



HAL
open science

Elaboration et caractérisation de phases cristal liquides de suspensions de rutile (TiO₂). Propriétés physiques anisotropes

Arnaud Dessombz

► **To cite this version:**

Arnaud Dessombz. Elaboration et caractérisation de phases cristal liquides de suspensions de rutile (TiO₂). Propriétés physiques anisotropes. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00354476

HAL Id: tel-00354476

<https://theses.hal.science/tel-00354476>

Submitted on 19 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ORSAY
N° d'Ordre : 9208

**UNIVERSITE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY**

THESE

présentée pour obtenir

**le GRADE de DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY**

par

Arnaud DESSOMBZ

**Elaboration et caractérisation de phases cristal-
liquides de suspensions de rutile (TiO₂)
Propriétés physiques anisotropes**

Soutenue le 3 novembre 2008 devant la Commission d'Examen :

M. Patrick DAVIDSON
Mme Corinne CHANEAC
Mme Odile STEPHAN
M. Franck ARTZNER
M. Pierre TERECH
Mme Anne DURANDEAU

Directeur de Thèse
Co-encadrante de Thèse
Présidente du Jury
Rapporteur
Rapporteur

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Jean-Paul Pouget et Clément Sanchez, respectivement directeurs du Laboratoire de Physique des Solides et du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et avoir permis que les portes me soient toujours ouvertes pour réaliser ce travail de thèse.

Le démarrage de cette thèse, c'est tout d'abord un sujet de stage de Master Recherche, qui a été encadré par Corinne Chanéac et Patrick Davidson. Ce sujet est devenu une thèse, et Patrick est devenu mon directeur. Je le remercie des efforts constants qu'il a faits, chaque jour, pour parvenir à intégrer un étudiant chimiste dans un environnement de physiciens, mais aussi en ayant sans cesse tâché de faire le chemin vers la chimie, de m'aider à composer un langage qui soit compatible entre ces deux disciplines, qui sont tellement proches que leurs différences deviennent criantes. Si Patrick se plaît à dire que l'étudiant de thèse est souvent vu comme « l'enfant » de son directeur, il est indéniable que parfois, j'ai vu mon directeur comme mon « père ».

Je tiens aussi à remercier Dominique Langevin, qui a permis à un financement d'arriver jusqu'au LPS, alors que les voies classiques semblaient être closes. En me permettant d'obtenir une allocation, elle a permis à ce sujet d'être possible. Elle a donc mon entière gratitude.

Mon travail de thèse a été un travail où j'ai collaboré avec des personnes que je souhaite également remercier. David Chiche et Jean Pierre Jolivet qui m'ont aidé à dompter un système à la chimie capricieuse, Marianne Imperor et Doru Constantin, qui ont été des interlocuteurs de choix pour appréhender la physique des rayons X, Pascale Senzier et Claude Pasquier pour leur aide sur les expériences de conduction électrique qui n'auraient pas pu exister sans leurs analyses et leurs explications, Stefano Mazzuco et Odile Stephan, avec qui partir dans l'aventure de l'EELS et des excitons a presque été une promenade agréable dans des concepts de la physique fondamentale. Je remercie aussi Raphael Weil et Dominique Bazin, pour leurs aides afin d'obtenir des images en MEB, Fabienne Warmont et Dominique Jalabert pour avoir pris en charge l'acquisition de photos en MET, ainsi que Pierre Panine pour son énorme travail sur le traitement des données de l'ESRF.

Mais la thèse se doit aussi d'avoir son antithèse.

C'est pour cela que je remercie La Compagnie Joyeuse du Café, avec qui le couloir du 1^{er} Ouest résonnait souvent de rires et de plaisanteries. Je remercie donc Amélie (que tu m'excuses de toutes ces blagues que tu as dues assumer), Andreas (mon « frère » de thèse), Anton (avec qui les discussions sur la culture française avaient des saveurs particulières), Doru (dont les pensées d'une grande spiritualité ont nourri nos matinées), Loïc (qui reçoit maintenant le flambeau...), Michèle (qui a bien souffert avec nous !), Sabine (partageuse de bureau et de réflexions bien diverses) et Valentina (à qui nous avons appris à faire des cafés bien serrés).

A l'extérieur du laboratoire, je ne pourrais pas oublier de remercier la Guilde des Explorateurs Intrépides, avec qui j'ai arpenté des sentes fantastiques et merveilleuses, le samedi et dimanche après-midi, depuis toutes ces années. Amandine, Florian, Frédéric, Gaëlle, Jérémie, Julien, Olivier, Pascal, Patrick et Pierre, soyez tous remerciés de ces heures passées autour d'une table...

Pour clore, je remercie et dédie cette thèse à mes deux sœurs, qui m'ont toujours bien entouré et cherché à comprendre ce que je faisais, même si je ne parvenais pas nécessairement à leurs expliquer, mais aussi et surtout à mes parents, qui ont suivi cette thèse durant trois ans comme s'ils la faisaient eux-mêmes. C'est par eux et pour eux que je suis parvenu à ces résultats...

Table des matières

	Page
Introduction	1
Chapitre 1 : Synthèse et Méthodologie	7
1. Synthèse	7
1.1. La Chimie Douce	7
1.1.1. Généralités	7
1.1.2. Cas de l'oxyde de titane (rutile)	12
1.2. Mode opératoire	13
2. Caractérisations morphologiques	14
2.1. Diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission	14
2.2. MET en haute résolution	15
3. Reproductibilité	16
4. Stabilité en suspension et conservation	17
5. Mesures optiques	18
5.1. Valeurs de la littérature	18
5.2. Mesures de spectroscopie UV/Visible	19
Chapitre 2 : Propriétés cristal-liquides des suspensions de bâtonnets de rutile	21
1. Théorie des cristaux liquides	21
1.1. Modèle d'Onsager	21
1.2. Les simulations numériques de Monte-Carlo	26
1.3. Prise en compte des interactions électrostatiques	28
2. Expériences	30
2.1. Microscopie optique en lumière polarisée	31
2.1.1. Les échantillons isotropes	31
2.1.2. Les échantillons à la coexistence de phase	32
2.1.3. Les échantillons en phase nématique	35
2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles	38
2.2.1. Principes de l'expérience de SAXS	38
2.2.2. Expériences	41
2.2.3. Expériences sous cisaillement	43
Chapitre 3 : Propriétés Photocatalytiques	46
1. Dépôts de nanoparticules orientées	46
1.1. Préparation d'échantillons orientés	46
1.2. Observations en microscopie optique	47
1.3. Observations des films à l'échelle nanométrique	49
2. Une application en photocatalyse	52
2.1. Le phénomène catalytique	52
2.2. Expériences de photocatalyse	55
2.3. Discussion	60
2.3.1. Effet de la polarisation	60
2.3.2. Comparaison de la dégradation en fonction du colorant	62
2.3.3. Comparaison entre film de nanoparticules et surface monocristalline	62
2.3.4. Etude de la cinétique de dégradation	63
Chapitre 4 : Conduction électrique des films de particules	66
1. État de l'art	66
1.1. Conduction dans un semi-conducteur	66

1.1.1. Théorie des bandes	66
1.1.2. Remplissage des bandes	69
1.1.3. Nature des porteurs	70
1.2. Conduction dans TiO ₂	73
2. Partie expérimentale	75
2.1. Le montage expérimental et la préparation de l'échantillon	75
2.2. Mesures en absence de lumière – effet de diode Schottky	77
2.3. Expériences de conduction réalisées sous irradiation	78
2.4. Influence de la longueur d'onde	81
2.5. Effet de la température	81
2.6. Etude d'un monocristal de rutile	82
2.7. Variations des conditions de mesures	82
2.8. Quelques artefacts et difficultés expérimentales	84
3. Résultats	87
3.1. Anisotropie de conductivité électrique dans le noir	87
3.2. Effet d'une irradiation ultra-violette non-polarisée	88
3.3. Effet de la polarisation de l'irradiation ultra-violette	89
3.4. Effet de la longueur d'onde	91
3.5. Effet de la température	92
3.6. Conduction sur un monocristal	93
4. Discussion des résultats expérimentaux	94
4.1. Effet de « diode Schottky » et remarques préliminaires	94
4.2. Etude comparée en fonction de l'alignement	96
4.3. Mode de conduction	97
4.4. Photoconduction sous UV	101
4.4.1. Cycles d'irradiations	101
4.4.2. Désexcitation	101
4.5. Effet de la polarisation des UV	102
4.6. Effet de la longueur d'onde	103
4.7. Conduction sur un monocristal	103
4.8. Origine de l'anisotropie de conduction	104
5. Conclusion	107
Conclusion	108
Annexe A : Montages de diffusion des rayons X aux petits angles	114
Annexe B : Propriétés plasmoniques des particules	119
Annexe C : Réduction de la goethite	132
Bibliographie	137
Articles	141

Introduction

Nous allons présenter dans ce manuscrit les résultats de notre travail de thèse portant sur l'élaboration d'une phase cristal-liquide (ou mésophase) minérale de TiO_2 rutile et sur les propriétés physiques des films minces que nous avons préparés à partir de cette phase. Ce travail s'est réalisé au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud à Orsay, sous la direction de Patrick Davidson, et en collaboration avec le Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris, à l'Université Pierre et Marie Curie, avec Corinne Chanéac et Jean-Pierre Jolivet.

Les phases cristal-liquides sont connues depuis le XIX^{ème} siècle, où elles ont été découvertes par Otto Lehmann. Une mésophase est un état intermédiaire entre le solide cristallin et le liquide usuel qui est désordonné par définition. Une telle phase est constituée d'entités anisotropes, c'est-à-dire possédant au moins une dimension plus petite que les autres. Il existe deux types de mésophases. Le premier est celui des composés « thermotropes » qui sont des molécules organiques, le plus souvent à l'état de corps purs (ou de mélanges de composés similaires). Dans ce cas, c'est la température (d'où le nom) et ses variations qui gouvernent l'apparition des mésophases. De telles molécules sont utilisées dans la plupart des afficheurs à cristaux liquides (LCD) lorsqu'elles possèdent une phase cristal-liquide stable à l'ambiante. Le second est celui des mésophases « lyotropes » qui sont constituées d'objets anisotropes en suspension dans un solvant. Pour cette famille, c'est la concentration en objets qui gouverne l'apparition des mésophases. C'est à cette famille que nous nous intéresserons dans la suite de ce travail.

Au sein d'une phase cristal-liquide, il existe un certain degré d'ordre. Cet ordre

partiel dans l'organisation des molécules (ou des particules) permet ainsi aux cristaux liquides de présenter des consistances très diverses : solide, caoutchouteuse, gélatineuse ou pâteuse. Georges Friedel, en 1920, a établi une classification reposant sur des critères d'ordre et de symétrie des arrangements moléculaires. Il baptisa trois grandes classes de cristaux liquides (Figure 1):

- La phase *nématique*, qui est la moins ordonnée, où les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres, et présentant des défauts ressemblant à des fils ($\nu\epsilon\mu\alpha\tau\omicron\sigma$ en grec). C'est généralement la première phase observée au refroidissement à partir de la phase liquide isotrope.
- La phase *cholestérique* qui doit son nom à sa découverte dans des dérivés du cholestérol. Elle est faite d'un arrangement en hélice des molécules chirales. On la décrit comme un empilement continu de plans fictifs dans chacun desquels règne un ordre nématique. Friedel présentait déjà la phase cholestérique comme une distorsion chirale de la phase nématique.
- La phase *smectique*, enfin, a été nommée ainsi à cause de propriétés mécaniques proches de celle d'un film savonneux ($\sigma\mu\epsilon\chi\tau\omicron\sigma$ en grec). Les molécules y sont alignées parallèlement les unes aux autres mais en étant regroupées en couches parallèles régulièrement espacées.

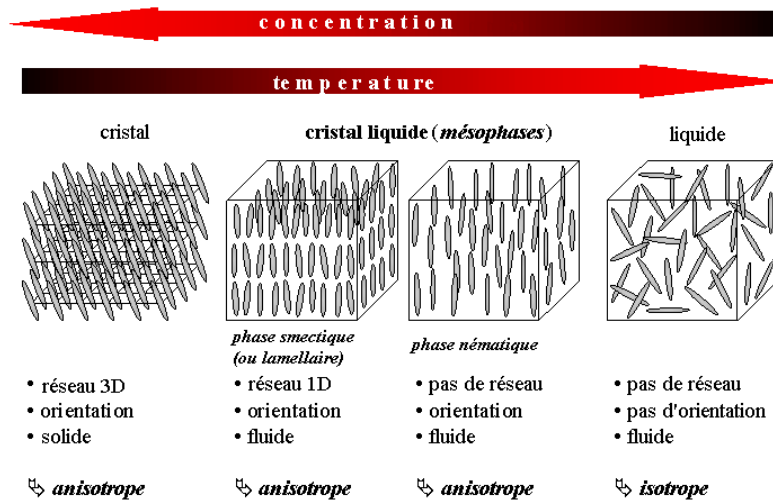


Figure 1: Evolution schématique de l'organisation des molécules anisotropes dans des cristaux liquides thermotropes (évolution en fonction de la température) et lyotropes (évolution en fonction de la concentration). Pour les entités chirales, la phase nématique est remplacée par la phase cholestérique.

Les atomes ou molécules constituant un cristal présentent des ordres à la fois d'orientation et de position à longue portée. Lors du passage à l'état liquide usuel, ces deux types d'ordre sont totalement perdus, les molécules sont alors libres de diffuser et de s'orienter de manière aléatoire les unes par rapport aux autres. C'est l'état totalement isotrope du liquide. Cependant, dans un cristal liquide nématique, bien que l'ordre de position à grande distance soit perdu, les objets anisotropes conservent un ordre d'orientation. De plus, d'une manière similaire à un liquide, les molécules peuvent diffuser, tout en gardant une orientation préférentielle les unes par rapport aux autres. Cet ordre n'est pas parfait car l'agitation thermique des molécules dans ces fluides tend à limiter leur degré d'alignement. Afin de quantifier cet ordre d'orientation, on utilise la grandeur S , paramètre d'ordre nématique défini par :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$

où θ est l'angle que fait chaque molécule avec le directeur \bar{n} (ie. la direction moyenne d'orientation des molécules (Figure 2)). Cette structure est caractérisée par un ordre orientationnel : l'axe indique la direction *moyenne* des molécules.

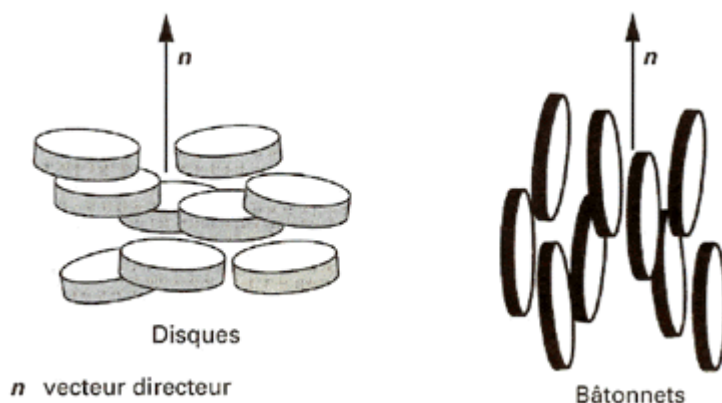


Figure 2: Orientation du directeur dans une phase cristal liquide de type nématique pour des disques et des bâtonnets

D'étonnantes propriétés cristal-liquides ont été reportées pour certaines phases minérales. A titre de comparaison, il est référencé plus de 80.000 composés organiques ou organométalliques présentant une phase cristal-liquide, pour seulement une vingtaine purement minéraux. Nous pouvons par exemple citer certains polymères minéraux ($\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$, KNiPS_4 , ...) [1] ou quelques argiles (montmorillonite, laponite, nontronite ...) [2-6]. Des travaux sur les oxydes d'aluminium en baguettes (boehmite) [7-8] ou des hydroxydes en plaquette (gibbsite) [9-12] ont montré en quoi la morphologie permettaient d'obtenir des phases cristal-liquides différentes.

Ce sujet se place dans la droite ligne de plusieurs études antérieures réalisées au laboratoire sur les propriétés originales des phases cristal-liquides obtenues à partir de suspensions d'objets minéraux. Dans le passé, la méthodologie était d'utiliser des nanoparticules synthétisées par Chimie Douce (et donc déjà disponibles au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée) qui présentaient une forte anisotropie morphologique, de vérifier si leurs suspensions présentaient une phase cristal-liquide, et éventuellement ensuite d'en étudier les propriétés. C'est dans cet esprit qu'ont été étudiées les suspensions de rubans de V_2O_5 [13-17] et des suspensions de bâtonnets de goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ [18-20]

Dans notre sujet, la démarche a été très différente. Nous connaissions les propriétés du matériau que nous avons utilisé et notre objectif était de parvenir à obtenir la morphologie des particules nécessaire à l'apparition d'une mésophase sur la base des prédictions des modèles de physique statistique qui décrivent l'apparition de l'ordre cristal liquide nématique. Une fois les particules synthétisées, nous avons exploité les propriétés électroniques particulières du rutile sur des échantillons conditionnés à partir de la mésophase. Nous avons ensuite étudié les propriétés physiques d'une assemblée orientée de bâtonnets nanométriques afin de les comparer à celles du matériau massif.

Le rutile est un composé qui possède un grand intérêt industriel [21-26]. Du fait de son grand pouvoir diffusant, il est utilisé sous forme de particules de taille de l'ordre du micron dans des peintures comme pigment blanc. Ce matériau trouve aussi de nombreuses applications en cosmétique [27-28] où les nanoparticules permettent de fournir une protection solaire contre les UV. D'autres propriétés, comme la photocatalyse et la photoconduction seront développées dans la suite de ce manuscrit.

L'approche physico-chimique que nous avons eue au cours de ce travail ne nous a pas été entièrement spécifique. Nous avons constaté durant ces trois dernières années qu'une équipe allemande travaillait sur la stabilisation d'une phase smectique à partir de nanobâtonnets de rutile recouverts de polymère [29].

Dans un premier chapitre, nous allons présenter le mode de synthèse qui nous a permis d'obtenir une suspension aqueuse de bâtonnets nanométriques anisotropes et non agrégés. Nous discuterons des conditions d'obtention et présenterons les caractérisations du matériau étudié par diffraction des rayons X, microscopie électronique ainsi que par spectroscopie UV-Vis.

Nous reporterons ensuite l'étude des propriétés originales des suspensions concentrées, et plus particulièrement les propriétés cristal-liquides ; nous verrons

que les suspensions de TiO_2 rutil peuvent présenter une phase nématique stable, mise en évidence par des observations en microscopie optique en lumière polarisée ainsi qu'en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), permettant d'atteindre une description assez complète de cette phase cristalline.

Dans un troisième chapitre, nous présenterons notre étude des propriétés de photocatalyse d'un dépôt de nanoparticules orientées par « spin-coating ». Nous avons effectué une étude catalytique en nous intéressant plus particulièrement aux effets de la polarisation de la lumière. Pour ce faire, nous avons suivi par spectroscopie UV-Vis la dégradation par le dépôt d'une solution de Bleu de Méthylène. Nous comparerons cette activité à celle d'un monocristal de rutil présentant une seule famille de faces cristallines $\{110\}$.

Un dernier chapitre portera, après un bref rappel des bases de physique correspondantes, sur l'étude des propriétés de conduction et de photoconduction d'un tel dépôt de nanoparticules orientées. A l'aide d'un montage à deux pointes, nous avons mesuré la résistance électrique de films de rutil selon l'orientation des particules et nous démontrerons l'influence de la lumière et de sa polarisation sur les propriétés de conduction.

Plusieurs annexes cloront ce travail en présentant notamment, pour la première, une courte présentation des lignes de SAXS que nous avons utilisées, au laboratoire et à l'E.S.R.F. Une deuxième annexe présentera un travail toujours en cours sur l'étude des plasmons de surface des nanoparticules et la mise en évidence de l'anisotropie de leur réponse en EELS. La dernière présentera des travaux annexes menés sur la goethite, avec des expériences de réduction chimique effectuées sur ces particules bien connues afin d'obtenir une phase réduite comme la magnétite ou la maghémite. Nous y présenterons également un travail visant à intercaler des nanoparticules de goethite dans une mésophase lyotrope lamellaire de tensio-actifs.

Chapitre 1 : Synthèse et méthodologie

Ce chapitre présente les principes de synthèse des nanoparticules de TiO₂ rutile utilisées au cours de cette thèse, et les techniques utilisées afin de caractériser les propriétés physico-chimiques et physiques de ces nanoparticules. Nous y discuterons des principes de « Chimie Douce », de la morphologie des particules et de leur stabilité colloïdale. Nous résumerons ensuite les principes des techniques physiques qui ont permis d'effectuer cette thèse.

1. Synthèse

Le travail de synthèse chimique a été effectué au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques, du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), situé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). C'est le fruit d'une collaboration avec Corinne Chanéac, David Chiche et Jean-Pierre Jolivet.

1.1. La Chimie Douce

Une grande partie des études sur la synthèse des différents oxydes de titane a été effectuée lors de deux thèses précédentes [30-31] que nous allons résumer ici.

Le rutile est obtenu par polycondensation d'ions titane IV en solution [32]. Cette réaction est proche du principe de la polycondensation des polymères en Chimie Macromoléculaire.

1.1.1. Généralités

Le mécanisme de la polycondensation inorganique peut être détaillé comme suit. Nous appellerons M le centre métallique et respectivement -OH₂, -OH et -O- les

ligands aquo, hydroxo et les ponts oxo.

La première étape est une étape d'initiation de la condensation. L'ion en solution est entouré de molécules d'eau avec lesquelles il partage une attraction mutuelle. En effet, M est un électrophile fort, alors que $-OH_2$ et $-OH$ sont des nucléophiles connus. L'eau possède à la fois un bon pouvoir solvatant dû à sa forte polarité ($\mu = 1,84D$) et un caractère dissociant, lié à sa constante diélectrique élevée ($\epsilon_D = 78,5$). Ainsi, les cations en solution sont susceptibles de former avec l'eau de véritables complexes de coordination de forme $[M(OH_2)_n]^{z+}$ ayant une géométrie et une stoechiométrie définies. L'effet σ -donneur du ligand *aquo* est d'autant plus important que le cation M^{z+} est polarisant, i.e. chargé et que son rayon ionique est petit.

