction mesuré est sensé moyenniser l'indice d'une couche de surface riche en TiO_2 mais poreuse (cavité de surface) et celui de couches profondes moins poreuses mais plus riches en SiO_2 . Les mesures d'indice ne permettent donc pas de tirer des informations précises sur ces films complexes.

III.B. Épaisseur des films SX-n

La Figure VII-7 et son insert représentent l'influence du nombre de couches sur l'épaisseur des films en fonction du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. L'insert montre que pour une teneur en silice donnée, l'épaisseur des films augmente linéairement avec le nombre de couches déposées. On remarque aussi que pour un nombre de couche donné, l'épaisseur des films est fortement influencée par le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. La Figure VII-7 montre que l'évolution de la teneur en silice induit des variations d'épaisseur similaires pour des films monocouches et multicouches. Comme déjà mentionné au Chapitre VI, ces tendances peuvent être la conséquence d'une modification de la rhéologie des sols, comme la viscosité ou la tension de surface, quand la teneur en silice augmente, ce qui peut à son tour influencer la quantité de

matière déposée au cours du dépôt des sols. Par ailleurs, aussi bien pour des films monocouches que multicouches, l'épaisseur des films commence par augmenter lorsque le ratio Si/(Si+Ti) augmente de 0 à 20 mol%, après quoi elle diminue continuellement lorsque le ratio augmente au-delà de 20 mol%.

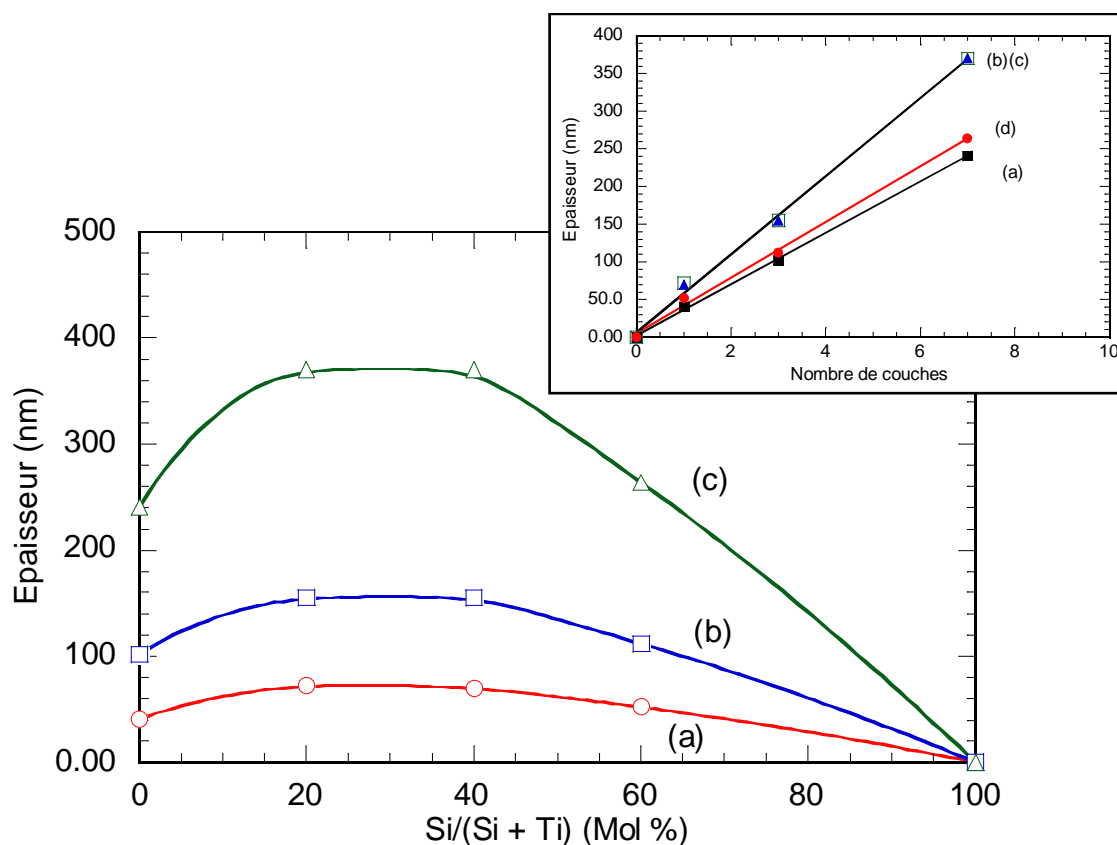


Figure VII-7 : Évolution de l'épaisseur avec le ratio Si/(Si+Ti) pour des films SX-1 (a), SX-3 (b) et SX-7 (c). L'insert représente l'évolution de l'épaisseur avec le nombre de couches déposées pour des films composites S0-n (a), S20-n (b), S40-n (c) et S60-n. Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

Une augmentation de la porosité permet probablement d'expliquer que pour un nombre de couche donné, les films S20-n sont systématiquement plus épais que les films de TiO₂ pur correspondant. Par ailleurs, dans le cas des films monocouches décrits dans le chapitre précédent, nous expliquons que, au dessus de la valeur seuil de 20 mol%, l'épaisseur d'un film composite dépend principalement de la quantité de TiO₂ déposé. Cette assertion découle du fait que les espèces de silicium proviennent de sols de silice très peu réactif qui mènent à la formation de très courtes chaînes Si-O-Si recouvrant les cristallites de TiO₂. Cette observation peut certainement être extrapolée aux films composites multicouches SX-n riches en silice, puisque la Figure VII-7 montre que l'augmentation de la teneur en silice au dessus de 20 % induit une diminution continue de l'épaisseur des films SX-n. L'épaisseur nulle représentée sur la Figure VII-7 pour un ratio Si/(Si+Ti) de 100 mol% illustre le démouillage total

du sol S4. Les analyses MET de la tranche des films confirment en partie ces explications. En effet, nous avons vu dans le paragraphe II de ce chapitre, que le dépôt multicouche des films S60-n est gouverné par des phénomènes d'imprégnation, c'est-à-dire que les chaînes Si-O-Si de la dernière couche déposée imprègnent les cavités formées lors du dépôt des couches précédentes, alors que les particules de TiO_2 sont essentiellement retenues en surface. Si la silice influençait l'épaisseur des films composites multicouches S60-n, cette épaisseur n'augmenterait pas linéairement avec le nombre de couches déposées comme l'illustre l'insert de la Figure VII-7. Cette observation renforce donc l'idée que l'épaisseur des films composites dépend principalement de la quantité de cristallites de TiO_2 déposés et confirme le fait que la diminution de l'épaisseur des films avec l'augmentation de la teneur en silice au dessus du seuil de 20 mol% découle d'une diminution de la quantité de cristallites de TiO_2 .

IV. Mouillabilité des films SX-n

IV.A. Influence de l'épaisseur sur la mouillabilité des films SX-n

L'évolution de la mouillabilité des films monocouches SX-1 au cours de leur vieillissement sous atmosphère ambiante a été détaillée dans le chapitre précédent. Comme nous le mentionnions, il s'avère difficile d'étudier et de classer précisément les meilleurs films composites en termes de persistance superhydrophile. En effet, la superhydrophilie de ces films composites persiste pendant au moins 8 semaines, et une classification des meilleurs films nécessiterait alors de très longues périodes de vieillissement au cours desquelles les conditions atmosphériques peuvent fluctuer et compliquer la comparaison des films. Pour nous affranchir de ces variations climatiques, nous avons une nouvelle fois décidé de ne comparer que des échantillons vieillis simultanément. La Figure VII-8 représente l'angle de contact de l'eau mesuré après 14 semaines de vieillissement sous atmosphère ambiante sur des films monocouches et multicouches de composition variable. Alors que les angles de contact mesurés sur des films purs de TiO_2 et de SiO_2 s'élèvent respectivement à 70° et 40° , on mesure un angle de contact de $10^\circ \pm 4^\circ$ sur tous les films composites étudiés (S20-n, S40-n et S60-n), ceci quelle que soit leur épaisseur. Il est intéressant de noter que dans les séries d'échantillons étudiés ici, même les films composites S20-n présentent de bonnes performances hydrophiles. Rappelons en effet que le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ de 20 mol% conduit à de très fortes fluctuations de la mouillabilité des films composites. Même si après 14 semaines les films composites illustrés sur la Figure VII-8 ne peuvent plus être considérés comme superhydrophiles, cette figure montre une nouvelle fois que les films composites sont capables de conserver de bien meilleures propriétés hydrophiles que les films purs, ceci sur de très longues périodes et quel que soit le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$. Néanmoins, les angles de contact illustrés sur la Figure VII-8 ne permettent pas de mettre en évidence une influence significative de l'épaisseur sur la mouillabilité naturelle des films composites.

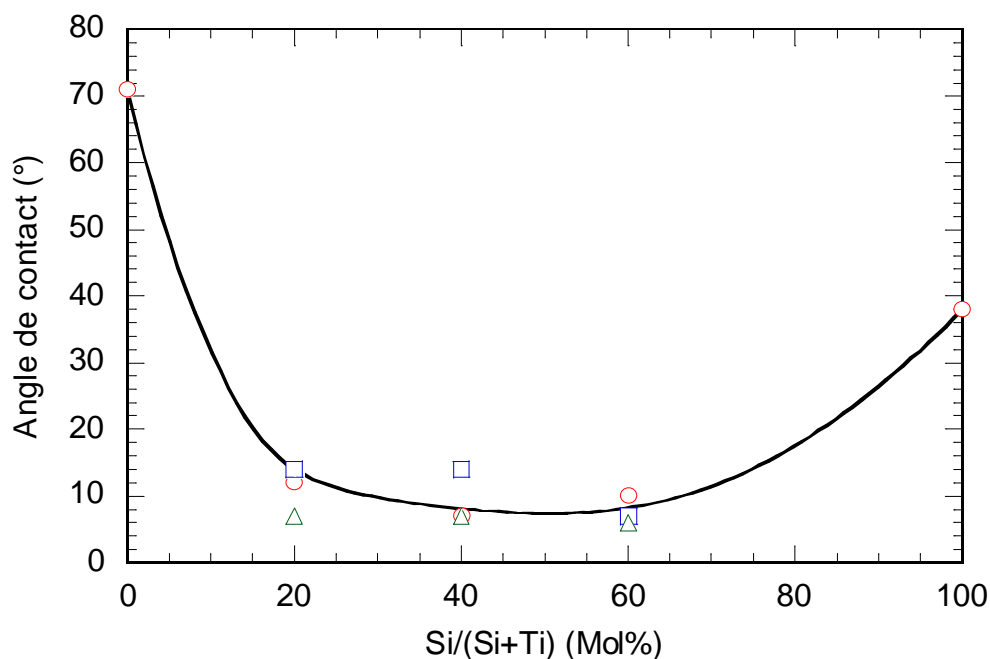


Figure VII-8 : Influence du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ sur l'angle de contact des films composites SX-1 (○), SX-3 (□) et SX-7 (△) après 100 jours de vieillissement sous atmosphère ambiante. Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

Comme nous l'avons déjà mentionné, les charges électriques de surfaces localisées aux interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sont supposées jouer un rôle important dans la superhydrophilie des films composites. Mais, des effets de morphologie (rugosité, porosité) peuvent également influencer la mouillabilité de ces films. Toutefois, les données illustrées sur la Figure VII-8 montrent que les modifications de morphologie induites par des variations d'épaisseur, telles que discutées précédemment, ne semblent pas jouer un rôle primordial dans la mouillabilité des films composites. Si on prend comme exemple les films multicouches riches en silice S60-n, nous avons montré que des effets d'imprégnation du sol composite lors de la procédure de dépôt multicouche pouvaient aussi induire des modifications de la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ à la surface des films, composition de surface qui gouverne principalement la mouillabilité des films. Mais, ces variations de composition, relativement faibles, ne devraient pas non plus avoir de conséquences majeures puisque, selon la Figure VII-8, des performances de mouillabilité similaires ont été mesurées sur les films composites sur une large gamme de composition de S20-n à S60-n. Nous avons également montré que l'augmentation de l'épaisseur des films riches en silice induisait une augmentation de la rugosité RMS. Toutefois, cette augmentation ne semble pas être suffisamment importante pour influencer la mouillabilité des films. En fait, d'autres études

mentionnent que la rugosité n'influence pas la mouillabilité d'une surface en dessous d'une valeur seuil de 100 nm (Busscher et al., 1984), soit une valeur bien plus élevée que celle mesurée sur nos films composites. Enfin, la formation de cavités de surface de plus en plus larges lors de la procédure de dépôt multicouche des sols riches en silice (Figures VII-1 et VII-2) pourrait aussi influencer l'angle de contact mesuré. Dans de telles conditions, la goutte d'eau déposée en surface des films composites lors des mesures de mouillabilité peut imprégner les pores de surface et mener à la formation d'une surface composite solide/eau, décrite par le modèle de Bico, et qui a pour conséquence d'accroître l'hydrophilie de la surface testée (Bico et al., 2002, Bico et al., 2001). Les données illustrées sur la Figure VII-8, n'excluent pas une éventuelle influence de ces mécanismes d'imprégnation, mais ces derniers ne semblent pas influencer majoritairement les propriétés de mouillage des films. Pour conclure, il semble que la rugosité et les effets de porosité ne jouent pas un rôle majeur sur la mouillabilité naturelle des films composites TiO₂-SiO₂ multicouches. Ce constat renforce l'hypothèse que la superhydrophilie des films composites est principalement gouvernée par des effets intrinsèques liés à des charges électriques aux interfaces granulaires en liaison avec la composition TiO₂-SiO₂.

IV.B. Influence de l'épaisseur sur la mouillabilité photo-induite des films SX-n

Comme nous l'avons mentionné dans le Chapitre IV, la perte de la superhydrophilie des films composites au cours du temps n'est pas un processus irréversible. En effet, tant que des cristallites de TiO₂ sont présents en quantité suffisantes dans les films, cette propriété peut être aisément régénérée grâce à une courte exposition à la lumière UV. La photo-régénération découle d'une part de la dégradation photo-catalytique de la contamination carbonée, accumulée à la surface des films au cours de leur vieillissement, induite par les cristallites de TiO₂. D'autre part, elle découle de la saturation de la surface par des groupements OH provenant de l'humidité atmosphérique, selon des mécanismes similaires à ceux induisant la superhydrophilie des films de TiO₂ pur lorsqu'ils sont exposés aux UV (Carp et al., 2004, Wang et al., 1999, Sakai et al., 2001). Comme nous le mentionnions dans le Chapitre IV, les études précédentes portant sur des films monocouches ont montré qu'aucune photo-régénération de la superhydrophilie n'est possible sur des films de silice pure ou des films composites de très forte teneur en silice (80 mol%) (Houmard et al., 2011). Dans le cas des films composites, il est fort probable qu'un excédent de chaînes de silice enrobant les cristallites de TiO₂ écran les interactions entre les cristallites et les espèces carbonées, empêchant ainsi toute réaction photo-induite à la surface des films. Par contre, on observe une photo-régénération de la superhydrophilie dans le cas de films composites de plus faible teneur en silice. Ainsi les études précédentes ont montré que, même pour une teneur élevée en silice de 60 mol%, il était possible de photo-régénérer la superhydrophilie des films composites (Houmard et al., 2011). Cette dernière

observation est toutefois à tempérer par le fait que, lors de cette étude, l'angle de contact du film S60-1 mesuré après vieillissement et avant l'exposition UV était de 6°, soit une valeur très faible.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des expériences de photo-régénération sur une série de films composites S60-n d'épaisseur variable spécialement élaborés pour l'occasion. Tous ces films ont été vieillis simultanément pendant plus de deux mois. Après cette période, nous avons mesuré un angle de contact de 18 +/- 1° sur tous les films composites S60-n (Figure VII-9). Cette observation confirme une nouvelle fois que l'épaisseur des films composites n'influence par leur mouillabilité naturelle. De plus, cette valeur d'angle élevée par rapport aux valeurs reportées sur la Figure VII-8 illustre les dispersions expérimentales pouvant survenir sur de longues périodes de vieillissement, et met en évidence la nécessité de laisser vieillir les échantillons simultanément pour pouvoir tirer des conclusions. La Figure VII-9 représente l'évolution de l'angle de contact au cours de l'illumination aux UV des films composites S60-n vieillis. Cette évolution est aussi illustrée sur l'insert de la Figure VII-9 pour un film de TiO₂ pur. Cet insert montre que la photo-régénération de la superhydrophilie d'une surface de TiO₂ suit un mécanisme bi-régime. Au cours des 30 premières minutes d'illumination aux UV, l'angle de contact de l'eau reste quasiment constant, après quoi il décroît soudainement et l'échantillon retrouve sa superhydrophilie naturelle. Au cours d'études précédentes, il a été montré que la photo-hydrophilie de films de TiO₂ pur déposés à partir de CS découle de la photo-génération et de la migration de porteurs de charges dans l'épaisseur du film. La migration de ces porteurs de charges depuis les couches les plus profondes jusqu'à la surface est essentiellement gouvernée par des phénomènes de diffusion aux interfaces intergranulaires (Langlet et al., 2006). Quand les porteurs de charges atteignent la surface des films, ils peuvent alors promouvoir une décomposition photo-catalytique de la matière organique et une saturation photo-induite en groupement OH de surface, ces deux phénomènes menant à une surface superhydrophile (Carp et al., 2004, Wang et al., 1999, Sakai et al., 2001). Le mécanisme bi-régime représenté dans l'insert de la Figure VII-9 illustre probablement la séparation temporelle de ces deux phénomènes. Dans cette hypothèse, la décomposition photo-catalytique de la contamination carbonée présente à la surface des films composites prendrait place au cours des premières minutes d'illumination UV sans variation notable de l'angle de contact. Après quoi, lorsque la surface est suffisamment décontaminée, les photo-réactions menant à la superhydrophilie de la surface pourraient alors prendre place.

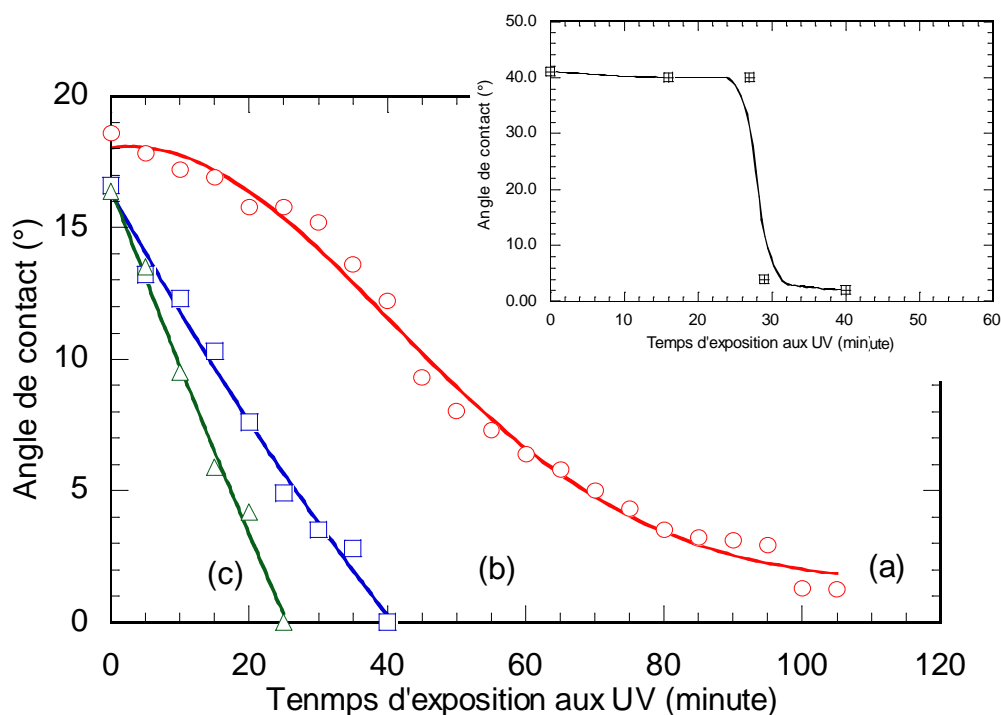


Figure VII-9 : Évolution de l'angle de contact de l'eau avec le temps d'exposition à la lumière UV, pour des films composites S60-1 (a), S60-3 (b) et S60-7 (c) préalablement vieillis sous atmosphère ambiante. L'insert montre les mêmes variations mesurées sur un film monocouche de TiO₂ pur. Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

Ces mécanismes photo-induits peuvent ensuite être extrapolés à la photo-régénération de la superhydrophilie des films composites. La Figure VII-9(a) montre qu'un film composite S60-1 illuminé aux UV retrouve progressivement sa superhydrophilie initiale. Toutefois, même après une illumination de 100 minutes, l'angle de contact n'atteint pas 0°. De plus, l'évolution de l'angle de contact de l'eau au cours de l'exposition aux UV ne met pas en évidence un mécanisme de photo-régénération bi-régime. Cela suggère que, contrairement aux films de TiO₂ pur, la décomposition de la contamination organique et la saturation photo-induite en groupements OH se déroulent plus ou moins simultanément à la surface des films composites de forte teneur en silice. Ce phénomène est probablement dû au fait que, grâce à la plus grande affinité de l'eau pour la silice par rapport à une surface de TiO₂, la saturation en groupements OH est plus rapide sur des films composites de forte teneur en silice. La Figure VII-9a montre également que la photo-régénération de la superhydrophilie sur des films composites monocouches S60-1 est particulièrement lente comparée à celle des films de TiO₂ purs (insert de la Figure VII-9). En revanche, un angle de contact nul a été atteint après seulement 40 minutes d'exposition aux UV pour un film composite multicouche S60-3 (Figure VII-9b). Une photo-régénération de la superhydrophile encore plus rapide a même été observée sur un film composites S60-7, puisqu'on relève un angle de contact nul après seulement

25 minutes d'exposition aux UV. Ces données mettent en évidence une forte dépendance de la durée de la photo-régénération avec l'épaisseur des films composites. De telles tendances peuvent difficilement être attribuées à des effets de morphologie ou de rugosité, puisque nous avons vu dans les paragraphes précédents que ces paramètres ne semblaient pas influencer la mouillabilité des films composites.

Les comportements illustrés sur la Figure VII-9 peuvent alors être expliqués par la diffusion intergranulaire des porteurs de charges photo-générés au cours de leur migration vers la surface de l'échantillon. Dans le cas des films de TiO_2 pur, les études précédentes ont montré que la durée de l'exposition UV nécessaire à photo-induire la superhydrophilie ne dépendait que faiblement de l'épaisseur des films (Langlet et al., 2006). Ces études ont ainsi montré que les couches d'extrême surface des films de TiO_2 constituent un réservoir de porteur de charges suffisant pour promouvoir des mécanismes photo-induits optimaux à la surface des films. Ce comportement peut être attribué à une diffusion intergranulaire efficace des porteurs de charges dans un film de TiO_2 pur exposé à une illumination UV et donc photo-conducteur (Carp et al., 2004). Dans les films composites, même si la quantité de silice est assez faible pour autoriser une diffusion intergranulaire des porteurs de charges, il est possible que cette diffusion soit freinée par la présence de chaînes de silice (électriquement isolantes) à la surface des cristallites de TiO_2 . Ces porteurs de charges peuvent donc être temporairement bloqués à la surface des cristallites de TiO_2 où des phénomènes de recombinaison peuvent avoir lieu. La recombinaison des porteurs de charges est connue comme étant le mécanisme le plus limitant de l'activité photo-catalytique du TiO_2 (Carp et al., 2004). Dans ce cas, la probabilité que les porteurs de charges atteignent et réagissent à la surface est considérablement réduite. Le réservoir de porteurs de charges n'est alors plus limité à l'extrême surface des films comme c'est le cas pour des films de TiO_2 pur. Par conséquent, l'augmentation de l'épaisseur du film semble apporter des porteurs de charges additionnelles qui peuvent expliquer pourquoi, en comparaison des films de TiO_2 purs, la mouillabilité photo-induite des films composites dépend fortement de l'épaisseur des films composites riches en silice. L'influence de l'épaisseur sur les mécanismes responsables de la superhydrophilie photo-induite des films composites a en partie été confirmée par des analyses XPS. En principe, le pic XPS O_{1s} donne des informations spécifiques sur les liaisons découlant de la saturation de la surface par des groupements OH. Toutefois, dans notre cas, le pic O_{1s} traduit la présence de liaisons multiples (Si-O, Si-OH, Ti-O, Ti-OH). Ainsi, une déconvolution multi-pic serait nécessaire pour pouvoir tirer des informations sur les groupes OH adsorbés à la surface des films, mais les études précédentes ont montré que, dans le cas des films composites, une telle déconvolution est très spéculative (Permpoon et al., 2006). Ainsi, nous avons décidé dans cette étude de nous focaliser sur les mécanismes photo-catalytiques menant à la décomposition de la contamination carbonée.

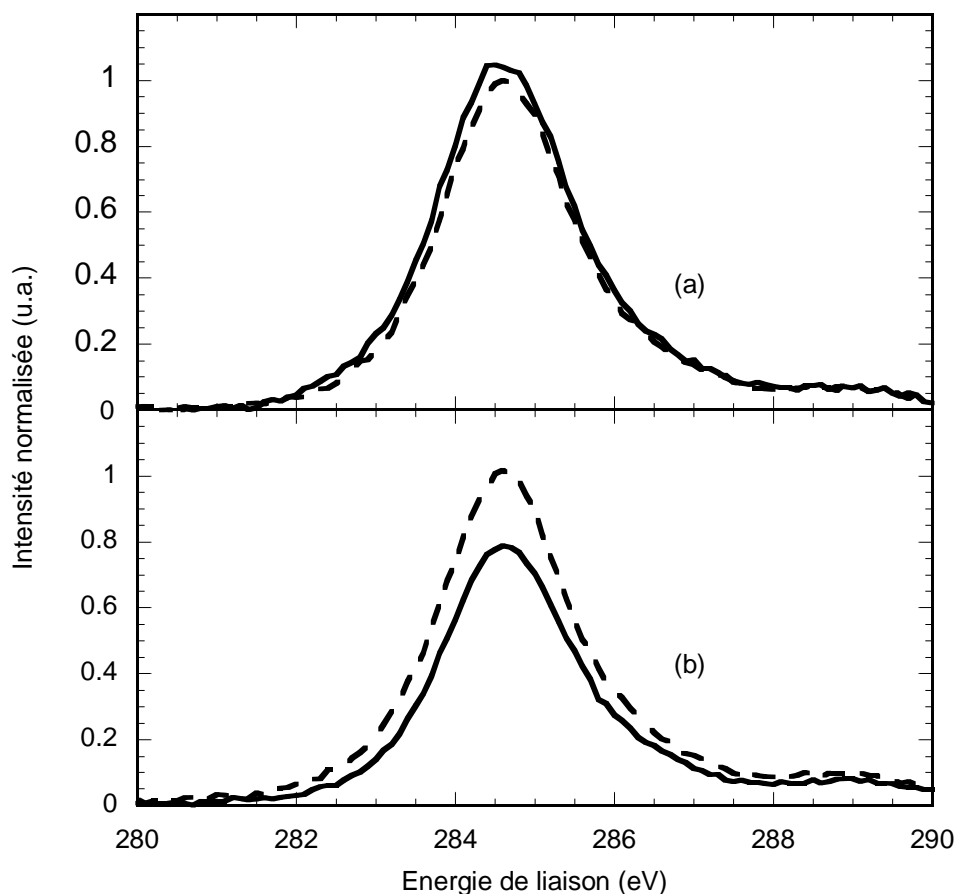


Figure VII-10 : Pic C_{1s} mesuré par XPS sur des films composites S60-1 (a) et S60-7 (b) vieillis pendant 10 mois, avant (lignes pointillées) et après (lignes continues) une exposition aux UV de 45 minutes. Le pic C_{1s} a été normalisé par rapport à la somme de l'intensité des pics Si_{2p} (103,6 eV) et Ti_{2p} (458,5 eV) et de l'intensité du pic C_{1s} mesuré avant illumination UV

La Figure VII-10 représente le pic C_{1s} (284,6 eV) mesuré sur des films composites S60-1 et S60-7 avant et après une exposition aux UV de 45 minutes. Comme nous l'avons expliqué dans nos études précédentes, le pic C_{1s} est principalement lié à la contamination carbonée découlant du vieillissement sous atmosphère ambiante (Permpoon et al., 2006, Houmard et al., 2008). Les films composites représentés sur la Figure VII-10 ont été vieillis pendant 10 mois pour accroître les effets de la contamination carbonée et favoriser une meilleure détection du pic C_{1s}. Notons que le pic C_{1s} représenté sur la Figure VII-10 ne traduit pas la chimie de surface réelle des films composites, car ces derniers sont mis en équilibre pendant 12 heures dans une chambre à ultra vide avant que les acquisitions XPS ne soient réalisées, ce qui peut induire une désorption partielle des espèces adsorbées à la surface des films. Pour cette raison, les mesures XPS ne peuvent pas être utilisées pour analyser quantitativement les espèces adsorbées, mais seulement pour illustrer des tendances

phénoménologiques. La Figure VII-9 nous indique qu'après 45 minutes d'exposition aux UV, la superhydrophilie des films composites S60-7 est totalement photo-régénérée, alors que celle des films S60-1 ne l'est que partiellement. Ces tendances sont corrélées par les analyses XPS illustrées sur la Figure VII-10. D'une part, la Figure VII-10b montre que l'exposition aux UV d'un film S60-7 induit une diminution significative de l'intensité du pic C_{1s} , ce qui illustre parfaitement l'effet de la décomposition photo-catalytique de la contamination carbonée. Toutefois, ce pic est encore relativement intense après l'exposition aux UV, ce qui suggère que la photo-régénération de la superhydrophilie ne requiert pas une élimination totale de la contamination carbonée mais seulement une élimination suffisante pour libérer des sites de surface capables d'absorber des groupements OH. À l'inverse, la Figure VII-10a montre qu'une exposition aux UV de 45 minutes du film S60-1 n'est pas suffisante pour induire une décontamination du carbone significative, ce qui peut expliquer que le film S60-1 ne retrouve pas sa superhydrophilie après une telle durée d'exposition aux UV. Pour conclure, les données illustrées sur la Figure VII-10 montrent qu'une quantité plus importante de porteurs de charges atteignant la surface des films composites les plus épais peut être corrélée aux données illustrées sur la Figure VII-9 montrant que l'augmentation de l'épaisseur des films composites accélère la photo-régénération de leur superhydrophilie.