Ces complexes se comportent comme des acides de Brønsted. Le cation métallique polarise les molécules d'eau coordonnées et va drainer vers lui la densité électronique, ce qui affaiblit la liaison O-H et facilite l'élimination de protons de la sphère de coordination. Ce phénomène peut se produire pour la seconde liaison O-H de l'eau si le cation est suffisamment polarisant. Nous passons ainsi d'un ligand *aquo* à un ligand *hydroxo*, puis à un ligand *oxo*, *Figure 1*.

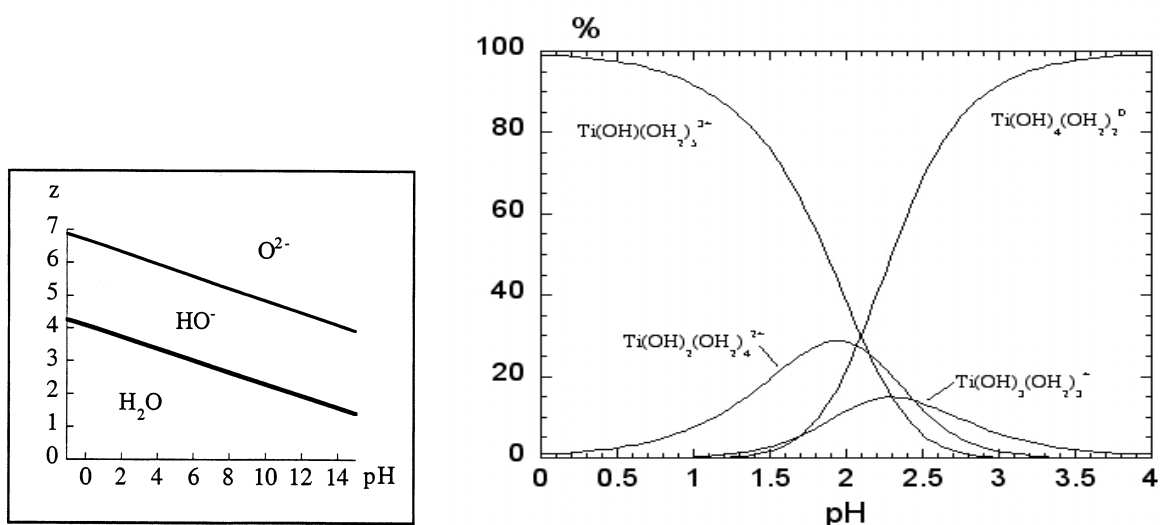
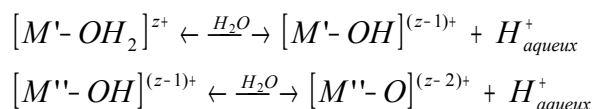


Figure 1: Nature du ligand en fonction de la charge formelle z du cation et du pH du milieu[30] et diagramme de spéciation du titane.

Le cation Ti^{4+} , de charge élevée, induit une forte polarisation des ligands *aquo*, ce qui explique la formation de plusieurs complexes hydroxylés même dans des conditions très acides (Figure 1). En particulier, le complexe de charge nulle $[Ti(H_2O)_2(OH)_4]^0$ existe en quantité notable dès pH 2.

Les cations hydroxylés sont très instables en solution à l'état de monomères et ils donnent lieu à des réactions de condensation. Du fait du caractère électrophile du centre métallique et du pouvoir nucléophile du ligand *hydroxo*, les monomères se condensent par formation de ponts oxygénés entre les cations selon deux types de réaction de substitution nucléophile pour former des complexes polynucléaires :

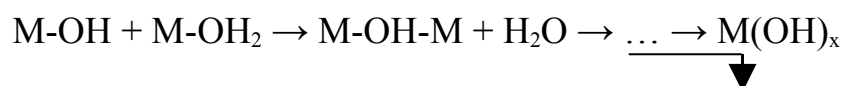
- La condensation entre complexes *aquo-hydroxo* s'effectue par un mécanisme d'olation. Il y a formation d'un pont *hydroxo*. Le groupe H_2O est un excellent groupe partant.



- La condensation entre complexes *hydroxo-oxo* s'effectue par un mécanisme d'oxolation. Un ligand *hydroxo* génère une molécule d'eau qui constitue le groupe partant après transfert intramoléculaire d'un proton, la réaction est donc plus lente :



Les complexes hydroxylés peuvent se condenser et donner lieu à des réactions de substitution nucléophile dont les mécanismes dépendent de la nature des complexes mis en jeu. Dans le cas des complexes *aquo-hydroxo* de cations de bas degrés d'oxydation +II et +III (Figure 1), des réactions d'olation entre complexes non chargés conduisent à des hydroxydes :



Avec des cations plus fortement chargés (III ou IV), l'hydroxyde peut ne pas être stable à cause du pouvoir polarisant du cation, et il s'en suit des réactions d'oxolation au sein du solide qui entraîne sa déshydratation et la formation d'un oxyde.

Le solide formé par précipitation peut être cristallisé ou non. Il est en général constitué de particules de taille colloïdale (1 à 100 nm). Si les réactions sont rapides ou si des espèces intermédiaires cinétiquement inertes sont formées, le solide est souvent amorphe. La cinétique de précipitation régit en général l'état structural et la morphologie des particules.

La précipitation comporte quatre étapes cinétiques principales qui conduisent à la formation du solide selon le modèle de La Mer [33], Figure 2.

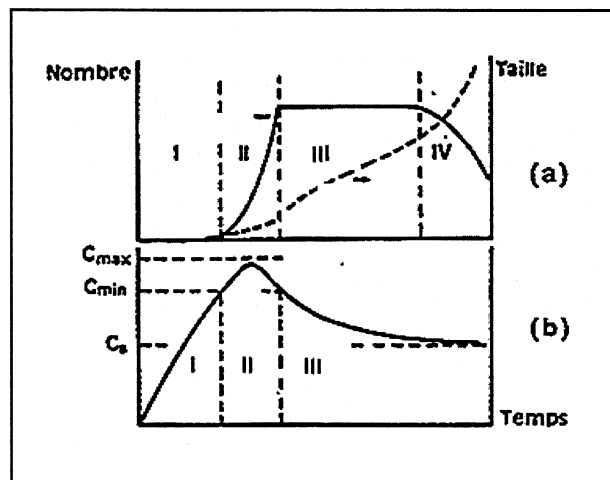


Figure 2: Variation (a) du nombre et de la taille des particules (b) de la concentration en précurseur en fonction du temps au cours de la précipitation [33]. C_s est la solubilité du solide.

- **Zone I** : Elle correspond à l'étape d'induction durant laquelle il y a génération du précurseur de charge nulle $[M(OH)_Z(OH_2)_{N-Z}]^0$.
- **Zone II** : Il s'agit de l'étape de germination durant laquelle il y a formation de petites entités (les germes) par condensation des précurseurs quand la concentration dépasse une valeur critique C_{min} . La nucléation est un phénomène « explosif ». La thermodynamique prévoit le comportement et la stabilité des germes en fonction de leurs rayons.
- **Zone III** : Cette zone représente la croissance des germes qui s'effectue par incorporation de précurseurs en solution selon des réactions d'olation et/ou d'oxolation tant que la concentration reste supérieure à la solubilité du solide. Le nombre et la taille des particules formées sont liés aux vitesses relatives de nucléation et croissance.

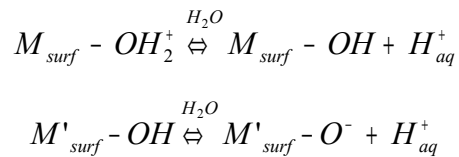
- **Zone IV** : La dernière étape est le vieillissement des particules qui permet au système de tendre ou d'accéder à l'état stable. Les particules peuvent voir leur taille moyenne augmenter par mûrissement d'Ostwald. Les grosses particules se développent au détriment des plus petites afin de minimiser l'énergie interfaciale. Il peut donc se produire des changements morphologiques importants. De plus, il peut y avoir cristallisation d'une phase amorphe ou changement de phase cristalline selon deux mécanismes : dissolution/recristallisation ou réarrangement *in situ*.

L'évolution de la morphologie des particules dépend des énergies de surface des faces exposées, l'extension des faces de faible énergie étant favorisée. La tension interfaciale solide-solution, gouvernée notamment par les propriétés physico-chimiques de la surface, est un paramètre majeur du contrôle morphologique et dimensionnel des nanoparticules. En ajustant les paramètres de la synthèse (pH, force ionique, présence de ligands complexants,...), la croissance de certaines faces cristallines peut être ainsi favorisée [34].

En introduisant ou alimentant continuellement le milieu réactionnel en précurseurs tout en se maintenant en dessous de la concentration critique C_{\min} , il est possible de favoriser la croissance des particules en évitant la nucléation de nouveaux germes.

Cette technique peut être utilisée pour la synthèse de particules dont on désire une anisotropie morphologique très prononcée. Il suffit pour cela de se placer dans des conditions expérimentales telles que nous soyons toujours en deçà de la création de nouveaux germes.

Afin que les particules aient un bon état de dispersion en suspension, il faut que celles-ci se repoussent. Pour cela, on charge les surfaces, en jouant sur le pH de la suspension et sur les équilibres d'échange de charge :



La charge de surface est donc directement liée au pH de la solution. Il existe une valeur du pH pour laquelle $[S-OH_2^+] = [S'-O^-]$; la charge de surface s'annule alors, c'est le point isoélectrique noté PIE (souvent assimilé par abus de langage au point de charge de nulle, PCN, où $[S-OH_2^+] = [S'-O^-]=0$). La charge de surface est d'autant plus importante que le pH est différent du PCN. La force ionique peut partiellement écranter cette charge de surface et a alors un effet dramatique sur la stabilité colloïdale.

Les répulsions électrostatiques entre les particules ainsi que l'agitation thermique permettent d'éviter l'aggrégation et la floculation, menant alors à la formation d'une dispersion colloïdale stable.

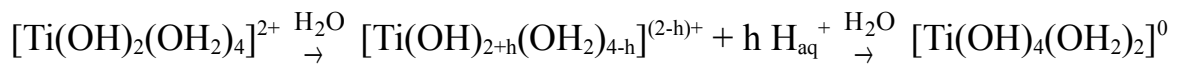
1.1.2. Cas de l'oxyde de titane (rutile)

Trois variétés cristallines du dioxyde de titane existent : l'anatase, la brookite et le rutile. Le rutile est la phase thermodynamiquement stable. Le rutile et l'anatase cristallisent dans le système quadratique, respectivement dans les groupes d'espace $P4_2/mnm$ et $I4_1/amd$. La structure de la brookite est orthorhombique, de groupe d'espace $Pcab$.

Les trois variétés allotropiques de TiO_2 peuvent être obtenues par hydroxylation des complexes de titane Ti^{4+} en solution. Le rutile est obtenu dans des conditions de température et de pH assez drastiques. Il est important de se placer à haute température (au dessus de $60^\circ C$) et d'être dans un milieu acide. L'abaissement du pH permet d'obtenir des morphologies plus anisotropes, ce qui est ici le but recherché. Nous devons donc avoir une acidité élevée, une concentration en titane supérieure ou égale à 0,5M, et un rapport $[Cl^-]/[Ti^{4+}]$ inférieur à 20.

La précipitation du rutile est provoquée par thermolyse de solutions aqueuses

de tétrachlorure de titane TiCl_4 . Les complexes hydroxylés du titane sont obtenus par addition de TiCl_4 dans l'eau. Comme les cations Ti^{4+} sont fortement polarisants en raison de la charge élevée et du petit rayon ionique de Ti^{4+} ($r=0,605\text{\AA}$ en coordination 6) [35], ils forment des complexes mono et dihydroxylés en milieu fortement acide (pour $[\text{H}^+] \geq 1\text{M}$)[30]. Le chauffage des solutions à 95°C permet de former les complexes de charge nulle qui sont à l'origine de la précipitation :



Le chauffage vers 100°C de la solution permet de réaliser l'hydrolyse de façon homogène dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique. Dans ces conditions, la faible vitesse de formation des précurseurs hydrolysés permet de découpler du point de vue cinétique les étapes de nucléation et de croissance.

L'hydroxylation du titane est lente à 95°C . Mais comme la condensation est relativement rapide, les étapes de germination et de croissance peuvent être cinétiquement découplées. Il en résulte la formation de particules de rutile de taille relativement importante, et dont la distribution en taille (ou polydispersité) n'est pas trop large. Les particules ont une forme de bâtonnet dont les dimensions varient selon l'acidité du milieu réactionnel (variation de la longueur L et de la largeur D des particules, ainsi que du rapport L/D). La morphologie des particules obtenues tend à maximiser la surface des faces latérales (110) équivalentes, les plus stables de la structure rutile, et à minimiser la face (001), la moins stable [36-37]. La croissance a lieu selon la direction [001].

1.2.Mode opératoire

20 ml de TiCl_4 à 3 mol.l^{-1} sont introduits dans 35 ml d'acide nitrique HNO_3 15M placés dans un ballon monté en reflux et baignant dans un bain d'huile de silicone à une température de 150°C . Cette première étape permet d'obtenir des germes. Dès l'introduction du TiCl_4 , il y a un important dégagement de vapeurs rousses qui sont des NO_x , produit de la réduction de NO_3^- par les chlorures. En quelques minutes, le milieu de synthèse commence à blanchir.

Au bout de 24 heures, on ajoute 20ml de TiCl_4 à 0,3M, conduisant la concentration globale en Titane à 0,1M. Après à nouveau 24 heures sous reflux, la solution est retirée, centrifugée et lavée à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH de 1. En cas de dépassement de cette valeur, nous utilisons une solution d'acide nitrique diluée pour ajuster le pH. Nous attendons environ 5g de produit au terme de la synthèse.

Le produit est toujours dispersé à pH acide. La concentration de la suspension se fait par centrifugation rapide (supérieure à 14000 g), après laquelle le surnageant est séparé et remplacé par un volume moindre de solution acide au pH de stabilisation. Cette technique de concentration de suspension permet d'obtenir des fractions volumiques jusqu'à 16% environ. Au-delà de cette valeur, la suspension est trop visqueuse pour être utilisée de manière aisée et reproductible dans les expériences qui ont suivi.

2. Caractérisations morphologiques

2.1. Diffraction des rayons X et microscopie électronique en transmission

Une partie du produit est destinée à être examinée en Diffraction des Rayons X (DRX). Pour cela, nous récupérons une petite quantité de suspension qui est centrifugée puis séchée sous flux d'azote. Le solide ainsi isolé est ensuite broyé en poudre et placé dans le diffractomètre. Le diagramme de diffraction montre (Figure 3a), que la phase obtenue est unique et correspond au rutile. L'absence de trace des autres polymorphes, l'anatase et la brookite, permet de valider le premier aspect de la synthèse qui vise à obtenir exclusivement la phase thermodynamiquement stable.

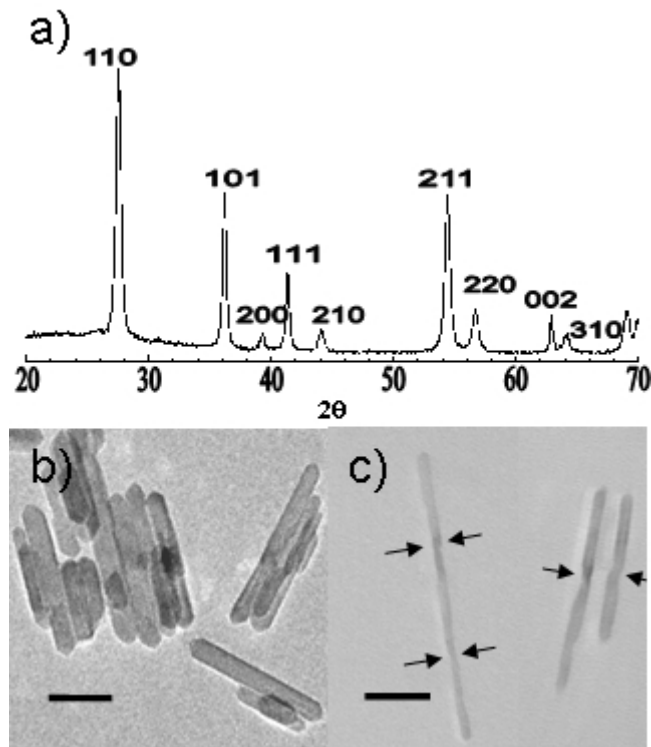


Figure 3: a) Diffractogramme du produit. Images en MET des particules b) avant et c) après ensemencement

Les observations en Microscopie Electronique à Transmission (MET) permettent d'effectuer une étude structurale plus détaillée des particules et d'obtenir une distribution de taille, voir Figure 3b) et c). Pour pratiquer cette observation, une goutte de suspension très diluée est évaporée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Nous pouvons dire à partir des images réalisées que les particules sont de taille nanométrique, d'une anisotropie marquée avec un rapport d'aspect, défini par le rapport longueur (L) sur le diamètre (D), de l'ordre de 11 et d'une assez forte polydispersité. Les particules ont une longueur L de $160 \text{ nm} \pm 40 \text{ nm}$, pour une largeur D de $15 \text{ nm} \pm 3 \text{ nm}$. La constance notable du rapport d'aspect mérite cependant d'être soulignée.

2.2.MET en haute résolution

Une étude de microscopie électronique à haute résolution (Figure 4) a permis de confirmer que la direction de croissance des particules (leur axe principal) est la direction [001] ainsi que la nature des plans latéraux (110).

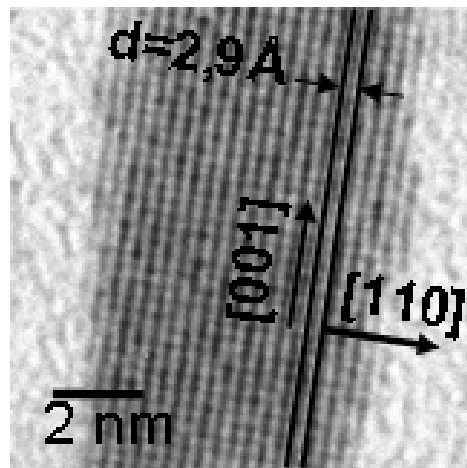


Figure 4: Cliché en haute résolution d'une particule

Une nanoparticule présente donc sélectivement, comme faces latérales, des plans identiques, de la même famille réticulaire. La surface exposée, relativement importante et toujours de cette même nature (110), détermine donc en grande partie la réactivité des particules.

Pour obtenir des nanoparticules encore plus anisotropes, il est nécessaire de procéder à une étape supplémentaire qui consiste en l'ajout d'un volume faiblement concentré en précurseurs hydroxylés à la solution de germes synthétisés durant les premières 24 heures. En effet, l'étape de croissance est favorisée pour les faibles concentrations (Figure 2) (si la concentration limite n'est pas atteinte) les germes en formation ne sont pas stables, alors que les particules qui grandissent le sont. Avant cette étape de croissance, les particules avaient une forme de bâtonnets, définis par une longueur moyenne $L = 100 \pm 20$ nm et un diamètre moyen de $D = 12 \pm 2$ nm, soit un rapport d'aspect de l'ordre de 8. Cette famille de particules n'a pas conduit à une phase cristal liquide stable et l'amélioration du processus de synthèse a été indispensable.

3. Reproductibilité

Cette synthèse a été réalisée au total six fois. À quatre reprises, elle a donné des résultats très comparables, permettant de fournir le matériel nécessaire à la bonne réalisation de cette thèse.

4. Stabilité en suspension et conservation

L'étude d'une suspension de nano-objets en solution nécessite de s'assurer de sa stabilité. Une suspension ne doit pas présenter de gradient de concentration ou pire d'agrégation. Une simple observation visuelle peut être suffisante.

Une suspension de rutile diffuse fortement la lumière, ce qui explique sa couleur blanche. Même à très faible concentration en particules, la suspension présente un aspect opalescent caractéristique. Cette propriété est due au fort indice optique du rutile.

Du fait de cette diffusion, pour une concentration élevée en particules, il est impossible d'observer la présence d'agrégats dans le tube à essais, sauf parfois sous la forme d'un dépôt en fond de tube, à la condition que ces agrégats aient une masse suffisante. Il est donc souvent nécessaire de faire une observation complémentaire en microscopie optique à l'aide de fins capillaires plats. Le contraste en lumière naturelle est suffisant pour repérer la présence d'agrégats. La microscopie polarisée permet aussi de détecter les gradients de concentration car la diffusion dépolarisée de la lumière est fonction de la concentration en particules. Une observation entre polariseurs croisés permet donc d'observer ces gradients qui engendrent un signal lumineux.

Les particules de rutile en suspension sont réputées être assez délicates à stabiliser. Les forces d'attraction de van der Waals contribuent à mettre en interaction les particules en les attirant tandis que les forces électrostatiques font qu'elles se repoussent. Equilibrer les forces attractives n'est pas aisé, et la floculation se produit et est fréquente. Néanmoins les suspensions de rutile que nous avons synthétisées ont montré une stabilité colloïdale satisfaisante. C'est un apport de la Chimie Douce qui permet de contrôler à la fois le milieu de synthèse mais aussi le milieu de dispersion de la suspension. Ces suspensions ont présenté des agrégats de taille non négligeable en MET qui semblent être issus des étapes de lavages, puisqu'ils apparaissent en petit

nombre durant le dernier lavage. Cependant, une courte centrifugation permet de les éliminer.

La mise en capillaire des suspensions permet en outre de tester leur stabilité à long terme. Une fois scellé convenablement, le capillaire pourra être observé régulièrement. A ce jour, aucun capillaire n'a présenté une évolution laissant penser que la suspension avait perdu sa stabilité.

Entre deux périodes de manipulations sur une suspension, il a été préférable de diluer la solution mère pour la reconcentrer ensuite, juste avant les expériences afin d'éviter l'évaporation du solvant et le séchage irréversible des particules. Entre deux séries d'expériences, nous conservons la suspension isolée de l'atmosphère (en entourant le bouchon du tube de films de téflon et de paraffine) mais aussi à l'abri de la lumière, pour éviter tout vieillissement incontrôlé induit par une absorption du rayonnement UV naturel, qui pourrait faire évoluer le système par la décomposition des composés organiques (provenant des tubes, poussières, etc.).