V. Conclusion

Des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ d'épaisseur variable ont été déposés via une procédure de sol-gel multicouche. Les analyses MEB-FEG, AFM, MET, ellipsométriques et par spectrométrie UV-visible ont montré que la procédure de dépôt multicouche induit des modifications de morphologie et de composition des films composites qui dépendent de la formulation du sol. La superhydrophilie naturelle des films composites SX-n a été étudiée en fonction de la morphologie, de la composition et de l'épaisseur des films. Nous avons montré que ces paramètres n'influençaient pas significativement la mouillabilité naturelle des films composites, ce qui suggère en particulier que les effets d'imprégnation de l'eau dans les pores intergranulaires ne jouent qu'un rôle mineur dans le mécanisme de mouillage. Ces conclusions renforcent de nouveau l'hypothèse selon laquelle la superhydrophilie des films composites dépend essentiellement de l'effet des charges électriques aux interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Par contre, la mouillabilité photo-induite des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est considérablement améliorée dans le cas des films plus épais. Les mécanismes photo-induits permettent une photo-régénération de la superhydrophilie quand cette propriété disparaît suite à des effets de contamination carbonée au cours du vieillissement. La photo-régénération est attribuée à une décomposition photo-catalytique des espèces carbonées à la surface des films, qui découle de la présence de cristallites de TiO_2 dans les films, et à une saturation de la surface composite en groupements OH. Les mesures XPS confirment que la photo-régénération rapide observée sur les

Chapitre VII. Influence de l'épaisseur sur la morphologie, la composition et la superhydrophilie naturelle et photo-induite des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$

films composites peut être au moins partiellement attribuée à une quantité plus importante de porteurs de charges atteignant la surface des films, ce qui favorise des mécanismes de surfaces photo-induits plus efficaces.

Références

- BICO, J., THIELE, U. & QUÉRÉ, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
- BICO, J., TORDEUX, C. & QUÉRÉ, D. 2001. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55, 214.
- BUSSCHER, H. J., VAN PELT, A. W. J., DE BOER, P., DE JONG, H. P. & ARENDS, J. 1984. The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids. *Colloids and Surfaces*, 9, 319-331.
- CARP, O., HUISMAN, C. L. & RELLER, A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.
- HOUARD, M. 2009. *Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue*. Thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble.
- HOUARD, M., BERTHOME, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2011. Enhanced cleanability of superhydrophilic TiO₂-SiO₂ composite surfaces prepared via a sol-gel route. *Surface Science*, 605, 456-462.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2008. Enhanced persistence of natural superhydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. *Surface Science*, 602, 3364-3374.
- LANGLET, M., KIM, A., AUDIER, M., GUILLARD, C. & HERRMANN, J. M. 2003. Liquid phase processing and thin film deposition of titania nanocrystallites for photocatalytic applications on thermally sensitive substrates. *Journal of Materials Science*, 38, 3945-3953.
- LANGLET, M., PERMPOON, S., RIASSETTO, D., BERTHOMÉ, G., PERNOT, E. & JOUD, J. C. 2006. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214.
- PERMPOON, S., BERTHOMÉ, G., BAROUX, B., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2006. Natural superhydrophilicity of sol-gel derived SiO₂-TiO₂ composite films. *Journal of Materials Science*, 41, 7650-7662.
- ROLAND, B. *Le décapage ionique* [Online]. Available: <http://www.lasurface.com/xps/decapage.php> [Accessed 07/01 2013].
- SAKAI, N., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 2001. Enhancement of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Rate of TiO₂ Film Electrode Surfaces by Anodic Polarization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105, 3023-3026.
- WANG, R., SAKAI, N., FUJISHIMA, A., WATANABE, T. & HASHIMOTO, K. 1999. Studies of Surface Wettability Conversion on TiO₂ Single-Crystal Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 2188-2194.
- WEAST, R. C. & SHELBY, S. M. 1967. *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleaveland, OH, The Chemical Rubber Co.

Chapitre VIII.

Approches bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$

Sommaire

I.	Films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$	159
I.A.	Protocole d'élaboration.....	159
I.B.	Morphologie.....	160
I.C.	Mouillabilité.....	161
II.	Films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$	164
II.A.	Protocole d'élaboration.....	164
II.A.1.	Considérations générales.....	164
II.A.2.	Conditions expérimentales.....	164
II.B.	Études morphologiques et structurales.....	165
II.B.1.	DRX.....	166
II.B.2.	MEB-FEG.....	169
II.B.3.	Discussion.....	170
II.C.	Étude de mouillabilité.....	171
II.D.	Discussion.....	173
III.	Conclusion.....	174
	Références.....	176

Ce chapitre décrit de nouvelles approches expérimentales basées sur l'élaboration de films bi-composites. Contrairement aux approches précédentes où seule la composante TiO₂ était présente sous forme particulaire, dans l'approche bi-composite, les deux composantes du système binaire se présentent sous cette forme. Cette étude détaille deux systèmes chimiques différents, un système TiO₂-SiO₂ classique et un système original TiO₂-ZnO. Les modèles prédisant des déséquilibres de charges aux interfaces granulaires pour différentes compositions binaires [Tanabe, 1972 #242; Tanabe, 1974 #109] indiquent en effet que le système TiO₂-ZnO devrait, comme le système TiO₂-SiO₂, conduire à des effets d'interfaces granulaires dont nous soupçonnons qu'ils sont à l'origine de la superhydrophilie de films composites. Les travaux qui suivent sont donc des études de faisabilité visant une nouvelle fois à mettre en évidence des effets d'interfaces granulaires sur la mouillabilité en liaison avec la composition des films.

I. Films bi-composites TiO₂-SiO₂

I.A. Protocole d'élaboration

Les films bi-composites TiO₂-SiO₂ ont été élaborés à partir d'un mélange de CS et d'une suspension de nanosphères de SiO₂ amorphe commerciales. Cette suspension est constituée de sphères de 9 nm de diamètre diluées dans l'eau à une concentration de 6 M. Dans les expériences qui suivent, cette suspension a tout d'abord été rediluée dans l'eau à 0,24 M, avant d'être mélangée avec la CS en différentes proportions. Notons que des essais de dilution de la suspension de silice dans de l'éthanol absolu ne se sont pas avérés probants car ces suspensions ont mené à des dépôts très hétérogènes présentant une forte quantité d'agrégats (non illustré). Les sols TiO₂-SiO₂ ainsi formés sont ensuite déposés par spin-coating sur silicium selon le protocole décrit dans le Chapitre II. Les films sont ensuite recuits 2 heures à 500 °C. Ces films seront nommés SX où X correspond au ratio Si/(Si+Ti) du sol.

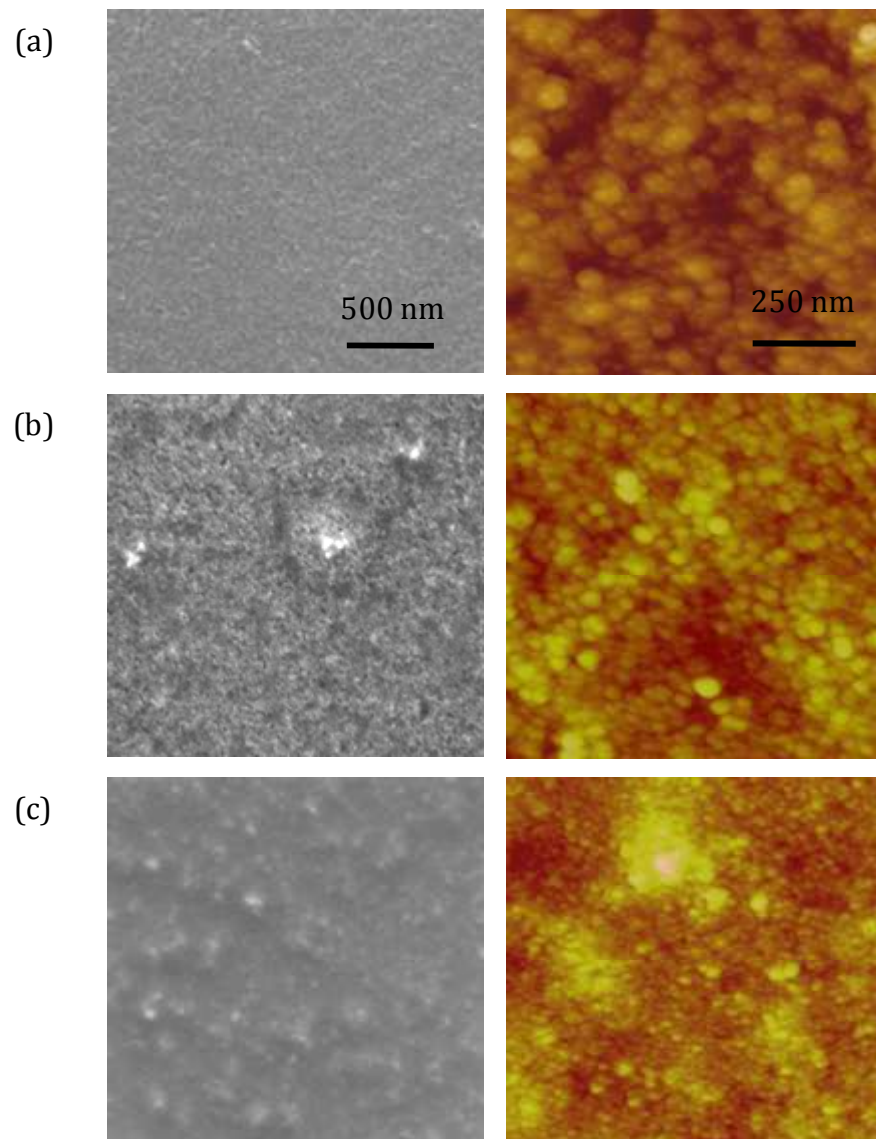
I.B. Morphologie

Figure VIII-1 : Images MEB-FEG (à gauche) et AFM (à droite) des films S50 (a), S80 (b) et S95 (c)

La Figure VIII-1 représente les images MEB-FEG et AFM des films bi-composites SX. Pour une composition molaire en silice allant jusqu'à 50 mol%, les images MEB-FEG et AFM de la Figure VIII-1a illustrent une morphologie granulaire très homogène tout à fait similaire à celle des films de TiO_2 purs étudiés dans les chapitre précédents. Aucune cavité de surface n'est en particulier observable, contrairement au cas des films composites issus du sol S4. Si une augmentation de la teneur en silice au-delà de 50 mol% ne laisse toujours pas apparaître de cavités de surface, les Figures VIII-1b et VIII-1c montrent que la morphologie des films bi-composites évolue avec la teneur en silice. Les grains observés présentent une taille de plus en plus petite, ce qui illustre probablement

l'augmentation de la teneur en particules de silice de 9 nm, une taille beaucoup plus petite que celle des agrégats de TiO₂ issus de la CS (environ 50 nm). Cette tendance s'accompagne également de la formation locale de zones agrégées (voir les zones claires sur les images MEB-FEG et AFM). Cet effet est peut-être dû à une augmentation de la fraction d'eau dans le sol composite lorsque la teneur en silice augmente. Des effets d'agrégation granulaire pourraient être causés par la forte tension superficielle de l'eau au cours de l'évaporation du solvant post-dépôt. Toutefois, on n'observe aucun effet de démouillage conduisant au dénudement du substrat, ce qui suggère que, bien qu'aucune réaction sol-gel ne soit mise en œuvre lors de la transformation liquide-solide puisque les composantes SiO₂ et TiO₂ sont toutes les deux présentes sous forme particulaire, les films bi-composites sont peu sensibles aux contraintes capillaires s'exerçant durant le séchage post-dépôt. Par ailleurs, malgré les évolutions morphologiques illustrées sur la Figure VIII-1, les analyses AFM ont permis de mesurer une faible rugosité AFM de 4 nm +/- 1 nm pour tous ces films, quel que soit le ratio X. Ainsi, l'élaboration des films bi-composites TiO₂-SiO₂ à partir de sphères de silice permet de modifier la teneur en silice des films, i.e. la quantité d'interfaces granulaires TiO₂-SiO₂, sans induire d'augmentation de la rugosité.

I.C. Mouillabilité

La Figure VIII-2 représente l'évolution de l'angle de contact des films bi-composites SX au cours de leur vieillissement simultané sous atmosphère ambiante. Cette figure montre tout d'abord que tous les films bi-composites présentent une superhydrophilie initiale juste après leur élaboration, similairement à ce que l'on observe pour des films composites TiO₂-SiO₂ dérivés de sols de silice polymériques. La Figure VIII-2 montre aussi que, en comparaison des films composites étudiés dans les chapitres précédents, les films bi-composites perdent rapidement leur superhydrophilie initiale. Cette perte, très rapide dans le cas des films S50, l'est un peu moins dans le cas des films à plus forte teneur en silice. Mais tous les films bi-composites étudiés ici atteignent un angle de 20° après seulement 15 jours de vieillissement sous atmosphère ambiante. Il est à noter que cette valeur est tout de même beaucoup plus faible que cette mesurée sur un film de TiO₂ pur après un vieillissement comparable.

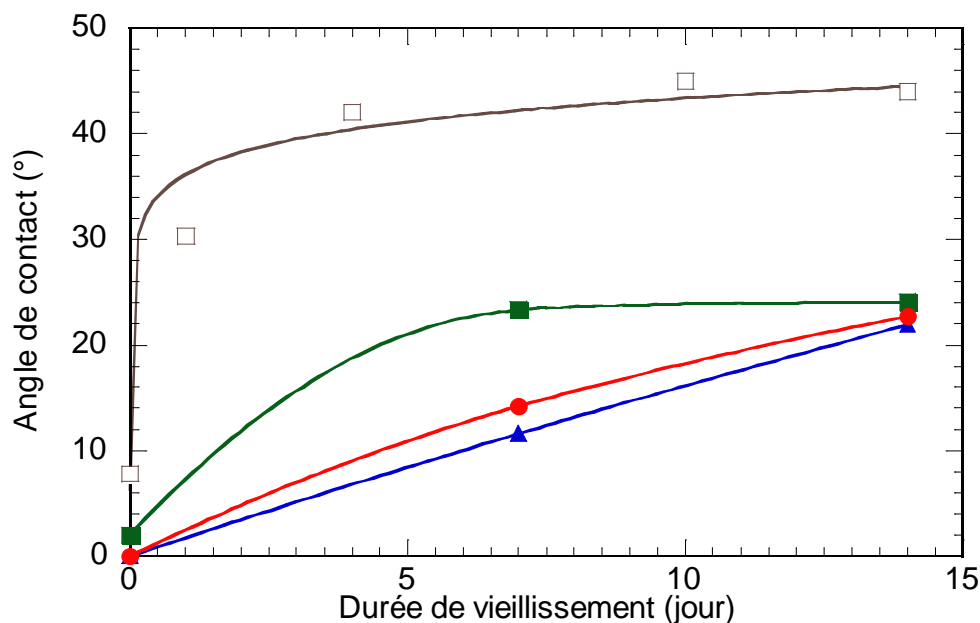


Figure VIII-2 : Cinétique d'évolution de l'angle de contact des films S0 (□) S50 (■), S80 (▲) et S95 (●) au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante

Afin d'analyser plus finement l'influence de la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sur la mouillabilité des films bi-composites, nous avons étudié l'angle de mouillage obtenu après un vieillissement très court de une semaine (Figure VIII-3). La Figure VIII-3 montre qu'un optimum de mouillabilité est obtenu pour des films bi-composites à très forte teneur en silice (environ 80 mol %) et, ici encore, même cette composition ne permet pas de préserver la superhydrophilie après une semaine. La Figure VIII-3 montre aussi que les angles de contact mesurés sur les films bi-composites sont inférieurs à ce que prévoit le modèle de Cassie-Baxter dans le cas d'un film chimiquement hétérogène (voir Chapitre III), ceci quelle que soit la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Cette tendance, même si elle n'est pas extrêmement marquée, semble illustrer une nouvelle fois l'effet des interfaces granulaires sur la mouillabilité des composites. Les tendances illustrées sur cette figure montrent aussi que, contrairement aux films composites dérivés de sols de silice polymériques dont la teneur d'environ 40-60 mol% en silice permet la formation d'une quantité optimale d'interfaces granulaires, la formation de ces interfaces est maximisée pour de très fortes teneurs en silice dans le cas des films bi-composites. Rappelons également que ces tendances ne sont probablement pas imputables à des effets de morphologie, mais découlent intrinsèquement des effets d'interfaces, puisque tous les films étudiés ici présentent une rugosité similaire et très faible.

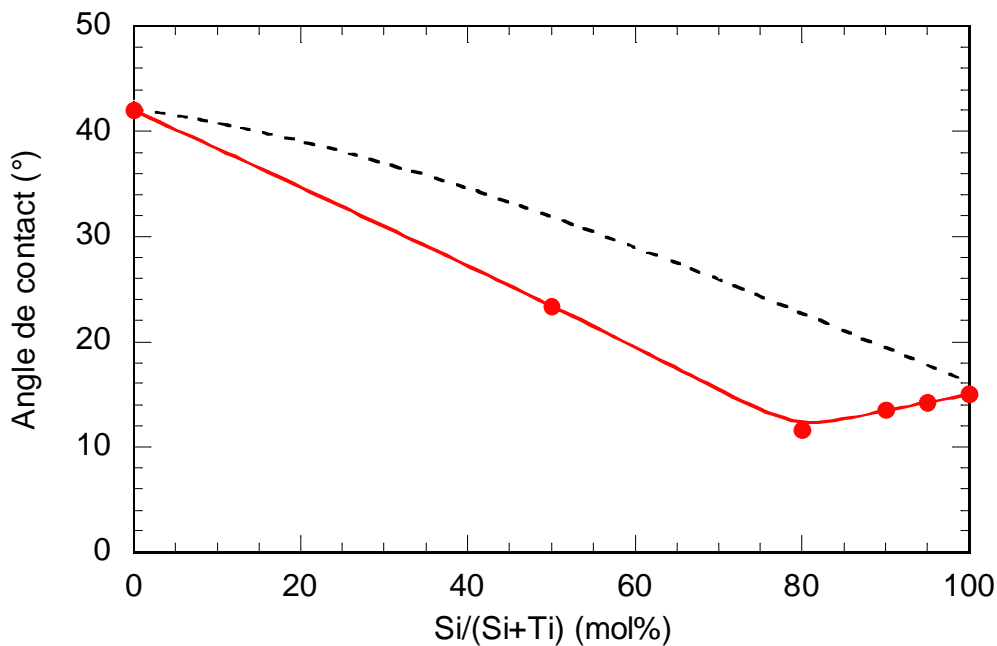


Figure VIII-3 : Influence du ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ sur l'angle de contact mesuré après une semaine de vieillissement sur des films composites traités à 110°C (●) et à 500°C (■). La ligne pointillée indique les tendances prédites par le modèle de Cassie-Baxter

Dans tous les cas, ces résultats montrent que, en comparaison de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ issus du sol S4, les films bi-composites ont une capacité très faible à préserver leur superhydrophilie au cours du vieillissement. Comme nous l'avons vu précédemment, lors de l'élaboration de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ à partir de sols polymériques de silice, les chaînes de silice imprègnent les agrégats de TiO_2 préformés dans la CS, ce qui permet un enrobage efficace des cristallites de TiO_2 primaires. Cet enrobage favorise la formation d'interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pour des teneurs en silice comprises entre 40 et 60 mol%. Lors de l'élaboration de films bi-composites, il semble peu probable que les sphères de silice de 9 nm de diamètre imprègnent les agrégats de TiO_2 . Comme l'illustre les images MEB-FEG et AFM, ces sphères se fixent préférentiellement à la surface des agrégats de TiO_2 . Les interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ se restreignent donc aux seules zones de contact entre les agrégats de TiO_2 de 50 nm de diamètre et les sphères de silice de 9 nm de diamètre. Seules ces zones de contact sont susceptibles d'influencer la mouillabilité par des effets d'interfaces, ce qui signifie que, en comparaison des sols polymériques, seule une faible part de la composante silice contribue efficacement à ces effets et qu'il est nécessaire d'augmenter fortement la teneur en silice pour maximiser les effets d'interfaces. Toutefois, dans ce cas, les grains de TiO_2 étant recouverts par un excès de silice, la mouillabilité des films bi-composites est alors dominée par les propriétés de mouillage de la silice, effet qui vient contrecarrer les effets bénéfiques d'interfaces granulaires. Cette

description permet probablement d'expliquer les faibles performances de mouillage des films bi-composites TiO₂-SiO₂ en comparaison de leurs homologues composites.

II. Films bi-composites TiO₂-ZnO

II.A. Protocole d'élaboration

II.A.1. Considérations générales

Les films bi-composites TiO₂-ZnO ont été élaborés à partir d'un mélange de CS et d'un sol de ZnO. L'élaboration de films de ZnO par voie sol-gel repose sur des mécanismes réactionnels se distinguant des approches sol-gel classiques (Znaïdi, 2010). En effet, les films de ZnO sont généralement obtenus à partir de sels métalliques inorganiques, comme des nitrates ou des chlorures, ou à partir de sels organiques comme des acétates, les sels étant eux-mêmes dilués dans un solvant alcool. Dans le cas des acétates, on distingue deux étapes dans la transformation sol-gel. La première est la formation in situ d'alkoxydes ou de complexes alkoxy par réaction avec l'alcool. Dans une deuxième étape, ces espèces réagissent selon les voies d'hydrolyse et de polycondensation pour mener à des clusters partiellement oxydés (Znaïdi, 2010). L'utilisation d'acétate de zinc comme précurseur présente plusieurs avantages. Tout d'abord les groupements acétates se décomposent facilement lors du traitement thermique du film (Armelaio et al., 2001). De plus, ces groupements agissent comme complexant et limitent la précipitation du sol (Bahnemann et al., 1987). Des additifs sont également utilisés pour faciliter la dissolution de l'acétate de zinc dans le solvant organique et jouent donc le rôle d'agent chélatant et stabilisant permettant d'empêcher la précipitation de l'hydroxyde de zinc (Znaïdi, 2010). Contrairement aux sols de silice étudiés dans les Chapitres VI et VII qui forment des chaînes polymériques, les réactions sol-gel basées sur l'utilisation d'acétate de zinc mènent à la formation de clusters dont les mécanismes de croissance et de coalescence, multiples et complexes, dépendent de nombreux paramètres, comme la nature du solvant et des additifs, la teneur des différents réactifs dans le sol, l'influence d'un étuvage, etc (Spanhel, 2006). Dans ce qui suit, nous nous sommes basés sur les données de la littérature pour mettre rapidement au point, lors d'études préliminaires, un sol de ZnO nous permettant d'élaborer des films bi-composites TiO₂-ZnO. Ces études préliminaires ne seront pas détaillées et, dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur les propriétés des films de ZnO et des films bi-composites TiO₂-ZnO en découlant.

II.A.2. Conditions expérimentales

Des sols de ZnO de concentration 0,375 M ont été élaborés par dilution dans de l'éthanol absolu de l'acétate de zinc dihydrate (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) et de l'éthanolamine (MEA, HOCH₂CH₂H₂) utilisé comme complexant. Après mélange, la solution est agitée pendant 24 h avant utilisation. Les films de ZnO sont ensuite déposés par spin-coating selon les conditions décrites dans le Chapitre II, avant

d'être recuits pendant 2 h à 500 °C. Des études préliminaires (non illustrées), portant sur des paramètres susceptibles d'influencer la réactivité des sols et les propriétés des couches ZnO en découlant, montrent que la qualité optique, l'épaisseur, l'homogénéité ainsi que les propriétés de mouillage des films de ZnO ne sont pas significativement modifiées par un étuvage des sols à 60°C avant dépôt, par le ratio MEA/Zn, ou encore par le vieillissement des sols pendant plusieurs semaines. Par conséquent, dans la suite de cette étude, nous avons travaillé avec des sols de ZnO non étuvés et de ratio MEA/Zn fixé à 1 ou 4. En raison du pouvoir complexant du MEA, mais aussi de son caractère basique, le ratio MEA/Zn est susceptible d'influencer la réactivité sol-gel des sols, ce qui peut à son tour influencer la taille des clusters de ZnO formés en solution. Au cours de ces essais préliminaires, des effets de démouillage conduisant à un dénudement partiel du substrat de silicium ont régulièrement été observés dans les 24 h suivant le dépôt sur des films de ZnO non stabilisés par traitement thermique. Ces effets n'ont pas pu être corrélés aux différents paramètres testés. Ce démouillage indique probablement une réactivité sol-gel limitée, similairement à ce que l'on observe lors du dépôt du sol de silice polymérique S4. Par contre, aucun démouillage n'est observable à l'œil lorsque les films de ZnO sont traités thermiquement tout de suite après dépôt. Il en résulte des films de très bonne apparence optique. Par la suite, les sols de ZnO sont mélangés à la CS selon des ratios molaires Zn/(Zn+Ti) variant de 0 à 100 mol%. Les sols composites sont déposés par spin-coating sur silicium selon la procédure décrite dans le Chapitre II, puis recuits 2 h à 500°C. Les films résultants seront nommés Z_x-X, où x correspond au ratio MEA/Zn (x = 1 ou 4) et X au ratio molaire Zn/(Zn+Ti) des sols composites. Ici encore, aucun démouillage des films bi-composites n'est observable à l'œil lorsque ces films sont traités thermiquement juste après le dépôt et il en résulte des films de très bonne apparence optique.

II.B. Études morphologiques et structurales

Ce paragraphe décrit les études morphologiques et structurales menées sur des films bi-composites Z1-50 et Z4-50 ainsi que des films de ZnO pur de références Z1-100 et Z4-100.

II.B.1. DRX

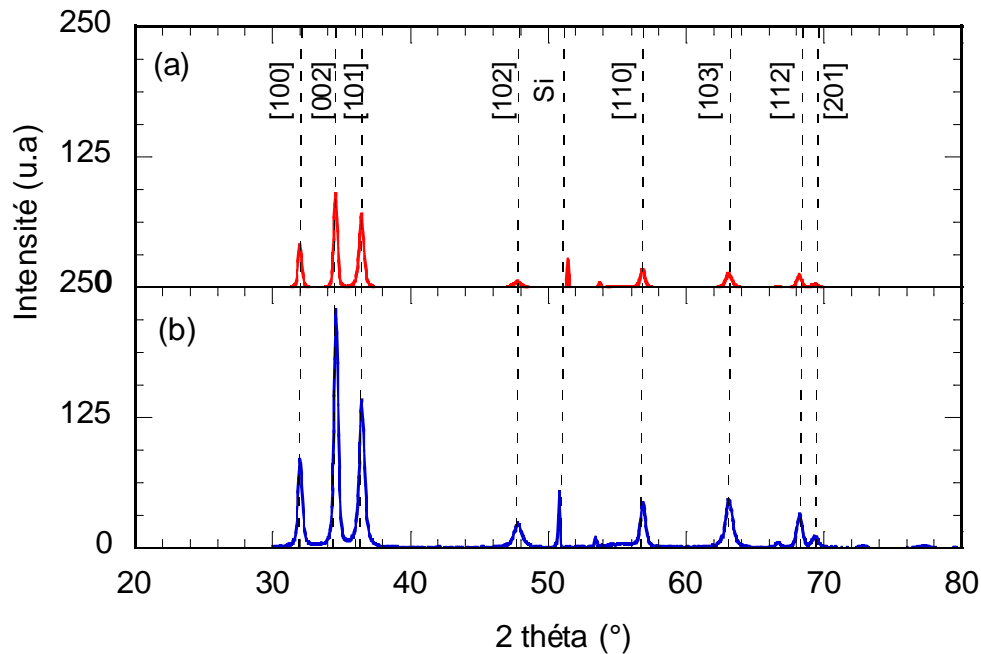


Figure VIII-4 : Diffractogrammes des films de ZnO pur Z1-100 (a) et Z4-100 (b) réalisés en incidence rasante. Les pics du ZnO ont été indexés à partir de la fiche ICDD n° 00-036-1451 de la wurtzite

La Figure VIII-4 représente les diffractogrammes X des films de ZnO pur Z1-100 et Z4-100 obtenus dans une configuration en incidence rasante. Ces diffractogrammes montrent que le ZnO est bien cristallisé dans la structure hexagonale wurtzite. En comparaison d'un diffractogramme de poudre (Figure VIII-5), la forte intensité du pic [002] par rapport aux pics [100] et [101] suggère une orientation partiellement favorisée dans la direction (001), ce qui est dans la logique d'une structure hexagonale qui se prête à ce type d'orientation préférentielle. Notons qu'une analyse plus précise de cette orientation préférentielle n'est pas directe dans le cas de diffractogrammes en incidence rasante car, chaque pic étant détecté avec une direction différente du faisceau diffracté (Chapitre III), ces pics correspondent à des plans réticulaires d'orientation variable par rapport à la surface de l'échantillon.

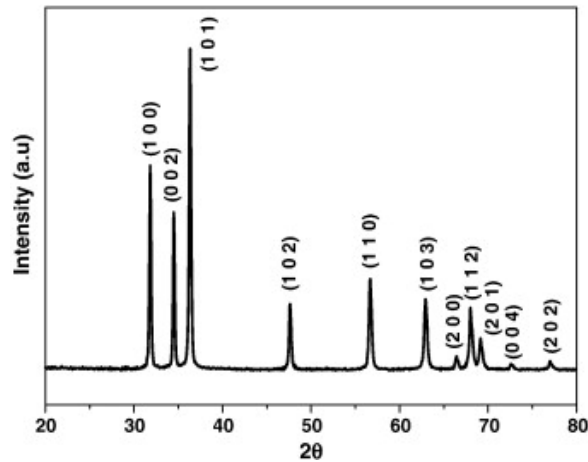


Figure VIII-5 : Diffractogramme de poudre de ZnO de la fiche ICDD n° 00-036-1451 de la wurtzite

La Figure VIII-4 met également en évidence des variations d'intensité induites par le ratio MEA/Zn. En effet, un ratio MEA/Zn de 4 (Figure VIII-4b) mène à des diffractogrammes plus intenses que pour un ratio MEA/Zn de 1 (Figure VIII-4a). La taille des cristallites a été calculée à partir de la formule de Debye et Scherer (Chapitre III) à partir des pics [100], [102] et [103]. Le calcul montre que l'augmentation du ratio MEA/Zn conduit à une légère diminution de la taille des cristallites (23 nm +/- 7 nm pour un film Z1-100 et 19 nm +/- 6 nm pour un film Z4-100). Les tailles de cristallites mesurées par la formule de Debye et Scherer ne sont toutefois qu'indicatives et ne servent qu'à fournir un ordre de grandeur des tailles des cristallites. Ces mesures indiquent en particulier de légères variations dans l'estimation des tailles selon les pics analysés. Ces variations peuvent traduire une certaine anisotropie de la forme des grains. Dans ce cas, la détermination de taille serait à son tour conditionnée par la position en 2θ du pic analysé puisque la direction du faisceau diffracté varie pour chaque pic étudié. Ces aspects n'ont pas été étudiés plus en détail dans cette étude de faisabilité.

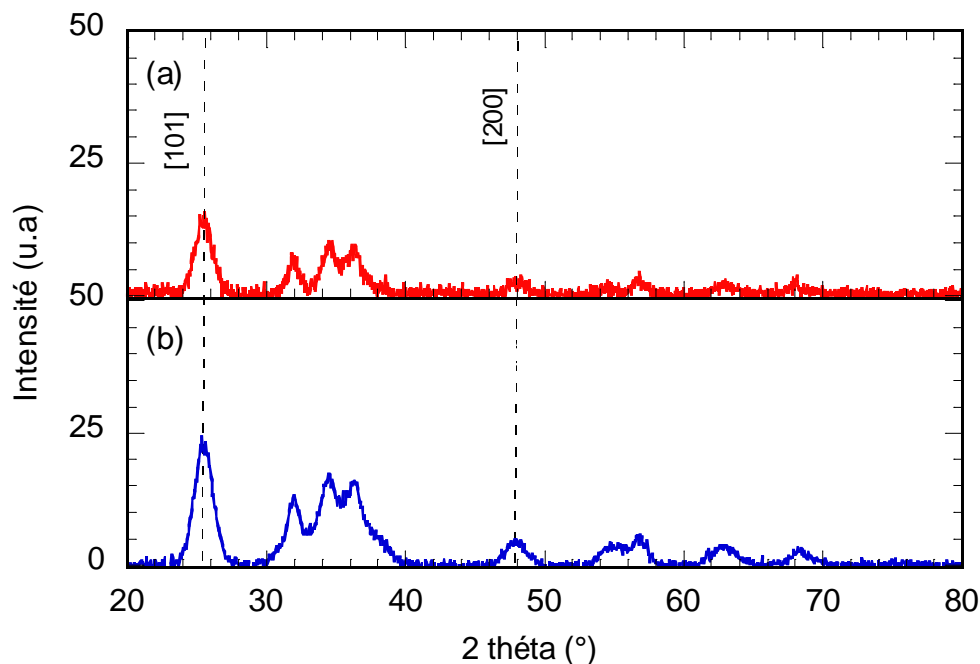


Figure VIII-6 : Diffractogrammes des films composites Z1-50 (a) et Z4-50 (b) réalisés en incidence rasante. Les pics du TiO_2 anatase ont été indexés à partir de la fiche ICDD n° 00-021-1272

La Figure VIII-6 représente les diffractogrammes des films composites Zx-50 . Ces diffractogrammes montrent des films bien cristallisés mettant à la fois en évidence des cristallites de TiO_2 anatase et de ZnO , ce qui confirme le caractère bi-composite des films Zx-50 . Les analyses DRX des films Zx-50 montrent des tendances similaires à celles des films purs Zx-100 , à savoir une légère augmentation de l'intensité des pics de ZnO et une légère diminution de la taille des cristallites de ZnO avec l'augmentation du ratio MEA/ Zn . La Figure VIII-6 montre également que, en comparaison des films de ZnO pur illustrés sur la Figure VIII-4, les pics de ZnO des films Zx-50 sont environ 10 fois moins intenses, soit significativement moins intense que ce qui serait attendu lorsque la quantité de ZnO déposé est seulement deux fois plus faible que celle d'un film pur. La formule de Debye et Scherrer appliquée aux pics [100], [102] et [103] du ZnO pour les films composites Zx-50 montrent également la formation de cristallites significativement plus petits que ceux des films de ZnO pur (10 nm +/- 2 nm pour un film bi-composite Z1-50 et 6 nm +/- 3 nm pour un film Z4-50). Cette formule appliquée au pic [101] du TiO_2 anatase permet également d'estimer la taille des cristallites de TiO_2 à environ 5 nm. Cette taille est conforme à celle des cristallites formés dans la CS, ce qui indique qu'aucune croissance thermique des cristallites de TiO_2 n'a lieu au cours du traitement à 500°C, contrairement à ce qui serait le cas pour une couche de TiO_2 pur déposée à partir de la CS (Langlet et al., 2006).

II.B.2. MEB-FEG

La Figure VIII-7 représente les images MEB-FEG des films Z1-100 et Z4-100. Ces images mettent en évidence une morphologie granulaire homogène, ainsi qu'un agencement compact de grains sphériques. La taille moyenne des grains observés correspond bien à celle estimée par DRX (15-30 nm), ce qui montre que ces grains sont des monocristaux de ZnO. Toutefois, la précision des images MEB-FEG ne permet pas de mettre en évidence la légère diminution de la taille de grain observée par DRX quand le ratio MEA/Zn augmente.

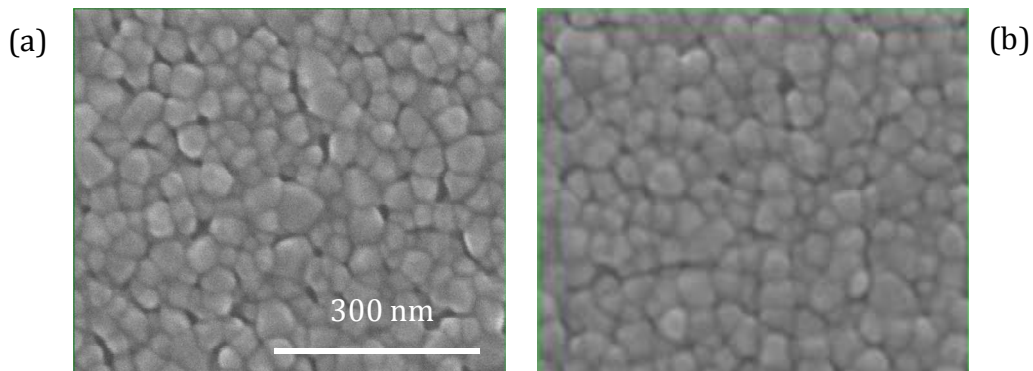


Figure VIII-7 : Images MEB-FEG des films purs Z1-100 (a) et Z4-100 (b). La barre d'échelle représentée sur la Figure VIII-7a est valable pour les deux images

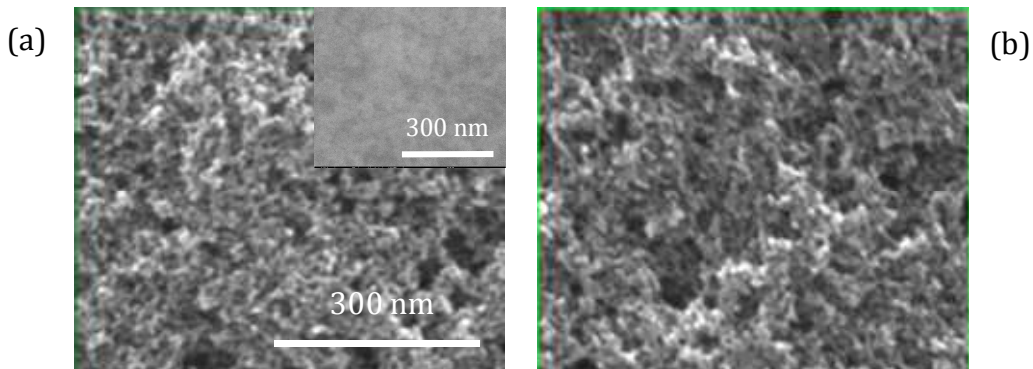


Figure VIII-8 : Images MEB-FEG en électrons secondaires des films bi-composites Z1-50 (a) et Z4-50 (b). La barre d'échelle représentée sur la Figure VIII-8a est valable pour les deux images. L'insert de la Figure VIII-8a représente l'image MEB-FEG d'un film Z1-50 réalisée en électrons rétrodiffusés

En comparaison des films purs Z_x -100 illustrés sur la Figure VIII-7, les films composites Z_x -50 présentent une morphologie homogène mais beaucoup plus fine (Figure VIII-8). Pour les deux ratios MEA/Zn testés, les images MEB-FEG illustrent des tailles de grains de l'ordre de 5 à 10 nm, ce qui est en accord avec la gamme de taille des cristallites de ZnO et de TiO_2 déduite des analyses DRX. Il n'est

par contre pas possible à partir de ces images d'identifier précisément les deux familles cristallines en fonction de leur taille. L'insert de la Figure VIII-8a représente une image MEB-FEG en électrons rétrodiffusés d'un film Z1-50. La détection des électrons rétrodiffusés, qui permet de mettre en évidence des contrastes chimiques sur les échantillons étudiés, n'a pas non plus permis d'identifier les deux familles cristallines. Les images MEB-FEG des films composites Zx-50 illustrent donc probablement un mélange de cristallites TiO_2 et ZnO uniformément distribués à la surface du substrat. Les images MEB-FEG en électrons secondaires des films Zx-50 suggèrent également des variations topographiques significatives à la surface des films bi-composites. La morphologie observée rappelle celle détaillée dans les chapitres précédents pour des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dérivés du sol de silice S4 peu réactif. Nous avons préalablement indiqué que des effets de démouillage, observés au cours des heures suivant le dépôt de films de ZnO non stabilisés thermiquement, révèlent probablement une réactivité limitée des sols de ZnO. Lorsque les films de ZnO pur ou les films composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ sont stabilisés par traitement thermique immédiatement après dépôt, aucun effet de démouillage n'est observé visuellement, ce qui suggère que traiter les échantillons rapidement permet de réduire les effets de démouillage. Ceci n'exclut toutefois pas que de tels effets puissent prendre place partiellement, pendant la formation des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, et que ces effets puissent conduire à la formation de cavités de surface selon des mécanismes similaires à ceux discutés précédemment pour des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ issus du sol S4.

II.B.3. Discussion

Les études de DRX montrent que les intensités des pics de ZnO mesurés dans le cas des films bi-composites Zx-50 sont significativement plus faibles que celles attendues pour des films de teneur en ZnO de 50 mol%. Cette observation suggère qu'une partie des espèces à bases de zinc constituant les films composites Zx-50 n'est pas détectée par DRX et est donc présente sous la forme amorphe. Les analyses de Debye et Scherer réalisées sur le pic [101] du TiO_2 anatase ont par ailleurs montré que les cristallites de TiO_2 présents dans les films bi-composites ne subissent aucun processus de croissance activée thermiquement lors du traitement à 500°C . Cette observation suggère que, similairement au cas des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ déposés à partir de sols polymériques de silice, les espèces à base de zinc sont capables d'imprégner les agrégats de cristallites de TiO_2 formés dans la CS. Cette imprégnation permet de former une barrière qui s'oppose à la croissance des cristallites de TiO_2 au cours du traitement thermique. Les analyses DRX montrent également que la cristallisation du ZnO dans les films composites Zx-50 mène à des cristallites plus petits que dans le cas des films de ZnO pur. Les images MEB-FEG confirment cette conclusion et suggèrent que les films composites sont caractérisés par une distribution homogène de petits cristallites de TiO_2 et de ZnO. Toutes ces observations laissent ainsi penser que le sol de ZnO imprègne efficacement les agrégats de TiO_2 au cours du dépôt en phase liquide des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$. Dans ce cas, la formation et la

croissance des cristallites de ZnO au cours du traitement thermique seraient conditionnées par l'espace disponible dans les vides internes aux agrégats poreux de TiO_2 . Dans les zones où l'espace inter-cristallites n'est pas suffisamment grand, les clusters de ZnO peuvent ne par atteindre la taille critique nécessaire à leur cristallisation, et demeureraient présents sous forme amorphe. À l'inverse, si cet espace est suffisamment grand, la cristallisation de nuclei de ZnO devient possible, et la taille finale des cristallites de ZnO serait alors limitée par l'espace disponible entre les cristallites de TiO_2 . Cette hypothèse nécessiterait évidemment des études plus poussées, par exemple en utilisant la microscopie électronique en transmission. Enfin, bien que la DRX illustre certains effets induits par le ratio MEA/Zn, ce ratio ne semble pas influencer significativement la morphologie des films bi-composites. Par la suite, nous avons donc étudié la mouillabilité des films bi-composites en nous focalisant sur un ratio MEA/Zn fixé à 1 (films Z1-X).

II.C. Étude de mouillabilité

La Figure VIII-9 représente l'évolution de l'angle de contact des films Z1-X au cours de leur vieillissement simultané sous atmosphère ambiante. Cette figure montre que tous les films bi-composites présentent une superhydrophilie naturelle juste après leur élaboration, similairement à ce que nous avons observé sur des films composites et bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Le vieillissement induit ensuite une augmentation de l'angle de contact attribuée à une accumulation de la contamination carbonée. La Figure VIII-9 montre que les cinétiques d'augmentation de l'angle de contact sont fortement dépendantes de la teneur en ZnO des films Z1-X. D'une part, les films purs de ZnO et de TiO_2 perdent très rapidement leur superhydrophilie initiale. Pour des raisons que nous n'avons pas expliquées, la perte de superhydrophilie est initialement plus lente pour un film de ZnO, mais cette tendance s'inverse rapidement et l'angle de contact atteint des valeurs élevées d'environ 50° et 65° respectivement pour des films de TiO_2 pur et de ZnO purs vieillis pendant 40 jours. D'autre part, si les angles de contact des films bi-composites à forte teneur en Zn (Ti) semblent suivre des cinétiques d'évolution semblables aux films de référence de ZnO (TiO_2) pur, la perte de superhydrophilie est significativement ralentie dans le cas des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$. En l'occurrence, la Figure VIII-9 illustre de nouveau un écart par rapport à la tendance prédite par le modèle de Cassie-Baxter dans le cas d'un film chimiquement hétérogène. Cette tendance semble donc traduire une nouvelle fois des effets d'interfaces $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ dans les films bi-composites. Mais une fois encore, ces effets semblent limités dans les films bi-composites puisque, quelle que soit leur composition, ils perdent très rapidement leur superhydrophilie initiale.

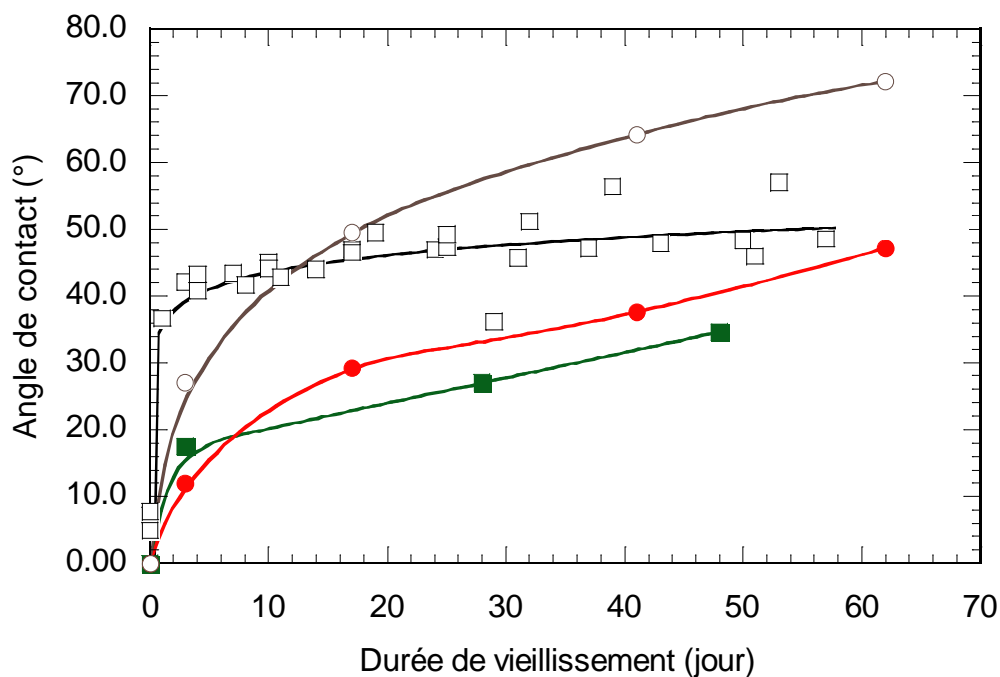


Figure VIII-9 : Évolution de l'angle de contact au cours du vieillissement des films Z1-0 (□), Z1-05 (■), Z1-40 (●) et Z1-100 (○)

Afin d'analyser plus précisément l'influence de la composition $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ sur la mouillabilité, nous avons étudié les variations d'angle de contact sur des films Z1-X mesurés après 25 jours de vieillissement sous atmosphère ambiante (Figure VIII-10). Par rapport à des films de TiO_2 pur, il apparaît que l'ajout d'une très faible quantité de ZnO (5 mol%) au TiO_2 est suffisante pour diminuer considérablement l'angle de contact des films bi-composites, sans toutefois permettre à ces films de conserver leur superhydrophilie initiale à très court terme. L'augmentation de la teneur en zinc dans les films Z1-X conduit ensuite à une augmentation graduelle de l'angle de mouillage mesuré sur les films vieillis.

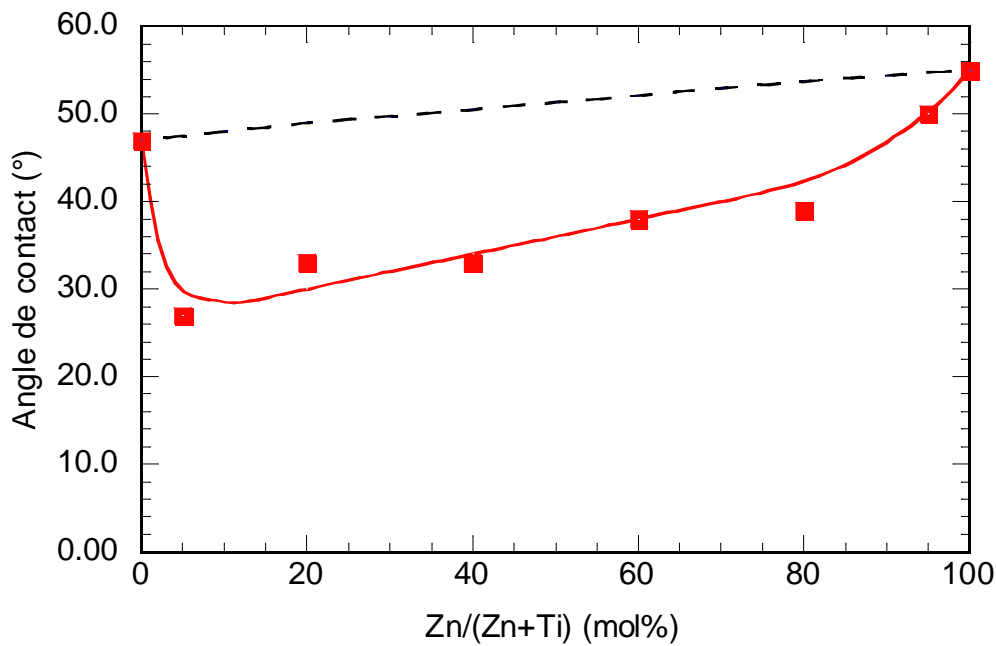


Figure VIII-10 : Influence du ratio $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ti})$ sur l'angle de contact des films Z1-X mesurés après 25 jours de vieillissement. La ligne pointillée indique les tendances prédites par le modèle de Cassie-Baxter

Cette tendance est donc une nouvelle fois différente de celle observée dans le cas des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ issus de sols polymériques de silice. En effet, dans le cas des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dérivés du sol S4, un optimum de mouillabilité est observé pour une teneur équilibrée en silice et en TiO_2 , en l'occurrence une teneur en silice de l'ordre de 40-60 mol% susceptible de maximiser le nombre d'interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. En comparaison, les tendances de mouillabilité des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ présentent un point commun avec celles des films $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ bi-composites décrits précédemment. En effet, les films bi-composites présentent un optimum de mouillabilité pour des compositions très déséquilibrées, 80 mol% de silice dans le cas de films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et 5 mol% de ZnO pour des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$. En tout état de cause, la mouillabilité des films bi-composites est beaucoup moins performante que celle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ issus du sol S4. En effet, contrairement à ces derniers films, tous les films bi-composites perdent leur superhydrophilie initiale extrêmement rapidement, ce qui suppose que la quantité d'interfaces granulaires susceptibles d'influencer la mouillabilité reste faible même pour des compositions optimales.

II.D. Discussion

Si l'optimisation de la mouillabilité des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ nécessite dans les deux cas une composition très déséquilibrée, il apparaît que le premier système requiert une teneur en silice élevée, alors que le deuxième système requiert une teneur en zinc très faible. Il semble donc que

les mécanismes conduisant à un minimum d'angle de mouillage sont différents pour les deux systèmes. Comme nous l'avons vu précédemment, la mouillabilité des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ semble conditionnée par l'accumulation de particules de SiO_2 sur les agrégats de TiO_2 formés dans la CS. Les études de mouillabilité suggèrent alors qu'une grande quantité de silice est nécessaire pour maximiser la quantité d'interfaces $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. À l'inverse, les études morphologiques et structurales suggèrent que le sol de ZnO est capable d'imprégner efficacement les agrégats de TiO_2 . Il est donc raisonnable de penser que, dans le cas d'un film Z1-05, la totalité du sol de ZnO est imprégnée dans les agrégats de TiO_2 présents en excès et conduit à des cristallites de ZnO susceptibles de former des interfaces $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ au sein des agrégats. Lorsqu'on augmente la teneur en ZnO , les analyses DRX réalisées sur des films Z1-50 ont montré que le sol de ZnO semble toujours imprégner efficacement les agrégats de TiO_2 , mais que seule une partie du sol mène à la formation de cristallites de ZnO . L'excès de sol est quant à lui supposé créer des clusters amorphes. Rappelons en effet que, contrairement aux sols de silice polymériques constitués de chaînes oligomériques Si-O-Si , les sols de ZnO sont constitués de clusters complexes. La formation de clusters amorphes peut ainsi réduire la formation d'interfaces $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ susceptibles d'influencer la mouillabilité et/ou réduire l'espace disponible pour former des cristallites dans les interstices entre les cristallites de TiO_2 . Finalement, pour un fort excès de zinc, il est probable qu'une fois les agrégats de TiO_2 imprégnés, l'excès de sol de ZnO non imprégné mène à la formation de cristallites plus larges tels que ceux obtenus pour des films purs de ZnO . Ces cristallites recouvriraient les agrégats de TiO_2 , et seule une très faible fraction de ZnO serait impliquée dans la formation de nouveaux interfaces $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ entre les cristallites et les agrégats. Par ailleurs, les cristallites de ZnO étant présents en excès, la mouillabilité des films composites serait alors dominée par les propriétés de mouillage intrinsèque du ZnO . Ce modèle permettrait donc d'expliquer pourquoi un optimum de mouillabilité des films bi-composites $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ est obtenu pour une faible teneur seuil en ZnO de 5% mol % et pourquoi l'angle de contact augmente graduellement lorsque la teneur en ZnO augmente au-delà de cette valeur seuil. Il ne s'agit évidemment que d'une hypothèse qui aurait nécessité des études morphologique et structurales et des mesures de mouillabilité plus approfondies sur les différentes compositions $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$.

III. Conclusion

Cette étude de faisabilité a porté sur deux systèmes bi-composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ dans lesquels les deux composantes du système binaire sont présentes sous forme particulaire. Dans les deux cas, une optimisation de la composition des films bi-composites conduit à un angle de contact de l'eau plus faible que celui mesuré sur les films purs de référence. Il semble donc que des effets d'interfaces granulaires soient impliqués dans la mouillabilité des films bi-composites. Une meilleure compréhension des relations entre la composition, la morphologie et la mouillabilité des films bi-composites aurait toutefois nécessité des études beaucoup plus approfondies. Mais ces films

bi-composites présentent un intérêt extrêmement restreint puisque, en comparaison de films composites dérivés de sols polymériques de silice, ils perdent très rapidement leur superhydrophilie initiale. Nous n'avons donc pas jugé utile de poursuivre l'étude des films bi-composites.

Références

- ARMELAO, L., FABRIZIO, M., GIALANELLA, S. & ZORDAN, F. 2001. Sol-gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems. *Thin Solid Films*, 394, 89-95.
- BAHNEMANN, D. W., KORMANN, C. & HOFFMANN, M. R. 1987. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 3789-3798.
- LANGLET, M., PERMPOON, S., RIASSETTO, D., BERTHOMÉ, G., PERNOT, E. & JOUD, J. C. 2006. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214.
- SPANHEL, L. 2006. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 39, 7-24.
- TANABE, K., ISHIYA, C., MATSUZAKI, I., ICHIKAWA, I. & HATTORI, H. 1972. Acidic Property and Catalytic Activity of TiO₂-ZnO. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 45, 47-51.
- TANABE, K., SUMIYOSHI, T., SHIBATA, K., KIYOURA, T. & KITAGAWA, J. 1974. A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides. *Bull. Chem. Soc Jap.*, 47, 1064-1066.
- ZNAIDI, L. 2010. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering: B*, 174, 18-30.

Chapitre IX.

Relations entre la morphologie et la mouillabilité de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ artificiellement structurés

Sommaire

I.	Élaboration de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ artificiellement structurés	181
I.A.	Principe.....	181
I.B.	Protocole d'élaboration des films composites structurés	182
I.B.1.	Dépôt de films non structurés SX.....	182
I.B.2.	Dépôt des films composites structurés SX+PS	183
II.	Étude des films non structurés SX.....	184
II.A.	Morphologie des films SX.....	184
II.B.	Mouillabilité des films composites non structurés SX.....	185
III.	Dépôt des sphères de PS	187
IV.	Morphologie des films structurés	189
IV.A.	Morphologie des films SX+PS	189
IV.B.	Morphologie des films composites S60+PSx.....	191
IV.C.	Discussion.....	193
V.	Mouillabilité des films structurés.....	195
V.A.	Mouillabilité des films structurés SX+PS	195
V.B.	Mouillabilité des films composites structurés S60+PSx.....	197
V.C.	Discussion.....	198
V.C.1.	Mouillabilité des films issus des sols non dilués.....	198
V.C.2.	Mouillabilité des films issus des sols dilués.....	199
V.C.3.	Interprétation théorique	201
VI.	Conclusions	202
	Références	204

Dans ce chapitre, nous avons étudié comment le procédé de lithographie nanosphérique assisté par spin-coating peut être utilisé pour structurer de façon homogène des films composites TiO₂-SiO₂. Cette structuration a pour but de modifier efficacement la rugosité et la porosité de surface des films composites. Ces modifications morphologiques ont tout d'abord été étudiées en relation avec la composition TiO₂-SiO₂ ainsi que la formulation du sol composite. Nous avons ensuite étudié dans quelles mesures la structuration artificielle de la surface peut contribuer à une meilleure persistance de la superhydrophilie naturelle des films en comparaison des films non structurés. Dans cette étude, nous avons délibérément choisi d'utiliser un sol de silice de forte réactivité sol-gel (le sol S1 présenté dans le Chapitre II) pour l'élaboration des films composites. En effet, les études précédentes ont montré que la persistance de la superhydrophilie naturelle des films composites non structurés dérivés du sol S1 est fortement réduite par rapport à celle des films dérivés d'un sol peu réactif comme le sol S4 (Houmard et al., 2007, Houmard et al., 2008). Le sol S1 est donc un choix pertinent pour étudier en quoi des effets de morphologie peuvent accroître la persistance de la superhydrophilie, ceci sans nécessiter des périodes de vieillissement exagérément longues.