5. Mesures optiques

Le rutile est un matériau semi-conducteur dont il est nécessaire ici de connaître les propriétés optiques. Cristallisant dans le système quadratique, le rutile est uniaxe positif, ce qui veut dire qu'il possède seulement deux indices distincts de réfraction et que l'indice optique extraordinaire est supérieur à l'indice ordinaire. Ce caractère uniaxe étant défini par symétrie, il prévaut sur toute la gamme du spectre électromagnétique. La différence d'indices, appelée biréfringence, demeure régulièrement comprise entre 0,25 et 0,35 dans le domaine visible. Cette biréfringence est donc très marquée.

5.1. Valeurs de la littérature

Une étude bibliographique nous a fourni différentes valeurs de ces indices optiques

en fonction de la longueur d'onde d'observation.

λ (nm)	n_o	n_e	Ref
589	2,612	2,899	[38]
589	2,605	2,901	[39]
436	2,852	3,216	[40]
580	2,621	2,919	[40]
1014	2,484	2,747	[40]
590	2,616	2,903	[41]

Une remarque importante doit être faite à ce point. La différence d'indices de réfraction, mesurée sur le rutile massif et référencée dans le tableau précédent, est la cause de la biréfringence « intrinsèque » d'une particule de rutile. Cependant, cette biréfringence intrinsèque n'est pas la seule origine de la biréfringence de la suspension. Celle-ci provient aussi de l'anisotropie de forme des particules en suspension et de l'orientation de ces dernières. Nous discuterons ce point plus en détail dans le chapitre suivant.

5.2. Mesures de spectroscopie UV/Visible

Tout semi-conducteur possède une énergie qui caractérise l'écart séparant la bande de valence de la bande de conduction. Cette écart est l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe directement du haut de la bande de valence jusqu'au bas de la bande de conduction. Cette énergie peut être apportée de différentes manières : thermiquement, par un rayonnement, etc.

A température ambiante, l'agitation thermique fournit une énergie de l'ordre de 25 meV. Nous pouvons considérer cette dernière contribution comme négligeable par rapport à la valeur tabulée [42] de l'énergie séparant les deux bandes (désignée souvent par le terme anglais « gap ») qui est de 3,03 eV dans le cas du rutile. En irradiant une poudre compacte de nanoparticules sèches contenue entre deux lames de quartz par un rayonnement dont nous faisons varier l'énergie, il est possible d'obtenir la valeur de l'énergie de transition, largeur de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction (Figure 5).

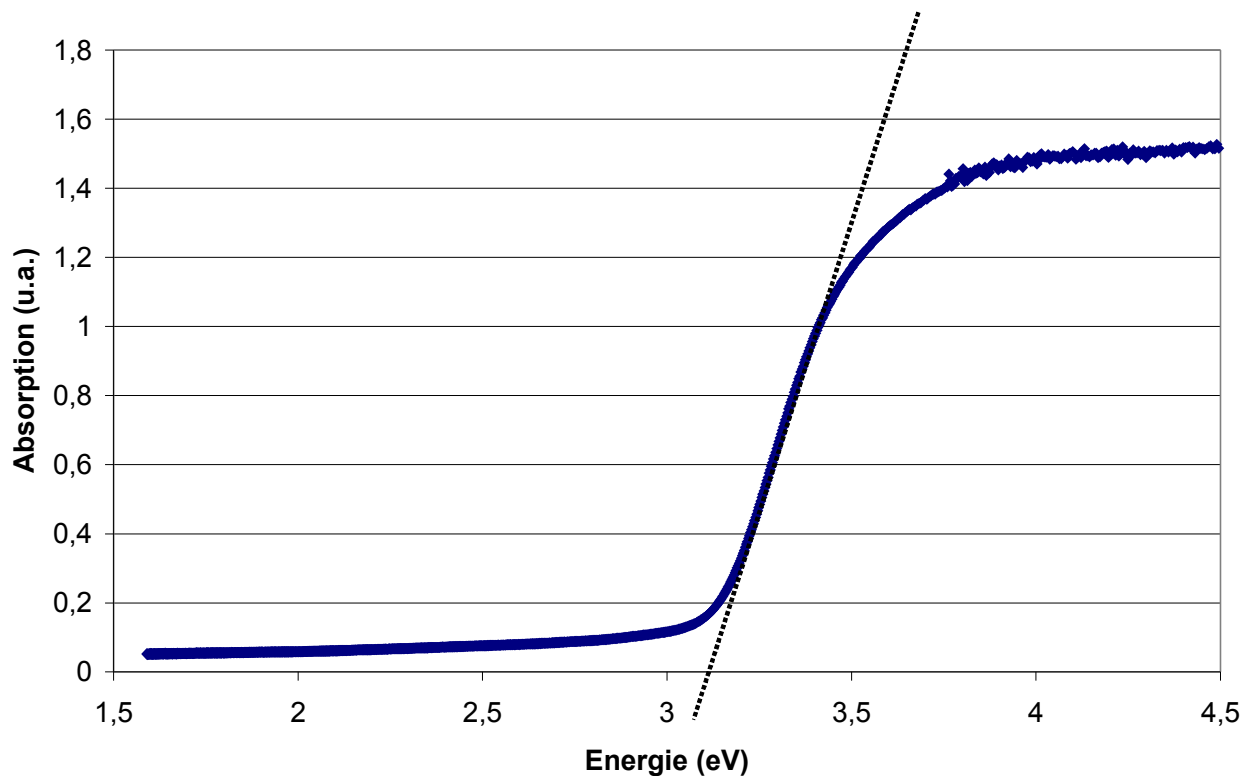


Figure 5: Spectre d'absorption de la poudre de nanoparticules de TiO_2 rutile

Sur cette figure, il faut considérer plus précisément le saut d'absorption que nous voyons aux environs de 3,3 eV. Après un ajustement linéaire de la zone de saut (ligne en pointillés), nous pouvons obtenir la valeur de la largeur de la bande interdite à l'intersection de l'ajustement linéaire et de l'axe des abscisses. Dans notre expérience, nous obtenons la valeur de 3,10 eV. Aux erreurs d'appréciations près et en négligeant la contribution de l'excitation thermique, il apparaît que cette valeur est légèrement supérieure à celle communément admise pour le matériau en volume. Cette augmentation est parfaitement compréhensible. Les caractéristiques du matériau, comme son gap, sa taille et sa morphologie plus particulièrement, permettent d'affirmer qu'il existe probablement un effet quantique d'élargissement de la bande interdite. Nous expliquerons plus largement ce phénomène au chapitre portant sur la conduction électrique de films.

Chapitre 2 : Propriétés cristal-liquides des suspensions de bâtonnets de rutile

1. Théorie des cristaux liquides

1.1. Modèle d'Onsager

Dans le domaine de la physique de la matière molle, le modèle de Lars Onsager est l'un des plus communément appliqués pour les systèmes d'objets anisotropes en suspension. Bien que relativement plus simple que ses développements ultérieurs, ce modèle reste particulièrement efficace pour décrire la transition isotrope / nématique (I/N) de ces suspensions. Historiquement, Onsager a inventé son modèle pour décrire l'apparition des propriétés nématiques de suspensions du virus de la mosaïque du tabac [43]. Notons au passage que la transition I/N est fortement du premier ordre dans ces systèmes.

Ce modèle se base sur quelques hypothèses initiales :

- Les interactions prépondérantes sont des répulsions stériques. En d'autres termes, les objets ne peuvent pas s'interpénétrer.
- La fraction volumique ϕ est beaucoup plus petite que l'unité
- Les objets sont très anisotropes, avec une longueur L et un diamètre D vérifiant la relation : $L \gg D$

La théorie d'Onsager est une extension du traitement statistique d'un gaz de sphères dures (et donc impénétrables) de rayon r et de concentration c . Une explication plus formelle quoique succincte de la physique de ce modèle peut être consultée [44] tandis qu'un vaste article de revue reprend avec plus de précisions ce modèle et expose quelques résultats de traitements numériques [45]. Le traitement présenté ici restera assez bref.

Dans le cas d'un gaz de sphères dures, l'énergie libre de chaque sphère est de la forme :

$$F = F_0 + k_B T \left(\ln c + \frac{1}{2} c \beta + O(c^2) \right) \text{ Eq (1)}$$

où F_0 est une constante, β est le volume exclu de la sphère considérée et $O(c^2)$ est la somme des termes en c^2 . Dans le cas d'une assemblée de sphères, le volume exclu est tout simplement le volume d'une sphère de rayon $2r$. En effet, les centres des objets ne peuvent pas s'approcher à une distance inférieure à $2r$. L'extension à une assemblée d'objets anisotropes nécessite de considérer un critère supplémentaire de définition pour le système : la distribution angulaire des bâtonnets. Chacun de ceux-ci peut en effet pointer dans une direction donnée. Si nous appelons $f(\Omega)$ la fonction d'orientation des objets dans l'angle solide Ω , nous pouvons écrire l'équation de normalisation de f :

$$\int f(\Omega) d\Omega = 1 \text{ Eq (2)}$$

La fonctionnelle de l'énergie libre écrite sous la forme de l'équation (1) doit être étendue. En appelant $c = N/V$ la densité numérique des objets, où N est le nombre d'objets considérés, nous pouvons écrire :

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \ln c - 1 + \int f(\Omega) \ln(f(\Omega)) d\Omega + \frac{1}{2} c \int \int f(\Omega) f(\Omega') \beta d\Omega d\Omega' + O(c^2) \text{ Eq (3)}$$

Les termes de cette équation ont les origines suivantes :

- Un terme entropique positionnel : $Nk_B T (\ln c - 1)$, hérité de la théorie des gaz parfaits.
- Un terme entropique orientationnel : $Nk_B T \int f(\Omega) \ln(f(\Omega)) d\Omega$
- Un terme d'interaction de cœur dur, prenant en compte la notion de

$$\text{volume exclu : } \frac{Nck_B T}{2} \int \int f(\Omega) f(\Omega') \beta d\Omega d\Omega'$$

Dans ce dernier terme, nous faisons apparaître l'interaction entre deux particules, l'une orientée dans la direction Ω et l'autre dans la direction Ω' . Le terme de volume exclu β peut être calculé sous la forme :

$$\beta = 2DL^2 |\sin(\gamma(\Omega, \Omega'))| \text{ Eq (4)}$$

où γ est l'angle entre les deux directions Ω et Ω' , comme illustré à la Figure 1.

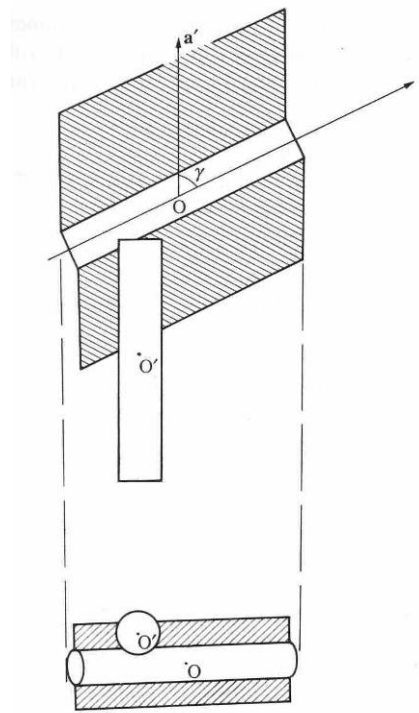


Figure 1: Représentation du volume exclu pour deux particules anisotropes (issu de [44])

L'équation (4) montre simplement que le volume exclu est minimal pour un angle γ tendant vers 0. La minimisation du terme énergétique correspondant favorise ainsi une configuration parallèle des particules.

L'interaction de cœur dur de l'équation (3) devient alors :

$$F_{interaction} = \frac{Nck_B T}{2} \iint f(\Omega) f(\Omega') \beta \, d\Omega \, d\Omega'$$

$$\frac{F_{interaction}}{Nk_B T} = \frac{c}{2} \iint f(\Omega) f(\Omega') 2DL^2 |\sin(\gamma(\Omega, \Omega'))| \, d\Omega \, d\Omega'$$

$$\frac{F_{interaction}}{Nk_B T} = \phi \frac{DL^2}{V} \iint f(\Omega) f(\Omega') |\sin(\gamma(\Omega, \Omega'))| \, d\Omega \, d\Omega' \text{ Eq (5)}$$

Pour simplifier l'écriture, nous avons introduit la fraction volumique $\phi = cV_{\text{part}}$ avec V_{part} le volume d'une particule. La fraction volumique, comprise entre 0 et 1, est l'une des caractéristiques importantes d'une suspension et est plus parlante que la densité numérique en particules.

Le modèle d'Onsager est naturellement basé sur la minimisation de l'énergie libre des particules. La variable la plus importante de ces expressions est la fonction d'orientation f . Nous appelons θ l'angle entre l'axe moyen des directions des particules (ou axe du directeur nématique) et la direction de la particule considérée. Onsager a choisi d'exprimer la fonction f sous la forme arbitraire suivante d'une fonction d'essai de la forme :

$$f(\theta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{4\pi \sinh \alpha} \text{ Eq (6)}$$

En fait, n'importe quelle fonction d'essai aurait pu convenir, à condition de présenter la même allure que celle-ci (c'est à dire qu'elle soit piquée autour de $\theta = 0$) ; α est un paramètre strictement positif. Intuitivement, si le système est très dilué, l'interaction entre deux particules sera faible. Le terme d'interaction sera donc particulièrement petit et la fonction de distribution restera isotrope. Si le système est plus concentré, alors le terme d'interaction devient prépondérant. Alors, la minimisation de l'Eq (4) conduit à une valeur d'angle θ tendant vers 0. Dans ce cas, la fonction de distribution devient anisotrope, avec un paramètre α devenant grand. Dans ces conditions, il est possible de calculer le paramètre d'ordre de la transition. En effet, l'ordre orientationnel est quantifié par ce paramètre d'ordre, généralement qualifié de nématique [44].

$$S = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle$$

Nous reconnaissons dans cette expression le second polynôme de Legendre en $\cos \theta$. Calculer la moyenne de cette expression revient à moyenniser sur

l'ensemble des orientations possibles des particules, c'est-à-dire en utilisant la fonction f de distribution d'orientation.

$$S = \int_0^\pi 2\pi \sin\theta f(\theta) \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) d\theta$$

Les valeurs limites de ce paramètre sont 1 au maximum, pour une assemblée d'objets parfaitement orientés dans le sens du directeur. Une assemblée isotrope aura une équiprobabilité d'orientations, se traduisant de fait par un paramètre d'ordre $S = 0$ qui traduit l'absence d'organisation orientationnelle. Certaines études [46] ont prévu, en cas de perturbation extérieure (champ magnétique, champ électrique, contraintes, etc.) l'apparition d'un paramètre d'ordre négatif. Ces prédictions ont justement été vérifiées dans le cas d'un autre cristal-liquide minéral, les suspensions de bâtonnets de goethite [18]. La valeur minimale de S est alors de $-1/2$. Une dernière remarque est judicieuse. Si α est très grand devant 1, S peut s'approximer par $(1 - 3/\alpha)$.

Un calcul difficile à partir de la fonction f permet de remonter aux valeurs des fractions volumiques des deux phases isotrope et nématique en coexistence à la transition du 1^{er} ordre I/N :

$$\varphi_{\text{nématique}} = 4,5 \frac{D}{L} \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{isotrope}} = 3,3 \frac{D}{L}$$

Nous obtenons des valeurs de fractions volumiques de transition inversement proportionnelles au rapport d'aspect des particules et indépendantes de la température. Ce critère athermal est caractéristique des modèles d'objets ne subissant que des interactions de « cœur dur ». Seule la fraction volumique (et donc la concentration) joue un rôle prépondérant dans la nature de la phase observée. Nous en revenons ainsi à la définition de base d'un cristal liquide lyotrope. Les fractions volumiques comprises entre ces deux bornes représentent donc des systèmes biphasiques. La largeur du fuseau biphasique est cependant très sensible à la polydispersité du système. Le paramètre d'ordre de la phase

nématique à la transition est élevé dans ce modèle. Nous obtenons une valeur de $S = 0,84$ typique d'une transition fortement du 1^{er} ordre.

L'analyse numérique proposée dans l'article de revue [45] nous donne des valeurs légèrement différentes. L'itération informatique permet d'affiner le calcul, qui devient plus précis qu'avec la fonction d'essai proposée par Onsager :

$$\varphi_{\text{nématique}} = 4,2 \frac{D}{L} \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{isotrope}} = 3,3 \frac{D}{L}$$

Le paramètre d'ordre obtenu alors à la transition pour la phase nématique est $S = 0,79$.

Le modèle d'Onsager, basé sur un développement du viriel tronqué, n'est pas toujours valable quantitativement. Il ne décrit assez précisément les expériences que pour des objets suffisamment anisotropes, avec un rapport L/D typiquement supérieur à 100. Pour des valeurs de L/D inférieures, il est indispensable d'adapter ce modèle pour prendre en compte des interactions plus complexes (à plusieurs particules) entre les objets en solution. Par ailleurs, dans le cas de particules chargées dispersées dans l'eau, comme les nanoparticules de rutile étudiées dans cette thèse, il est nécessaire de considérer non seulement les interactions de cœur dur mais aussi les répulsions électrostatiques.

1.2. Les simulations numériques de Monte-Carlo

La recherche de méthodes numériques pour modéliser et surtout améliorer les prédictions du modèle d'Onsager, en particulier pour les faibles rapports d'aspect, fait l'objet de nombreux travaux. Sans entrer dans les détails, nous n'allons développer ici que les simulations numériques inspirées de la méthode de Monte Carlo [47] appliquée aux sphérocyindres [48].

Le travail effectué sur les sphérocyindres (des cylindres de longueur L et de diamètre D terminés par deux hémisphères) a permis de montrer qu'il était possible d'observer l'apparition d'une phase nématique pour des objets ayant un rapport d'aspect $L/D = 3,7$ ce qui est une valeur assez faible. (Nous attirons toutefois l'attention sur le fait que le rapport d'aspect usuel qui est le rapport longueur sur diamètre est alors exprimé par $L/D + 1$, puisque la longueur L ne comprend pas les extrémités sphériques.) Ce travail permet aussi de prédire les fractions volumiques attendues à la coexistence en fonction du rapport d'aspect (Figure 2).

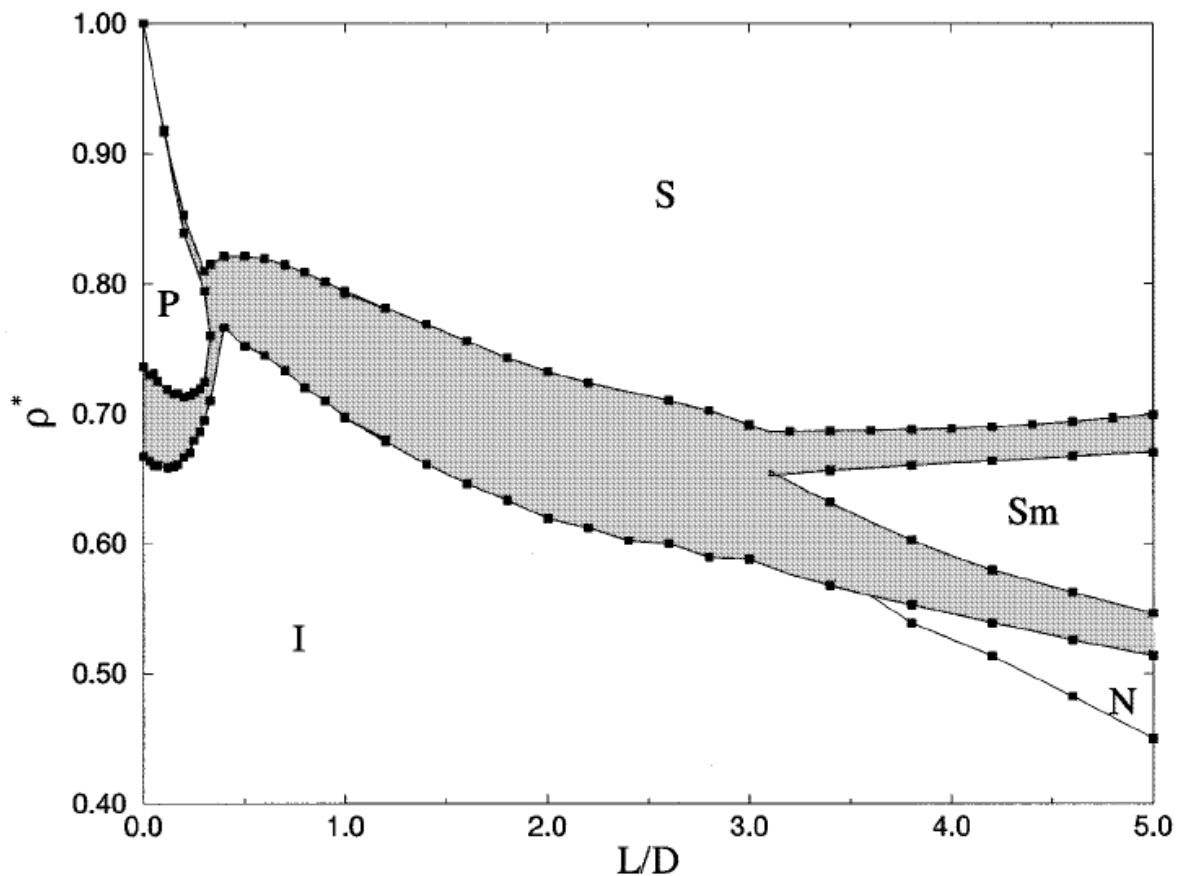


Figure 2: Diagramme de phases pour les sphérocyindres. ρ^* est la fraction volumique réduite $\rho^* = \phi / \phi_{\text{compact}}$. Ici, I : Isotrope, N : Nématique, Sm : Smectique, S : Cristal, P : Cristal Plastique

Le terme ϕ_{compact} désigne la fraction volumique maximale. Il s'agit alors de calculer cette valeur. Pour cela, nous représentons le système par un empilement compact hexagonal de billes qui subissent un étirement axial parallèle jusqu'à

atteindre une longueur L . La fraction volumique de ce réseau est donc définie par :

$$\varphi_{compact} = \frac{\pi}{6} \frac{2 + 3 \frac{L}{D}}{\sqrt{2} + \sqrt{3} \frac{L}{D}}$$

Par un calcul simple, il est alors possible de lire dans la Figure 2 les fractions volumiques typiques de transition proposées par ce modèle.

La comparaison avec le modèle d'Onsager initial peut alors être faite. Pour les rapports d'aspect élevés, la simulation numérique donne les mêmes résultats. Dès que ce rapport diminue, la simulation diverge du modèle d'Onsager. On constate que le modèle d'Onsager surestime assez largement les fractions volumiques à la coexistence ; les simulations numériques permettent d'abaisser notablement ces valeurs caractéristiques.

1.3. Prise en compte des interactions électrostatiques

Comme nous l'avons dit auparavant, il est indispensable de prendre en compte les interactions électrostatiques présentes dans une suspension aqueuse de colloïdes. La nature même d'un oxyde implique l'importance des charges de surface qui assurent la stabilité des particules dans le solvant, en évitant la floculation.

Les effets de la charge de surface, et donc les interactions électrostatiques, sont directement gouvernés par la force ionique du système. En ce qui concerne la morphologie de la particule, dans le cadre du modèle d'Onsager, la présence de ces charges de surface entraîne l'apparition d'une couche limite d'ions en solution qui conduit à définir une taille effective plus grande que la taille « nue ». Le diamètre de la particule est naturellement le plus sensible à cet effet

puisque, l'épaisseur de la couche limite étant la même pour la longueur L et pour le diamètre D , l'effet est relativement plus important pour le diamètre.

Cette question de la charge électrique est déjà discutée dans l'article original d'Onsager, qui prend ainsi en compte l'existence de la double couche électrique à la surface des objets. La correction au modèle reste donc assez simplifiée. En première approximation (d'ailleurs assez grossière), il suffit de prendre une valeur de D légèrement supérieure, corrigée de l'épaisseur de la double couche. Cette correction est, nous le répétons, le plus souvent négligeable pour la longueur L , bien qu'elle existe. L'augmentation de D provoque donc l'augmentation apparente de la fraction volumique. Pour s'en persuader, il suffit de considérer que la fraction volumique effective est reliée à la fraction volumique « nue », par une multiplication par le rapport des volumes.

La correction électrostatique, même simplifiée ainsi, reste cependant difficile à modéliser avec la théorie d'Onsager. En effet, les interactions électrostatiques ne correspondent pas à un potentiel de cœur dur.

Pour une force ionique moyenne, nous allons reprendre des résultats obtenus précédemment [45]. Comme nous venons de le mentionner :

- Le rapport d'anisotropie devient L/D_{eff}
- La fraction volumique s'exprime par $\varphi_{\text{eff}} = \varphi V_{\text{eff}}/V$

Dans les conditions définies par la théorie d'Onsager, nous avons donc $D < D_{\text{eff}} \ll L$. Dans ce cas, à la transition, les fractions volumiques peuvent être exprimées en fonction du diamètre effectif.

$$\varphi_{\text{nématique}}^{\text{eff}} = 4,2 \frac{D_{\text{eff}}}{L} \quad \text{et} \quad \varphi_{\text{isotrope}}^{\text{eff}} = 3,3 \frac{D_{\text{eff}}}{L}$$

Or le volume de la particule est donné par $V_{\text{eff}} = \pi/4 \times L(D_{\text{eff}})^2$. Nous pouvons donc écrire plus généralement:

$$\phi^{eff} \approx \phi \left(\frac{D_{eff}}{D} \right)^2 \text{ et donc } \phi = Cst \frac{D^2}{LD_{eff}}$$

Puisque le diamètre effectif diminue avec la force ionique, l'augmentation de la concentration en sel accroît la fraction volumique correspondant à l'apparition de la phase nématique.

Diverses études successives (par exemple sur les suspensions de virus fd[49]) ont montré que ce style d'approche était satisfaisant et permettait de prévoir les valeurs de la transition observées expérimentalement. Il est donc possible à partir de la valeur de la force ionique, des dimensions de la particule et de la concentration, de prévoir, dans le cadre du modèle d'Onsager et ses développements ultérieurs, les valeurs des fractions volumiques caractéristiques à la transition.

La valeur du diamètre effectif peut être calculée. Pour cela, il est nécessaire de faire appel à la définition du potentiel électrique en solution gouverné par une équation de Poisson-Boltzmann. Une explication théorique [50] explicite la physique de ces interactions entre particules en montrant, à l'aide de quelques approximations, que la distance entre particules est régie par la valeur du potentiel électrique de la couche ionique de surface. Cette distance dépend donc de la charge de surface de la particule, du diamètre de cette particule et de la longueur de Debye (dépendant de la permittivité du solvant).

2. Expériences

Nous allons maintenant présenter les résultats portant sur l'étude de la suspension concentrée de nanobâtonnets de rutile synthétisés par la méthode présentée précédemment. Pour une suspension assez concentrée, nous espérons observer l'apparition d'une phase cristal liquide nématique et même de la coexistence de phases I/N, qui est le signe thermodynamique non-équivoque de

la transition. L'observation de cette coexistence est cependant très gênée par le caractère particulièrement diffusant, dans le domaine optique, du rutile, même sous sa forme nanométrique. C'est pour cela que la mise en place d'un protocole expérimental bien précis est nécessaire.

Nous avons donc utilisé de fins capillaires plats d'une épaisseur de 30 à 50 μm qui permettent une observation relativement aisée en microscopie optique. Pour une épaisseur supérieure, les suspensions sont trop diffusantes, tandis qu'une épaisseur plus faible pourrait rendre difficile le remplissage des capillaires. La préparation d'un capillaire est simple. A l'aide d'une petite pompe, la suspension est aspirée dans le capillaire. Lorsque ce dernier est rempli environ à moitié, il est retiré de la suspension et l'aspiration est prolongée pour centrer le liquide au milieu du capillaire. Il est ainsi possible de sceller le capillaire (à la flamme) à ses deux extrémités. Un vernis peut alors être déposé sur les deux soudures pour en renforcer l'étanchéité.

2.1. Microscopie optique en lumière polarisée

Cette technique est une méthode de caractérisation bien connue dans le domaine des cristaux liquides qui exploite les propriétés de biréfringence des suspensions étudiées. Celles-ci sont donc conditionnées en capillaires plats. Entre polariseurs croisés, la déviation du plan de polarisation de la lumière du fait de la biréfringence peut être détectée par l'apparition d'une intensité lumineuse transmise après l'analyseur du montage. Bien que la biréfringence d'une suspension ne soit pas à strictement parler synonyme d'ordre cristal liquide, cet effet est cependant un excellent indice de l'existence d'une mésophase.

2.1.1. Les échantillons isotropes

Cela peut paraître paradoxal mais la phase isotrope a été la première à avoir été observée d'une manière régulière. La présence de cette phase isotrope provient

du fait que la concentration en particules dans la suspension est trop faible. La fraction volumique est typiquement inférieure à 3 %.

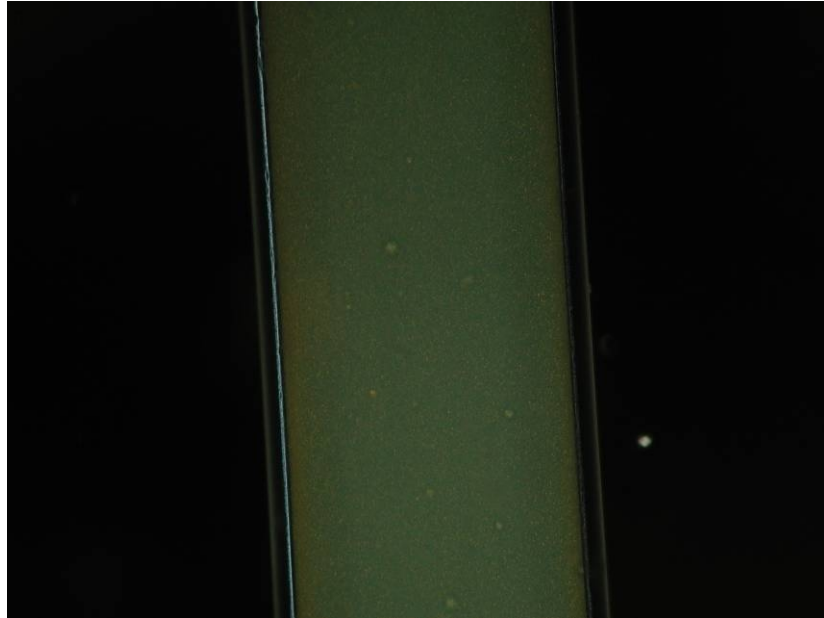


Figure 3: Phase isotrope d'une suspension à $\phi=2\%$ dans un capillaire de $50\mu\text{m}$

La Figure 3 ci-dessus montre l'existence d'une légère diffusion dépolarisée puisque l'échantillon isotrope peut être décelé entre polariseurs croisés. Pour s'en assurer, il suffit de vérifier que l'intensité de la lumière diffusée ne varie pas lors de la rotation de l'échantillon ; il n'y a donc aucun axe privilégié dans le système.

La phase isotrope peut cependant montrer une biréfringence d'écoulement assez caractéristique lorsqu'on applique une contrainte mécanique suffisante sur la suspension. Le déclin de cette biréfringence dépend grandement de la viscosité du système, et dans nos expériences, elle disparaît en quelques secondes.

2.1.2. Les échantillons à la coexistence de phase

L'augmentation de la concentration en particules dans la suspension, et donc de la fraction volumique, a permis l'observation de capillaires présentant une coexistence de phases entre une phase isotrope et une phase fortement

biréfringente. Il s'agit donc bien d'une transition du premier ordre. Au départ, la suspension a une concentration uniforme dans le capillaire. Puis, localement, certaines particules vont se rapprocher pour former un germe de goutte ordonnée où elles vont être en interaction plus forte. Ces gouttes vont croître, selon des processus de croissance des plus classiques. Etant plus denses en particules, elles sédimentent en bas du capillaire si ce dernier est conservé verticalement. En microscopie optique en lumière polarisée, ces gouttes sont fortement biréfringentes et apparaissent lumineuses entre polariseurs croisés. La formation de ces gouttes, qui sont parfois appelées tactoïdes, constitue la preuve du caractère thermodynamique et spontané de la transition de phases.

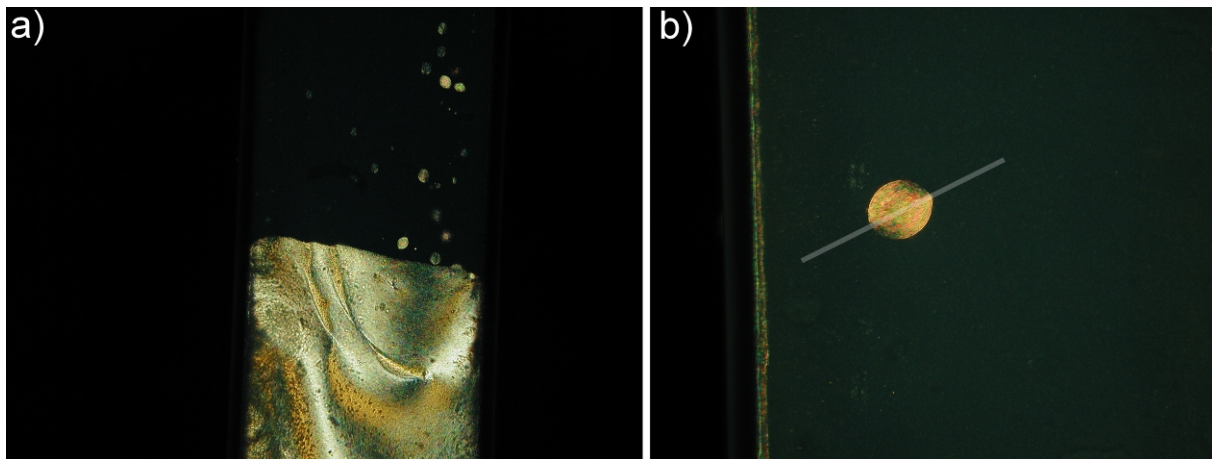


Figure 4: Pour $\phi=9\%$, dans un capillaire de $40\ \mu\text{m}$ a) biphase isotrope/nématique ; les phases se séparent en une phase nématique, plus dense, en bas du capillaire et une phase isotrope, moins dense, en haut b) Tactoïde (goutte nématique) en formation qui va sédimenter en bas du capillaire. La ligne droite est la direction du directeur

L'étude en microscopie optique de la phase nématique permet d'obtenir des informations sur celle-ci (Figure 4). Dans la plupart des capillaires, la texture de cette phase n'indique pas l'existence d'un monodomaine bien orienté. La Figure 4a) montre une phase nématique qui présente une texture (ensemble de domaines nématiques d'orientations différentes) en son sein, signe d'un alignement imparfait. Les tactoïdes sédimentent et forment des domaines qui ne s'orienteront pas ensuite les uns par rapport aux autres pour former un seul domaine. L'axe gris indiqué sur la Figure 4b) est la direction du directeur du domaine nématique qui compose ce tactoïde. Cette goutte de mésophase

présente une nette biréfringence qui est à l'origine du contraste avec la phase isotrope.

La proportion de phase nématique dépend naturellement de la fraction volumique. Plus la suspension est concentrée en particules, plus la proportion de mésophase sera grande. Un relevé de cette proportion peut être effectué par microscopie optique en mesurant la hauteur de la phase nématique dans le capillaire et en divisant cette valeur par la taille totale de l'échantillon. Si le capillaire est correctement rempli et ne présente pas de bulles, on obtient ainsi le pourcentage de phase nématique dans l'échantillon. En reportant cette valeur en fonction de la fraction volumique, nous pouvons dresser un diagramme de phases (Figure 5).

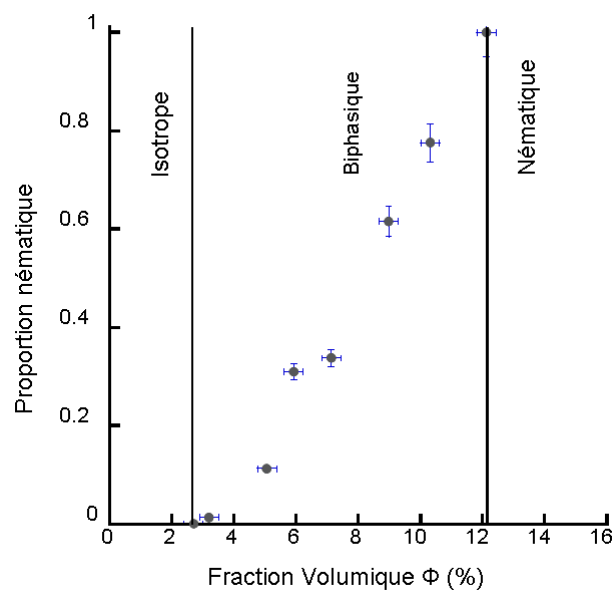


Figure 5: Diagramme de phases de la transition isotrope/nématique en fonction de la fraction volumique.

La première remarque que cette figure inspire est de constater la largeur relativement importante de ce fuseau biphasique, comparée aux prédictions du modèle d'Onsager et des simulations numériques. La largeur relative prédite est de l'ordre de $4/3$ alors que la largeur expérimentale est de l'ordre de 4. Comme discuté précédemment, ceci est le signe d'une assez forte polydispersité. Nous

savions que notre système était polydisperse, nous en avons là une autre preuve expérimentale. Rappelons ici en pratique l'influence de la polydispersité. Les premières gouttes de phase nématique seront les plus riches en grandes particules et apparaissent à de faibles valeurs de fraction volumique. Au contraire, le domaine biphasique s'étendra vers les fortes fractions volumiques jusqu'à ce que les dernières gouttes de nématique, riches en particules les moins anisotropes, se soient formées. L'étude complète et détaillée de l'influence de la polydispersité sur un système modèle a déjà été menée par le groupe de H. Lekkerkerker à Utrecht [45]. Il ne nous a donc pas paru ici opportun d'effectuer une étude comparable de cet effet complexe.

Une autre observation peut être faite au sujet de l'influence d'une élévation de température sur le diagramme de phases. Nous avons choisi deux échantillons correspondant à l'intérieur du fuseau biphasique ($\varphi = 5\%$ et 9%) et nous les avons placés à 70°C . Pour ces deux échantillons, la mesure des proportions de phase nématique ne varie pas entre 20 et 70°C . Cela illustre le caractère athermal, en première approximation, de la transition isotrope/nématique pour notre système. Pour rappel, ce caractère n'est pas toujours vérifié pour les systèmes minéraux. Ce caractère se retrouve pour les suspensions de V_2O_5 , mais pas tout à fait pour la goethite (FeOOH), deux systèmes précédemment étudiés dans le groupe.

2.1.3. Les échantillons en phase nématique

L'augmentation progressive de la fraction volumique (au delà de 12%) permet d'obtenir une phase complètement nématique, et ce avant que la viscosité trop élevée n'empêche la mise en forme des échantillons, approximativement pour $\varphi_{\text{vol}} > 16\%$. Cette phase nématique présente en microscopie optique en lumière polarisée des textures caractéristiques, appelées *Schlieren* (Figure 6). Il est aussi

possible de distinguer des lignes noires parcourant la phase comme des fils, qui ont donné son nom à cette texture.

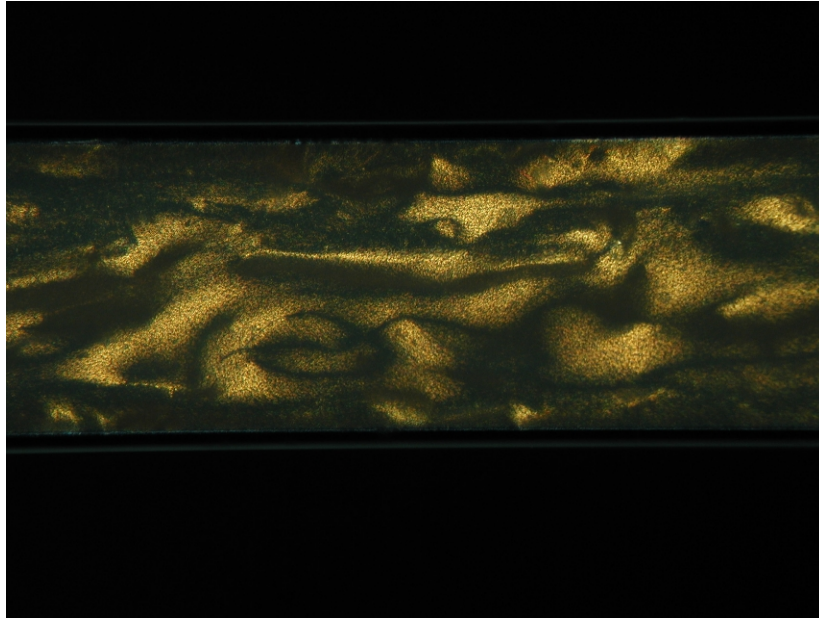


Figure 6: Texture Schlieren de la phase nématique obtenue à $\phi=13\%$.

Ces défauts sont appelés des lignes de désinclinaison. Le directeur du nématique est alors perpendiculaire à cette ligne, en général dans le plan du capillaire. On parle alors d' « ancrage planaire » du directeur. Ceci conduit à une extinction de la lumière entre polariseurs croisés pour les points correspondant à une orientation du directeur nématique parallèle ou perpendiculaire au polariseur. Une étude complète [51] en décrit la physique, mais nous ne la développerons pas dans ce présent manuscrit. L'orientation des domaines nématiques peut être produite par l'effet de l'aspiration de la suspension dans le capillaire. Le directeur suit alors le sens de l'écoulement et est alors parallèle au grand axe du capillaire. Il est ainsi possible de produire des échantillons bien orientés (Figure 7).

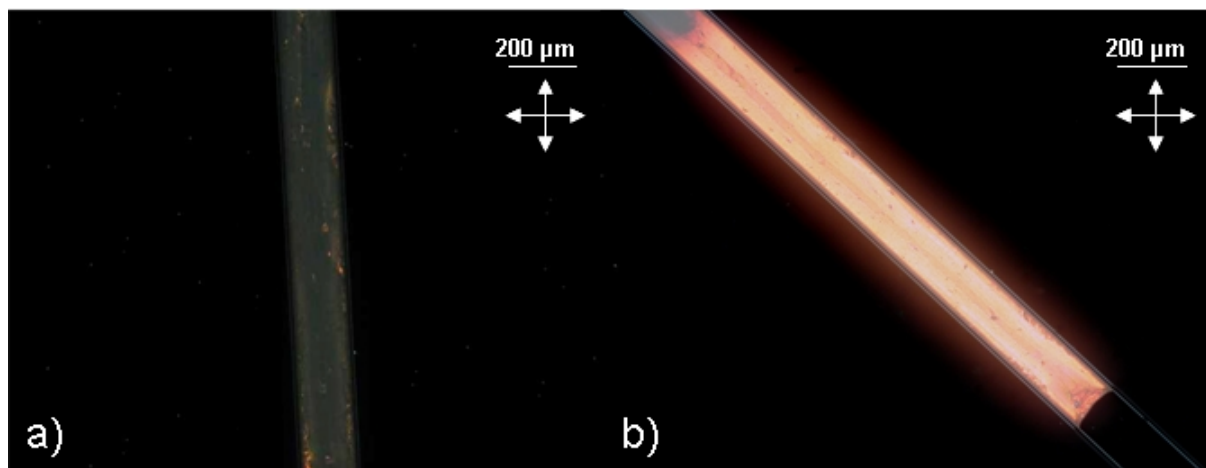


Figure 7: Observation par microscopie optique entre polariseurs croisés d'un échantillon nématique bien orienté placé à a) 0° et b) 45° du polariseur.

L'ancrage des domaines nématiques peut se faire cependant perpendiculairement aux parois du capillaire. Ce cas est appelé « ancrage homéotrope ». L'observation d'une phase nématique dans cet ancrage est aisée, puisque cette configuration est facilement reconnaissable.