I. Élaboration de films composites TiO₂-SiO₂ artificiellement structurés

I.A. Principe

La lithographie nanosphérique (NSL de l'anglais Nanosphere Lithography) a été utilisée pour structurer des films composites. La NSL conduit à des films méso ou macroporeux (Zhang et al., 2005, Xiu et al., 2006) selon des protocoles simples, rapides et peu coûteux (Villaescusa et al., 2005). La NSL a été initialement développée par Deckman et al. (Deckman and Dunsmuir, 1982) et a depuis été utilisée pour de nombreuses applications comme pour la création de rangées de nanoplots périodiques (Hulteen and Duyne, 1995, Rybczynski et al., 2003), lesquels peuvent être utilisés pour le développement de substrats à effet SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) (Russell et al., 1987, Buncick et al., 1987, Vanduyne et al., 1993), ou comme catalyseurs pour la croissance de structures organisées à une dimension comme des fils de ZnO (Wang et al., 2004) ou des nanotubes de carbone (Kempa et al., 2002). L'obtention de films structurés découle d'une procédure multi-étape. La première étape repose sur le dépôt sur un substrat d'une monocouche bidimensionnelle (2D) compacte de nanosphères, comme des sphères de polystyrène (PS) ou de silice, à partir de sphères en suspension liquide. Cette étape conduit à l'auto-organisation des sphères à la surface d'un substrat qui s'opère sous réserve que la taille des sphères soit monodisperse. L'auto-organisation est gouvernée par des

forces capillaires découlant de la formation d'un ménisque liquide entre deux sphères voisines (Figure IX-1a) et le transport convectif des sphères au cours de l'évaporation post-dépôt (Figure IX-1b) (Denkov et al., 1992).

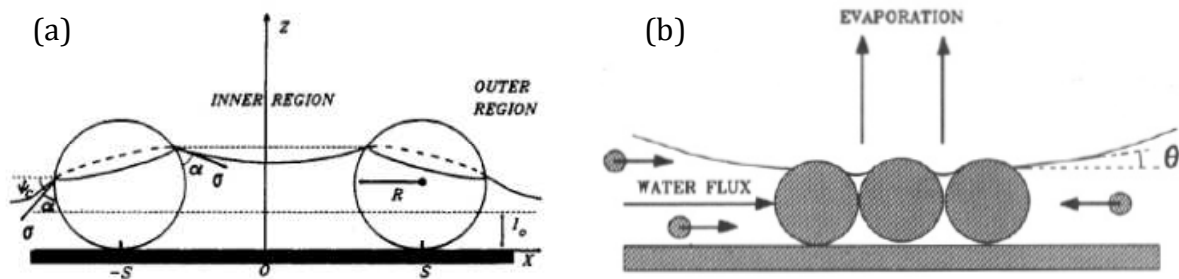


Figure IX-1 : Représentation schématique de deux sphères de PS partiellement immergées dans un liquide sur une surface horizontale et de la formation du ménisque induisant des forces d'attractions entre les deux particules (a), puis du flux convectif des particules conduisant à leur auto-organisation (b). Adaptée de (Denkov et al., 1992)

Au cours de la deuxième étape, le matériau d'intérêt est déposé en solution liquide sur les nanosphères et imprègne les vides interstitiels (Villaescusa et al., 2005, Hulteen and Duyne, 1995, Colson et al., 2011, Mihi et al., 2006). Pour finir, les sphères sont éliminées par dilution dans un solvant approprié, ou par calcination. La morphologie du film ainsi formé représente généralement l'empreinte négative du réseau de sphères préalablement déposées (Colson et al., 2011, Prevo et al., 2007). Parmi les nombreuses méthodes de dépôt possibles, le spin-coating apparait adapté aussi bien au dépôt de nanosphères organisées (Deckman and Dunsmuir, 1982, Colson et al., 2011, Prevo et al., 2007), qu'à l'imprégnation du matériau qui s'ensuit (Villaescusa et al., 2005, Hulteen and Duyne, 1995). C'est donc la méthode que nous avons utilisée pour les deux étapes. La littérature indique que l'auto-organisation, le taux de recouvrement du substrat et l'homogénéité des dépôts de nanosphères déposées par spin-coating dépendent de nombreux paramètres, comme la concentration en nanosphères de la suspension liquide, la durée et la vitesse de rotation de spin-coating, ainsi que la cinétique d'évaporation post-dépôt du solvant (Colson et al., 2011).

I.B. Protocole d'élaboration des films composites structurés

I.B.1. Dépôt de films non structurés SX

Des films composites non structurés ont tout d'abord été élaborés à partir de sols composites dérivés du sol de silice S1 et de la CS de TiO_2 . Les protocoles d'élaboration des sols et des films ont été détaillés au Chapitre II. Les études antérieures ont montré que ces protocoles mènent à des films composites superhydrophiles de bonne qualité optique (Houmard et al., 2008). Notons que dans ce cas, la concentration en TiO_2 dans la CS et en Si dans le sol de silice étant respectivement de 0,24 M et

1,5 M, l'augmentation de la teneur en silice dans les sols composites induit une augmentation significative de l'épaisseur des films. En effet, les mesures éllipsométriques ont montré que l'épaisseur des films augmente de 40 à 70 nm quand la teneur en silice passe de 0 à 60 mol%. Une épaisseur de 170 nm a même été mesurée sur des films déposés à partir du sol S1 pur. Ces phénomènes sont non seulement la conséquence d'une augmentation de la quantité de matière déposée, mais traduisent aussi certainement des modifications de la rhéologie des sols quand la concentration (Si+Ti) augmente (Houmard et al., 2008). Dans ce chapitre, la notation SX correspond à un sol composite dérivé du sol de silice S1 de teneur en silice X mol%. Cette notation correspond également aux films composites dérivés du sol SX.

I.B.2. Dépôt des films composites structurés SX+PS

Les dépôts de nanosphères de PS ont été réalisés par spin-coating à partir de sphères commerciales de PS de 0,6 μm de diamètre diluées dans l'eau à 10 wt%. Les conditions de dépôt des sphères par spin-coating ont été préalablement étudiées dans le but d'obtenir un revêtement monocouche homogène et présentant un taux de recouvrement du substrat élevé. Les conditions utilisées dans ce travail découlent de ces études préliminaires. Les nanosphères de PS ont tout d'abord été rediluées 10 fois dans l'éthanol absolu. 100 μL de cette solution sont ensuite déposés par spin-coating sur un substrat qui est alors mis en rotation à 500 rpm pendant 1 s. À la suite de cette opération, le solvant, c'est-à-dire un mélange eau-éthanol, s'évapore à température ambiante. Comme nous le verrons dans le paragraphe III de ce chapitre, l'homogénéité et le taux de recouvrement du substrat sont considérablement améliorés quand les sphères de PS sont déposées sur un substrat de silicium préalablement recouvert d'un film composite superhydrophile. Nous avons ainsi adopté une procédure d'élaboration des films structurés en quatre étapes (Figure IX-2). Une sous-couche superhydrophile SX est tout d'abord déposée selon le protocole décrit dans le paragraphe I.B.1 (Figure IX-2a). Les sphères de PS sont ensuite déposées dans les conditions décrites précédemment (Figure IX-2b). Le revêtement ainsi obtenu est ensuite séché pendant 10 minutes à 110 °C. Un sol SX de teneur en silice identique à celle de la sous-couche superhydrophile est ensuite imprégné sur les sphères de PS, en utilisant les paramètres de spin-coating usuellement appliqués à nos dépôt sol-gel tels que décrits au Chapitre II (Figure IX-2c). La composition SX identique utilisée pour la sous-couche et la couche d'imprégnation permet de s'assurer que les effets de morphologie induits par la structuration NSL ne sont pas accompagnés de variation de composition dans l'épaisseur du film structuré. Enfin, cet empilement est recuit à 500 °C pendant 2 h afin de s'assurer (i) de la calcination et de l'élimination totale des sphères de PS, et (ii) de conférer des propriétés superhydrophiles aux films composites ainsi structurés (Figure IX-2d).

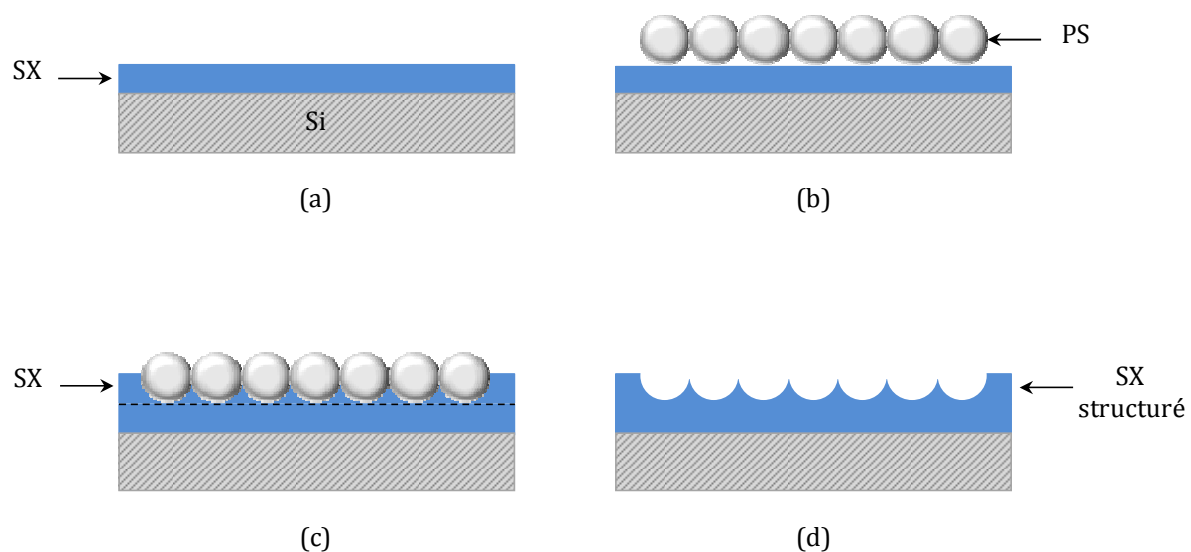


Figure IX-2 : Représentation schématique de la procédure NSL mise en œuvre pour l'élaboration de films structurés : une sous-couche superhydrophile SX est déposée (a), une monocouche de sphères de PS est déposée et séchée à $110\text{ }^\circ\text{C}$ (b), un sol SX est imprégné (c), un traitement thermique à $500\text{ }^\circ\text{C}$ permet d'éliminer les sphères de PS et de former un film structuré (d). Cette représentation illustre la procédure NSL générale décrite dans la littérature, où le revêtement structuré représente l'empreinte négative du réseau de sphères de PS. Des revêtements représentant l'empreinte positive du motif des sphères de PS seront également présentés dans ce travail

Au cours d'une première série d'expériences, des films composites structurés SX+PS ont été élaborés à partir de sols SX dont le ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ (X) varie entre 0 et 100 %. Dans une deuxième série, nous avons choisi d'utiliser le sol S60 comme sol modèle. Le sol a été dilué par un facteur 0, 2, 4, 6 ou 8 avant d'être imprégné sur un dépôt de sphères de PS. Les films composites structurés en résultant seront nommés S60+PSx où x correspond au facteur de dilution du sol S60. Dans la logique des conclusions tirées dans les chapitres précédents, les films analysés dans ce qui suit ont fait l'objet de mesures de mouillabilité au cours d'un vieillissement commun.

II. Étude des films non structurés SX

II.A. Morphologie des films SX

Les images MEB-FEG et AFM des films SX non structurés sont illustrées sur la Figure IX-3. Les images MEB-FEG et AFM des films composites S20 (Figure IX-3b) et S60 (Figure IX-3c) montrent une morphologie granulaire fine et homogène similaire à celle des films de TiO_2 pur (Figure IX-3a), et traduit l'uniformité des dépôts à base de cristallites de TiO_2 enrobés de silice. Les analyses AFM ont permis de déduire de très faibles valeurs de la rugosité RMS ($4\text{ nm} \pm 1\text{ nm}$) et du ratio r (1,08) pour tous les films illustrés sur la Figure IX-3. Une différence notable, par rapport aux films composites

dérivés du sol S4 et étudiés dans les chapitres précédents repose sur l'absence de cavités de surface, même pour des films riches en silice. Ceci illustre l'absence d'effets de démouillage et traduit la forte réactivité sol-gel du sol S1 en comparaison du sol S4.

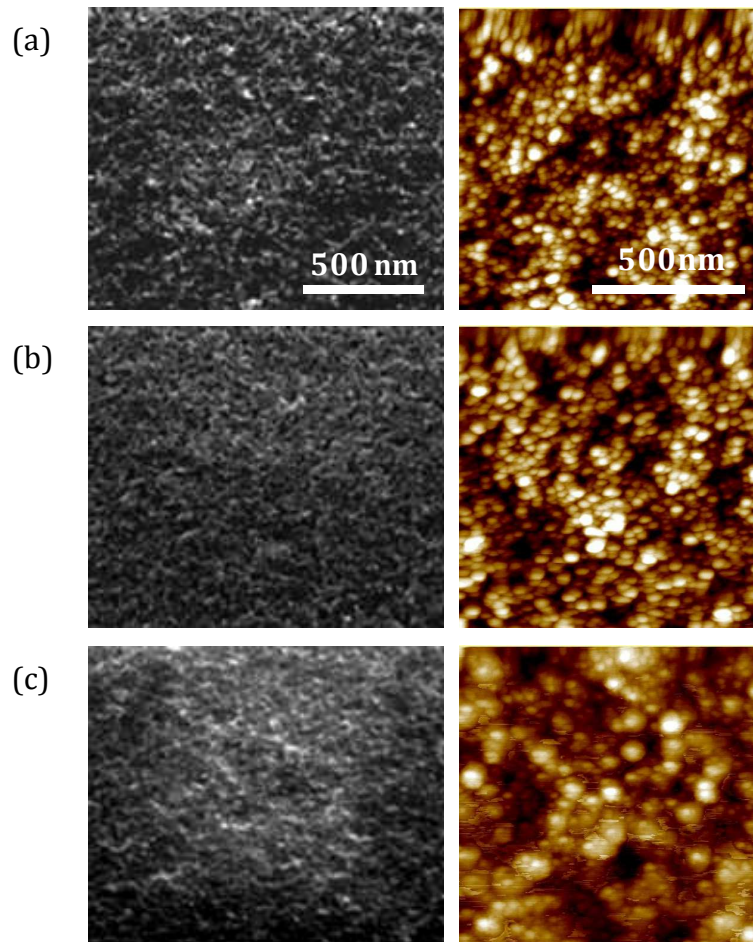


Figure IX-3 : Images MEB-FEG (à gauche) et AFM (à droite) d'un film de TiO_2 pur (a), et des films composites non structurés S20 (b) et S60 (c). Les barres d'échelle indiquées sur la Figure IX-3a sont valables pour les autres images

II.B. Mouillabilité des films composites non structurés SX

L'évolution de l'angle de contact au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante des films non structurés SX est représentée sur la Figure IX-4. Conformément aux études menées précédemment sur les films composites dérivés d'un sol de silice S4, tous les films présentent une superhydrophilie naturelle juste après leur élaboration, et celle-ci disparaît progressivement au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante. En comparaison d'un film de TiO_2 pur, l'augmentation de l'angle de contact des films composites S20 est plus lente. Il apparaît en fait que la cinétique d'évolution de l'angle de contact d'un film S20, i.e. un film composite pauvre en silice, est comparable à celle d'un film de silice S100. Cette observation fournit une nouvelle illustration de l'effet des interfaces

granulaires TiO_2 - SiO_2 sur la mouillabilité des films composites. L'augmentation de l'angle de contact est encore un peu plus retardée dans le cas d'un film S60. En effet, un angle inférieur à 30° a été mesuré sur cette surface après 100 jours de vieillissement, alors que l'angle atteint 35° sur des films S20 et S100 après la même durée de vieillissement. Cette observation est en accord avec les résultats présentés dans les chapitres précédents, qui montrent que les effets des interfaces granulaires sont optimisés pour des ratio $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$ de 40 à 60 mol%. Par contre, en comparaison de ce que nous avons montré pour des films composites dérivés du sol de silice S4, l'augmentation de l'angle de contact observée sur les films composites dérivés du sol de silice S1 est très rapide. Ces observations sont conformes à des résultats antérieurs montrant que, dans le cas d'un sol de silice réactif tel que le sol S1, la formation et le greffage de chaînes Si-O-Si longues et ramifiées sur les cristallites de TiO_2 réduit considérablement la quantité d'interfaces granulaires TiO_2 - SiO_2 et affecte les propriétés de mouillage (Houmard et al., 2007, Houmard et al., 2008). Il est alors possible que les très faibles différences de mouillabilité entre les films S20, S60 et S100 illustrées sur la Figure IX-4 soient une conséquence du greffage de chaînes de silice longues et ramifiées sur les cristallites de TiO_2 , ce qui expliquerait que la mouillabilité des films composites est proche de celle d'un film de silice pure, car dominée principalement par la présence de chaînes de silice. Toutefois, nous montrerons par la suite que même pour des composites dérivés d'un sol de silice S1 réactif, les modifications de morphologie induites par la structuration NSL confirment non seulement l'effet des interfaces granulaires TiO_2 - SiO_2 mais permettent également d'accroître considérablement la persistance de la superhydrophilie de ces films au cours du temps.

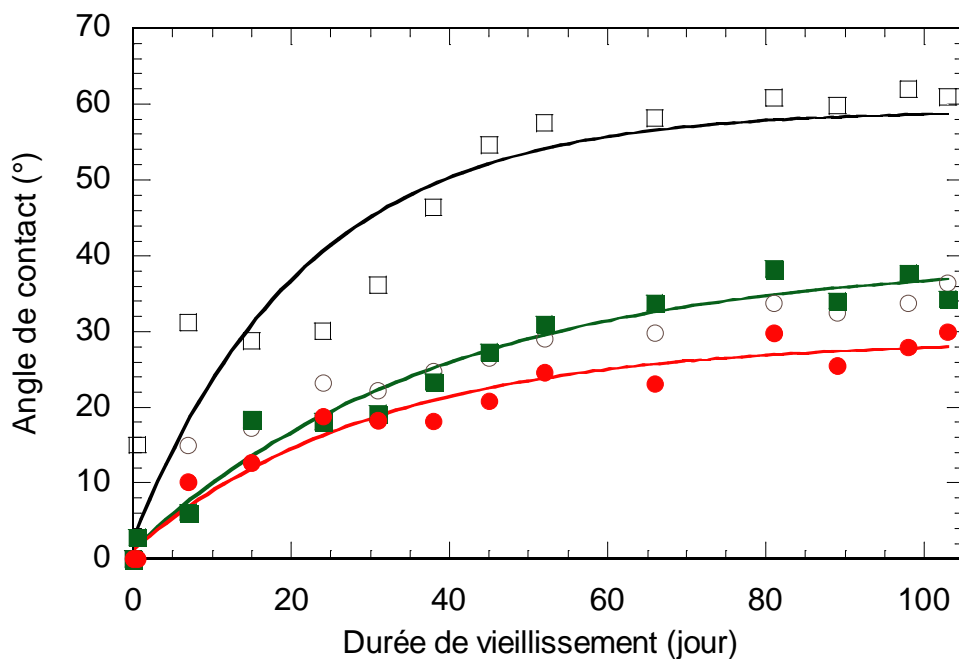


Figure IX-4 : Évolution de l'angle de contact de l'eau au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante des films non structurés S0 (□), S20(■), S60 (●) et S100 (○). Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

III. Dépôt des sphères de PS

La Figure IX-5 représente les images MEB-FEG typiques de sphères de PS déposées par spin-coating. Les analyses réalisées à partir des observations par microscopie optique (MO) ont montré que le taux de recouvrement des sphères de PS déposées sur un substrat de silicium était de 81 % +/- 15 % (mesures sur plusieurs échantillons). L'image MEB-FEG de ce type de revêtement (Figure IX-5a) montre que les sphères forment une couche 2D caractérisée par une très bonne auto-organisation conduisant à un réseau hexagonal périodique. L'auto-organisation s'étend sur plusieurs dizaines de micromètres, mais est altérée par des dislocations locales. Cette auto-organisation est caractéristique des sphères de PS monodisperses déposées à partir d'une solution liquide (Denkov et al., 1992). Dans ce travail, l'auto-organisation n'est pas un objectif essentiel, mais elle constitue un bon indicateur de l'homogénéité globale des revêtements de sphères de PS, et permet de se placer dans des conditions optimales pour l'élaboration ultérieure de films uniformément structurés. Toutefois, et conformément à ce qu'indique la littérature, l'image représentée sur la Figure IX-5a montre que les revêtements de PS sur silicium ne permettent pas de recouvrir complètement le substrat (Colson et al., 2011). En effet, cette image montre la présence d'empilements tridimensionnels (3D) de sphères de PS, ainsi que de larges zones non recouvertes où le substrat de silicium est totalement dénudé, ce qui est en accord avec un taux de recouvrement de 81 %.

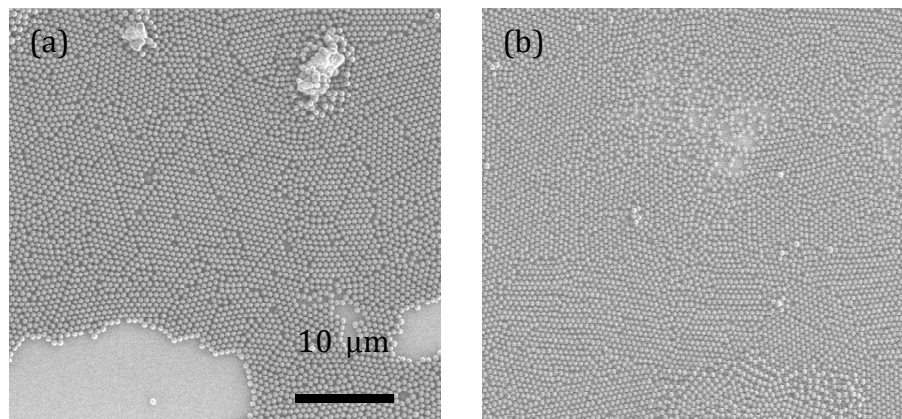


Figure IX-5 : Images MEB-FEG de sphères de PS déposées par spin-coating sur un substrat de silicium nu (a) et sur un substrat de silicium préalablement recouvert d'une sous-couche superhydrophile (b)

Comme le montre la Figure IX-5b, l'homogénéité du revêtement de PS et le taux de recouvrement sont considérablement améliorés quand le substrat de silicium est préalablement recouvert d'une sous-couche superhydrophile. En effet, cette figure ne montre pratiquement aucune zone d'empilements 3D ou dénudée. Le substrat est en fait essentiellement recouvert d'une monocouche 2D de sphères de PS auto-organisées. Quelques dislocations ou zones désorganisées sont toutefois encore observables et indiquent que le substrat n'est pas totalement recouvert. Un taux de recouvrement très reproductible de 95 % +/- 1 % a été déduit des images MO réalisées sur plusieurs échantillons différents. Ce taux de recouvrement est particulièrement élevé comparé à ceux mentionnés dans la littérature traitant du dépôt de sphères de PS par spin-coating (Colson et al., 2011). Par conséquent, la présence d'une sous-couche superhydrophile améliore non seulement significativement le taux de recouvrement et l'homogénéité des revêtements de PS, mais permet également d'obtenir une reproductibilité bien meilleure des échantillons. Nous supposons que, puisque les sphères de PS sont déposées à partir d'un mélange eau-éthanol, l'évaporation du solvant post-dépôt se déroule en deux temps. Dans un premier temps, les composants les plus volatiles (éthanol et l'azéotrope eau-éthanol) s'évaporent, laissant les sphères PS diluées dans un film aqueux. En l'absence de sous-couche superhydrophile, il est possible que les mécanismes de transport convectif, qui gouvernent l'auto-organisation des sphères de PS, soient affectés par des effets parasites de rétractation liquide découlant de la haute tension de surface du milieu aqueux. De tels phénomènes peuvent contribuer à la formation de zones où les sphères sont localement désorganisées, ainsi qu'à la formation de zones dénudées. Au contraire, la présence d'une sous-couche superhydrophile est supposée promouvoir l'étalement d'un film aqueux 2D, qui peut à son tour favoriser des mécanismes de transport convectifs planaires menant à une auto-organisation 2D des sphères bien meilleure.

Dans ce travail, des sous-couches superhydrophiles ont donc été déposées afin d'améliorer l'homogénéité de la structuration des films SX+PS. Pour des raisons décrites dans le paragraphe II.B de ce chapitre, et puisque, comme l'illustre la Figure IX-4, tous les films SX fraîchement élaborés présentent une superhydrophilie naturelle quelle que soit la teneur du ratio Si/(Si+Ti), nous avons choisi de déposer une sous-couche superhydrophile SX de teneur en silice identique à celle de la structure finale SX+PS. Les analyses MO montrent que le dépôt de PS sur une sous-couche S0, S20 ou S60 mène à un taux de recouvrement de surface élevé (environ 95 %), mais que ce taux est considérablement réduit quand le dépôt est réalisé sur une sous-couche S100 (environ 60 %). Cela signifie que la qualité du dépôt et le taux de recouvrement des sphères de PS ne dépendent pas uniquement du caractère hydrophile de la sous-couche. En fait, certains auteurs ont reporté que le dépôt de sphères de PS pouvait être influencé par la charge de surface du substrat (Hulteen and Duyne, 1995). Comme nous l'expliquions précédemment, le dépôt de sphères de PS semble gouverné par des mécanismes liés à la formation intermédiaire d'un film aqueux au cours de l'évaporation du solvant post-dépôt. Ainsi, une surface de TiO₂, dont le point isoélectrique correspond à un pH d'environ 6, présente une charge de surface nulle ou quasi nulle lorsque portée en contact avec l'eau, alors qu'une surface de silice, dont le point isoélectrique correspond à un pH proche de 2, est probablement chargée négativement. Par conséquent, la charge de surface découlant d'une augmentation de la teneur en silice dans la sous-couche superhydrophile est susceptible d'influencer le dépôt des sphères de PS. Selon nos observations, il semble que l'effet bénéfique de la superhydrophilie prédomine pour des sous-couches de teneur en silice inférieure ou égale à 60 mol% et favorise un taux de recouvrement élevé ainsi qu'une bonne auto-organisation. Au contraire, dans le cas d'une sous-couche de silice, les effets des charges de surface semblent jouer un rôle prédominant qui serait néfaste à un recouvrement homogène et élevé.

IV. Morphologie des films structurés

IV.A. Morphologie des films SX+PS

La Figure IX-6 représente les images MEB-FEG des films structurés SX+PS. La rugosité et le ratio de surface r déduits des analyses AFM sont également représentés sur la figure. Comme les films composites non structurés présentent une bonne homogénéité de surface, une aire d'analyse de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ est suffisante pour décrire la rugosité globale de ces échantillons. Par contre, afin de mieux prendre en compte les hétérogénéités locales de morphologie découlant des défauts d'organisation des sphères de PS et de la formation éventuelles de zones dénudées tels que décrits précédemment, nous avons choisi de réaliser les analyses AFM des films structurés SX+PS sur des aires plus larges de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$.