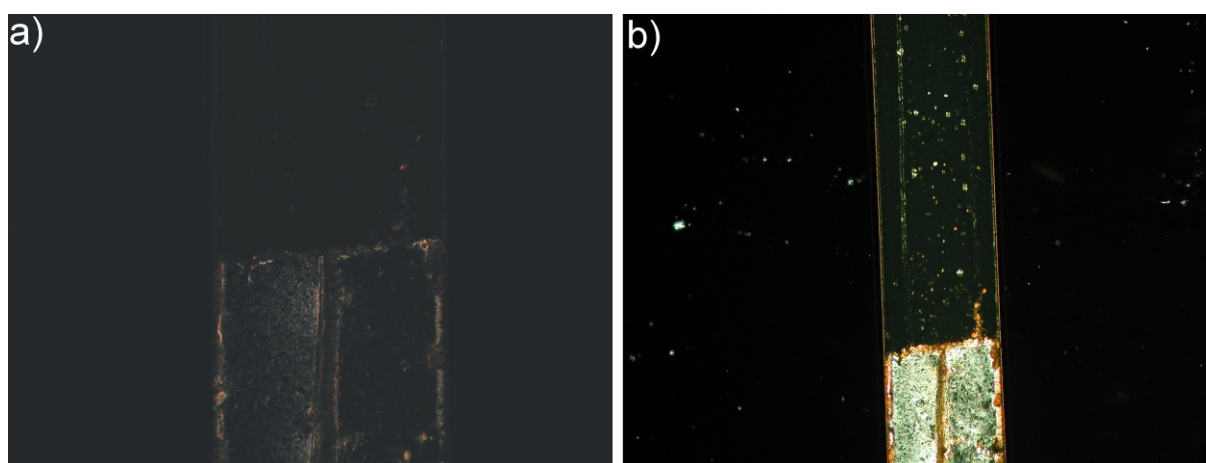


Figure 8: Capillaire de $50\mu\text{m}$ d'une suspension à $\phi=8\%$. a) Biphasique b) Biphasique sous contrainte (vue plus large)

En effet, le directeur du nématique étant alors perpendiculaire à la paroi, la direction de polarisation de la lumière n'est pas déviée par le passage à travers la mésophase, et la microscopie ne permet pas de détecter d'intensité lumineuse (Figure 8a). La texture de cette phase est cependant reconnaissable par une simple inclinaison du capillaire, puisqu'ainsi la direction du directeur est

légèrement déviée par rapport au polariseur. Une autre expérience simple consiste à appuyer sur la surface du capillaire. La contrainte mécanique subie par la phase nématique à l'intérieur aligne pendant un temps court le directeur dans le sens de l'écoulement (parallèle au grand axe du capillaire). Ceci se traduit par l'illumination de la zone (Figure 8b). Le fait que nous revenions à un ancrage homéotrope après le relâchement de la contrainte est une bonne illustration de l'élasticité et de l'ancrage des nématiques.

2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles

L'utilisation de la diffusion des rayons X est le passage obligé pour toute caractérisation complète d'une mésophase. Nous avons utilisé deux dispositifs différents. Le premier est le montage du laboratoire, qui nous a permis des mesures régulières d'exploration et de vérification. Ces mesures nous ont permis de déterminer les échantillons intéressants et de les trier en fonction de leur qualité d'alignement. Le second dispositif est la ligne ID02 de l'E.S.R.F. qui présente à la fois un flux en photons et une stabilité supérieurs à la plupart des lignes actuellement disponibles auprès des différentes installations de rayonnement synchrotron. Ces expériences se sont avérées cruciales pour déterminer les propriétés structurales de nos suspensions. L'essentiel des figures présentées dans cette partie de la thèse est en réalité issu de ces expériences.

2.2.1. Principes de l'expérience de SAXS

Nous allons maintenant présenter quelques généralités sur la technique de SAXS (diffusion des rayons X aux petits angles) sans entrer dans les détails qui sont déjà décrits dans des ouvrages de référence [52-53] :

L'intensité diffusée est donnée, pour un vecteur de diffusion \vec{q} , par :

$$I(\vec{q}) = |F(\vec{q})|^2$$

Où F est l'amplitude diffusée et \vec{q} le vecteur de diffusion dont le module est défini par $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$ (Figure 9).

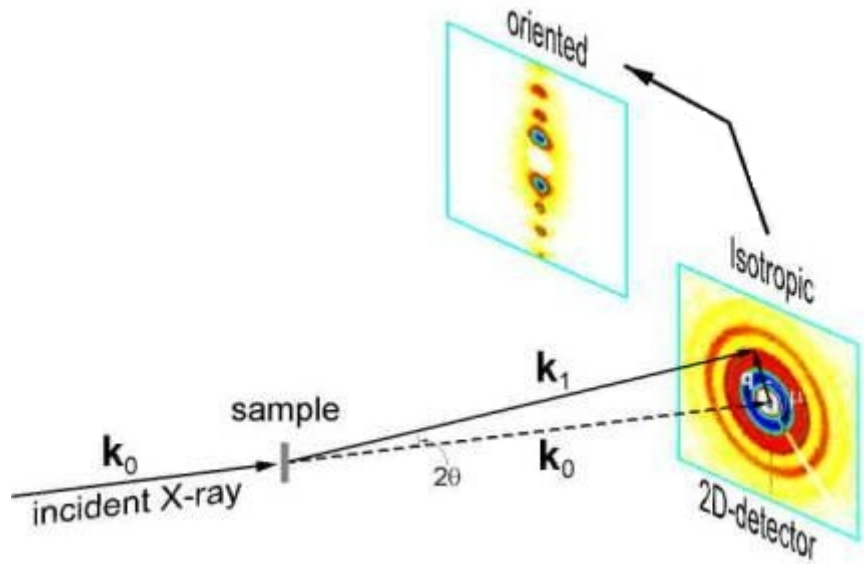


Figure 9: Principes de la mesure en SAXS

L'amplitude diffusée s'écrit :

$$F(\vec{q}) = \sum_1^N f_i e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}_i}$$

pour N atomes de pouvoir diffusant f_i , situés aux coordonnées \vec{x}_i dans l'espace. En passant à une distribution continue de densité électronique ρ , l'intensité diffusée apparait comme la transformée de Fourier de la fonction P d'auto-corrélation de la densité électronique :

$$I(\vec{q}) = \iint \rho(\vec{x})\rho(\vec{x} + \vec{u}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} d\vec{x}d\vec{u} = \int P(\vec{x}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} d\vec{x}$$

$$F(\vec{q}) = \int \rho(\vec{x}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} d\vec{x}$$

$$P(\vec{x}) = \int \rho(\vec{x})\rho(\vec{x} + \vec{u}) d\vec{u}$$

Pour un système peu dense en particules, identiques, de densité électronique ρ et distribuées aléatoirement dans un solvant connu de densité électronique ρ_0 , l'intensité diffusée peut encore s'écrire sous la forme :

$$I(\vec{q}) = (\rho - \rho_0)^2 |\Sigma(\vec{q})|^2$$

La fonction Σ est la transformée de Fourier de la fonction de forme des objets étudiés. Le système étant très dilué, il n'y a donc pas de corrélation entre les objets. La morphologie de nos particules peut être représentée, sommairement, comme des cylindres assez fins (avec un diamètre négligeable devant la longueur) de volume V et de longueur $2H$. Dans ce cas, l'intensité diffusée s'exprime classiquement, sous la forme du facteur de forme, par :

$$I(\vec{q}) = [(\rho - \rho_0)V]^2 \left[\frac{Si(4\pi |\vec{q}|H)}{2\pi |\vec{q}|H} - \frac{\sin^2 2\pi |\vec{q}|H}{(2\pi |\vec{q}|H)^2} \right]$$

où $Si(x) = \int_0^x \frac{\sin t}{t} dt$.

Toutefois, la suspension étudiée est composée de particules polydisperses et non pas de particules toutes identiques. Il faut donc, en toute rigueur, effectuer une moyenne statistique en tenant compte de la fonction de polydispersité. Plus gênant encore, le système n'est pas assez dilué pour que l'on puisse négliger les interactions entre particules. Les positions de celles-ci sont donc partiellement corrélées, ce qui donne lieu à un terme de facteur de structure. Faute de mieux, nous supposons, en première approximation, que l'ordre de position et d'orientation sont découplés.

La polydispersité a pour effet de lisser les oscillations caractéristiques du facteur de forme.

L'interaction entre particules conduit à introduire une fonction d'autocorrélation en positions des particules $P(\vec{r})$. L'intensité diffusée devient alors :

$$I(\vec{q}) = (\rho - \rho_0)^2 |F(\vec{q})|^2 \left[1 + 4\pi\sigma \frac{|F(\vec{q})|^2}{|F(\vec{q})|^2} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} (P(\vec{r}) - 1) d\vec{r} \right]$$

Nous avons appelé σ la densité en particules dans la suspension. Dans la fonction P , si r tend vers l'infini, les corrélations entre particules sont perdues et donc P tend vers 1. Au contraire, en cas de fortes corrélations de position, il

apparaîtra un pic plus ou moins large d'intensité diffusée pour une valeur de q correspondant, en première approximation, à $2\pi/d$ où d est la distance moyenne entre particules. De plus, le cliché de diffusion d'un monodomaine nématique est naturellement anisotrope. Dans le cas d'une suspension de bâtonnets, il est le plus souvent formé de deux pics de diffusion, correspondant à la distance d , situés dans la direction perpendiculaire au directeur. Un traitement plus rigoureux devrait faire appel à des méthodes de physique statistique des liquides, bien au delà du cadre de cette thèse.

2.2.2. Expériences

Le cliché de diffusion des rayons X aux petits angles de la phase biréfringente, réalisé à l'E.S.R.F. sur la ligne ID02, est présenté à la figure 10. La description de cette ligne existe [54], nous renvoyons le lecteur vers l'annexe A pour plus de détails. Ce cliché ne présente aucun pic fin, ce qui traduit l'absence de tout type d'ordre de position à longue distance. En revanche, l'anisotropie du cliché est manifeste et permet donc d'identifier, sans aucune ambiguïté, cette mésophase comme une phase nématique.

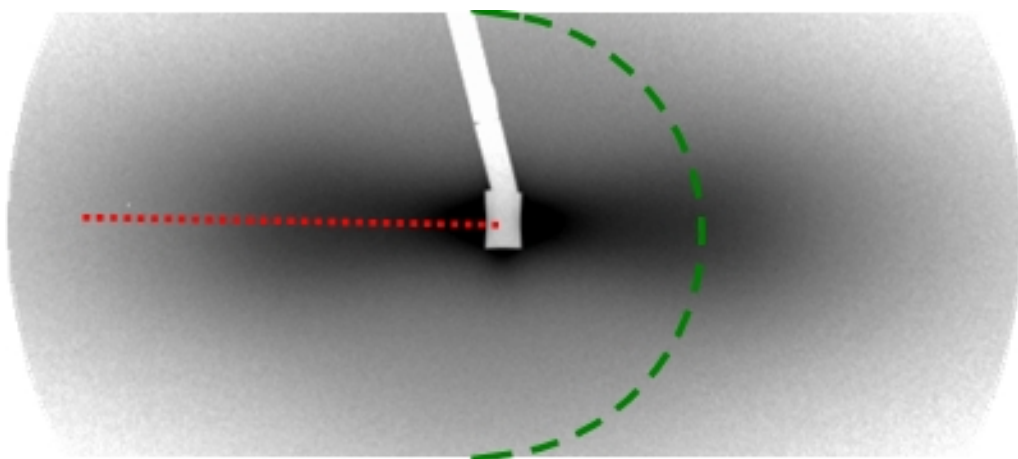


Figure 10: Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles de la phase nématique à $\phi=12\%$

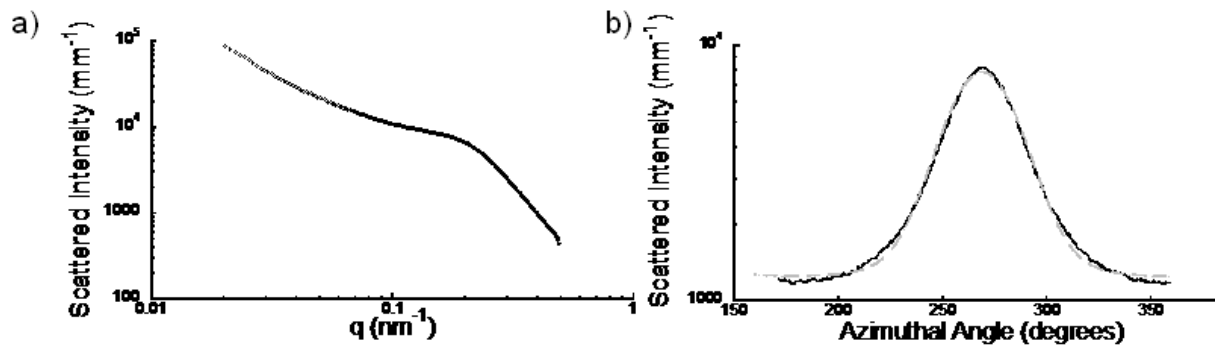


Figure 11: a) Profil radial (selon la ligne pointillée de la figure 10) b) Profil azimuthal (selon l'arc en tirets de la figure 10)

Un enregistrement radial de l'intensité diffusée le long de la tâche de diffusion (figure 10, ligne pointillée et Figure 11a) montre l'existence d'un épaulement dans le déclin de l'intensité diffusée avec le module du vecteur de diffusion. Cet épaulement est la preuve de l'existence d'une petite corrélation des positions des particules dans les directions perpendiculaires au directeur. Le pic d'interférence disparaît en phase isotrope ; il est dû à des interférences entre les particules et non au facteur de forme. Comme mentionné plus haut, la position de ce pic de corrélation permet de remonter, en première approximation, à la distance moyenne entre particules. Dans cet exemple, $q \sim 0,15 \text{ nm}^{-1}$, ce qui conduit à une valeur de $d \approx 40\text{-}45 \text{ nm}$. Cette valeur peut être comparée à la distance moyenne calculée à partir de la fraction volumique et du diamètre des bâtonnets. En imaginant que les particules se placent en files rectilignes organisées en réseau hexagonal, nous pouvons relier la distance entre particules à la fraction volumique [55-56]. Pour une fraction volumique $\phi = 12 \%$, nous remontons donc à une valeur calculée de 36 nm qui correspond relativement bien à celle obtenue expérimentalement à partir du cliché SAXS.

Le profil azimuthal (Figure 11b) permet de décrire l'extension angulaire du pic de diffusion. La largeur de ce profil reflète l'anisotropie de la diffusion. Ainsi, plus ce profil est fin, plus les bâtonnets sont bien alignés au sein de la phase, c'est-à-dire plus le paramètre d'ordre nématique S est élevé. Il est d'ailleurs

possible d'obtenir la valeur de S en exploitant ce profil azimuthal de diffusion en utilisant des méthodes de calcul maintenant bien établies [57-58] par le biais d'un ajustement faisant appel à une fonction de distribution orientationnelle de la forme dite de « Maier-Saupe ». Cet ajustement nous fournit un paramètre d'ordre $S = 0,75 \pm 0,05$. Cette valeur correspond bien à la prévision d'Onsager d'un fort saut de paramètre d'ordre nématique à la transition. Ainsi, les bâtonnets sont très bien alignés le long du directeur, leur direction moyenne commune.

2.2.3. Expériences sous cisaillement

Il est possible d'induire un alignement des particules sous cisaillement, comme nous l'avons vu grâce à l'existence d'une forte biréfringence d'écoulement en microscopie optique. L'étude par SAXS peut se révéler utile pour acquérir une information supplémentaire sur l'aptitude d'une suspension diluée à s'aligner sous la contrainte, pour déterminer le sens d'orientation des bâtonnets et l'orientation maximale qu'il est possible d'obtenir.

Afin de réaliser cette expérience, nous avons utilisé un montage de cisaillement par cellule de Couette, Figure 12a).

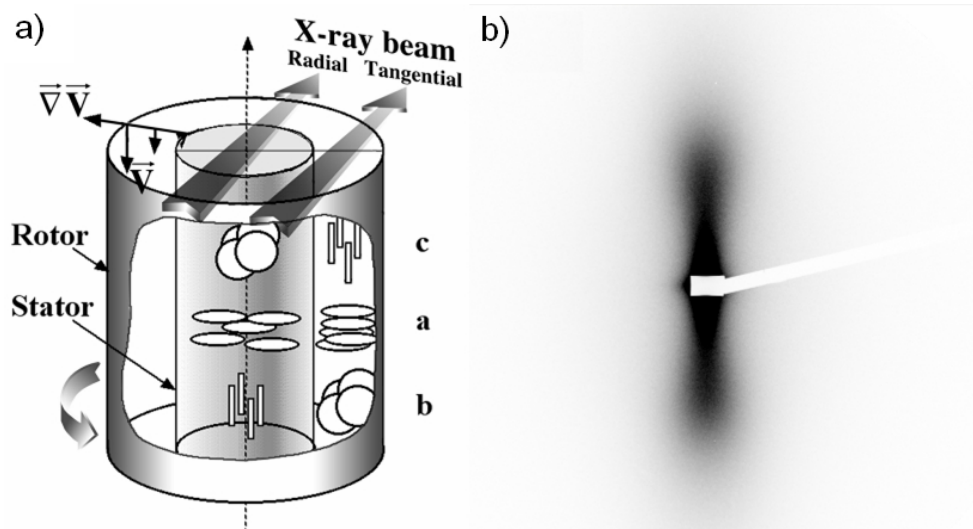


Figure 12: a) Représentation d'une cellule de Couette adaptée à l'expérience de SAXS. b) Cliché de diffusion d'une suspension à $\phi=3\%$ cisailée à 750 rad/s

L'utilisation d'un dispositif de Couette compatible avec une ligne SAXS est particulièrement indiquée pour suivre l'alignement induit dans un échantillon soumis à une contrainte de cisaillement. Dans notre étude, nous avons utilisé une suspension isotrope et nous l'avons soumise à cette contrainte mécanique.

Le cliché de diffusion, présenté sur la Figure 12b), présente un aspect très anisotrope. Les particules s'orientent donc sous la contrainte les unes par rapport aux autres avec leurs grands axes alignés le long de l'écoulement. Il n'apparaît pas de pics, même mal définis, qui nous permettraient d'estimer la distance entre particules. La phase initiale étant isotrope, est encore moins concentrée que la phase nématique dont le cliché est représenté à la Figure 10 et donc les interactions entre particules, responsables du pic de diffusion, sont encore moins marquées. L'analyse du profil azimuthal nous permet cependant de remonter à un paramètre d'ordre. Nous obtenons ainsi, pour un cisaillement de 750 rad/s, un paramètre d'ordre $S = 0,85 \pm 0,05$, valeur très élevée et même supérieure à celle de la phase nématique. Ceci illustre de manière frappante l'influence d'une contrainte mécanique sur l'organisation du système. Naturellement, le système retourne rapidement à l'équilibre lors de l'arrêt du cisaillement. La tâche de

diffusion redevient alors isotrope et ne présente plus aucun signe de l'orientation induite par le cisaillement. Le système n'est pas un gel, il relaxe sans difficulté. Pour terminer sur cet aspect, nous pouvons ajouter que notre système minéral est un bon échantillon test, qui a été utilisé pour régler des montages de cisaillement et qui ne souffre pas des effets de contraintes mécaniques.

Chapitre 3 : Propriétés Photocatalytiques

1. Dépôts de nanoparticules orientées

La facilité que possède le système à s'orienter sous la moindre contrainte mécanique nous a incité à tenter des expériences de mises en forme basées sur cette propriété. Les techniques de dépôts en couches minces, également appelées techniques de « coating », sont de plusieurs types et font appel à divers procédés que nous ne détaillerons pas. Nous pouvons cependant mentionner que ces procédés n'ont pas tous donné les mêmes résultats, surtout en ce qui concerne la qualité et la durée de vie des dépôts. Afin d'obtenir des films ayant des propriétés mécaniques identiques, il a été nécessaire de sélectionner le procédé de fabrication qui nous assurait la meilleure reproductibilité. Nous avons donc écarté assez vite les techniques de « dip-coating » qui n'ont pas montré un excellent taux de reproduction en termes d'épaisseur de films et de régularité de ces derniers. Nous ne décrirons, dans la suite de cet exposé, que le cas de films déposés par « spin-coating ».

1.1. Préparation d'échantillons orientés

La suspension de nanobâtonnets de rutile a été déposée sur un substrat de verre (une lame de microscope coupée en deux et préalablement lavée) par spin-coating. Le substrat tourne à grande vitesse (de 2000 à 6000 tours par minute) et sert de support à un dépôt produit par l'étalement d'une goutte de suspension concentrée sous la contrainte de cisaillement produit par la force centrifuge. Le dépôt obtenu est net, fortement déshydraté et montre parfois les traces du cisaillement. Ce dépôt ensuite a été placé à l'étuve deux heures, à une température de 60°C, afin d'uniformiser son humidité.

Plusieurs dépôts ont donc été réalisés dans l'objectif de vérifier la reproductibilité de la technique et de s'assurer de la bonne qualité des films. Nous avons aussi fait varier les conditions de dépôt (nature du substrat et traitement de surface de ce dernier, vitesse de dépôt ...) et la concentration de la suspension déposée. Nous avons observé quelques tendances intéressantes, que nous nous proposons de décrire dans la suite.

1.2.Observations en microscopie optique

L'utilisation de la lumière polarisée est une technique qui allie à la fois simplicité et rigueur. Si nous sommes en mesure de produire des films orientés, ces derniers vont agir sur la lumière polarisée comme le ferait une phase cristalline, en déviant la direction de polarisation de la lumière. Après l'analyseur, il y aura donc une certaine intensité lumineuse transmise.

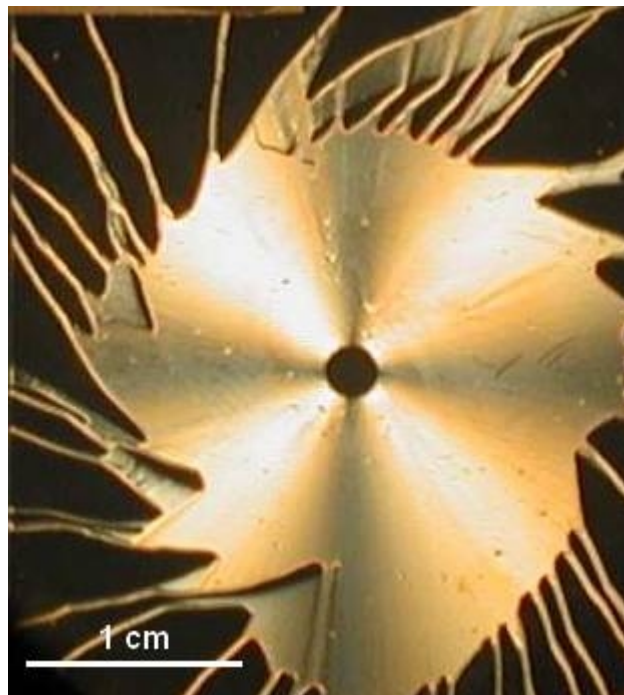


Figure 1: Dépôt orienté par spin-coating à partir d'une suspension à $\phi=9\%$, observé entre polariseur croisés

La Figure 1 montre que l'alignement se fait de manière radiale, comme on pouvait naturellement s'y attendre d'après les résultats du chapitre précédent. Les particules s'alignent sur le long de l'écoulement, comme dans le cas du cisaillement. L'observation entre polariseurs croisés de cette « Croix de Malte » est la preuve de l'alignement des particules. La rotation du film entre les deux polariseurs montre que la croix reste orientée de la même manière, les axes d'extinction étant ceux du polariseur et de l'analyseur.

La microscopie optique permet de se faire une image plus précise du film. Nous constatons que le dépôt n'est pas complètement uniforme. Il est en réalité parcouru de fines fissures réparties régulièrement dans le film. Ceci s'explique peut-être par un effet du cisaillement qui impose une contrainte telle que la suspension sèche très brutalement.

La viscosité du système peut aussi contribuer à limiter l'uniformité de la couche. Les systèmes très visqueux montrent plus de difficultés à faire des dépôts ne présentant ni fissures, ni gradients de concentrations visibles.

La variation de la qualité du dépôt en fonction de la fraction volumique en particules de la goutte déposée a été étudiée. Différents dépôts ont donc été fabriqués et ensuite observés entre polariseurs croisés (Figure 2).

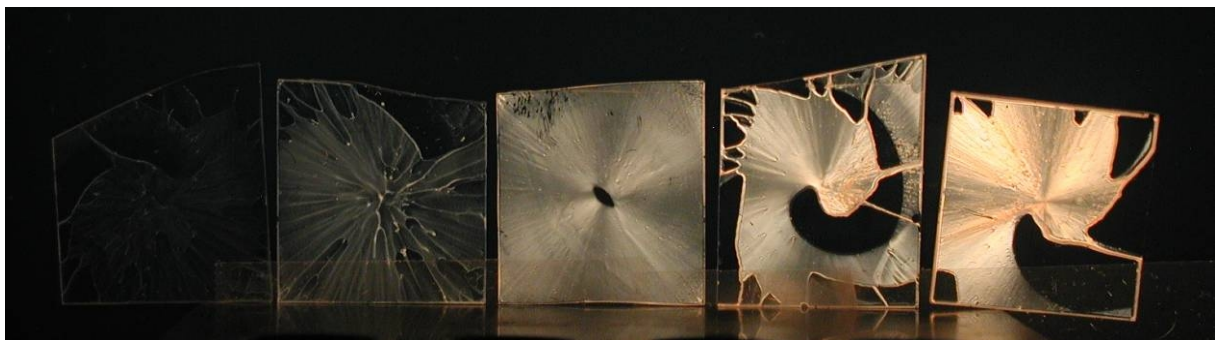


Figure 2: Dépôts réalisés avec (de gauche à droite) une suspension de $\phi = 1,2\%$, 2% , 5% , 8% , 10% , observés entre polariseurs croisés

Nous pouvons observer deux phénomènes assez intéressants. En premier lieu, il semble que l'alignement des particules dans le film ne se produise qu'à des

concentrations correspondant à la limite basse du biphasique. En dessous de cette valeur limite ($\sim 2-3\%$), on ne détecte qu'un très faible alignement localisé surtout le long des lignes principales d'écoulement de la goutte. Mais l'essentiel du dépôt n'est pas du tout aligné. La biréfringence est très légère, nous ne voyons surtout qu'un effet de diffusion.

En second lieu, lorsque la concentration augmente, la biréfringence devient plus nette. La concentration augmentant, le nombre de particules qui peuvent s'aligner s'accroît également. Nous fabriquons alors un dépôt plus dense et plus épais, qui possède donc une biréfringence plus marquée, à taux d'orientation constant.

1.3. Observations des films à l'échelle nanométrique

Nous ne pouvons nous assurer de la bonne répartition des particules ni de l'état de surface sans avoir effectué quelques expériences d'imageries à une échelle inférieure au micron. Deux informations peuvent être obtenues et présentent un intérêt notable. La première concerne la rugosité de surface ; en d'autres termes la surface est-elle vallonnée ou au contraire relativement plane ? La seconde concerne l'organisation des particules en surface. Nous pouvons en effet craindre l'existence d'une relaxation qui aurait tendance à désorienter les particules en surface.

Dans un premier temps, l'utilisation de l'AFM semble être judicieuse. En effet, cette technique expérimentale, qui permet d'observer la surface des matériaux, est assez sensible pour non seulement discerner des objets de petite taille mais surtout pour juger des variations d'épaisseurs dans le film.

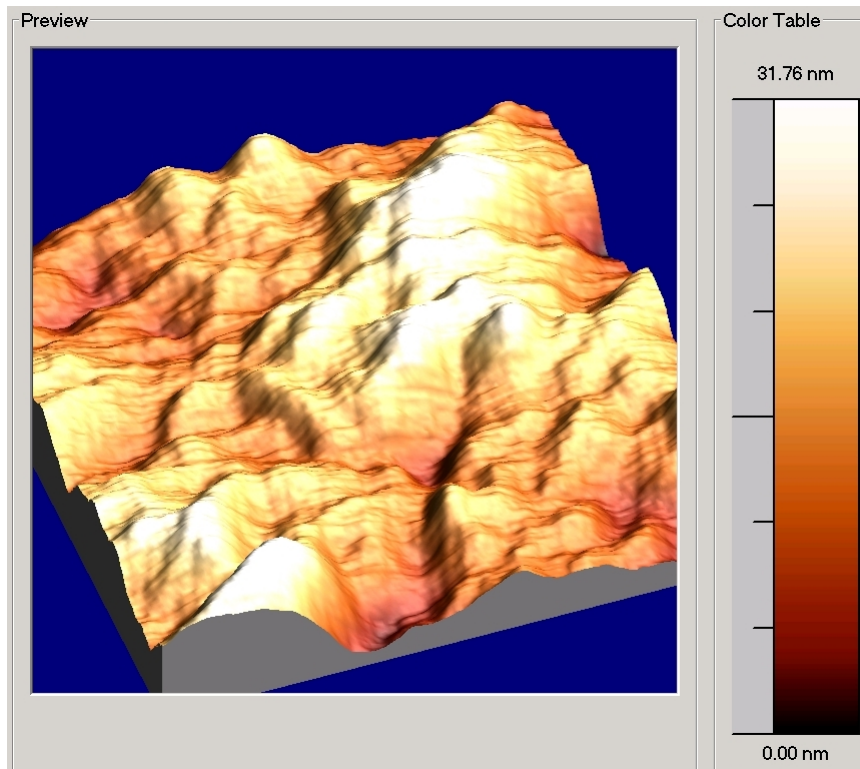


Figure 3: Image d'AFM du dépôt sur une zone de $4\mu\text{m}^2$

Cependant, les observations faites grâce à cette technique ne se sont pas révélées aussi utiles que nous ne l'espérions (Figure 3). En effet, les images n'ont jamais révélé les particules individuelles. L'AFM étant sensible à des marches, à des différences d'altitude dans l'échantillon, il est possible qu'une trop grande densité en objets ne permette pas d'avoir une résolution suffisante. A des échelles intermédiaires, il est possible de vaguement discerner une orientation générale mais cela reste très insuffisant pour caractériser la surface. Malgré tout, nous avons pu avoir la confirmation que le dépôt de particules est assez uniforme. En effet, il n'y a pas d'importantes différences d'altitude et le film ne présente pas particulièrement de sauts. Pour une surface de $4\mu\text{m}^2$, les variations typiques d'altitude sont de l'ordre de 40 nm, soit environ 2%. L'épaisseur du dépôt est estimée à quelques 3 μm .

Une seconde technique expérimentale a donc été utilisée. Il s'agit du nouvel appareil de microscopie électronique à balayage (MEB), récemment acquis par le Laboratoire. Cette technique appelle toutefois les réserves suivantes. Nous

travaillons en effet sur un oxyde qui ne possède pas de bonnes propriétés de conduction électronique. Or, dans ces conditions, une expérience en MEB est souvent sujette à des problèmes de charges électriques. La surface accumule les électrons, ce qui va provoquer un contraste très fort dans l'image par l'apparition d'une zone brillante. Il convient donc de travailler rapidement, aussi bien pour acquérir l'image que pour choisir une bonne résolution. Il est aussi important de signaler que les derniers progrès en termes d'appareillage (comme les observations à pressions variables dans la chambre) ont permis d'obtenir des images avec moins de difficultés que sur des microscopes plus anciens.

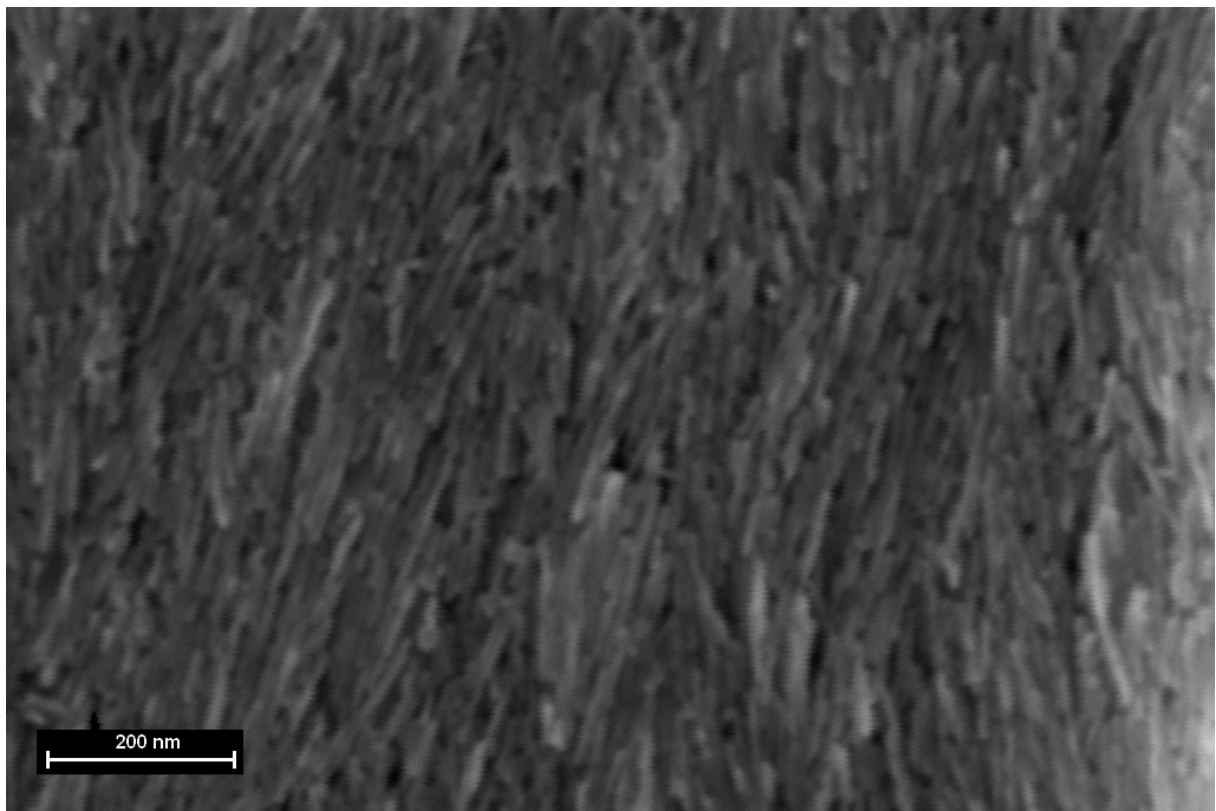


Figure 4: Image en MEB de la surface du dépôt

Sur le cliché de MEB de la Figure 4, on devine les particules individuelles, à la limite de la résolution instrumentale. De plus, on y détecte facilement leur orientation. La densité en particules est certainement trop importante, mais l'orientation d'ensemble est assez nette et confirme l'alignement radial des

particules au cours du processus de « spin-coating ». La surface du film ne semble pas particulièrement désorientée. Il existe donc bien un alignement nématique des particules en surface. Ce résultat sera à la base des interprétations des phénomènes présentés dans la suite de ce mémoire. Les mesures de haute résolution effectuées en microscopie électronique à transmission ainsi que cette dernière observation nous permet de considérer la surface du film comme une assemblée dense de nanoparticules alignées présentant leurs faces (110).

2. Une application en photocatalyse

2.1. Le phénomène catalytique

Nous n'allons pas dresser dans cette partie un résumé de la catalyse, mais simplement nous contenter de donner les points clés nécessaires à la compréhension de ce que nous souhaitons montrer.

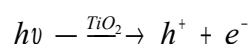
La recherche et l'utilisation des oxydes semi-conducteurs (voir chapitre suivant pour quelques rappels sur la physique de ces systèmes) dans le secteur de l'environnement datent de plus de 30 ans [59]. TiO_2 a été perçu comme le matériau le plus prometteur pour des applications en photodégradation. Dès lors, de nombreuses études [60-61] ont permis de définir des protocoles expérimentaux, basés sur le comportement de ce matériau en présence de différents composés organiques et sous irradiation lumineuse. Des études comparées entre les différentes phases de TiO_2 ont montré que l'anatase était la plus réactive [62].

Parallèlement, diverses études ont tenté d'estimer l'impact des conditions d'expérience sur les résultats, en observant par exemple l'effet des sels [63-64], de la fonctionnalisation et de l'état de la surface [65] ou encore du dopage [66-67]. Ces études cherchent à améliorer le rendement catalytique du système.

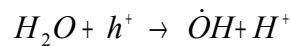
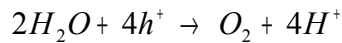
Les recherches ont aussi porté sur la mise en application de cette propriété dans des dispositifs grand public. L'une des premières applications recensées a été d'utiliser le TiO₂ en couches minces sur le carrelage blanc recouvrant l'intérieur d'un tunnel au Japon [68]. Les lampes au sodium éclairant l'intérieur du tunnel fournissent l'énergie lumineuse nécessaire afin que la couche mince dégrade les poussières adsorbées en surface du carreau. La blancheur est donc préservée. Une autre application, toujours en couches minces, vise à rendre une surface hyper-hydrophile. Surtout utilisée dans le secteur du vitrage, cette propriété permet d'obtenir des pare-brises anti-brouillard. L'eau s'étale alors en surface et ne reste pas sous la forme de gouttes (le rayonnement UV modifie l'hydrophilie du dépôt). De ce fait, un film d'eau se crée et la vision n'est pas perturbée par des différences d'indices optiques entre les zones sèches et les zones couvertes d'eau. Nous pouvons citer par exemple les travaux de Saint-Gobain sur le sujet. Plus généralement, un excellent article de revue présente les applications et les perspectives sur ce sujet [69].

L'origine physique de la photocatalyse est aujourd'hui assez bien connue, cependant deux théories semblent s'opposer à propos de la nature surfacique ou au contraire volumique de ce phénomène. Ces deux points de vue peuvent se défendre et il peut d'ailleurs paraître étonnant qu'une étude fondamentale rigoureuse n'ait pas encore levé cette ambiguïté.

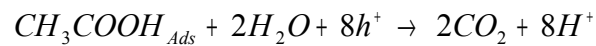
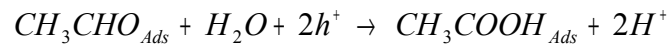
L'irradiation provoque l'apparition d'un exciton (paire électron-trou e⁻/h⁺), suite à la désexcitation d'un centre Titane du système :



Cette paire peut se recombiner par la suite. Mais dans le cas contraire, l'exciton semble être en mesure de se déplacer dans le volume et peut arriver en surface où il entre en interaction avec les espèces adsorbées. Ainsi, l'eau peut réagir avec cet exciton de différentes manières, dont voici deux processus en exemple :



La création d'un radical libre en surface est la première étape d'une série de réactions de dégradation des autres espèces adsorbées. L'électron produit peut permettre de réduire un composé. Les substances organiques sont des composés qui possèdent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton. Nous allons donner l'exemple de la dégradation de l'acétaldéhyde [70].



Ces réactions simples permettent d'expliquer en partie la dégradation du composé. En réalité, le processus est plus complexe. Le radical formé à partir de l'eau peut entrer en interaction directe avec l'aldéhyde et former une espèce très réactive en surface qui va rapidement être dégradée par d'autres excitons. Ce que révèle cette étude, et qui est confirmée par d'autres, c'est que de nombreux chemins réactionnels sont possibles et qu'ils aboutissent tous à une décomposition des espèces organiques en dioxyde de carbone, en oxydes azotés (NO_x) et en eau.

Il s'agit clairement d'un processus catalytique, puisque le matériau à l'origine de l'exciton n'est pas consommé dans la dégradation et que ce matériau contribue grandement à l'augmentation de la cinétique de dégradation. Sans TiO₂, il est possible de dégrader certains composés organiques par irradiation. Il s'agit de la photolyse, qui a une cinétique beaucoup plus lente [71].

Notre étude se place donc en grande partie dans cette mouvance. Elle se situe à cheval entre une recherche applicative et un intérêt fondamental puisque nous

avons la possibilité de quantifier l'impact catalytique d'une assemblée organisée de nanoparticules.

2.2. Expériences de photocatalyse

Le thème principal de ces expériences a été de quantifier l'effet de l'organisation et de l'orientation des particules sur les propriétés photocatalytiques. Pour cela, nous avons utilisé un dépôt orienté de nanoparticules de TiO_2 et nous avons suivi, par spectroscopie UV-Visible, la dégradation d'une solution de concentration connue de Bleu de Méthylène (BM) sous irradiation ultra-violette. Le Bleu de Méthylène est un colorant classique en biologie (il colore les tissus de collagène en bleu), un colorant alimentaire (le Curaçao) et est devenu l'un des composés tests dans l'industrie de la catalyse pour quantifier les propriétés d'un matériau catalytique. Notre choix s'est donc rapidement porté sur ce composé, bien documenté. Sa formule est $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$, chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7-phenazathionium.

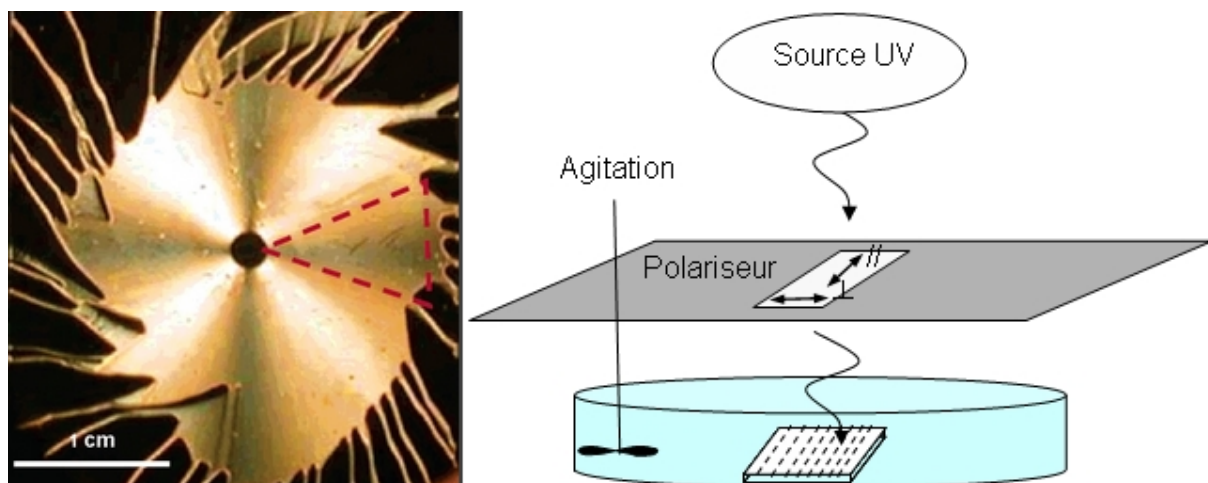


Figure 5: Zone orientée sélectionnée (entourée des tirets) et schéma du montage

Un morceau uniforme du film orienté, d'une surface d'environ 1 cm^2 , est placé dans 10 ml d'une solution de BM à une concentration de $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Cet ensemble est mis sous agitation douce sous une irradiation UV à une longueur

d'onde de 365 nm. Selon l'expérience, un polariseur en quartz, efficace dans le domaine des rayons UV, est placé entre la source et l'échantillon. Il peut être tourné pour sélectionner la polarisation de la lumière désirée. Le polariseur possède une ouverture utile de l'ordre du cm^2 . Nous considérerons qu'il coupe la moitié du flux quelle que soit son orientation. Les expériences visant à mesurer le pouvoir catalytique d'un dépôt non-orienté de même densité ont simplement été réalisées en faisant tourner à une vitesse de 200 tours par minute le dépôt orienté de rutile. Le montage est schématisé à la Figure 5.

La durée typique d'une expérience était de deux heures, bien que ce temps ait parfois été varié de manière systématique pour mesurer le pouvoir catalytique. Un film a été utilisé à plusieurs reprises afin de vérifier l'évolution du pouvoir catalytique. Régulièrement, il a été possible d'observer un léger dégagement gazeux (ou encore la présence de bulles en surface du film) après l'expérience. Cela confirme la formation de CO_2 , par exemple. De même, nous avons pu constater une modification du pH, avec une acidification du milieu en fin de réaction. La production de protons lors de la dégradation peut être ainsi confirmée par cette mesure.