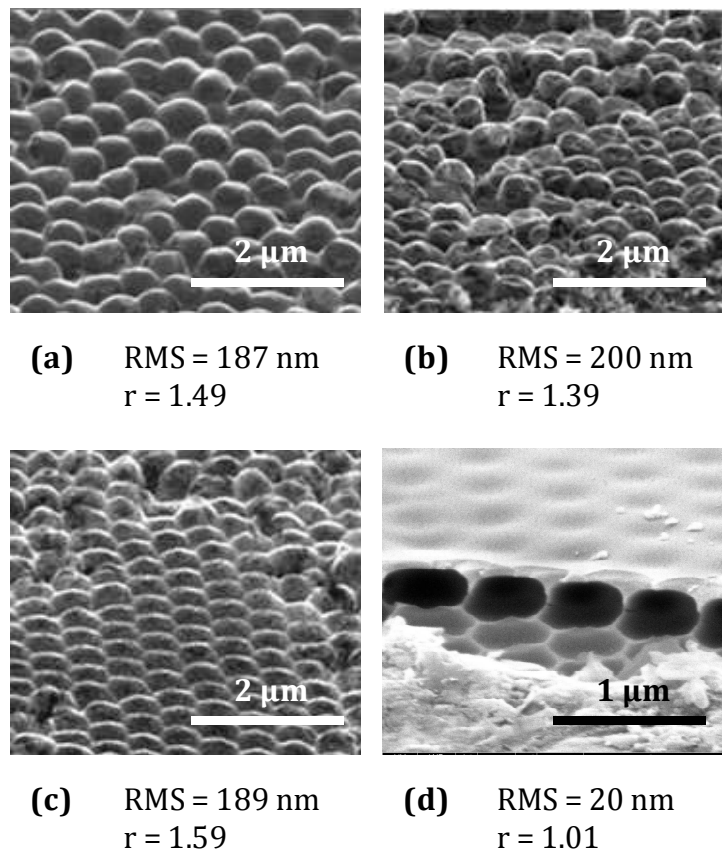


Figure IX-6 : Images MEB-FEG des films structurés S0+PS (a), S20+PS (b), S60+PS (c) et S100+PS (d). La rugosité RMS et le ratio de surface r sont également indiqués sur la figure

Typiquement, les morphologies illustrées sur la Figure IX-6 montrent que l'imprégnation d'un sol composite et le traitement thermique à 500 °C permettent de conserver l'auto-organisation induite par les sphères de PS. Les images MEB-FEG des films S0+PS, S20+PS et S60+PS illustrées respectivement sur les Figures IX-6a, IX-6b et IX-6c indiquent des surfaces fortement structurées dont la morphologie reproduit bien le motif des sphères de PS déposées préalablement, c'est-à-dire leur empreinte positive. Ces images montrent ainsi que les sols SX ont non seulement imprégné mais aussi recouvert les sphères de PS, et que la morphologie des films n'est pas particulièrement affectée par l'élimination thermique des sphères de PS. Ces observations suggèrent que l'élimination des sphères de PS mène à des films composites poreux et structurés en forme de coquilles creuses, dont la taille et la répartition correspondent à celles des sphères de PS. Malheureusement, l'hypothèse de la formation d'une structure poreuse n'a pas pu être vérifiée par une observation MEB-FEG de la tranche des films S0+PS, S20+PS, et S60+PS. La nature cristalline et/ou composite de ces films ne permet pas de révéler leur tranche par grattage avec une pointe diamantée sans détruire la structure. Une rugosité RMS de 190-200 nm et un ratio de surface r de 1,4-1,6 ont été mesurés sur tous ces films. Certaines fluctuations de la rugosité RMS et du ratio de surface r de ces trois types de films SX+PS peuvent

éventuellement être expliquées par des variations mineures de morphologie illustrées sur la Figure IX-6. Ces fluctuations ne seront pas plus détaillées ici. Ainsi, la rugosité des films composites structurés S0+PS, S20+PS et S60+PS est considérablement accrue en comparaison des films non structurés correspondant. En effet, par rapport aux films illustrés sur la Figure IX-3, la rugosité RMS augmente de deux ordres de grandeur, alors que le ratio de surface augmente de 30-50 %. L'image MEB-FEG illustrée sur la Figure IX-6d montre la tranche révélée par grattage sur un film S100+PS. Dans ce cas, la meilleure cohésion mécanique d'un film de silice vitreuse élaboré par voie sol-gel permet probablement de gratter la surface sans détériorer la tranche de l'échantillon. Cette dernière image montre sans ambiguïté la formation d'une structure poreuse en forme de coquilles creuses et elle confirme donc que, dans le cas de films illustrés sur la Figure IX-6, l'élimination des sphères de PS conduit à ce type de structure poreuse sans écroulement structural. Toutefois, une observation plus générale du film S100+PS montre que ce film présente une morphologie très différente des autres films SX+PS. Cette différence peut être expliquée par le fait que le dépôt de sphères de PS sur une sous-couche S100 mène à un taux de recouvrement plutôt faible. Le film S100+PS est alors constitué de zones lisses, où le sol S100 est directement déposé sur la sous-couche S100 nue, et de zones structurées, découlant de l'imprégnation du sol S100 sur des sphères organisées. La Figure IX-6d, montre que, même si les zones structurées mettent en évidence une organisation induite par le dépôt préalable des sphères de PS, la rugosité induite par cette structuration est considérablement atténuée par rapport à celle des autres films SX+PS. En effet, une rugosité RMS relativement faible, de l'ordre de 20 nm, et un ratio de surface r proche de 1 ont été mesurés sur ces zones structurées.

IV.B. Morphologie des films composites S60+PSx

L'effet de la dilution d'un sol modèle S60 sur la structuration NSL des films composites a également été étudié. Les images MEB-FEG des films S60+PSx sont illustrées sur la Figure IX-7 où sont également indiqués la rugosité RMS et le ratio de surface r déduits des analyses AFM réalisées sur des aires de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Les Figures IX-6c et IX-7a montrent que la dilution par un facteur 2 du sol S60 ne modifie pas la structure poreuse en forme de coquilles des films composites S60+PSx, ce qui est confirmé par une rugosité RMS et un ratio de surface r de respectivement 190 nm et 1,6 communément mesurés sur des films structurés S60+PS0 et S60+PS2. Les images MEB-FEG illustrées sur les Figures IX-7b à IX-7d montrent qu'une augmentation plus forte du facteur de dilution du sol composite modifie fortement la morphologie des films structurés S60+PSx. Au-delà d'une dilution par un facteur 4 (Figure IX-7b), la structuration en forme de coquilles n'est plus observée. Elle est progressivement remplacée par une structuration en aiguilles représentant l'empreinte négative des sphères de PS préalablement déposées. Cette morphologie suggère que, au-delà d'un certain seuil de dilution, le sol composite imprègne seulement les vides entre les sphères mais ne recouvre plus les

sphères de PS. La modification de la morphologie observée pour un facteur de dilution de 4 s'accompagne également d'une chute de la rugosité RMS (147 nm) et du ratio de surface r (1,35). Comme l'illustrent les Figures IX-7c et IX-7d, la disparition de la structure en forme de coquilles est encore amplifiée lorsque la dilution du sol composite augmente. Ces évolutions morphologiques sont accompagnées par une structuration moins uniforme. En effet, pour des films S60+PS6 et S60+PS8, les images MEB-FEG montrent clairement la présence de zones lisses correspondant à la sous-couche S60 nue. Ces observations sont corrélées à une rugosité RMS d'environ 80 nm et un ratio de surface r d'environ 1,2. Toutefois, notons que, même dans le cas d'une forte dilution du sol composite S60, la rugosité des films S60+PS x reste significativement supérieure à celle des films non structurés S60 (dont la rugosité RMS a été évaluée à 4 nm et le ratio de surface r à 1,08).

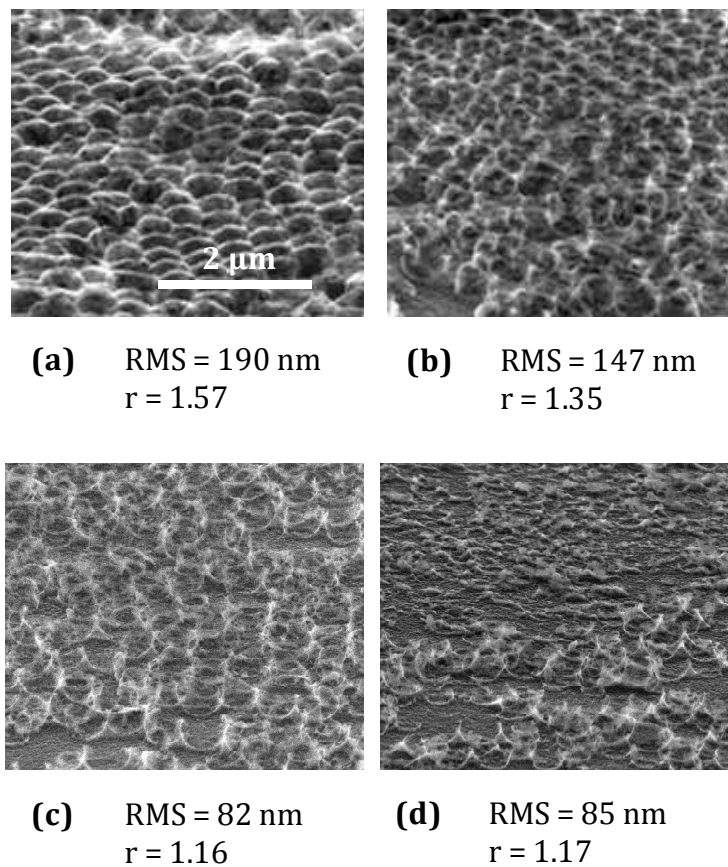


Figure IX-7 : Images MEB-FEG des films composites structurés S60+PS2 (a), S60+PS4 (b), S60+PS6 (c) et S60+PS8 (d). La rugosité RMS et le ratio de surface r sont également indiqués sur la figure. La barre d'échelle illustrée sur la Figure IX-7a est valable pour les autres images

IV.C. Discussion

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer les effets de structuration illustrés sur les Figures IX-6 et IX-7. Contrairement à ce que rapporte la littérature concernant la structuration des films sol-gel par NSL (Colson et al., 2011, Prevo et al., 2007), la morphologie des films structurés SX+PS élaborés à partir de sols non dilués de composition TiO₂-SiO₂ variable ne révèle pas l'empreinte négative des sphères de PS organisées, mais en reproduit positivement la structure. La Figure IX-6a montre que l'élimination des sphères de PS n'altère pas de manière significative la morphologie du film S0+PS, en particulier, elle n'entraîne aucun écroulement structural. Il est probable que la petite taille des agrégats des cristallites de TiO₂ (entre 50 et 100 nm) formés dans la CS leur permette d'imprégner efficacement les vides entre les sphères de PS, ce qui contribue à une bonne consolidation du film oxyde après structuration. Cependant, il aussi est possible qu'une partie non négligeable des cristallites soit également retenue à la surface des sphères de PS, ce qui contribuerait à la formation finale de coquilles

creuses. Ces observations peuvent ensuite être modulées par l'augmentation de la teneur en silice dans les sols composites SX. Tout d'abord, la dilution des particules de TiO₂ dans un sol de silice peut favoriser l'imprégnation de ces particules dans les vides entre les sphères durant l'étape de dépôt en phase liquide. Toutefois, comme nous l'avons déjà mentionné, pour un volume de sol déposé fixé, la quantité de matière déposée augmente avec la teneur en silice des sols composites. Cette augmentation résulte d'une augmentation de la concentration totale (Si+Ti) découlant du mélange d'une CS concentrée à 0,24 M en TiO₂ et d'un sol de silice S1 de concentration 1,5 M en silice. Dans ces conditions, il est possible qu'un excès de matière puisse être retenu en surface des sphères de TiO₂. Dans tous les cas, la combinaison de ces deux phénomènes mène à des films SX+PS fortement rugueux et structurés en forme de coquilles creuses, ceci tant que le ratio Si/(Si+Ti) reste inférieur ou égal à 60 mol%. À l'inverse, la rugosité et les effets de structuration sont fortement réduits quand les sphères de PS sont imprégnées d'un sol de silice S100. Ceci est probablement dû au fait que, comme nous l'avons mentionné précédemment, ce sol est beaucoup plus concentré que les sols composites SX, et que l'excès considérable de matière déposée à partir d'un sol S100 tend à recouvrir complètement les sphères de PS. De plus, la forte réactivité sol-gel du sol de silice pure S1 induit le développement rapide d'un réseau Si-O-Si rigide durant les transformations sol-gel post-dépôt, et favorise donc probablement la formation d'un revêtement vitreux et lisse à la surface des sphères.

Dans le cas des films composites S60+PS_x provenant de l'imprégnation de sols composites S60 dilués, nous remarquons que, tant que le facteur de dilution est suffisamment faible, les films structurés conservent une morphologie poreuse en forme de coquilles. Cette observation signifie que les mécanismes menant au recouvrement des sphères de PS continuent de gouverner majoritairement la morphologie finale des films structurés. Au-delà d'un facteur de dilution de 4, la morphologie des films structurés est très fortement modifiée. La morphologie poreuse en forme de coquilles disparaît progressivement et est remplacée par une morphologie en forme d'aiguilles. Cette morphologie devient alors similaire à celle décrite dans certains articles montrant l'obtention d'une structure représentant l'empreinte négative des sphères préalablement déposées. Ces phénomènes montrent que, au-delà d'un certain seuil de dilution, les phénomènes d'imprégnation du sol composite entre les sphères influencent majoritairement la morphologie des films structurés. Il est possible que l'augmentation de la dilution du sol induise la formation d'un sol plus fluide qui pourrait augmenter la capacité des cristallites de TiO₂ recouverts de silice à imprégner les vides entre les sphères. De plus, comme la dilution tend à diminuer la quantité de matière déposée, aucun excès de matière n'est disponible pour recouvrir les sphères de PS. Finalement, il apparaît que la rugosité des films structurés diminue avec la diminution progressive des effets de structuration quand la dilution du sol composite augmente, ce qui traduit une diminution de la quantité de matière disponible pour imprégner les vides entre les sphères. Il est également intéressant de noter que, selon les images illustrées sur les

Figures IX-6 et IX-7, la structuration en forme de coquilles découlant de sols composites peu dilués est plus homogène et mieux organisée que la structuration en forme d'aiguilles découlant des sols plus dilués. Cette observation montre probablement que, dans nos conditions de dépôt des sols dilués, les mécanismes d'imprégnation ne sont pas optimisés. Toutefois, comme nous le montrerons dans le prochain paragraphe, cet aspect ne semble pas impacter outre mesure les conclusions de notre étude traitant des relations entre la morphologie et la mouillabilité des films composites TiO_2 - SiO_2 superhydrophiles structurés.

V. Mouillabilité des films structurés

V.A. Mouillabilité des films structurés SX+PS

La Figure IX-8 représente l'évolution de l'angle de contact de l'eau sur des films structurés SX+PS au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante. Cette figure montre que, similairement à ce que l'on observe sur des films SX non structurés, tous les films SX+PS fraîchement élaborés présentent une superhydrophilie naturelle qui disparaît progressivement au cours du vieillissement. Toutefois, en comparaison des films non structurés illustrés sur la Figure IX-4. La Figure IX-8 met clairement en évidence que les effets de structuration permettent de retarder fortement la perte de superhydrophilie en relation avec la composition TiO_2 - SiO_2 . Seuls les films S100+PS ne confirment pas cette tendance. En effet, la cinétique d'augmentation de l'angle de contact mesurée sur un film S100+PS (Figure IX-8) est comparable à celle observée sur un film non structuré S100 (Figure IX-4). Rappelons que, en raison du faible recouvrement de surface des sphères de PS déposées sur une sous-couche S100, les films S100+PS présentent une morphologie alternant des zones lisses découlant d'un film S100 non structuré (rugosité RMS nulle) et des zones peu rugueuses (rugosité RMS de 20 nm) découlant de la structuration NSL. Par conséquent, l'angle de contact mesuré sur un film S100+PS représente une moyenne des mouillabilités induites par ces deux types de régions. Il est alors possible que les effets de structuration induits par la procédure NSL soient trop faibles pour influencer l'angle de contact en comparaison des films non structurés S100.

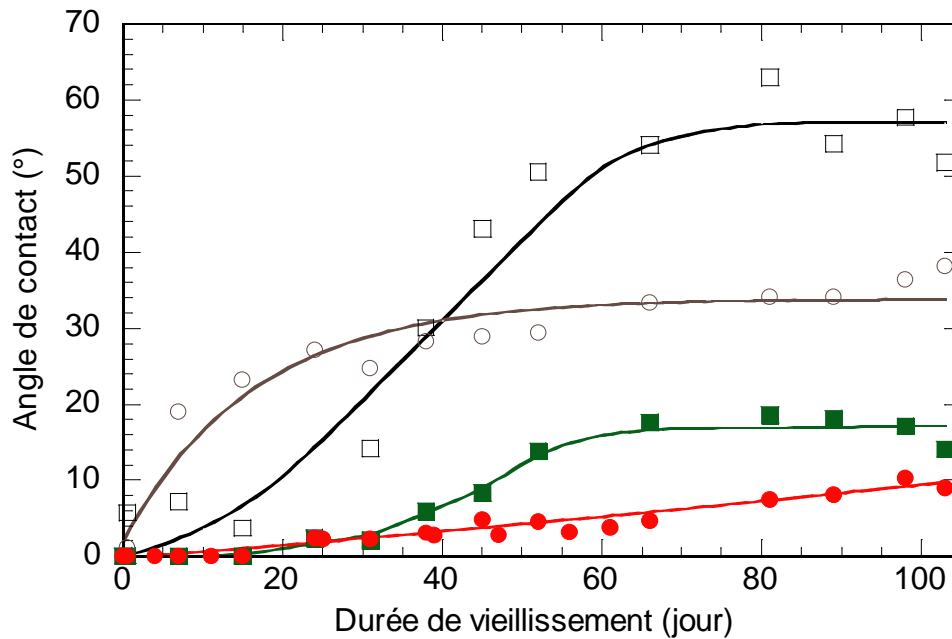


Figure IX-8 : Évolution de l'angle de contact au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante des films structurés S0+PS (□), S20+PS (■), S60+PS (●) et S100+PS (○). Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

Sur tous les autres films SX+PS, les effets de structuration retardent la perte de superhydrophilie. La Figure IX-8 montre que, en comparaison d'un film de TiO₂ pur non structuré, dont la superhydrophilie naturelle disparaît après seulement quelques jours de vieillissement (Figure IX-4), un angle de contact inférieur à 10 ° est conservé pendant au moins deux semaines sur un film de TiO₂ structuré S0+PS. Une prolongation du vieillissement mène à une augmentation rapide de l'angle de contact qui finit par saturer autour de 60 ° après deux mois. Cette valeur de saturation équivaut à celle mesurée sur des films non structurés (Figure IX-4) et traduit probablement la mouillabilité intrinsèque d'un film de TiO₂ pur, indépendamment des effets de structuration.

Les propriétés de mouillage sont encore plus influencées par les effets de structuration dans le cas de films composites S20+PS et S60+PS. En effet, les Figures IX-4 et IX-8 montrent que, contrairement à des films non structurés dont l'angle de contact augmente graduellement au cours du vieillissement, la superhydrophilie naturelle des films composites structurés est conservée plus longtemps. On observe ainsi qu'un angle de contact inférieur à 2 ° est conservé pendant 30 jours sur un film structuré S20+PS. Un vieillissement prolongé entraîne une augmentation assez rapide de l'angle de contact. Celui-ci se stabilise finalement autour de 18 ° après deux mois de vieillissement, ce qui demeure significativement inférieur à l'angle de saturation mesuré sur un film non structuré S20 (Figure IX-4). Ainsi, si les cinétiques de vieillissement des films composites structurés riches en TiO₂ sont similaires à celles d'un film structuré de TiO₂ pur, l'angle de saturation d'un film S20+PS reste significativement

plus faible que celui des films S0+PS, ce qui apporte une nouvelle indication sur l'effet des interfaces granulaires TiO₂-SiO₂ sur la mouillabilité des films composites. La Figure IX-8 montre finalement que l'augmentation de l'angle de contact est encore beaucoup plus lente sur un film composite structuré S60+PS. En effet, un angle de contact inférieur à 5 ° est conservé pendant deux mois sur un film S60+PS alors qu'il atteint une valeur de 18 ° et de 25 ° après une même période, respectivement sur un film structuré S20+PS (Figure IX-8) et un film non structuré S60 (Figure IX-4). Même après un vieillissement de 100 jours, l'angle de contact d'un film S60+PS ne dépasse pas 10 °. Ces observations confirment donc à la fois des effets extrinsèques de structuration et des effets intrinsèques de composition TiO₂-SiO₂. En conclusion, la structuration des films composites S60+PSx dérivés d'un sol de silice réactif S1 permet d'égaliser les meilleures performances hydrophiles des films composites S60 non structurés optimisés dérivés d'un sol de silice S4 très peu réactif étudiés dans les Chapitres VI et VII.

V.B. Mouillabilité des films composites structurés S60+PSx

L'évolution de l'angle de contact au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante des films composites structurés S60+PSx est représentée sur la Figure IX-9. La tendance observée sur un film composite non structuré S60 a également été représentée en guise de comparaison. Une fois de plus, tous les films illustrés sur cette figure présentent une superhydrophilie naturelle qui disparaît progressivement au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante. En comparaison d'un film composite non structuré S60 qui perd sa superhydrophilie naturelle en quelques jours, la Figure IX-9 montre que les cinétiques d'augmentation de l'angle de contact des films structurés S60+PSx sont beaucoup plus lentes. En effet, un angle de contact inférieur à 10 ° est conservé après deux mois de vieillissement pour tous ces films, quel que soit le facteur de dilution x. Cet angle est à comparer à un angle de 23 ° mesuré sur un film composite non structuré S60 après une même période de vieillissement. La Figure IX-9 montre également que l'augmentation de l'angle de contact mesuré sur les films composites S60+PSx dépend du facteur de dilution du sol S60. En effet, l'angle de contact augmente d'autant plus lentement que le sol S60 est concentré. Rappelons que les films dont les tendances sont illustrées sur la Figure IX-9 découlent de sols de ratio Si/(Si+Ti) identique, et que nous avons pris soin au cours de la procédure NSL d'imprégner un sol de composition TiO₂-SiO₂ identique à celle de la sous-couche. Ainsi, les différences de mouillabilité des films composites S60+PSx illustrées sur la Figure IX-9 ne sont dues qu'à des effets de morphologie liés à la dilution d'un sol de composition unique S60.

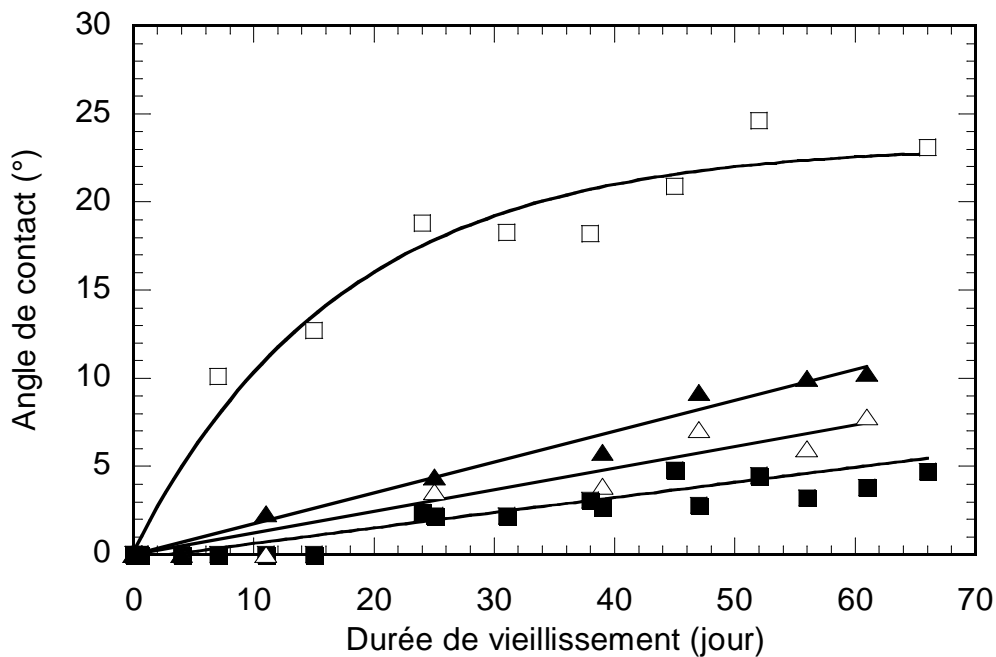


Figure IX-9 : Évolution de l'angle de contact au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante des films composites structurés S60+PS0 (■), S60+PS4 (△) et S60+PS8 (▲), et pour un film composite non structuré S60 (□). Les lignes sont tracées pour guider l'œil

V.C. Discussion

V.C.1. Mouillabilité des films issus des sols non dilués

Comme le prédisent les modèles de mouillabilité de Wenzel et Bico décrits dans le Chapitre III (Wenzel, 1936, Bico et al., 2001, Bico et al., 2002), et à l'exception des films de silice pure, les données illustrées sur les Figures IX-4, IX-8 et IX-9 montrent clairement que les propriétés de mouillage des films composites structurés par NSL sont considérablement améliorées par rapport aux films non structurés. Cette amélioration est due à des effets accrus de morphologie, en particulier une importante augmentation de la rugosité induite par la procédure de structuration NSL. La Figure IX-8 montre tout d'abord que, en comparaison des films non structurés S0, S20 et S60, la superhydrophilie naturelle des films structurés correspondant, déposés à partir de sols composites non dilués, est conservée pendant des durées plus ou moins longues. Mais, dans ce cas, les effets de morphologie ne permettent pas d'expliquer à eux seuls les différences de mouillabilité importantes des films composites S0+PS, S20+PS et S60+PS. En effet, ces films de composition variable présentent une morphologie en forme de coquilles creuses quasiment identique, ainsi que des rugosités RMS et des ratios de surface r similaires. La Figure IX-8 montre tout d'abord que les effets de vieillissement des films de TiO₂ pur structurés sont retardés de plusieurs semaines par rapport aux mêmes films non

structurés. Quant aux angles de contact des films composites S20+PS et S60+PS, ceux ci restent faibles pendant de longues périodes de vieillissement, et n'atteignent jamais les valeurs de saturation des angles de contact mesurées sur des films non structurés S20 et S60. Cet effet est particulièrement marqué dans le cas de films S60+PS, puisque l'angle de contact reste inférieur à 10 ° sur une période de vieillissement de plus de cent jours.

Ainsi, il apparait clairement que la mouillabilité des films structurés S20+PS et S60+PS suit des tendances comparables à celles observées sur des films S20 et S60 non structurés (Figure IX-4), mais qu'en comparaison de ces derniers, les films structurés sont capables de conserver une superhydrophilie lors d'un vieillissement prolongé. Ces différences découlent donc certainement des effets intrinsèques de la composition TiO₂-SiO₂ des films, et apportent de nouvelles preuves quant à l'effet des interfaces granulaires TiO₂-SiO₂ sur la mouillabilité des films composites. Ces observations montrent également que l'effet des interfaces TiO₂-SiO₂ agit en synergie avec les effets de structuration pour améliorer la mouillabilité des films composites, et plus particulièrement celle des films composites riches en silice. La Figure IX-8 montre aussi que la dispersion expérimentale des films S60+PS présentant les meilleures performances de mouillabilité est remarquablement faible. De plus, les tendances illustrées sur cette figure représentent des mesures réalisées sur deux échantillons S60+PS distincts vieillis sur des périodes différentes, ce qui illustre la bonne reproductibilité de l'élaboration et du vieillissement de ces films. Ces observations sont en accord avec les études statistiques détaillées au Chapitre VI qui montrent que, contrairement aux films de TiO₂ pur ou à des films composites pauvres en silice, les films composites riches en silice sont peu sujets aux fluctuations de l'angle de contact au cours du vieillissement.

V.C.2. Mouillabilité des films issus des sols dilués

L'étude de la mouillabilité des films composites S60+PS_x déposés à partir de sols S60 dilués apporte des informations complémentaires concernant la synergie entre les effets d'interfaces granulaires et les effets de morphologie induits par la structuration des films. Contrairement aux tendances illustrées sur les Figures IX-4 et IX-8, les différences de mouillabilité des films S60+PS_x illustrées sur la Figure IX-9 ne peuvent plus être attribuées à des variations de composition TiO₂-SiO₂, mais sont plus vraisemblablement à imputer à des variations de morphologie. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe IV.B de ce chapitre, l'augmentation de la dilution du sol S60 induit une diminution de la rugosité RMS et du ratio de surface r des films S60+PS_x. L'influence de la morphologie sur la mouillabilité des films composites S60+PS_x est illustrée sur la Figure IX-10. Cette figure représente l'influence de la rugosité RMS et du ratio de surface r sur l'angle de contact mesuré après deux mois de vieillissement pour un film non structuré S60 et pour des films structurés S60+PS₀, S60+PS₂, S60+PS₄, S60+PS₈.