Après l'irradiation, la solution de BM est dosée par spectroscopie UV-Visible grâce à la mesure du pic d'absorption de ce colorant vers 665 nm. La chute de l'intensité de ce pic nous informe donc sur la dégradation du BM. En comparant avec l'intensité du pic d'une solution à la concentration initiale, il est alors possible de déterminer la concentration finale de la solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert [72].

Une première série d'expériences a été effectuée pour comparer la dégradation du BM en fonction de l'orientation du substrat par rapport à la direction de la

polarisation de rayons ultra-violet incidents. Les résultats ont été rassemblés dans un seul graphique (Figure 6).

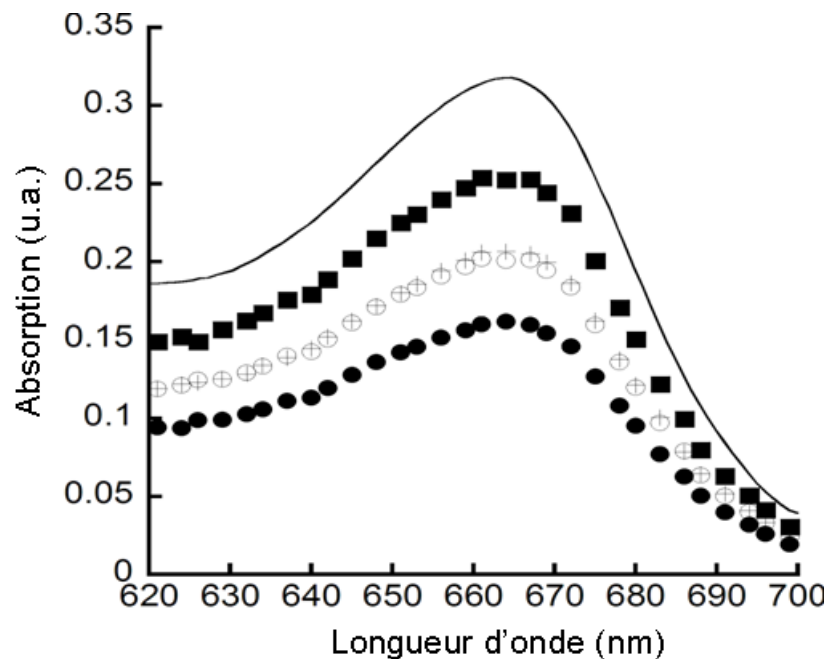


Figure 6: Courbes d'absorption UV-Vis du BM initial (courbe continue), après irradiation en polarisation perpendiculaire (symboles carrés pleins), en film tournant et polarisation perpendiculaire et parallèle (symboles ronds vides et croix), en polarisation parallèle (symboles ronds pleins).

Ces résultats montrent l'influence nette de la polarisation sur le pouvoir catalytique du film de TiO_2 . La concentration en BM diminue de $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ à $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ lorsque la polarisation est parallèle à l'axe c et à $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ pour une polarisation perpendiculaire. Cependant, ces valeurs ne sauraient être discutées sans d'abord procéder à des mesures de vérification. En effet, il semble indispensable de quantifier l'effet propre de la photolyse du BM ainsi qu'un effet possible du film sur la solution de BM en absence d'irradiation (Figure 7).

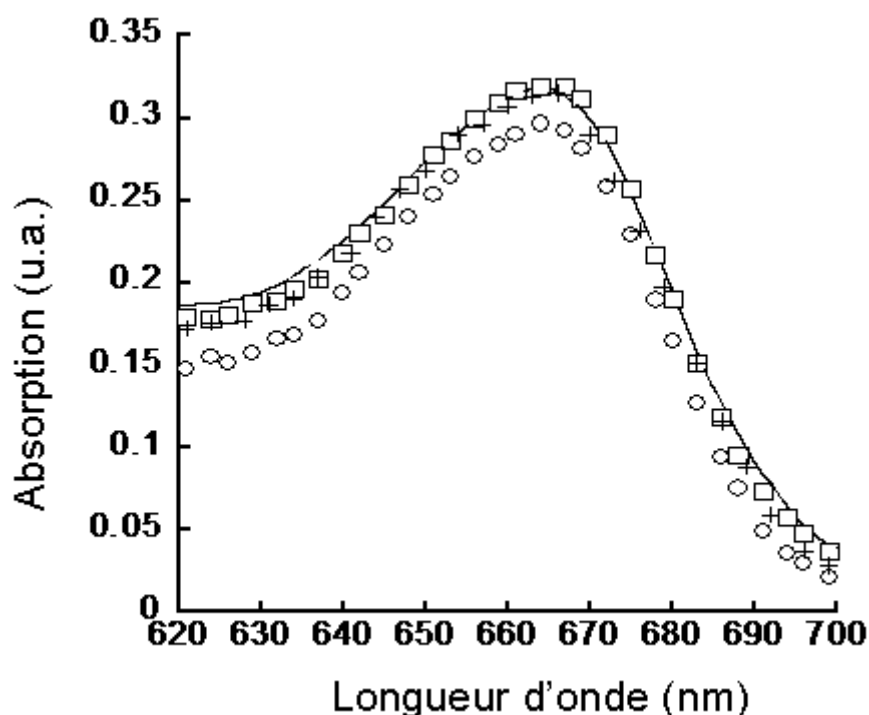


Figure 7: Courbe d'absorption UV-Vis du BM initial (courbe continue), sans UV (symboles carrés vides), sans rutile (croix) et avec une irradiation 20 fois supérieure (symboles ronds vides)

L'irradiation sans le film et le film sans irradiation n'ont pas montré d'effet sur la concentration du BM au bout de deux heures. La forte irradiation, cependant, provoque un phénomène de photolyse.

Bien que ce travail ne vise pas à fournir une nouvelle illustration du pouvoir catalytique d'un dépôt de TiO_2 , il semble nécessaire de présenter, à l'occasion de cette étude, une cinétique de dégradation et d'obtenir ainsi des informations sur l'ordre de cette réaction. Une solution à $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de BM est placée en présence du dépôt sous une irradiation non polarisée. Nous plaçons un masque entre la lampe et le milieu réactionnel de telle manière à avoir la même surface d'irradiation qu'avec le polariseur. Une petite fraction de la solution est régulièrement tirée et mesurée. Nous avons représenté nos résultats sur la Figure 8.

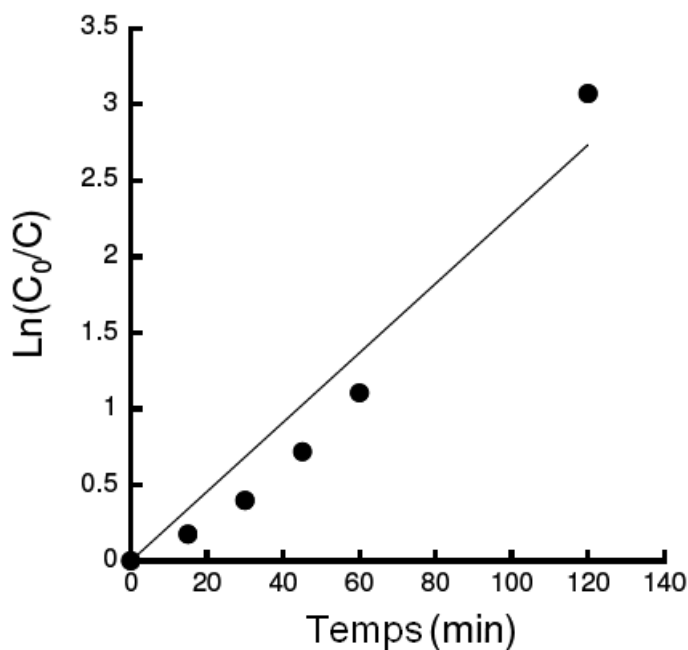


Figure 8: Cinétique de dégradation du BM à partir d'une concentration de 10^{-5} mol.l⁻¹

Une seconde série d'expériences a porté sur l'étude d'autres systèmes. Nous avons examiné l'effet de la nature du colorant en utilisant de la rhodamine à la place du bleu de méthylène. De même, la nature du matériau catalytique a été changée, puisque nous avons étudié le pouvoir catalytique d'un monocristal de rutile présentant la même face cristallographique (110). Les résultats sont rassemblés dans la Figure 9.

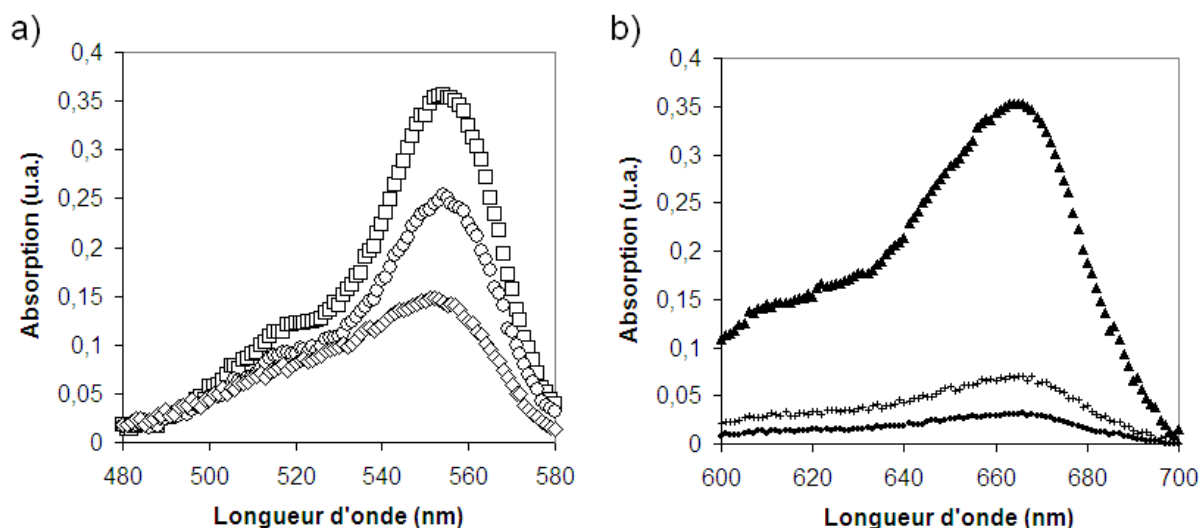


Figure 9: a) Dégradation de la rhodamine avec la référence (symboles carrés), en polarisation perpendiculaire (symboles ronds) et parallèle (losanges). b) Dégradation du BM par un monocristal avec la référence (triangles), la polarisation perpendiculaire (croix) et parallèle (ronds)

Manifestement, la nature du colorant n'a pas d'influence sur le processus de dégradation. De fait, la dégradation de la rhodamine est plus importante lorsque la polarisation est parallèle au grand axe des nanoparticules et les concentrations finales sont dans les mêmes gammes de valeurs que pour le BM. D'autre part, le monocristal présente, un meilleur rendement catalytique. Ces résultats seront cependant discutés plus précisément dans la partie suivante.

2.3. Discussion

Au terme de ces expériences, nous avons rassemblé un nombre appréciable de résultats qui peuvent maintenant être discutés. L'étude d'un pouvoir catalytique nécessite d'associer de nombreuses mesures. Nous allons maintenant discuter ces résultats en les comparant afin de mettre l'accent sur des propriétés différentes.

2.3.1. Effet de la polarisation

L'influence de la polarisation de la lumière sur les propriétés catalytiques est clairement mise en évidence par la Figure 6. La dégradation est plus rapide lorsque la polarisation est parallèle au directeur nématique qui détermine l'orientation principale des bâtonnets dans le film. Ce directeur correspond à l'axe c des nanoparticules. Le manque d'études théoriques sur l'origine de l'exciton ne nous permet pas de formuler une explication complète de l'effet de la direction de polarisation des rayons UV. A notre connaissance, cette étude est la première portant sur l'influence de la polarisation sur une propriété physicochimique telle que la photocatalyse.

Nous pouvons cependant discuter d'un point de vue phénoménologique. La description de la surface étant bien illustrée, nous savons qu'elle expose

majoritairement la face (110) [73]. La représentation de cette face vue d'en haut nous permet de voir que les atomes de titane sont assez éloignés (Figure 10).

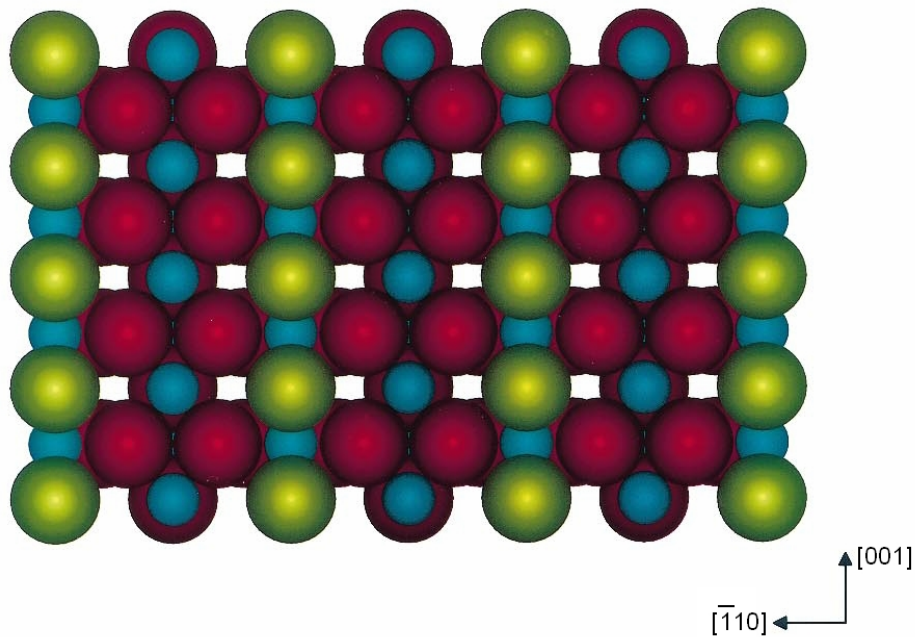


Figure 10: Représentation de la face (110). En bleu les titanes, en rouge les oxygènes en dessous du plan et en jaune les oxygènes au dessus

Du point de vue cristallographique, il existe une différence importante entre les directions [001] et [-110]. La théorie prévoit une direction préférentielle pour le passage du gap direct [74-77] au point Γ , centre de la zone de Brillouin. L'adsorption des espèces organiques qui se fait sur les centres Ti permet le transfert de l'exciton et la séparation de la paire électron-trou vers le composé. Cette génération plus importante en excitons pourra être observée en suivant la performance en termes de dégradation.

La différence entre les deux types de polarisation pourrait provenir de l'excitation de certaines directions particulières de la structure. Dans notre étude, le champ électrique associé à l'onde lumineuse polarisée reste donc soit dans la direction [001], soit perpendiculaire à cette direction. L'orientation de ce champ joue un rôle indéniable dans la production de l'exciton.

Les valeurs intermédiaires obtenues lorsque le film tourne, mimant ainsi une désorientation des particules dans toutes les directions radiales, prouvent la

validité de l'expérience. De plus, la bonne superposition des valeurs pour les deux orientations du polariseur montre que le flux lumineux ne dépend pas de l'orientation et donc que la dégradation résulte bien du sens de la polarisation.

2.3.2. Comparaison de la dégradation en fonction du colorant

L'utilisation de la rhodamine a permis d'éliminer tout effet préférentiel entre la surface des particules et le bleu de méthylène. Les expériences sur la rhodamine montrent les mêmes effets de dégradation que pour l'autre colorant, ce qui prouve l'absence d'effet propre ou de réactivité particulière du bleu de méthylène vis-à-vis du rutile d'une part et de l'irradiation UV d'autre part. La polarisation parallèle à l'axe *c* des particules est celle qui induit la réponse photocatalytique du dépôt la plus importante. Ceci est également confirmé par les études dans le noir et sans rutile, qui montrent que le bleu de méthylène ne présente pas une photolyse trop importante, qui aurait pu affecter les mesures.

Le schéma réactionnel est certainement de la même nature pour les deux colorants. Les cycles benzéniques sont dégradés par les électrons et les trous dégradent les chaînes aliphatiques. L'adsorption de surface ne semble pas être très différente. Ceci n'est guère surprenant puisque les deux colorants ont tous deux des structures planes, du fait de la conjugaison de cycles benzéniques ; ainsi, les encombrements stériques des deux colorants diffèrent peu.

2.3.3. Comparaison entre film de nanoparticules et surface monocristalline

Dans le cas d'une surface monocristalline, la polarisation a également un impact majeur.

Cependant, l'intérêt principal de cette étude est de mettre en évidence l'influence de la « continuité » cristalline. A surface identique, un monocristal a un rendement catalytique supérieur à une assemblée de nanoparticules. Or, les

observations en AFM et MEB ont montré que les films sont denses (voir les Figure 3 et Figure 4 pour rappel). La photocatalyse nécessite que l'espèce qui sera dégradée soit adsorbée en surface. Une première explication peut alors être avancée. Il est possible que les espèces organiques s'adsorbent plus facilement sur la surface du monocristal que sur la surface équivalente d'un film de nanoparticules à cause de sa topographie plus tourmentée. Nous ne pouvons pas négliger d'autre part le fait que les particules puissent avoir des zones inactives à cause des contacts entre ces objets. L'interface particule/particule joue peut-être également un rôle important dans la migration (et donc l'efficacité) des porteurs de charge (voir chapitre suivant).

Une autre cause possible de différence entre le monocristal et le film est peut-être l'effet de pénétration des UV dans le matériau. Il est possible que l'irradiation UV puisse exciter des centres plus profondément qu'en surface. Ceci permettrait alors de créer des excitons en plus grand nombre, lesquels pourraient en partie parvenir à la surface où sont adsorbées les espèces organiques. L'épaisseur du film de nanoparticules étant d'environ 3 μm , soit bien en dessous de la longueur de pénétration des UV de faibles énergies (estimée à 1 mm) que nous avons utilisés [78], la différence pourrait ainsi éventuellement s'expliquer par le fait que le monocristal produit plus d'excitons car il est plus épais que le film.

Quoi qu'il en soit, notons pour conclure qu'il est a priori bien plus aisé de produire un film de grande taille de bâtonnets nanométriques de rutile qu'un monocristal de la même taille.

2.3.4. Etude de la cinétique de dégradation

Les mesures ont permis de tracer une loi cinétique afin de caractériser le rendement catalytique du film. La vérification de l'ordre de la réaction est une

information intéressante pour confirmer les mécanismes de dégradation des composés organiques.

La Figure 7 montre que la contribution de la photolyse est négligeable. Cela s'explique par le fait que la surface de l'échantillon est du même ordre de grandeur que l'ouverture du polariseur. La lumière est alors centrée sur l'échantillon et le phénomène de photolyse reste marginal. Nos résultats sont tout à fait similaires à ceux publiés dans la littérature [13].

La loi mesurée est une loi du premier ordre puisque les données sont bien décrites par un ajustement linéaire (Figure 8). Le rendement catalytique en fonction du temps peut ainsi s'exprimer sous la forme :

$$\ln(C_0/C) = 0.0228 \times t$$

Il est donc possible de calculer la concentration dans le milieu réactionnel en fonction du temps. Une grandeur caractéristique [79] est le temps nécessaire pour dégrader la moitié du composé, en d'autres termes le temps nécessaire pour que $C = 0,5 C_0$. Nous obtenons la valeur de 30 minutes environ pour ce temps de demi-réaction.

Cette étude a montré d'intéressantes propriétés électroniques induites par l'alignement des particules dans un film. L'étude des propriétés photocatalytiques de cette famille de matériau ne clarifie pas l'origine des électrons (volumique ou surfacique) qui permettent la dégradation des composés organiques. L'absence d'une étude théorique poussée montre aussi que les propriétés électroniques des oxydes TiO_2 ne sont pas encore parfaitement décrites. Malgré tout, l'étude qui suit sur les propriétés de conduction de ce même genre de film de nanoparticules est tout à fait possible.

Du point de vue de la photocatalyse, l'anisotropie de propriétés reflète celle de la particule et du film. Les études comparatives (autre colorant, monocristal) montrent que le phénomène est intrinsèquement lié au matériau, et que cette

génération d'électrons responsable de la dégradation du Bleu de Méthylène reflète effectivement une propriété de la structure cristalline du rutile.

L'aspect applicatif est direct. La fabrication d'un monocristal de grande taille est un défi, encore actuellement, alors que la Chimie Douce nous fournit un procédé flexible, rapide, reproductible et économique. La mise en forme d'un film orienté est elle-même assez simple. Pour estimer l'intérêt d'un tel système, il est nécessaire de comparer le rendement catalytique de nos dépôts avec ceux utilisés actuellement. Cette dernière étude permettrait d'estimer le potentiel de valorisation par l'industrie de notre système.

Chapitre 4 : Conduction électrique des films de particules

1. État de l'art

1.1. Conduction dans un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui se situe entre le métal et l'isolant du point de vue de la conduction électrique. La faculté pour un matériau à conduire les électrons dépend de la possibilité pour les électrons de la bande de valence d'atteindre la bande de conduction.

1.1.1. Théorie des bandes [80]

Tout matériau peut être caractérisé par l'occupation des niveaux d'énergie des électrons qui le composent. Dans une première approximation, nous pouvons représenter un matériau cristallin par un réseau d'atomes ionisés baignant dans un nuage d'électrons plus ou moins diffus. Ce caractère diffus sera plus ou moins fort, en fonction des propriétés atomiques particulières (électronégativité, taille de l'atome, etc.). Dans la matière, les électrons sont dans des états quantifiés. A cause des conditions de diffraction de Bragg, la relation entre l'énergie d'un électron libre et son vecteur d'onde \mathbf{k} dans le cristal est :

$$E_{\text{cinétique}} = \frac{p^2}{2m} = \frac{(\hbar^2 k^2)}{2m} \quad \text{Eq (1)}$$

Si nous tenons compte des ions du cristal dans le modèle de l'électron presque libre, la présence du réseau modifie quelque peu cette relation. La théorie de Bragg entraîne la présence de bandes d'énergie « interdites » pour des valeurs de k proches de celles vérifiant la relation de Bragg. Ces valeurs interdites vont déformer localement le diagramme d'énergie de l'électron dans le réseau. C'est pourquoi la parabole $E = f(k)$ devient discontinue (Figure 1).