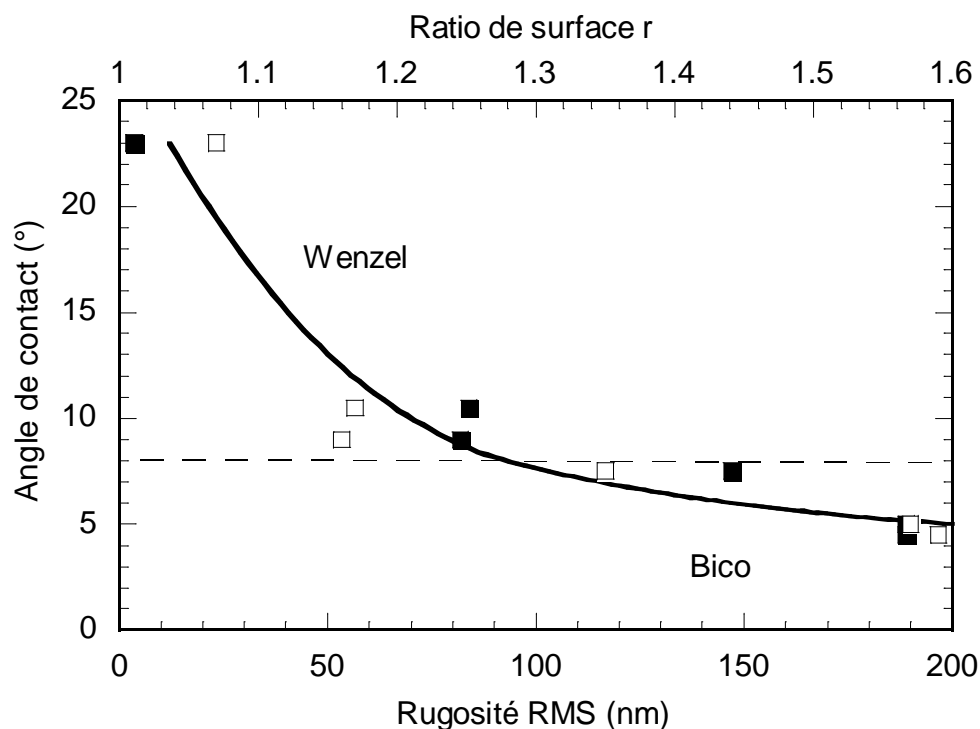


Figure IX-10 : Angle de contact mesuré après 60 jours de vieillissement sous atmosphère ambiante en fonction de la rugosité RMS (■) et du ratio de surface (\square) mesurés par AFM sur des films composites non structurés S60 et des films structurés S60+PSx. Les lignes ont été tracées pour guider l'œil. La ligne pointillée illustre la frontière où la mouillabilité des films semble évoluer d'un régime gouverné par le modèle de Wenzel vers un régime gouverné par le modèle de Bico

Cette figure montre que l'angle de contact suit des tendances similaires avec l'évolution des deux paramètres représentant la morphologie. Les angles de contact les plus faibles de l'ordre de 5° , mesurés sur des films S60+PS0 et S60+PS2, sont associés aux rugosités RMS et aux ratios de surface r les plus élevés. La diminution de la rugosité RMS et du ratio de surface r, induites par une augmentation de la dilution du sol S60, entraîne une augmentation de l'angle de contact mesuré après deux mois de vieillissement, lequel atteint environ 10° sur des films S60+PS6 et S60+PS8. La tendance est confirmée par un angle de contact de 23° mesuré sur un film non structuré S60, lequel présente une rugosité RMS et un ratio de surface r très faibles. Ainsi, la Figure IX-10 montre qu'il existe une bonne corrélation entre l'angle de contact mesuré après deux mois de vieillissement et la rugosité des films S60+PSx, quel que soit le paramètre de rugosité utilisé. La corrélation entre l'angle de contact et la rugosité des films peut également être discutée en fonction de la structure des films composites S60+PSx. En effet, les études morphologiques présentées dans le paragraphe IV.B de ce chapitre montrent que l'augmentation de la dilution du sol composite induit une modification de la structure des films. Celle-ci passe d'une morphologie poreuse en forme de coquilles creuses pour des

sols faiblement dilués à une morphologie en forme d'aiguilles pour des dilutions plus fortes. De plus, pour des films composites dérivés de sols peu ou pas dilués, le substrat est totalement recouvert par le revêtement structuré en forme de coquilles (si on omet la présence de quelques zones présentant des défauts locaux). Dans ce cas, la rugosité élevée découle de l'importante structuration du film qui à son tour mène aux meilleurs résultats de mouillabilité illustrés sur les Figures IX-9 et IX-10. Quand la dilution du sol S60 augmente, la structuration en forme d'aiguilles induit la formation d'un film alternant des zones moins structurées, et des zones lisses correspondant vraisemblablement au recouvrement de la sous-couche S60 nue. Ainsi, les angles de contact mesurés sur des films S60+PSx dérivés de sols fortement dilués représentent à la fois la mouillabilité des zones faiblement structurées et la faible mouillabilité des zones lisses. Ces deux effets permettent probablement d'expliquer l'augmentation de l'angle de contact mesuré après deux mois de vieillissement sur de tels films. Ces tendances sont confirmées par les valeurs des angles de contact élevées mesurées sur un film non structuré S60, lequel décrit la mouillabilité d'une sous-couche S60 totalement lisse. Rappelons que la rugosité des films structurés a été mesurée sur des zones de 20x20 μm², ce qui signifie que ces mesures intègrent les variations de morphologie induites par des rugosités plus ou moins fortes des zones structurées et des zones lisses. Toutes ces observations montrent donc que la rugosité est un paramètre permettant de décrire de façon réaliste les relations entre la mouillabilité et la morphologie des films composites structurés par la procédure NSL.

V.C.3. Interprétation théorique

Les relations entre la mouillabilité et la morphologie des films composites peuvent être discutées sur la base des modèles de Wenzel et de Bico. Ces deux modèles relient l'angle de contact apparent mesuré sur une surface hydrophile et rugueuse, θ^* , à l'angle de contact théorique θ d'une surface chimiquement identique mais parfaitement lisse. Le modèle de Wenzel traite du cas où la mouillabilité des films est intrinsèquement gouvernée par des effets de rugosité. Ce modèle relie les angles θ^* et θ par la relation décrite par l'équation (III-11) :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (\text{IX-1})$$

Où r représente le ratio de surface. Au-delà d'une certaine valeur seuil du ratio r , les propriétés de mouillage ne peuvent plus être décrites par le modèle de Wenzel mais par le modèle de Bico. Ce second modèle décrit la rugosité en termes de porosité de surface ouverte dans laquelle l'eau peut s'imprégner. La mouillabilité de la surface peut alors être décrite comme celle d'une surface composite où l'un des composants serait le solide et l'autre serait les pores de surface imprégnés d'eau. Dans ce cas, la mouillabilité de tels films repose sur un mécanisme bi-régime où l'eau

commencerait par imprégner les pores ouverts du matériau, avant de s'étaler préférentiellement sur l'eau des zones imprégnées. Ce modèle est décrit par l'équation (III-12) :

$$\cos \theta^* = f_s (\cos \theta - 1) + 1 \quad (\text{IX-2})$$

Où f_s correspond à la fraction de surface du solide non imprégné. Nous avons plus particulièrement utilisé le modèle de Wenzel pour déterminer l'angle de contact théorique θ à partir des angles de contact apparent θ^* mesurés après deux mois de vieillissement et décrits par la Figure IX-10. D'une part nous avons ainsi déterminé un angle de contact théorique très reproductible de $32^\circ \pm 0,5^\circ$ à partir des films composites non structurés S60 et des films peu structurés S60+PS6 et S60+PS8. D'autre part, le même calcul mène à un angle de contact théorique beaucoup plus élevé de 42° quand la relation est appliquée à une surface S60+PS4 très structurés présentant une morphologie en forme d'aiguilles, et cet angle atteint même 51° pour des films fortement structurés en forme de coquilles S60+PS2 et S60+PS0. Ces calculs permettent donc de distinguer deux groupes. Les valeurs très similaires de l'angle de contact théorique mesurées à partir des films composites très peu ou pas structurés suggèrent que la mouillabilité de ces films est décrite par le modèle de Wenzel. À l'inverse, les valeurs de l'angle de contact théoriques très divergentes de celui prédit par le modèle de Wenzel suggèrent que la mouillabilité des films plus structurés est gouvernée par le modèle de Bico. Il semble donc que les changements de morphologie, associés au passage d'une structuration en forme d'aiguilles à une structure en forme de coquilles, déterminent une transition des mécanismes de mouillabilité évoluant progressivement d'un régime décrit par le modèle de Wenzel à un régime décrit par le modèle de Bico. Dans nos conditions, cette transition semble associée à des valeurs seuil de la rugosité RMS de l'ordre de 80 nm et du ratio de surface r de l'ordre de 1,25 (Figure IX-10). Des études supplémentaires seraient nécessaires pour analyser plus finement cette transition, et quelle est l'influence respective de la morphologie et de la rugosité sur cette transition.

VI. Conclusions

La morphologie des films composites TiO₂-SiO₂ naturellement superhydrophiles a été artificiellement modifiée par une procédure de structuration NSL assistée par spin-coating. Nous avons montré que, à l'exception des films de silice pure, il était possible d'obtenir des revêtements de PS dont le taux de recouvrement atteint 95 % quand les sphères de PS sont déposées sur une sous-couche superhydrophile. Un tel taux de recouvrement nous a par la suite permis d'obtenir des films de TiO₂ pur et des films composites TiO₂-SiO₂ uniformément structurés. Quand les films structurés sont déposés à partir de sols non dilués, ils présentent une structuration marquée en forme de coquilles qui reproduisent l'empreinte positive des sphères de PS et s'accompagne d'une rugosité élevée, ceci quelle

que soit la composition TiO₂-SiO₂ (à l'exception de films de silice pure). La morphologie et la rugosité des films peuvent aussi être modifiées par la dilution du sol composite qui induit une transformation de la structure en forme de coquilles vers une structure en forme d'aiguilles. Cette transformation s'accompagne d'une diminution significative de la rugosité. La mouillabilité des films obtenus a été étudiée en fonction de la composition du sol et de la rugosité des films au cours du vieillissement sous atmosphère ambiante. À l'exception des films de SiO₂, la structuration NSL permet de retarder fortement les effets du vieillissement sur la mouillabilité des films. Ce retard est particulièrement marqué pour des films composites structurés TiO₂-SiO₂ qui présentent les valeurs de rugosité les plus élevées. Cette étude confirme d'une part l'hypothèse que la superhydrophilie naturelle des films composites TiO₂-SiO₂ est principalement gouvernée par des effets intrinsèques liés aux interfaces granulaires TiO₂-SiO₂, et montre d'autre part que cette propriété peut être significativement améliorée par une modification artificielle de la morphologie des films. Selon ces données, il semble que les modifications de la morphologie induisant le passage d'une structure en forme de coquilles à une structure en forme d'aiguilles, en relation avec des valeurs seuil de rugosité RMS (environ 80 nm) et du ratio de surface r (environ 1,25), déterminent une transition entre une mouillabilité décrite par le modèle de Wenzel et une mouillabilité décrite par le modèle de Bico.

Références

- BICO, J., THIELE, U. & QUÉRÉ, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
- BICO, J., TORDEUX, C. & QUÉRÉ, D. 2001. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55, 214.
- BUNCICK, M. C., WARMACK, R. J. & FERRELL, T. L. 1987. Optical absorbance of silver ellipsoidal particles. *J. Opt. Soc. Am. B*, 4, 927-933.
- COLSON, P., CLOOTS, R. & HENRIST, C. 2011. Experimental Design Applied to Spin Coating of 2D Colloidal Crystal Masks: A Relevant Method? *Langmuir*, 27, 12800-12806.
- DECKMAN, H. W. & DUNSMUIR, J. H. 1982. Natural lithography. *Applied Physics Letters*, 41, 377-379.
- DENKOV, N., VELEV, O., KRALCHEVSKI, P., IVANOV, I., YOSHIMURA, H. & NAGAYAMA, K. 1992. Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir*, 8, 3183-3190.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2007. Morphology and natural wettability properties of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ composite thin films. *Applied Surface Science*, 254, 1405-1414.
- HOUARD, M., RIASSETTO, D., ROUSSEL, F., BOURGEOIS, A., BERTHOMÉ, G., JOUD, J. C. & LANGLET, M. 2008. Enhanced persistence of natural super-hydrophilicity in TiO₂-SiO₂ composite thin films deposited via a sol-gel route. *Surface Science*, 602, 3364-3374.
- HULTEEN, J. C. & DUYNE, R. P. V. 1995. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13, 1553-1558.
- KEMPA, K., KIMBALL, B., RYBCZYNSKI, J., HUANG, Z. P., WU, P. F., STEEVES, D., SENNETT, M., GIERSIG, M., RAO, D. V. G. L. N., CARNAHAN, D. L., WANG, D. Z., LAO, J. Y., LI, W. Z. & REN, Z. F. 2002. Photonic Crystals Based on Periodic Arrays of Aligned Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 3, 13-18.
- MIHI, A., OCAÑA, M. & MÍGUEZ, H. 2006. Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media. *Advanced Materials*, 18, 2244-2249.
- PREVO, B. G., KUNCICKY, D. M. & VELEV, O. D. 2007. Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 311, 2-10.
- RUSSELL, B. K., MANTOVANI, J. G., ANDERSON, V. E., WARMACK, R. J. & FERRELL, T. L. 1987. Experimental test of the Mie theory for microlithographically produced silver spheres. *Physical Review B*, 35, 2151-2154.
- RYBCZYNSKI, J., EBELS, U. & GIERSIG, M. 2003. Large-scale, 2D arrays of magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 219, 1-6.
- VANDUYNE, R. P., HULTEEN, J. C. & TREICHEL, D. A. 1993. Atomic-Force Microscopy and Surface-Enhanced Raman-Spectroscopy.1. Ag Island Films and Ag Film over Polymer Nanosphere Surfaces Supported on Glass. *Journal of Chemical Physics*, 99, 2101-2115.
- VILLAESCUSA, L. A., MIHI, A., RODRÍGUEZ, I., GARCÍA-BENNETT, A. E. & MÍGUEZ, H. 2005. Growth of Mesoporous Materials within Colloidal Crystal Films by Spin-Coating. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 19643-19649.
- WANG, X., SUMMERS, C. J. & WANG, Z. L. 2004. Large-Scale Hexagonal-Patterned Growth of Aligned ZnO Nanorods for Nano-optoelectronics and Nanosensor Arrays. *Nano Letters*, 4, 423-426.
- WENZEL, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 988-994.

XIU, Y., ZHU, L., HESS, D. W. & WONG, C. P. 2006. Biomimetic Creation of Hierarchical Surface Structures by Combining Colloidal Self-Assembly and Au Sputter Deposition. *Langmuir*, 22, 9676-9681.

ZHANG, G., WANG, D., GU, Z.-Z. & MÖHWALD, H. 2005. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces from Binary Colloidal Assembly. *Langmuir*, 21, 9143-9148.

Chapitre X.

Relations entre la morphologie et la mouillabilité de revêtements sol-gel superhydrophobes artificiellement structurés

Sommaire

I.	Introduction.....	209
II.	Élaboration de films superhydrophobes par NSL.....	210
III.	Morphologie des films nPS-T	212
III.A.	Dépôt des revêtements nPS.....	212
III.B.	Morphologie des films nPS-T.....	214
IV.	Mouillabilité des films nPS-T.....	217
IV.A.	Influence du volume sur l'angle de contact	217
IV.B.	Superhydrophobie des films nPS-T fonctionnalisés au C16.....	219
IV.C.	Discussion.....	223
V.	Conclusion	225
	Références	226

I. Introduction

Une surface caractérisée par un angle de contact de l'eau supérieur ou égal à 150° est généralement considérée comme superhydrophobe. Cette propriété découle d'une très faible énergie de surface dont l'effet est amplifié par des effets de structuration conduisant à une surface rugueuse (Lafuma and Quere, 2003). Comme détaillé dans le Chapitre III, la mouillabilité de surfaces rugueuses hydrophobes est décrite par les modèles de Wenzel (Wenzel, 1936) et Bico (Bico et al., 2001, Bico et al., 2002). Le modèle de Wenzel considère que l'hydrophobie de surfaces modérément rugueuses est géométriquement accrue par des effets de rugosité. Ce régime est caractérisé par une bonne adhésion de l'eau sur le solide, qui se traduit par un écart important entre ce que l'on appelle communément l'angle de contact d'avancée et l'angle de contact de recul (dont la méthode de la goutte posée décrit une moyenne), autrement dit par une forte hystérèse entre ces deux angles. Le modèle de Bico décrit la mouillabilité de surfaces hydrophobes fortement rugueuses. Selon ce modèle, des bulles d'air peuvent être piégées dans les anfractuosités du matériau, et la goutte d'eau repose alors sur un composite solide-air. Ce régime est caractérisé par une très faible hystérèse entre l'angle d'avancée et l'angle de recul. Cette très faible hystérèse est à son tour corrélée à la déperlanche marquée de gouttes d'eau déposées sur un support superhydrophobe très faiblement incliné. Ainsi, alors que des angles de contact de l'eau supérieurs à 150° peuvent être obtenus pour les deux régimes, seules des surfaces décrites par le modèle de Bico, permettant une élimination aisée de l'eau se traduisant par des angles de déperlanche très faibles (inférieurs à 10°), peuvent être rigoureusement considérées comme superhydrophobes (Lafuma and Quere, 2003, He et al., 2003).

De nombreux travaux traitent de la structuration artificielle de surfaces hydrophobes visant à tirer profit de la synergie entre une faible énergie de surface et une rugosité élevée afin de produire des surfaces régies par le modèle de Bico et conduisant à des angles de déperlanche très faibles (Yu et al., 2006, Bravo et al., 2007, Di Mundo et al., 2008, Xu et al., 2009, Karunakaran et al., 2011). Des études, inspirées du fameux exemple des fleurs de lotus, montrent également que les effets décrits par le modèle de Bico peuvent encore être accrus par une double échelle de rugosité en associant une rugosité nanométrique et une rugosité micrométrique (Ming et al., 2005, Bravo et al., 2007, Karunakaran et al., 2011, Chen et al., 2012). Les surfaces superhydrophobes découlant de toutes ces études font l'objet d'un grand intérêt tant leur domaine d'application est large. La littérature fait en effet état de fonctionnalisations imperméables et/ou antibactériennes de tissus textiles, ainsi que de surfaces autonettoyantes, antigel, antibuée ou encore antiadhésives basées sur des propriétés superhydrophobes optimales (Mahltig and Böttcher, 2003, Shi et al., 2005, Ming et al., 2005,

Messaoud et al., 2010, Chen et al., 2012, Lai et al., 2012). De plus, des surfaces à gradient de mouillabilité, c'est-à-dire présentant à la fois des zones fortement hydrophiles et d'autres hydrophobes, permettent d'étendre les applications aux domaines de la micro-fluidique, au développement de biocapteurs, ainsi qu'à l'étude d'interactions biologiques ou de la motilité des cellules (Yu et al., 2006, Hou and Wang, 2007, Wang et al., 2010).

La très faible énergie de surface requise pour former des surfaces superhydrophobes est souvent obtenue par une fonctionnalisation à l'aide de composés fluorés (Mahltig and Böttcher, 2003, Tadanaga et al., 2003, Bravo et al., 2007, Di Mundo et al., 2008, Xu et al., 2009, Wang et al., 2010, Karunakaran et al., 2011, Chen et al., 2012, Lai et al., 2012). Cependant, l'utilisation de composés fluorés est de plus en plus contestée car ces composés présentent des dangers pour la santé humaine et pour l'environnement tout au long de la durée de vie des surfaces fonctionnalisées (Mahltig and Böttcher, 2003). Ainsi, des procédés alternatifs de fonctionnalisation hydrophobe basés, par exemple sur l'utilisation de composés organiques ou siloxanes ou encore de composites organique/silicone ont été développés (Mahltig and Böttcher, 2003, Ming et al., 2005, Shi et al., 2005, Yu et al., 2006, Hou and Wang, 2007, Messaoud et al., 2010). De nombreuses fonctionnalisations hydrophobes sont également réalisées à partir de composés polymériques (Yilgor et al., 2012, Ebert and Bhushan, 2012, Xu et al., 2012). Les travaux cités précédemment, utilisant aussi bien des composés fluorés que non fluorés, sont basés sur des techniques de fonctionnalisation extrêmement nombreuses et variées (voies chimiques, électrochimiques ou électrophorétiques, dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt de couches atomiques (ALD)...). Chaque technique présente ses atouts et ses inconvénients. Les objectifs visés prennent en particulier en compte le développement de techniques dont le coût et la complexité ne soient pas rédhibitoires pour une mise en œuvre industrielle, ce qui limiterait l'intérêt applicatif des surfaces superhydrophobes (Hou and Wang, 2007, Lai et al., 2012, Ming et al., 2005). Le travail présenté dans ce chapitre s'inscrit dans ce contexte. En nous basant sur la méthode de structuration par NSL présentée au chapitre précédent, nous étudions comment cette méthode peut être adaptée à une procédure de chimie douce, simple et à coût réduit, conduisant via une fonctionnalisation non fluorée à l'élaboration de revêtements de rugosité élevée et de faible énergie de surface présentant un comportement superhydrophobe marqué.

II. Élaboration de films superhydrophobes par NSL

Des films superhydrophobes ont été élaborés par spin-coating selon une procédure NSL multi-étapes schématisé sur la Figure X-1. La première étape consiste en la réalisation d'un dépôt de sphères de PS multicouches. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la qualité et l'homogénéité du revêtement de sphères de PS sont considérablement améliorées quand les sphères sont déposées sur un

substrat préalablement recouvert d'une sous-couche superhydrophile. Par conséquent, une sous-couche est tout d'abord déposée à partir d'un sol composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ dérivé du sol S4 et de teneur en silice de 60 mol% selon la procédure de spin-coating détaillée dans le Chapitre II. Le film résultant est ensuite recuit pendant 15 minutes à 500 °C (Figure X-1a) ce qui, comme nous l'avons vu dans les Chapitres VI et VII, lui confère une superhydrophilie naturelle et persistante. Les sphères de PS sont alors déposées selon la procédure décrite dans le Chapitre IX, et l'échantillon ainsi élaboré est séché pendant 5 minutes à 110 °C. Une procédure de dépôt multicouche a également été mise en œuvre dans le but d'accroître l'épaisseur des revêtements de sphères de PS (Figure X-1b). Le dépôt de chaque nouvelle couche de PS est alors réalisé après séchage à 110°C de la couche précédente. Les revêtements de PS obtenus après n opérations de dépôt seront par la suite nommés nPS. Un sol polymérique de TiO_2 (MS), décrit dans le Chapitre II, est alors imprégné par spin-coating sur le revêtement nPS (300 μL de sol, 3000 rpm) (Figure X-1c) puis est recuit pendant 15 minutes à 500 °C. Ce traitement thermique permet la cristallisation du TiO_2 dans la phase anatase (Langlet et al., 2006), ainsi que la calcination et l'élimination des sphères de PS, et mène à des films de TiO_2 rugueux qui seront nommés nPS-T (Figure X-1d). Ces revêtements structurés par NSL sont enfin fonctionnalisés avec un précurseur non fluoré, l'hexadécyl triméthoxysilane ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{Si}$). Ce précurseur est composé d'un atome de silicium lié à trois radicaux méthoxydes et à une longue chaîne carbonée hexadécyl (C16). Le choix de ce précurseur et de la structuration préalable par NSL d'une couche de TiO_2 est basé sur des études menées antérieurement au LMGP (Messaoud et al., 2010, Briche et al., 2011). Ces études ont montré comment il était possible de tirer profit de l'hydrophobie induite par le précurseur C16 et de la forte réactivité chimique caractéristique d'une surface de TiO_2 . En effet, les radicaux méthoxy du précurseur C16 peuvent réagir efficacement avec les groupements Ti-OH , fortement réactifs et naturellement présents à la surface d'un film de TiO_2 , via des réactions d'hétérocondensation. Ces réactions mènent à la formation de liaisons Ti-O-Si et les chaînes C16 ainsi greffées confèrent un caractère hydrophobe à la surface. Dans ce travail, et sur la base de ces études antérieures, le précurseur C16 a simplement été dilué par un facteur 2 dans l'éthanol absolu puis imprégné par spin-coating (300 μL de solution, 3000 rpm) sur les revêtements nPS-T. L'excès de C16 non greffé via la formation de liaisons Ti-O-Si est ensuite éliminé par un rinçage à l'éthanol absolu réalisé par spin-coating (1000 μL , 3000 rpm). Après quoi, les échantillons sont séchés pendant 10 minutes à 110 °C (Figure X-1e).

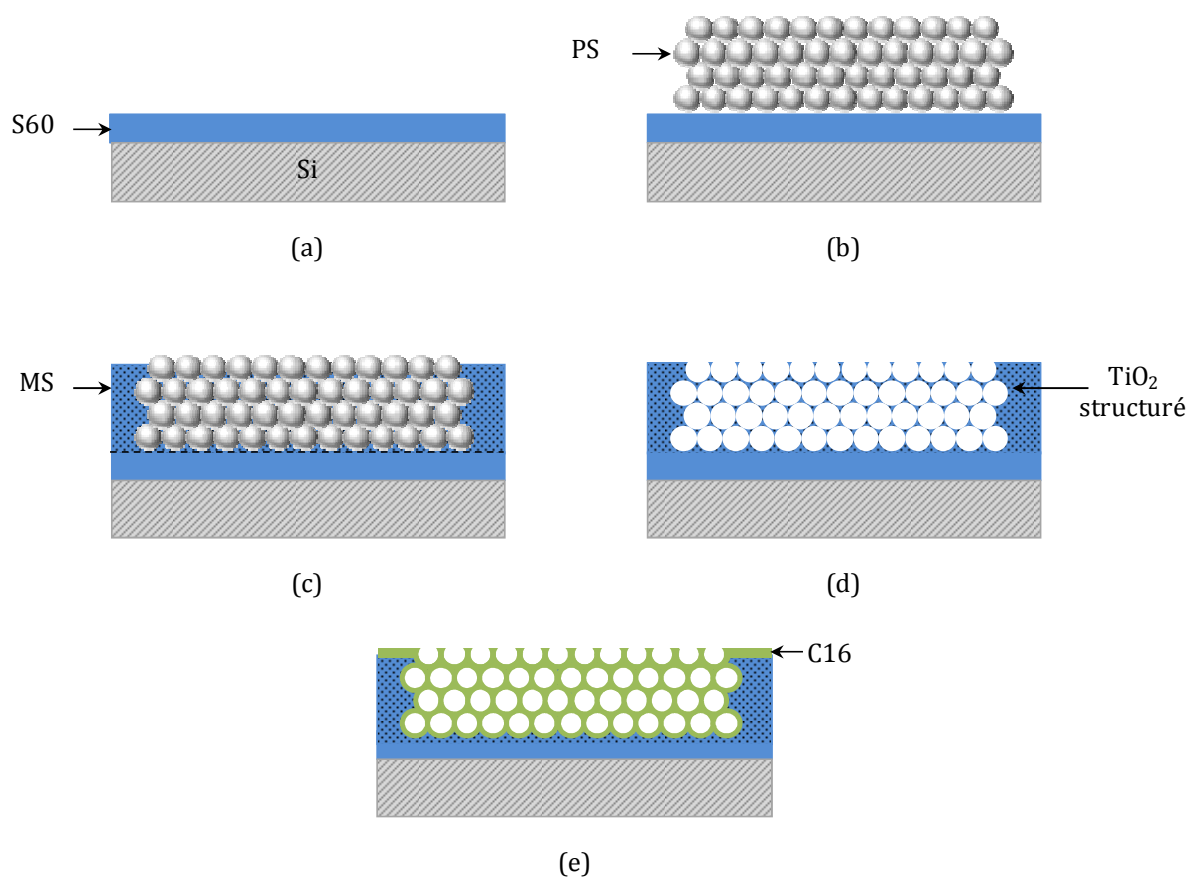


Figure X-1 : Représentation schématique de la procédure NSL mise en œuvre pour l'élaboration de films structurés superhydrophobes : une sous-couche superhydrophile S60 est déposée (a), n couches de sphères de PS sont déposées (b), un sol MS est imprégné (c), un traitement thermique à 500 °C permet d'éliminer les sphères de PS et de former un film structuré nPS-T (d), le C16 est déposé afin d'induire une fonctionnalité hydrophobe sur la surface structurée

III. Morphologie des films nPS-T

III.A. Dépôt des revêtements nPS

La simplicité de la procédure décrite ci-dessus découle de plusieurs aspects. Tout d'abord, elle repose sur une mise en œuvre aisée de la méthode de structuration NSL par des sphères de PS. Cette méthode a déjà été utilisée pour l'élaboration de matériaux rugueux et superhydrophobes (Di Mundo et al., 2008). Nous avons précédemment montré que le taux de recouvrement et l'homogénéité des revêtements de sphères de PS sont considérablement améliorés quand le substrat est préalablement recouvert d'une sous-couche superhydrophile. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser comme sous-couche un film composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ qui présente un caractère superhydrophile naturel et persistant. Notons que, dans la procédure que nous proposons ici, le dépôt d'une sous-couche composite $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ n'est pas le seul moyen d'améliorer la qualité des dépôts de PS. Par exemple, les

Chapitre X. Relations entre la morphologie et la mouillabilité de revêtements sol-gel superhydrophobes artificiellement structurés

films TiO_2 fraîchement élaborés présentent également un caractère superhydrophile et permettent le dépôt de monocouches 2D de PS recouvrant totalement le substrat. Par conséquent, le dépôt d'un film de TiO_2 comme sous-couche des sphères de PS peut être utilisé tant que ces dernières sont déposées rapidement après dépôt du film de TiO_2 (la superhydrophilie de ces films disparaît dans les heures suivant leur élaboration), ce qui peut simplifier encore le protocole en n'impliquant que la préparation d'un sol TiO_2 (MS) à la fois pour la sous-couche et pour l'imprégnation ultérieure des sphères de PS. Les images MEB-FEG illustrées sur la Figure X-2a montrent que, conformément à nos études précédentes, les sphères de PS déposées sur une sous-couche superhydrophile sont caractérisées par une très bonne organisation 2D compacte de périodicité hexagonale. Les Figures X-2b et X-2c illustrent respectivement les morphologies des revêtements 3PS et 5PS. Ces figures montrent que l'organisation des sphères de PS se détériore quelque peu quand le nombre de couches de PS augmente. Malgré une certaine désorganisation, les inserts des Figures X-2a à X-2c montrent que le nombre de couches de PS correspond parfaitement au nombre d'opérations de dépôt. Les images MO et les analyses d'images associées ont quant à elles montré un recouvrement total quand le nombre de couches déposées devient supérieur à 3 (non illustré). Il est également intéressant de rappeler que les revêtements de PS illustrés dans la Figure I-2 ont été séchés à 110°C pendant 5 minutes. Cette température semble adéquate pour éliminer efficacement le solvant aqueux, mais elle s'inscrit également dans la gamme de températures correspondant à la transition vitreuse du polystyrène (Wikipedia, 2013). Le fait que nous n'observons aucune altération des particules de PS, et que les particules illustrées sur la Figure I-2 présentent une taille tout à fait conforme à celle annoncée par le fournisseur (environ $0.6\ \mu\text{m}$), démontre que la durée de séchage à 110°C est probablement suffisamment courte pour éviter tout effet néfaste de transition vitreuse (déformation ou coalescence des particules).

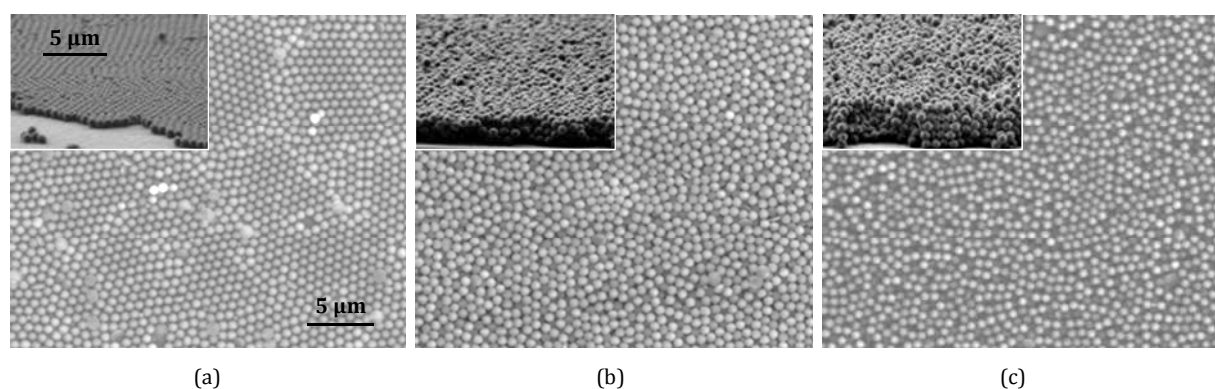


Figure X-2 : Images MEB-FEG des surfaces (images principales) et des tranches (inserts) des revêtements 1PS (a), 3PS (b) et 5PS (c) séchés à 110°C . Les barres d'échelles représentées sur la Figure X-2a sont valables pour les autres images

III.B. Morphologie des films nPS-T

Un autre atout de notre procédure repose sur l'imprégnation des revêtements nPS à partir d'un sol de TiO_2 MS très stable. Ce sol peut donc être utilisé de façon reproductible pendant plusieurs mois sans nécessiter son élaboration répétée, laquelle serait consommatrice de temps et coûteuse (Langlet et al., 2001). La Figure X-3a et son insert représentent la morphologie d'un film 1PS-T. La structure en nid d'abeille illustrée sur cette figure montre que la morphologie du film 1PS-T reproduit bien l'empreinte négative des sphères issues d'un revêtement 1PS. Contrairement à ce que nous avons discuté au chapitre précédent, nous n'observons aucune structuration en forme de coquilles. Il semble donc que, contrairement à des particules cristallines de TiO_2 découlant de la CS étudiées dans le chapitre précédent, les chaînes polymériques de TiO_2 formées dans la MS imprègnent efficacement les vides entre les sphères de PS et ne recouvrent pas ces sphères. La Figure X-3a montre aussi que, hormis la présence de quelques rares zones non-structurées, la structuration en nid d'abeille d'un film 1PS-T est globalement homogène. Les Figures X-2b et X-2c montrent que l'augmentation du nombre de couches de PS réduit la structuration organisée des revêtements nPS-T, similairement à ce que l'on observe pour les revêtements multicouches nPS correspondant. Ces images montrent également une augmentation de la quantité et de la taille des zones non-structurées.

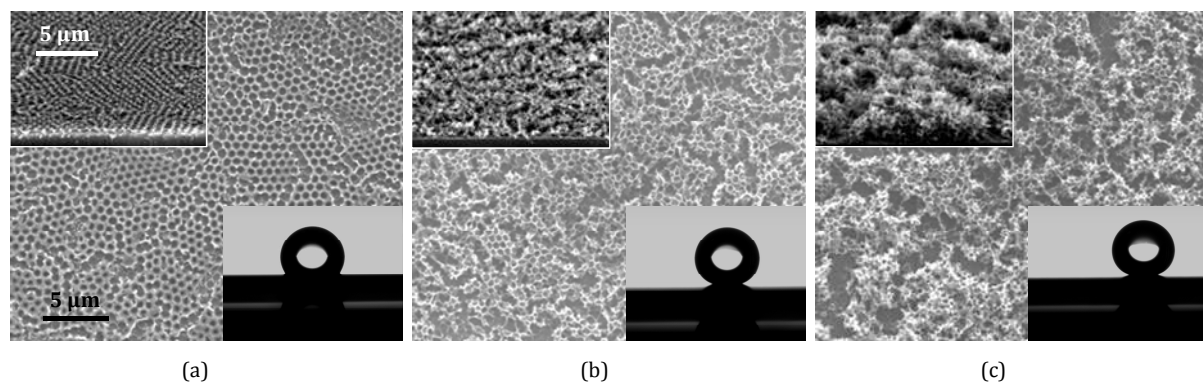


Figure X-3 : Images MEB-FEG des surfaces (images principales) et des tranches (inserts supérieurs) des revêtements 1PS-T (a), 3PS-T (b) et 5PS-T (c) traités à 500°C . Les barres d'échelle représentées sur la Figure X-3a sont valables pour les autres images. Les inserts inférieurs des images illustrent les profils des gouttes d'eau déposées sur les revêtements fonctionnalisés avec le précurseur C16

Hatton et al. suggèrent que les zones non-structurées sont la conséquence de la formation de fissures lors de structuration NSL des films sol-gel (Hatton et al., 2010). D'après ces auteurs, les fissures peuvent découler des importantes forces capillaires auxquelles le film sol-gel est soumis au cours des transformations liquide-solide post-dépôt et/ou de contraintes induites par le traitement thermique qui s'ensuit. Ces effets peuvent à leur tour être accentués par l'augmentation de l'épaisseur des films

Chapitre X. Relations entre la morphologie et la mouillabilité de revêtements sol-gel superhydrophobes artificiellement structurés

structurés. La Figure X-4a représente une image MEB-FEG d'un revêtement 5PS-T non calciné mais uniquement séché pendant 4 heures à température ambiante. Cette image montre que la morphologie de ce revêtement est très similaire à celle du revêtement 5PS correspondant (Figure X-2c) et que, similairement à ce dernier, le revêtement 5PS-T non calciné ne semble pas affecté par la présence de fissures bien qu'il ait été inévitablement soumis à des contraintes capillaires durant le séchage. Il semble donc que la formation de zones non structurées illustrées sur les Figures X-3a à X-3c sur des revêtements nPS-T calcinés ne découle pas de l'action des forces capillaires mais correspond plus probablement à des fissures induites par des contraintes thermiques développées au cours du traitement à 500°C. L'origine de ces fissures nécessiterait des études plus approfondies. Nous analyserons par la suite comment les zones non structurées en découlant peuvent éventuellement impacter la mouillabilité des revêtements nPS-T.

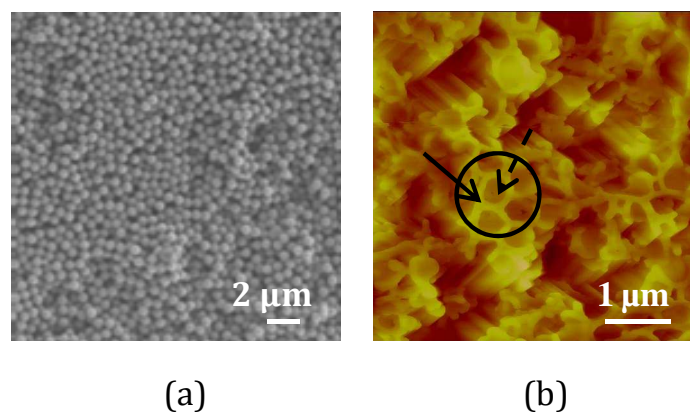


Figure X-4 : Image MEB-FEG d'un film 5PS-T séché pendant 4 heures à température ambiante (a) et image AFM d'un film 5PS-T après un traitement thermique à 500 °C (b). Le cercle sur la Figure X-4b représente une zone typique où des mesures locales de rugosité RMS ont été réalisées pour représenter le motif négatif des sphères de PS. Les flèches continues et en pointillés représentent respectivement les zones où des mesures RMS ont été réalisées afin de déterminer la rugosité des crêtes et des cavités de l'empreinte négative des sphères de PS

Les images MEB-FEG représentées sur la Figure X-3 montrent également que l'augmentation du nombre de couches de PS déposées entraîne non seulement une augmentation de la désorganisation structurale des revêtements nPS-T, mais modifie également la morphologie de ces revêtements. En effet, celle-ci passe d'une structure 2D en nid d'abeille à une structure 3D spongieuse où l'empreinte négative des sphères de PS est toujours observable. L'image AFM illustrée sur la Figure X-4b apporte des informations complémentaires concernant la topographie des films 5PS-T. Sur cette image, les

zones sombres correspondent aux zones non structurées mentionnées précédemment. Toutefois, du fait de leur taille et de leur profondeur et compte tenu de la taille et de la forme conique de la pointe AFM, il n'est probablement pas possible de sonder ces zones dans toute leur profondeur. Par conséquent, l'image AFM représentée sur la Figure X-4b est certainement affectée partiellement par des artefacts dus à la pointe. La zone encerclée sur cette figure illustre l'empreinte négative des sphères de PS. Le diamètre de ce motif (400 nm) est inférieur à celui des sphères de PS utilisées (600 nm). Cette observation peut être expliquée par des effets thermiques survenant au cours du traitement à 500 °C. Une fois l'échantillon introduit dans le four, les sphères de PS sont censées être rapidement éliminées au cours des premiers instants de la rampe de chauffage, révélant ainsi un revêtement TiO₂ structuré. Pendant la fin de la rampe de chauffage, le palier de 15 minutes à 500°C qui s'ensuit, et le refroidissement final de l'échantillon une fois retiré du four, des effets de densification thermique combinés à des effets de contraintes induites par la dilatation thermique différentielle à l'interface film-substrat peuvent à leur tour modifier la dimension des motifs de TiO₂ formés par NSL.

La rugosité RMS et le rapport de surface r des films nPS-T ont été déduits des analyses AFM réalisées sur ces films. Comme mentionné dans le chapitre précédent, ces deux paramètres de rugosité apportent des informations complémentaires sur la morphologie de nos échantillons. Afin de prendre en compte les hétérogénéités morphologiques décrites précédemment, les analyses AFM ont été réalisées sur sept zones distinctes de 20x20 μm^2 . Ainsi, un revêtement 1PS-T présente une rugosité RMS de 113 nm +/- 6 nm et un rapport r de 1,4. La rugosité RMS et le rapport r atteignent respectivement une valeur de 285 nm +/- 24 nm et de 1.9 pour un film 3PS-T, et ces valeurs augmentent encore respectivement jusqu'à 314 nm +/- 13 nm et 2,0 pour un film 5PS-T. Ces valeurs montrent que, malgré la présence de zones non structurées, la rugosité des films nPS-T est plutôt uniforme d'un point de vue macroscopique. Des mesures de rugosité RMS plus locales ont également été réalisées sur un film 5PS-T. Une rugosité RMS d'environ 100 nm a été mesurée sur les zones représentant l'empreinte négative des sphères de PS (cercle sur la Figure X-4b), soit une rugosité similaire à celle des films 1PS-T en forme de nid d'abeille. Ces mesures suggèrent que les rugosités RMS élevées (environ 300 nm) des films 3PS-T et 5PS-T sont probablement dues à la formation de vides entre les zones structurées par NSL. Cette hypothèse est en effet en accord avec le fait que i/ les revêtements 1PS-T, moins rugueux, présentent aussi assez peu de zones non-structurées, et ii/ l'augmentation du nombre de couches de PS de 3 à 5 se traduit par une augmentation conjointe de la rugosité et de la quantité de zones non-structurées dans les revêtements nPS-T. Des mesures locales de rugosité RMS ont également été réalisées sur les crêtes (flèche continue sur la Figure X-4b) et à l'intérieur des cavités (flèche pointillée sur la Figure X-4b) formées par l'empreinte négative d'une sphère de PS. Une rugosité RMS d'environ 10 nm a été mesurée dans les deux cas, ce qui indique que les films nPS-T

sont caractérisés par une rugosité à double-échelle : une rugosité nanométrique (d'environ 10 nm) associée à une rugosité micrométrique (de 100 à 300 nm).

IV. Mouillabilité des films nPS-T

IV.A. Influence du volume sur l'angle de contact

Un nouvel atout de notre procédure repose sur la fonctionnalisation hydrophobe des films nPS-T à l'aide du précurseur non fluoré C16. Cette fonctionnalisation ne requiert en effet aucune formulation complexe du sol C16 (une simple dilution dans l'éthanol suffit), mais est entièrement basée sur la réactivité de surface du support TiO_2 . Les observations MEB-FEG des films ainsi fonctionnalisés montrent que l'imprégnation de C16 n'induit pas de modification de la morphologie des revêtements nPS-T (non illustré), ce qui suggère le greffage d'une monocouche de C16 sur le support TiO_2 structuré. Les revêtements nPS-T fonctionnalisés au C16 ont ensuite fait l'objet de mesures de mouillabilité. Au cours de ces mesures, et similairement à ce qui a été mentionné par certains auteurs, nous avons remarqué qu'il était d'autant plus difficile de déposer une goutte d'eau de faible volume que la surface présentait un caractère hydrophobe accru (Di Mundo et al., 2008, Xu et al., 2009). Cette observation suggère que, dans le cas de films fortement hydrophobes, l'eau présente une meilleure affinité pour la seringue utilisée pour déposer l'eau que pour la surface étudiée. Cet effet aurait pu être atténué en utilisant des seringues avec une pointe plus hydrophobe, seringues dont nous ne disposons pas pour ces études. Dans nos conditions expérimentales, l'évaluation de la superhydrophobie a donc nécessité des volumes de gouttes d'eau plus importants que dans le cas des échantillons superhydrophiles, et nous avons donc décidé d'étudier l'angle de contact mesuré sur des surfaces hydrophobes en liaison avec le volume d'eau minimal nécessaire pour accrocher les gouttes d'eau sur ce type de surfaces. Dans ces circonstances, il nous a toutefois semblé plus rigoureux de tester préalablement en quoi le volume de goutte était susceptible d'influencer intrinsèquement la mouillabilité de nos revêtements hydrophobes. En effet, Extrand et al. ont montré que le volume de la goutte peut influencer la mesure de l'angle de contact de surfaces superhydrophobes (Extrand and Moon, 2010). Leurs études ont montré que les gouttes de volumes importants peuvent se déformer à la surface du solide sous l'effet de la gravité, ce qui peut induire, dans les conditions étudiées par ces auteurs une sous-estimation de l'angle de contact allant jusqu'à 10° . Selon ces auteurs, le volume optimal de mesure serait de l'ordre de $0,1 \mu\text{L}$. D'autres auteurs ont évalué l'hydrophobie de surface en étudiant l'effet du volume de goutte sur l'angle de glissement ou de roulement (Di Mundo et al., 2008, Xu et al., 2009). De façon générale, il apparaît que les volumes de gouttes rapportés dans la littérature pour des mesures d'angles de contact sur des surfaces superhydrophobes sont très différents les uns des autres, ce qui rend la comparaison des données bibliographiques assez complexe. Nous avons donc

réalisé une expérience préliminaire pour évaluer l'effet intrinsèque du volume d'eau sur l'angle de contact mesuré sur une surface modérément hydrophobe découlant de nos études. Comme l'illustre la Figure X-5, par rapport à une valeur de 125° mesurée pour un volume d'eau de $1\mu\text{L}$, l'angle de contact diminue d'environ 10 % quand ce volume augmente jusqu'à environ $12\mu\text{L}$. Cette gamme de volume permet de réaliser des mesures d'angles de contact assez précises puisque, pour un volume de goutte fixé, les fluctuations de l'angle de contact sont inférieures à $\pm 5\%$. Une analyse plus précise a montré qu'un volume de $11,6\mu\text{L}$ correspond à une valeur seuil au-delà de laquelle la goutte d'eau formée au bout de la seringue tombe librement sous l'effet de son poids avant d'entrer en contact avec la surface solide. Au dessus de ce seuil, l'insert de la Figure X-5 montre que l'angle de contact continue de diminuer lorsqu'on augmente le volume d'eau déposé. Dans cette gamme de volumes, les mesures sont plus dispersées et se traduisent par des variations d'angle de l'ordre de $\pm 10\%$. Comme précédemment indiqué, les diminutions d'angles illustrées sur la Figure X-5 proviennent probablement d'effets de gravité induits par une augmentation du volume de goutte (Extrand and Moon, 2010). Ces effets amènent probablement une goutte de volume important à s'écraser sous l'effet de son propre poids, ce qui conduit à un étalement accru entraînant une sous-estimation de l'angle de contact par rapport à ce qui serait mesuré avec une goutte de volume plus faible. Au vu de cette étude préliminaire, les études qui suivent ont été réalisées avec des volumes d'eau variables, limités à une valeur maximale de $11,6\mu\text{L}$, et une variation de $\pm 5\%$ de l'angle de contact a été considérée comme représentative de l'erreur expérimentale (conditions de synthèse et de mesure, et effets de volume de goutte).

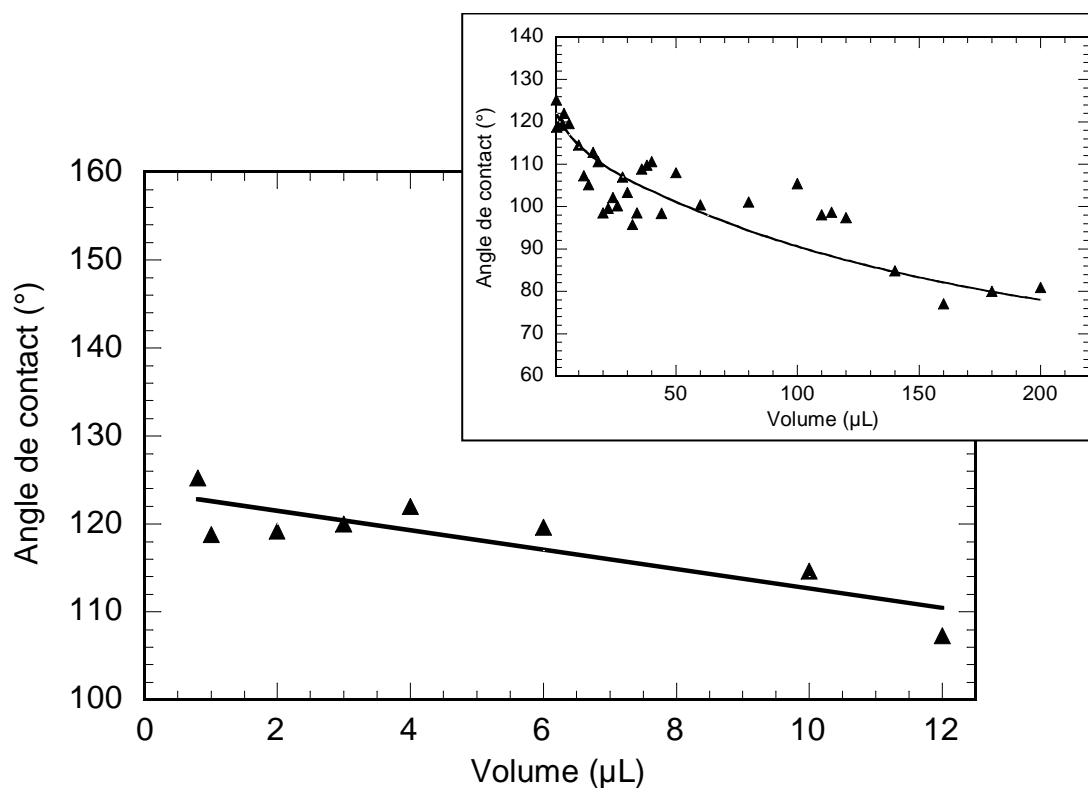


Figure X-5 : Influence du volume de goutte sur l'angle de contact mesuré sur un film structuré par NSL. Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

IV.B. Superhydrophobie des films nPS-T fonctionnalisés au C16

Afin d'évaluer l'homogénéité des films nPS-T imprégnés de C16, les mesures de mouillabilité ont été réalisées à partir de neuf gouttes d'eau déposées sur différentes zones des films. La Figure X-6 représente l'angle de contact en fonction du volume de la plus petite goutte qu'il est possible de déposer sur les différentes zones des films hydrophobes nPS-T. Cette figure montre qu'une surface non structurée (OPS-T) fonctionnalisée au C16 présente un angle de contact compris entre 80 et 105°. Rappelons que ces mesures ont été réalisées juste après synthèse et que, dans de mêmes conditions de mesures, un film TiO_2 sans C16 présente un angle de 0° juste après son élaboration. Ces observations démontrent la possibilité d'induire, via le précurseur C16, une fonction hydrophobe sur des surfaces naturellement hydrophiles. Toutefois, sur des surfaces non structurées, l'hydrophobie induite par le précurseur C16 demeure très modérée, et les valeurs d'angle de mouillage montrent également une certaine dispersion qui traduit probablement que le greffage de C16 n'est pas totalement homogène. Les films structurés 1PS-T fonctionnalisés au C16 présentent quant à eux un angle de contact d'environ 125° (un profil de goutte typique est illustrée dans l'insert inférieur de la Figure X-3a). Cet

angle de contact, significativement supérieur à ce qui est mesuré sur des films non-structurés, procure une première illustration de l'effet synergétique entre une fonctionnalisation au C16 et la rugosité découlant de la structuration NSL. Notons que, les mesures de mouillabilité réalisées sur ces films peu ou pas structurés ont été réalisées avec des gouttes de volume 1 μL ou moins, soit un volume d'eau très faible. Les légères variations de volume illustrées sur la Figure X-6 pour ces revêtements traduisent en particulier l'erreur expérimentale découlant de la difficulté de contrôler précisément un volume de goutte aussi faible. Les effets de synergie entre une fonctionnalisation au C16 et une structuration NSL sont considérablement amplifiés dans le cas de films 3PS-T et 5PS-T. Bien que des valeurs plus faibles puissent être accidentellement mesurées, ces revêtements présentent un angle de contact d'environ 160° (des profils de goutte typiques sont illustrés dans les inserts inférieurs des Figures X-3b et X-3c), ce qui signe le caractère superhydrophobe de ces films. En comparaison des échantillons 0PS-T et 1PS-T, le dépôt de gouttes d'eau à la surface des revêtements superhydrophobes 3PS-T et 5PS-T nécessite par ailleurs des volumes de gouttes significativement plus importants, de respectivement $9,5 \mu\text{L} \pm 1,5 \mu\text{L}$ et $10,8 \mu\text{L} \pm 0,8 \mu\text{L}$. Conformément aux études illustrées sur la Figure X-5, l'écart entre des volumes de $9,5 \mu\text{L}$ et $10,8 \mu\text{L}$ n'est pas supposé influencer la mesure des angles de contact. Par conséquent, les films 3PS-T et 5PS-T semblent présenter une superhydrophobie équivalente. Toutefois, ces mesures montrent également que les valeurs d'angle de contact sont plus dispersées sur un film 3PS-T par rapport à des films 5PS-T. Cette observation indique probablement que les films 5PS-T présentent une superhydrophobie plus homogène que les films 3PS-T.

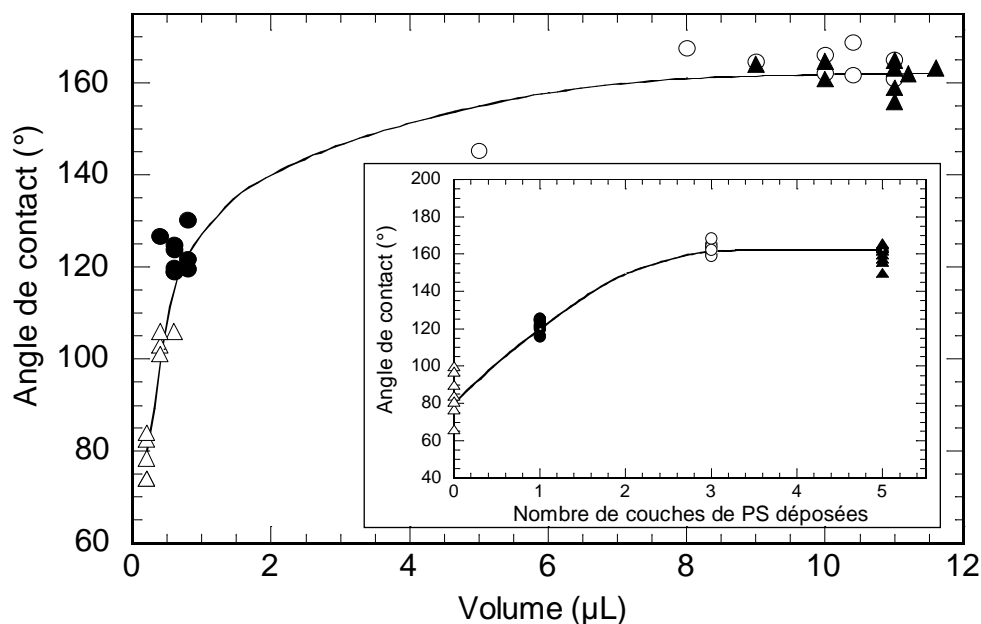


Figure X-6 : Angles de contact mesurés sur des revêtements 0PS-T (Δ), 1PS-T (●), 3PS-T (○) et 5PS-T (▲)

fonctionnalisés avec le précurseur C16 et estimés à partir de gouttes de volume variable (figure principale) et de gouttes de volume fixé à 11,6 μL (insert). Les lignes ont été tracées pour guider l'œil

La mouillabilité des films nPS-T a ensuite été évaluée à l'aide de gouttes dont le volume était fixé à 11,6 μL, un volume qui, d'après la Figure X-6, est compatible avec des mesures d'angles de contact sur toutes les surfaces étudiées. Un angle de contact d'environ $80^{\circ} \pm 20^{\circ}$ a été mesuré sur un film 0PS-T fonctionnalisé au C16, soit un angle de contact légèrement inférieur à celui mesuré pour une goutte de 1 μL, ce qui confirme les effets de volumes illustrés sur la Figure X-5. La dispersion des angles de contact illustre de nouveau une certaine hétérogénéité du greffage des chaînes de C16. L'angle de contact mesuré sur un film 1PS-T est d'environ 120° (soit une valeur également légèrement plus faible que celle mentionnée précédemment pour des gouttes de volume plus faible), et il atteint 160° sur des films 3PS-T et 5PS-T. En comparaison des fortes dispersions observées sur les angles de contact mesurés pour les films 0PS-T non structurés, et même si des valeurs déviant de la tendance générale peuvent encore être ponctuellement mesurées, une dispersion des angles de contact d'environ $\pm 5\%$ est mise en évidence pour tous les films nPS-T, une dispersion qui rentre dans l'erreur expérimentale définie précédemment. Ces observations montrent ainsi que l'hétérogénéité de greffage du précurseur C16 semble atténuée par les effets de structuration NSL. Pour résumer, les

données représentées sur la Figure X-6 et son insert montrent que les propriétés hydrophobes augmentent avec la rugosité globale des films nPS-T. Ces données montrent également que les revêtements 5PS-T, les plus rugueux étudiés dans ce travail, présentent les meilleures propriétés superhydrophobes et la plus grande homogénéité de mouillage, ce qui illustre une synergie optimale entre une fonctionnalisation hydrophobe induite par le précurseur C16 et des effets de rugosité accrus découlant de la structuration NSL. En particulier, il apparaît que les zones non structurées des revêtements 5PS-T ne semblent pas particulièrement perturber la mouillabilité de ces revêtements. On peut en conclure que, ces zones étant réparties de manière uniforme à la surface des revêtements et s'étendant sur des dimensions micrométriques beaucoup plus petites que la taille de la goutte d'eau déposée, les mesures de mouillabilité intègrent l'influence des zones structurées et non structurées et tendent à lisser d'éventuelles variations d'angle de contact découlant des zones non-structurées.

Comme nous l'avons indiqué en introduction de ce chapitre, l'évaluation d'une superhydrophobie optimisée ne peut être réalisée sur la seule base de mesures d'angles de contact. L'hystérèse entre l'angle d'avancée et l'angle de recul de gouttes d'eau déposées sur les surfaces superhydrophobes est un indicateur permettant de déterminer si ces surfaces sont régies par le modèle de Bico et présentent donc les meilleures performances hydrophobes. Par manque de temps, des mesures d'angle d'avancé et de recul n'ont pas pu être effectuées au cours de ce travail. Toutefois, il existe une relation directe entre une faible hystérèse entre ces deux angles et l'angle de déperlanche de gouttes d'eau déposées sur des surfaces superhydrophobes très faiblement inclinées, lequel angle traduit la capacité de ces surfaces à éliminer efficacement des gouttes d'eau (Yu et al., 2006, Bravo et al., 2007, Di Mundo et al., 2008, Xu et al., 2009, Karunakaran et al., 2011, Xu et al., 2012). Nous avons donc estimé l'angle de déperlanche mesuré sur des revêtements nPS-T en liaison avec l'angle de mouillage qui les caractérise. La valeur de l'angle de déperlanche des films nPS-T a été déterminée à l'aide de gouttes d'eau dont le volume était fixé à 11,6 μL . La Figure X-7a illustre une image d'une goutte d'eau déposée sur un film 1PS-T incliné à 50°. Cette figure montre que la goutte adhère et n'est pas éliminée de la surface très fortement inclinée. En fait, il faut atteindre un angle d'inclinaison de 65° pour que la goutte d'eau soit éliminée par déperlanche (non illustré). En comparaison, des angles de déperlanche extrêmement faibles de l'ordre de 1° ont été mesurés dans le cas des films 3PS-T (Figure X-7b) et 5PS-T (Figure X-7c). Toutefois, la Figure X-7b montre que l'élimination de la goutte d'eau par déperlanche sur un revêtement 3PS-T n'est pas optimisée, puisque la goutte est stoppée avant d'avoir atteint le bord de l'échantillon. Ce phénomène est probablement une conséquence de l'hétérogénéité de mouillage des films 3PS-T décrite précédemment. En comparaison, la Figure X-7c montre que l'inclinaison de 1° d'un échantillon 5PS-T permet une élimination totale de la goutte d'eau puisque la déperlanche ne s'interrompt que sur les bords de l'échantillon. Cette observation confirme une homogénéité de mouillage optimisée pour des films 5PS-T. Notons que, si les

expériences illustrées ici on été réalisées pour un volume de goutte fixé à $11.6 \mu\text{L}$, des observations complémentaires ont montré que, sur un revêtement 5PS-T, l'eau n'adhère pas sur la surface d'échantillons inclinés de 1° pour une très large gamme de volumes et que les gouttes d'eau sont éliminées par déperlage et/ou rebondissent à la surface des revêtements hydrophobes (non illustré).

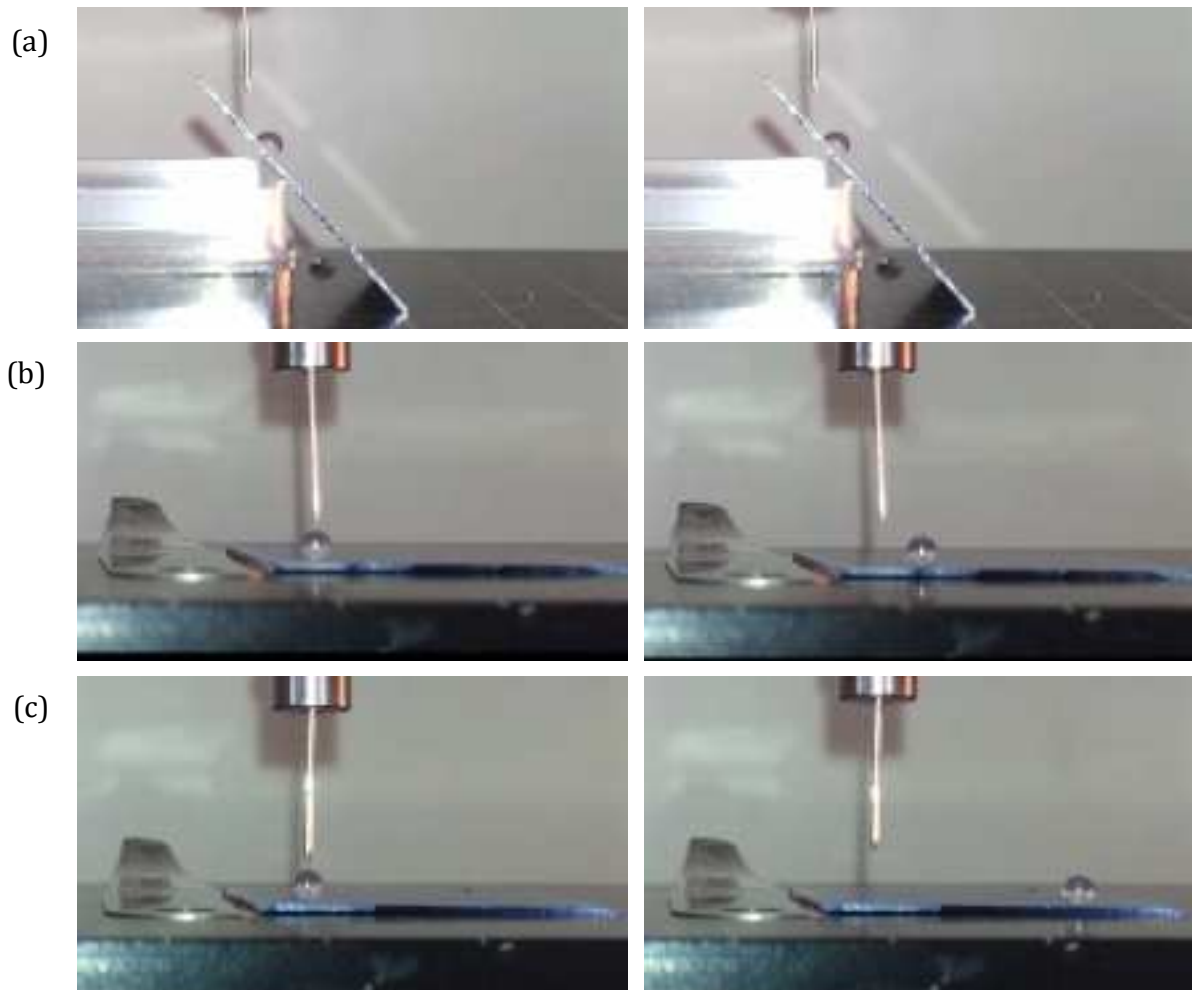


Figure X-7 : Photographies de gouttes d'eau déposées sur un film 1PS-T incliné à 50° (a), un film 3PS-T incliné à 1° (b), et un film 5PS-T incliné à 1° (c). Les images de gauche illustrent le moment où la goutte d'eau est déposée. Les images de droite illustrent le moment où la goutte d'eau s'immobilise

IV.C. Discussion

Les angles de contact élevés et le faible angle de déperlage des revêtements illustrés dans ce travail apparaissent comparables aux meilleures performances hydrophobes reportées dans la littérature (Xu et al., 2009, Bravo et al., 2007, Di Mundo et al., 2008, Yu et al., 2006, Karunakaran et al., 2011, Lai et al., 2012, Ming et al., 2005, Chen et al., 2012, Wang et al., 2010). Cette observation confirme le potentiel de notre procédure uniquement basée sur des étapes simples et à moindre coût mettant en

œuvre des approches de chimie douce sans composé fluoré. Toutefois, comme nous l'avons déjà mentionné, nos résultats ne peuvent pas être rigoureusement comparés à ceux des autres auteurs, car les volumes de gouttes d'eau utilisés pour mesurer les angles de contact et de déperlances varient notablement d'une publication à une autre. Les performances hydrophobes de nos échantillons découlent d'effets de synergie entre une fonctionnalisation de surface hydrophobe au C16 et la structuration NSL des films. Une augmentation de la rugosité (valeur RMS, rapport de surface r) semble être corrélée à l'optimisation des propriétés de surfaces de nos échantillons nPS-T lorsque le nombre de dépôts de sphères PS et les effets de structuration en découlant augmentent. Ainsi, les résultats issus de ce travail semblent montrer que des revêtements non structurés OPS-T ou des revêtements faiblement structurés 1PS-T suivent un régime décrit par le modèle de Wenzel induisant des performances hydrophobes limitées et une bonne adhésion de l'eau à la surface du solide. À l'inverse, les revêtements fortement structurés 5PS-T suivent un régime décrit par le modèle de Bico induisant des performances hydrophobes optimales et une très bonne déperlance. Les revêtements structurés 3PS-T sont probablement aussi décrits par ce modèle, mais leurs performances sont à pondérer par une certaine hétérogénéité de surface. Par ailleurs, il est également possible que leur forte rugosité ne soit pas exclusivement responsable des meilleures propriétés hydrophobes mesurées sur les revêtements 5PS-T. En d'autres termes, nous ne pouvons pas exclure le fait que, outre des effets de rugosité, la mouillabilité de nos échantillons puisse être intrinsèquement amplifiée par des effets de morphologie. Nous avons en effet indiqué précédemment que l'augmentation de la rugosité, induite par une augmentation du nombre de couches de PS déposées, est également liée à une modification de la morphologie, laquelle évolue d'une structure en nid d'abeille 2D à une structure spongieuse 3D. Il est alors possible qu'une telle modification de morphologie favorise le piégeage de bulles d'air et contribue à la transition d'un régime de mouillage de Wenzel à un régime de Bico. Rappelons que selon ce modèle, l'angle de contact apparent θ^* mesuré sur une surface hydrophobe et rugueuse est lié à l'angle de contact théorique θ de la même surface totalement lisse via l'équation (X-1) :

$$\cos \theta^* = f_s (\cos \theta + 1) - 1 \quad (\text{X-1})$$

Où f_s correspond à la fraction de surface de l'interface solide-liquide. En supposant que nos revêtements 5PS-T sont entièrement régis par le modèle de Bico, et en considérant des angles de contact θ^* de 160° et θ de 80° , respectivement déduits des mesures de mouillabilité sur des films 5PS-T et OPS-T réalisées à partir de gouttes de volume de $11,6 \mu\text{L}$ (insert de la Figure X-6), nous avons déduit à partir de l'équation de Bico une fraction de surface de l'interface solide-liquide très faible, de l'ordre de 0,05. Cela signifie que des bulles d'air occuperaient 95% de la surface de contact entre la goutte d'eau et le film 5PS-T. Il est évident que cette approche analytique demeure très

grossière, même si elle a déjà été adoptée par d'autres auteurs (Shi et al., 2005), et elle nécessiterait des études plus précises. Elle semble toutefois concorder avec les morphologies 3D spongieuses représentées sur la Figure X-3c et la Figure X-4b de ces films qui peuvent expliquer une très faible fraction de surface de l'interface solide-liquide. En comparaison d'une structure 2D en nid d'abeille, il est donc possible que la morphologie 3D des structures spongieuses contribue à piéger l'air en dessous de la goutte d'eau et à réduire l'adhésion de l'eau sur la surface. Finalement, comme l'illustre la Figure X-4b et comme d'autres auteurs le suggèrent, il est aussi possible que la combinaison de rugosités micrométriques et nanométriques de nos revêtements nPS-T contribue à leur superhydrophobie, similairement à ce que l'on observe sur des fleurs de lotus (Chen et al., 2012, Bravo et al., 2007, Karunakaran et al., 2011, Ming et al., 2005). Toutes ces hypothèses nécessiteraient des études ultérieures afin de mieux dissocier les effets de rugosité et les effets intrinsèques de morphologie sur la superhydrophobie des revêtements nPS-T.

V. Conclusion

Ce chapitre présente une méthode simple et peu coûteuse de chimie douce permettant l'élaboration de surfaces rugueuses et hautement hydrophobes. Cette procédure est basée sur une structuration NSL à l'aide de sphères de PS. Les avantages de cette technique découlent d'une procédure simple permettant de produire des films de TiO₂ fortement rugueux, de l'utilisation d'un sol de TiO₂ très stable qui peut être utilisé pendant plusieurs semaines dans des conditions reproductibles et d'une fonctionnalisation hydrophobe simplifiée à l'aide d'un composé non fluoré C16 ne nécessitant pas de formulation chimique particulière. Les études morphologiques ont montré que la rugosité des films nPS-T augmente avec le nombre de couches de PS déposées, et que cette augmentation est accompagnée d'une modification de la morphologie qui passe d'une structure 2D en nid d'abeille à une structure 3D spongieuse. Ces aspects agissent en synergie avec la fonctionnalisation hydrophobe due à l'imprégnation de C16. L'augmentation du nombre de couches de PS mène à des revêtements structurés par NSL dont la mouillabilité passe d'une hydrophobie modérée, gouvernée par le modèle de Wenzel, à une superhydrophobie gouvernée par le modèle de Bico. Ainsi, un angle de contact de 160 ° a été mesuré sur un film 5PS-T à partir d'une goutte de volume 11,6 µL. Cette valeur est associée à un très faible angle de déperlage de 1 °. Ces résultats apparaissent comparables aux meilleures performances hydrophobes reportées dans la littérature et confirment le potentiel de notre procédure uniquement basée sur des étapes simples et à moindre coût mettant en œuvre des approches de chimie douce n'utilisant pas de composés fluorés.

Références

- BICO, J., THIELE, U. & QUÉRÉ, D. 2002. Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206, 41-46.
- BICO, J., TORDEUX, C. & QUÉRÉ, D. 2001. Rough wetting. *EPL (Europhysics Letters)*, 55, 214.
- BRAVO, J., ZHAI, L., WU, Z., COHEN, R. E. & RUBNER, M. F. 2007. Transparent Superhydrophobic Films Based on Silica Nanoparticles. *Langmuir*, 23, 7293-7298.
- BRICHE, S., TEBBY, Z., RIASSETTO, D., MESSAOUD, M., GAMET, E., PERNOT, E., ROUSSEL, H., DELLEA, O., JOURLIN, Y. & LANGLET, M. 2011. New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO₂ films. *Journal of Materials Science*, 46, 1474-1486.
- CHEN, Y., ZHANG, Y., SHI, L., LI, J., XIN, Y., YANG, T. & GUO, Z. 2012. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Applied Physics Letters*, 101, 033701-4.
- DI MUNDO, R., PALUMBO, F. & D'AGOSTINO, R. 2008. Nanotexturing of Polystyrene Surface in Fluorocarbon Plasmas: From Sticky to Slippery Superhydrophobicity. *Langmuir*, 24, 5044-5051.
- EBERT, D. & BHUSHAN, B. 2012. Transparent, Superhydrophobic, and Wear-Resistant Coatings on Glass and Polymer Substrates Using SiO₂, ZnO, and ITO Nanoparticles. *Langmuir*, 28, 11391-11399.
- EXTRAND, C. W. & MOON, S. I. 2010. Contact Angles of Liquid Drops on Super Hydrophobic Surfaces: Understanding the Role of Flattening of Drops by Gravity. *Langmuir*, 26, 17090-17099.
- HATTON, B., MISHCHENKO, L., DAVIS, S., SANDHAGE, K. H. & AIZENBERG, J. 2010. Assembly of large-area, highly ordered, crack-free inverse opal films. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 10354-10359.
- HE, B., PATANKAR, N. A. & LEE, J. 2003. Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 19, 4999-5003.
- HOU, W. & WANG, Q. 2007. From Superhydrophilicity to Superhydrophobicity: The Wetting Behavior of a Methylsilicone/Phenolic Resin/Silica Composite Surface. *Langmuir*, 23, 9695-9698.
- KARUNAKARAN, R. G., LU, C.-H., ZHANG, Z. & YANG, S. 2011. Highly Transparent Superhydrophobic Surfaces from the Coassembly of Nanoparticles (≤ 100 nm). *Langmuir*, 27, 4594-4602.
- LAFUMA, A. & QUERE, D. 2003. Superhydrophobic states. *Nat Mater*, 2, 457-460.
- LAI, Y., TANG, Y., GONG, J., GONG, D., CHI, L., LIN, C. & CHEN, Z. 2012. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO₂-based coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 7420-7426.
- LANGLET, M., BURGOS, M., COUTIER, C., JIMENEZ, C., MORANT, C. & MANSO, M. 2001. Low Temperature Preparation of High Refractive Index and Mechanically Resistant Sol-gel TiO₂ Films for Multilayer Antireflective Coating Applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 22, 139-150.
- LANGLET, M., PERMPOON, S., RIASSETTO, D., BERTHOMÉ, G., PERNOT, E. & JOUD, J. C. 2006. Photocatalytic activity and photo-induced superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181, 203-214.
- MAHLTIG, B. & BÖTTCHER, H. 2003. Modified Silica Sol Coatings for Water-Repellent Textiles. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 27, 43-52.
- MESSAOUD, M., HOUMARD, M., BRICHE, S., ROUSSEL, F. & LANGLET, M. 2010. Hydrophobic functionalization of cotton-based textile fabrics through a non-fluorinated sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 55, 243-254.

- MING, W., WU, D., VAN BENTHEM, R. & DE WITH, G. 2005. Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles. *Nano Letters*, 5, 2298-2301.
- SHI, F., CHEN, X., WANG, L., NIU, J., YU, J., WANG, Z. & ZHANG, X. 2005. Roselike Microstructures Formed by Direct In Situ Hydrothermal Synthesis: From Superhydrophilicity to Superhydrophobicity. *Chemistry of Materials*, 17, 6177-6180.
- TADANAGA, K., KITAMURO, K., MATSUDA, A. & MINAMI, T. 2003. Formation of Superhydrophobic Alumina Coating Films with High Transparency on Polymer Substrates by the Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 26, 705-708.
- WANG, L., PENG, B. & SU, Z. 2010. Tunable Wettability and Rewritable Wettability Gradient from Superhydrophilicity to Superhydrophobicity. *Langmuir*, 26, 12203-12208.
- WENZEL, R. N. 1936. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28, 988-994.
- WIKIPEDIA. 2013. *Polystyrene* [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene> [Accessed 03/02 2013].
- XU, L., GAO, L. & HE, J. 2012. Fabrication of visible/near-IR antireflective and superhydrophobic coatings from hydrophobically modified hollow silica nanoparticles and poly(methyl methacrylate). *Rsc Advances*, 2, 12764-12769.
- XU, Q. F., WANG, J. N., SMITH, I. H. & SANDERSON, K. D. 2009. Superhydrophobic and transparent coatings based on removable polymeric spheres. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 655-660.
- YILGOR, I., BILGIN, S., ISIK, M. & YILGOR, E. 2012. Facile preparation of superhydrophobic polymer surfaces. *Polymer*, 53, 1180-1188.
- YU, X., WANG, Z., JIANG, Y. & ZHANG, X. 2006. Surface Gradient Material: From Superhydrophobicity to Superhydrophilicity. *Langmuir*, 22, 4483-4486.

Conclusion Générale

Les motivations de ce travail de thèse portaient initialement sur une meilleure compréhension de la superhydrophilie naturelle des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, et plus particulièrement sur le rôle des interfaces granulaires et de la morphologie dans les mécanismes de mouillage de ces films. Nous avons tout d'abord cherché à mettre en évidence des charges électriques, susceptibles d'induire la superhydrophilie, ceci par des méthodes directes (capacité MOS) ou indirectes (AFM en milieu liquide). Ces études ne s'étant pas avérées très concluantes, nous avons alors réorienté ce travail sur des approches de science des matériaux visant à étudier comment des modifications morphologiques découlant de différents protocoles de synthèse peuvent influencer les propriétés de mouillage des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Des tests d'accélération du vieillissement de ces films composites, visant à simplifier l'analyse de leurs propriétés de mouillage, ne s'étant pas non plus avérés concluants, les propriétés de mouillage étudiées dans ce travail ont fait l'objet de vieillissements prolongés sous atmosphère ambiante. Ces tests longs, et donc contraignant, nous ont toutefois permis de mener des études statistiques qui nous ont ensuite permis d'améliorer notre protocole d'étude.

La mouillabilité des films composites a tout d'abord été étudiée en relation avec la teneur en silice et la concentration totale en (Si+Ti) des sols composites. Les analyses AFM, MEB-FEG, MET et ellispométriques ont montré que la morphologie et l'épaisseur des films composites étaient fortement influencées par des effets de démouillage liés à la formulation des sols. Les études de mouillabilité, menées en relation avec la morphologie des films composites, suggèrent de possibles phénomènes d'imprégnation d'eau dans les pores intergranulaires des films composites qui pourraient améliorer l'hydrophilie des films composites. Toutefois, ces phénomènes semblent jouer un rôle mineur et ne permettent en aucun cas d'expliquer à eux seuls la superhydrophilie des films composites, ce qui confirme que les propriétés de mouillage sont certainement principalement gouvernées par des effets intrinsèques dus à la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$.

Ces conclusions ont été confirmées par l'étude de films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ d'épaisseur variable. Au cours de cette étude nous avons vu que, bien que les analyses MEB-FEG, AFM, MET, ellipsométriques et par spectrométrie UV-visible indiquent des modifications de morphologie et de composition significatives des films composites en relation avec leur épaisseur, ces modifications n'influencent pas non plus significativement la mouillabilité naturelle des films. Par contre, la mouillabilité photo-induite des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, découlant de la décomposition photocatalytique des espèces carbonées à la surface des films et induite par les cristallites de TiO_2 photo-actifs, est considérablement améliorée dans le cas des films plus épais. Cet effet, étudié par XPS, a été attribué à une quantité plus importante de porteurs de charges atteignant la surface des films plus épais, ce qui favorise des mécanismes de surfaces photo-induits plus efficaces.

Nos études se sont alors portées sur deux systèmes bi-composites, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ et $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, dans lesquels les deux composantes du système binaire sont présentes sous forme particulière. Malgré des

Conclusion générale

performances de mouillabilité très inférieures à celles de films composites dérivés de sols de silice polymériques, les deux systèmes bi-composites semblent également indiquer des effets d'interfaces granulaires. Toutefois, du fait de leur nature bi-composite, la quantité d'interfaces granulaires est extrêmement réduite en comparaison de films composites dérivés de sols de silice polymériques, ce qui explique des performances de mouillabilité médiocres, mais confirme également indirectement l'influence intrinsèque de ces interfaces sur la mouillabilité.

La morphologie des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ naturellement superhydrophiles dérivés de sols polymériques de silice étudiés jusqu'à présent ne semblant pas jouer un rôle essentiel dans la mouillabilité de ces films, nous avons étudié en quoi la mouillabilité pouvait être influencée par des effets de morphologie plus prononcés en utilisant une procédure de structuration NSL assistée par spin-coating. L'optimisation du dépôt de sphères de PS par spin-coating a permis une structuration uniforme des films composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ selon deux types de morphologies. L'utilisation de sols composites non dilués mène à des films dont la morphologie en forme de coquilles creuses reproduit l'empreinte positive des sphères de PS et mène à une rugosité élevée quelle que soit la composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (à l'exception d'un film pur de silice). La dilution du sol composite induit une transformation de la structure en forme de coquilles vers une structure en forme d'aiguille, et s'accompagne d'une diminution significative de la rugosité. Les études de mouillabilité ont montré qu'en comparaison des films composites non structurés, la structuration NSL permet de retarder les effets du vieillissement, et que cet effet est d'autant plus marqué que la rugosité des films est élevée. Ces effets de rugosité, associés à des modifications de la morphologie induisant le passage d'une structure en forme de coquilles à une structure en forme d'aiguilles, traduisent probablement une transition entre un régime de mouillabilité décrit par le modèle de Wenzel et un régime de mouillabilité décrit par le modèle de Bico. Toutefois, quelles que soient les améliorations induites par la structuration NSL, les performances de mouillabilité des films composites demeurent intrinsèquement liées à leur composition $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, ce qui suggère une nouvelle fois l'influence des interfaces granulaires.

Les études précédentes ayant montré les intérêts d'une structuration NSL et la possibilité d'utiliser cette structuration pour exacerber l'hydrophilie de surface, conformément à ce que prédisent les modèles thermodynamiques, nous avons finalement étudié en quoi cette approche pouvait être exploitée pour exacerber une hydrophobie de surface. Cette étude s'est basée sur l'élaboration de films de TiO_2 fortement structurés, fonctionnalisés avec un précurseur hydrophobe C16 non fluoré, dont l'épaisseur et la morphologie ont été modifiées en utilisant une procédure de spin-coating multicouche pour le dépôt de PS. Les études morphologiques ont montré que la rugosité des films hydrophobes structurés augmente avec le nombre de couches de PS déposées, et que cette augmentation est accompagnée d'une modification de la morphologie qui passe d'une structure 2D en nid d'abeille à

une structure 3D spongieuse. Ces deux aspects agissent en synergie avec la fonctionnalisation hydrophobe induite par le précurseur C16, ce qui se traduit par une hydrophobie modérée, gouvernée par le modèle de Wenzel, évoluant vers une superhydrophobie marquée, gouvernée par le modèle de Bico. Dans ce deuxième cas, les propriétés de mouillage sont caractérisées par un angle de contact de l'eau de 160° associées à un très faible angle de déperlage de 1° .

En résumé, les études réalisées dans cette thèse montrent que, bien que des effets de morphologie (rugosité, porosité ouverte) puissent éventuellement influencer la superhydrophilie des films nanocomposites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, ces effets semblent généralement négligeables en comparaison du rôle des interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Il apparaît en fait que les effets de morphologie peuvent effectivement améliorer la superhydrophobie des films composites, mais ceci uniquement pour des valeurs de rugosité considérablement élevées obtenues par une procédure de structuration NSL. Ce travail permet donc d'envisager de nombreuses perspectives d'études dans différentes directions. D'un point de vue compréhension, nous avons pu progresser significativement sur les effets extrinsèques de la morphologie sur la superhydrophilie des revêtements nanocomposites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, mais il demeure encore nécessaire de compléter la compréhension en mettant directement en évidence des effets intrinsèques d'interfaces granulaires basés sur des charges électriques localisées. Nous avons vu toutefois que cet objectif est très complexe et nécessitera des études de fond s'appuyant sur des méthodes d'analyse et des compétences spécifiques. D'un point de vue performance, nous avons vu que des revêtements composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ non structurés issus de sols de silice peu réactifs conduisent à une persistance de la superhydrophilie naturelle sur deux mois ou plus en conditions ambiantes, et que des effets de structuration par NSL de revêtements faiblement superhydrophiles permettent d'exacerber la mouillabilité. L'association des deux approches permet donc logiquement d'envisager des revêtements dont la superhydrophilie naturelle persisterait sur une période bien plus longue que deux mois. Pour mener de telles études, il deviendra toutefois d'autant plus impératif de mettre au point des protocoles accélérés permettant de simuler les effets de vieillissement en atmosphère ambiante sans nécessiter des attentes excessives. Nous avons également montré le potentiel de la structuration par NSL pour étudier des revêtements sol-gel superhydrophiles ou superhydrophobes. Toutefois, une meilleure exploitation de la structuration par NSL nécessitera également d'optimiser les conditions expérimentales afin de parfaire l'homogénéité et le taux de recouvrement des revêtements structurés. Cette méthode de structuration ouvrira alors la porte à des recherches innovantes permettant, par exemple, d'étudier des surfaces associant des régions superhydrophiles et des régions superhydrophobes, lesquelles concernent de nombreux domaines applicatifs très actuels tels que la microfluidique ou l'étude de la motilité des biomolécules.

Liste des publications

Concernant les travaux de thèse :

- HOLTZINGER, C., NIPARTE, B., BERTHOMÉ, G., RIASSETTO, D. & LANGLET, M. 2013. Superhydrophobic coatings formed through a non-fluorinated wet chemistry. Accepté pour publication dans *Surface Science*
- HOLTZINGER, C., NIPARTE, B., BERTHOMÉ, G., RIASSETTO, D. & LANGLET, M. 2013. Morphology-Wettability relations in artificially structured superhydrophilic TiO₂-SiO₂ composite films. *Journal of Materials Science*, 48, 3107-3120.
- HOLTZINGER, C., RAPENNE, L., CHAUDOUËT, P., BERTHOMÉ, G. & LANGLET M. 2012. Thickness effects in naturally superhydrophilic TiO₂-SiO₂ nanocomposite films deposited via a multilayer sol-gel route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64, 465-479.
- HOLTZINGER, C., RAPENNE, L., CHAUDOUËT, P., BERTHOMÉ, G., JOUD, J.C. & LANGLET, M. 2012. Influence of sol composition on natural superhydrophilicity of sol-gel derived TiO₂-SiO₂ nanocomposite thin films. *Emerging Materials Research*, 1, 127-135.

Concernant les travaux de Master :

- RIASSETTO, D., HOLTZINGER, C. & LANGLET, M. 2009. Influence of platinum nano-particles on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ films. *Journal of Materials Science*, 44, 2637-2646.
- RIASSETTO, D., HOLTZINGER, C., MESSAOUD, M., BRICHE, S., BERTHOMÉ, G., ROUSSEL, F., RAPENNE, L. & LANGLET M. 2009. Mechanisms involved in the platinization of sol-gel-derived TiO₂ thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 202, 214-220.

Titre

Effets de composition et de morphologie sur la mouillabilité de revêtements sol-gel nanocomposites

Résumé

Des revêtements sol-gel nanocomposites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ont été réalisés à partir de mélanges d'une suspension nanocristalline de TiO_2 anatase et de sols polymériques de silice. Ces revêtements présentent une superhydrophilie naturelle, persistante et photo-régénérable. La présence de charges localisées aux interfaces granulaires $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ est une des hypothèses permettant d'expliquer cette superhydrophilie naturelle. Toutefois des effets de morphologie (rugosité, porosité de surface) sont également connus pour influencer le mouillage. Des études ont été menées pour mettre directement en évidence l'effet intrinsèque des interfaces granulaires. Les études se sont ensuite recentrées sur l'effet extrinsèque de paramètres morphologiques susceptibles d'influencer la mouillabilité des revêtements nanocomposites selon des modèles thermodynamiques des surfaces connus. De nouveaux protocoles de synthèse par voie sol-gel ont été mis au point afin d'analyser i/ en quoi la superhydrophilie naturelle et photo-induite des revêtements $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ pouvait être influencée par des effets de morphologie et de composition, et ii/ en quoi une exacerbation de ces effets via des structurations artificielles pouvait encore accroître la superhydrophilie de surface. Une extrapolation de ces protocoles a également permis d'étudier des revêtements superhydrophobes.

Title

Composition and morphology effects on the wettability of sol-gel nanocomposite coatings

Abstract

Sol-gel $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ nanocomposites coatings have been deposited from a suspension of anatase TiO_2 nanocrystallites mixed with different polymeric silica sols. These coatings show a natural and persistent superhydrophilicity, which can also be photo-regenerated. This outstanding property can probably be explained by electrical charges localized at $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ granular interfaces. Yet, some morphological features (roughness, surface porosity) may also influence wetting properties. Studies have firstly been carried out to directly evidence the intrinsic effect of those electrical charges. The studies have then been focused on the extrinsic effect of morphological parameters than can influence the composite wettability, according to thermodynamic models. New sol-gel protocols were carried out to better understand in which extent i/ the natural and photo-induced wetting properties of composite coatings may be influenced by composition and morphological features, and ii/ artificial structuration of the coating surface may enhance their superhydrophilicity. Those structuration protocols have also been extrapolated to the study of superhydrophobic coatings.

Mots clés

Superhydrophilie, superhydrophobie, composites $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, revêtements sol-gel, morphologie,

Keywords

Superhydrophilicity, superhydrophobicity, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ composites, sol-gel coatings, morphology,

Adresses

LMGP – Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique – Grenoble-INP

3 Parvis Louis Néel,

38016 Grenoble, France

SIMaP – Laboratoire des Sciences et de l'Ingénierie des Matériaux et des Procédés – Grenoble-INP

1130 rue de la Piscine,

38402 St Martin d'Hères, France