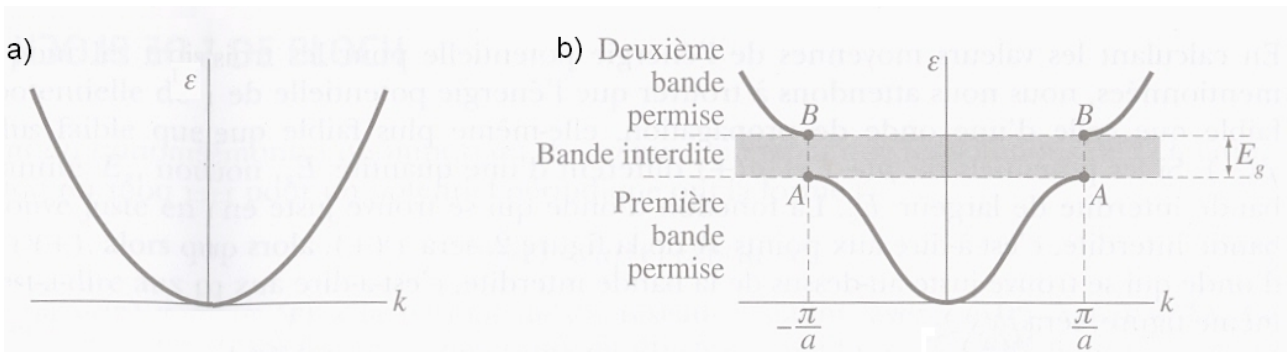


Figure 1: Représentation de l'énergie en fonction du vecteur d'onde dans a) le cas de l'électron libre b) le cas d'un réseau linéaire monoatomique de paramètre a . (Figure issue de [42])

A $T = 0$ K, le remplissage des niveaux d'énergie est fixé. Selon le nombre d'électrons dans le système, une bande peut donc se retrouver soit vide, soit partiellement remplie ou encore complètement remplie. Dans le cas intermédiaire, une élévation de la température permet une excitation thermique des électrons qui peuvent donc se déplacer librement ; le matériau est donc un métal. Dans les deux cas extrêmes, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées d'un certain écart énergétique. La largeur de la bande interdite (« gap » en anglais) existant entre les deux bandes d'énergie possibles détermine si le matériau est un isolant ou un semi-conducteur.

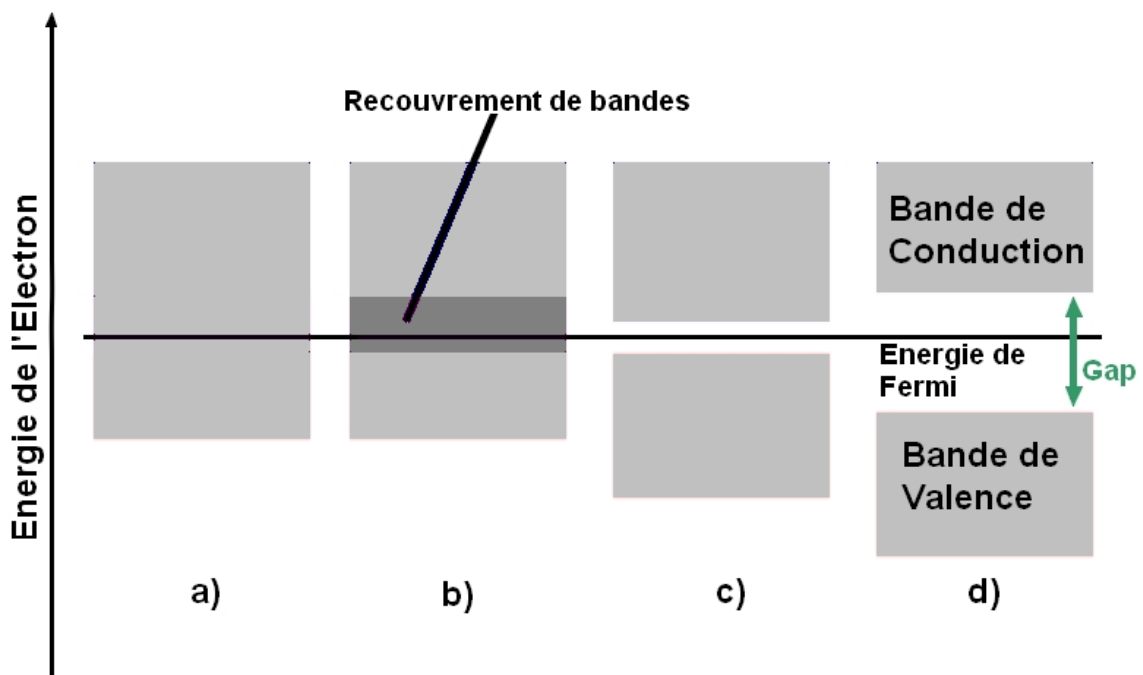


Figure 2: Diagrammes de bandes d'énergie simplifiés pour a) un métal, b) un semi-métal, c) un semi conducteur et d) un isolant

Le diagramme de bandes dépend du système cristallin du matériau. Pour un système donné, il faut tout d'abord déterminer la première zone de Brillouin, définie dans l'espace réciproque par le volume propre autour de chaque point du réseau. Les parois de cette zone sont les plans équidistants entre le point étudié et ses plus proches voisins. Cette première zone de Brillouin est tout à fait assimilable à la maille de Wigner-Seitz, mais dans le réseau réciproque (Figure 3a).

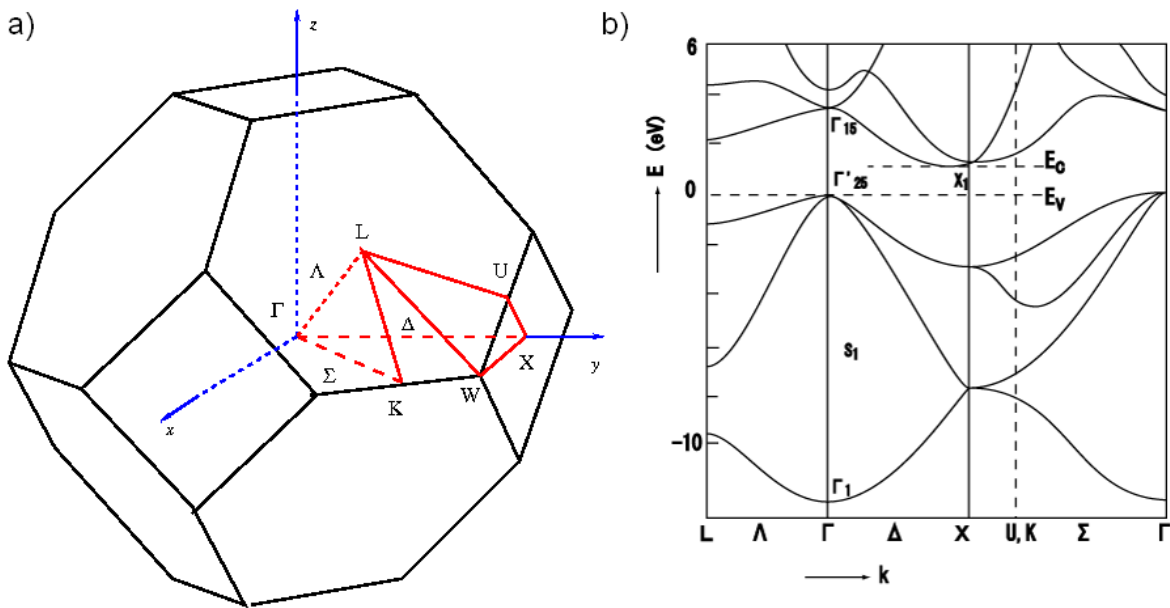


Figure 3: a) Première zone de Brillouin d'une maille d'empilement cfc. b) Diagramme d'énergie du Silicium

Il est courant de représenter le diagramme d'énergie E en fonction du vecteur \mathbf{k} . Dans ce cas, il est intéressant de faire une représentation globale des valeurs particulières de \mathbf{k} en indiquant sur ce diagramme la valeur de E en certains points notables de la zone de Brillouin (Figure 3). Cette représentation constitue le diagramme de bandes du matériau. Afin de conserver une vision claire du diagramme, il est convenu de mettre le zéro en énergie en haut de la bande de valence. Le gap apparaît donc entre le point le plus haut de cette bande (donc le zéro) et le point le plus bas de la bande de conduction. La transition de la bande de valence à la bande de conduction se fait alors de deux manières. Si le minimum de la bande de conduction se trouve au même \mathbf{k} que le maximum de la bande de valence, la transition est appelée directe. Dans le cas contraire, il est nécessaire de faire intervenir un phonon dans le processus de transfert. Cette transition est alors appelée indirecte. Elle est plus coûteuse en énergie

que son homologue directe.

1.1.2. Remplissage des bandes

Les bandes d'énergies ne sont pas remplies d'une manière arbitraire. En effet, les électrons sont des fermions. Ils possèdent un spin demi-entier et doivent donc respecter le principe d'exclusion de Pauli. Ce principe commande que seuls deux fermions peuvent occuper le même état quantique. Le remplissage des états quantiques se fait donc d'une manière précise, qui peut être modélisée par une distribution statistique, formulée par Fermi et Dirac.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{(E-E_F)}{kT}}} \quad \text{Eq (2)}$$

Avec E_F : Energie de Fermi

Cette formule appelle deux remarques. La valeur de $f(E_F)$ est égale à $\frac{1}{2}$. D'autre part, pour $T = 0$ K, $f(E)$ est égale à 0 si $E > E_F$ et à 1 si $0 < E < E_F$. Cette forme en escalier à 0 K signifie que l'ensemble des états d'énergie en dessous du niveau de Fermi sont pleins et que les niveaux supérieurs sont vides. Le niveau de Fermi est donc le niveau de plus haute énergie peuplé au zéro absolu. Lorsque T augmente, les niveaux juste en dessous de E_F se vident pour remplir les niveaux immédiatement supérieurs. Pour un semi-conducteur, le niveau de Fermi se trouve au sein du gap, l'agitation thermique n'est alors pas suffisante pour commencer à peupler la bande de conduction du matériau.

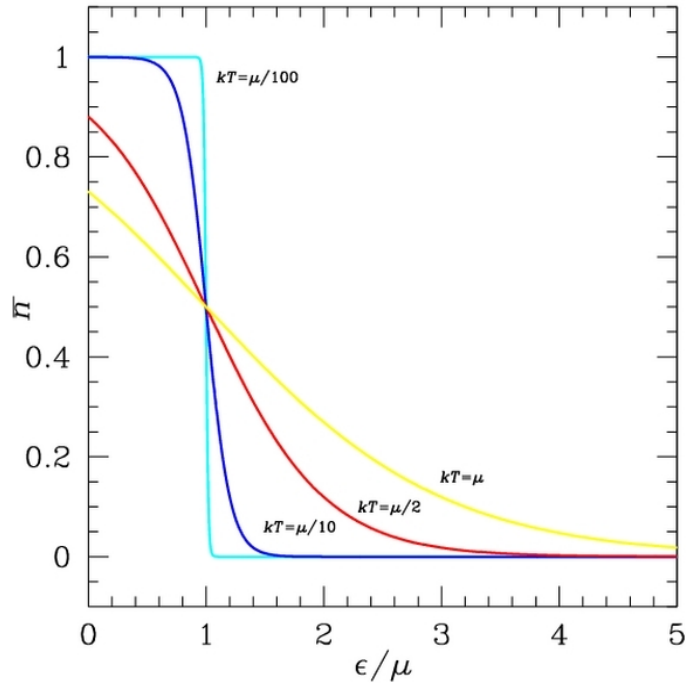


Figure 4: Evolution du taux d'occupation d'un niveau d'énergie en fonction de la température. Ici, E_F est nommé μ . \bar{n} est la probabilité d'occupation d'un état d'énergie ϵ

1.1.3. Nature des porteurs

A une température non nulle, il y a donc une fraction des électrons de la bande de valence qui peut être promue dans la bande de conduction. Ces électrons vont donc peupler la bande de conduction et la bande de valence aura le même nombre de places vides, appelées « trous ». Électrons et trous sont les deux types de porteurs possibles.

Lorsque le semi-conducteur présente ces propriétés et donc lorsqu'il conduit mal le courant à température ambiante, nous pouvons considérer que $E - E_F$ est très supérieur à kT . Dès lors la distribution $f(E)$ pour les électrons devient :

$$f_e(E) \approx e^{\frac{E_F - E}{kT}} \text{ Eq (3)}$$

Si on appelle E_C l'énergie la plus basse de la bande de conduction et qu'on considère un semi conducteur à gap direct, en partant de l'équation (1), nous pouvons supposer que pour un vecteur d'onde \mathbf{k} , nous avons :

$$E_k = E_C + \hbar^2 \frac{k^2}{2m_e} \text{ Eq (4)}$$

Dans cette équation, nous avons introduit la notation m_e qui désigne la masse effective (parfois appelée masse réduite) de l'électron. Cette masse prend en compte l'effet d'accélération que subit l'électron par son interaction avec le réseau. La masse effective de l'électron est donnée par la formule suivante :

$$m_e = \hbar^2 \left[\frac{d^2 E(k_e)}{dk^2} \right]^{-1}$$

En utilisant l'équation (4) et la définition de la densité d'états pour une énergie E , nous écrivons :

$$D_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_C)^{\frac{1}{2}} \text{ Eq (5)}$$

La concentration d'électrons dans la bande de conduction est donnée par :

$$n = \int_{E_C}^{\infty} D_e(E) f_e(E) dE \text{ Eq (6)}$$

Soit, en résolvant l'intégration et en remplaçant les membres connus :

$$n = 2 \left(\frac{m_e kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{E_F - E_C}{kT} \right)} \text{ Eq (7)}$$

De même, il est possible de calculer la concentration à l'équilibre en trous p . Pour cela, nous calculons la fonction de distribution en trous, déduite à partir de celle pour les électrons :

$$f_t = 1 - f_e = 1 - \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{kT}}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E_F - E}{kT}}} \approx e^{\frac{E - E_F}{kT}} \text{ Eq (8)}$$

Avec la condition que $(E_F - E) \gg kT$. Si l'on considère en outre que les trous de la bande de valence se comportent comme des particules ayant une masse effective m_t , nous pouvons à la fois écrire une densité d'états mais aussi en déduire une expression de la concentration p comme pour l'équation (7), avec E_V , l'énergie la plus haute de la bande de valence :

$$p = \int_{-\infty}^{E_V} D_t(E) f_t(E) dE = 2 \left(\frac{m_t kT}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\left(\frac{E_V - E_F}{kT} \right)} \text{ Eq (9)}$$

Et si nous multiplions n et p , il est alors possible d'éliminer de l'expression finale E_F et de ne garder que la valeur de l'énergie du gap donnée par $E_{\text{gap}} = E_C - E_V$. Nous obtenons donc :

$$np = 4(m_e m_t)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{kT}{2\pi \hbar^2} \right)^3 e^{\left(\frac{-E_{\text{gap}}}{kT} \right)} \quad \text{Eq (10)}$$

Pour un semi-conducteur intrinsèque, n et p seront égaux puisqu'il y aura le même nombre d'électrons disponibles que de trous créés. Mais l'équation (10) reste valable pour un semi-conducteur extrinsèque (c'est à dire dopé), à la seule condition de respecter l'hypothèse initiale que le niveau de Fermi est éloigné des bandes de valence et de conduction d'une distance très grande par rapport à kT .

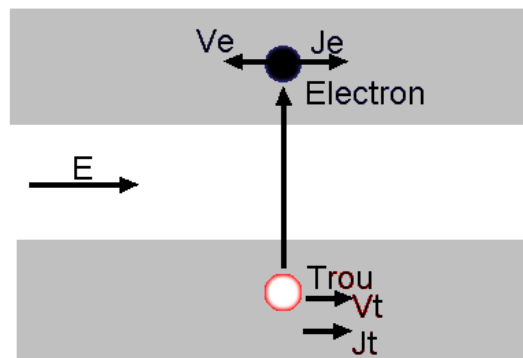


Figure 5: Etat des bandes d'énergie après le transfert d'un électron vers la bande de conduction. La bande de valence (rouge) a un trou à la place de l'électron.

La figure précédente présente simplement un modèle du courant dans un semi-conducteur soumis à un champ électrique E . Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Soumis à un champ électrique E , le trou et l'électron ont des vitesses opposées mais leurs courants électriques sont dans le même sens, celui du champ.

Il est possible de doper le matériau semi-conducteur à l'aide d'un élément de valence différente. Par exemple, pour le Si(IV), nous pouvons remplacer un atome de silicium par un élément trivalent. L'atome trivalent va créer une lacune de liaison avec le voisinage et donc permettre l'apparition d'un trou.

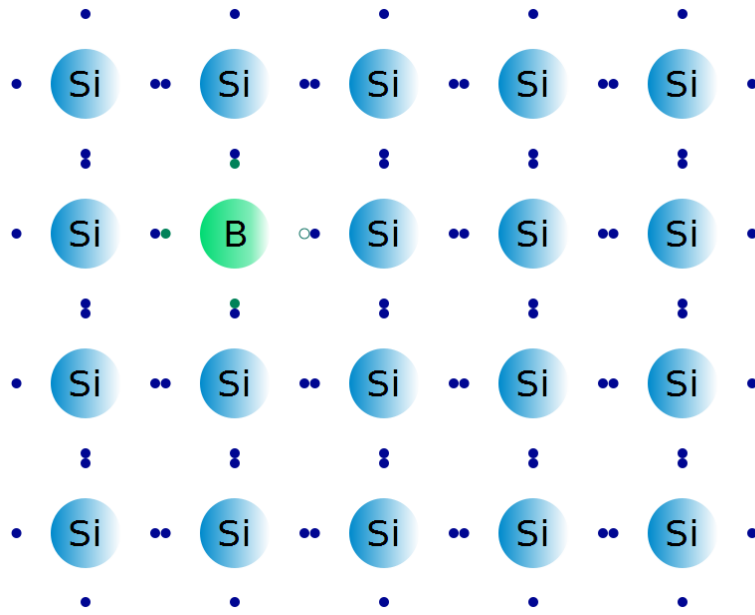


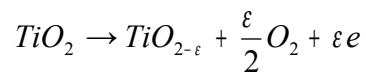
Figure 6: Exemple du dopage par un atome de bore d'un réseau de silicium avec apparition d'un trou.

Le bore est un élément accepteur (puisque'il reçoit un électron de la bande de valence). Il va donc apparaître un trou dans la bande de valence, qui peut servir à la conduction. Le dopant crée dans le gap un niveau accepteur en électron, au dessus de la bande de valence. Les électrons peuvent atteindre ce niveau par l'agitation thermique, puisque l'énergie nécessaire est faible. Pour transférer l'électron vers la bande de conduction, il faudra alors une énergie plus faible que pour le matériau non-dopé. Le semi-conducteur semble donc présenter un gap plus faible du fait du peuplement partiel de la bande interdite.

1.2. Conduction dans TiO_2

TiO_2 en général et le rutile en particulier sont des semi-conducteurs dits « à grand gap », puisque ce dernier vaut 3 eV. La valeur de ce gap correspond à l'énergie du rayonnement visible dans le violet. C'est pour cela qu'une irradiation dans l'UV devrait provoquer un transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Ce matériau étant un semi-conducteur à base d'oxyde, la conduction est assurée par les lacunes d'oxygène [81-86]. Il existe en effet, comme pour beaucoup d'oxydes, un échange entre le matériau et l'atmosphère. Il est donc plus juste d'écrire la formule du rutile sous l'expression non stoechiométrique $TiO_{(2-\varepsilon)}$ où ε est infinitésimal. Cette faible fraction de lacunes induit une perte de valence pour le titane. Pour préserver l'équilibre des charges dans le cristal, il est donc nécessaire d'introduire des électrons :



La densité de porteurs libres dépendra donc du nombre de lacunes d'oxygène qui varie en fonction de la pression partielle en oxygène. Pour un matériau parfaitement défini, il est alors possible de remonter à la concentration en porteurs de charge à partir de la valeur de la conductivité. Dans un souci de simplification, nous supposerons que la concentration en lacunes et que la pression partielle en oxygène demeurent constantes avec le temps et la température.

La faiblesse de la valeur de la conductivité électrique dans un matériau comme le rutile a conduit à envisager un enrichissement en porteurs de charges. Une grande variété de dopages a été considérée. Différents métaux (chrome, cobalt, etc.) ont été utilisés. Le dopage permet de diminuer le gap de manière artificielle et ainsi, par exemple, d'assurer l'absorption d'un rayonnement lumineux à plus basse énergie. Le phénomène de photocatalyse devient alors possible dans le domaine du visible, ce qui est évidemment recherché pour les applications industrielles. Le dopant absorbe un rayonnement à plus grande longueur d'onde et permet ainsi un transfert plus aisé d'un électron vers la bande de conduction. L'étude et la caractérisation des matériaux dopés fournissent l'essentiel des derniers travaux publiés [87] sur la conduction de TiO_2 .

2. Partie expérimentale

A cause du caractère très résistif des films étudiés, les mesures de conduction électrique sont délicates et sujettes à de nombreux artefacts. Avant de présenter les résultats expérimentaux, nous détaillons donc le montage expérimental et les difficultés qu'il nous a fallu surmonter.

2.1. Le montage expérimental et la préparation de l'échantillon

Afin de mener des expériences de conduction sur films minces de particules anisotropes de TiO_2 , il nous faut construire un montage expérimental. Nous avons choisi de travailler en montage dit « à 2 pointes ». Celui ci permet d'appliquer une différence de potentiel en surface de l'échantillon et de mesurer par les mêmes électrodes le courant électrique qui le traverse. Ce genre de montage, interfacé avec un ordinateur, permet d'obtenir une caractéristique tension/courant ou $I = f(V)$. Nous avons travaillé avec un générateur de tension Keithley 487 Picoammeter, l'interface avec l'ordinateur est un programme développé au laboratoire.

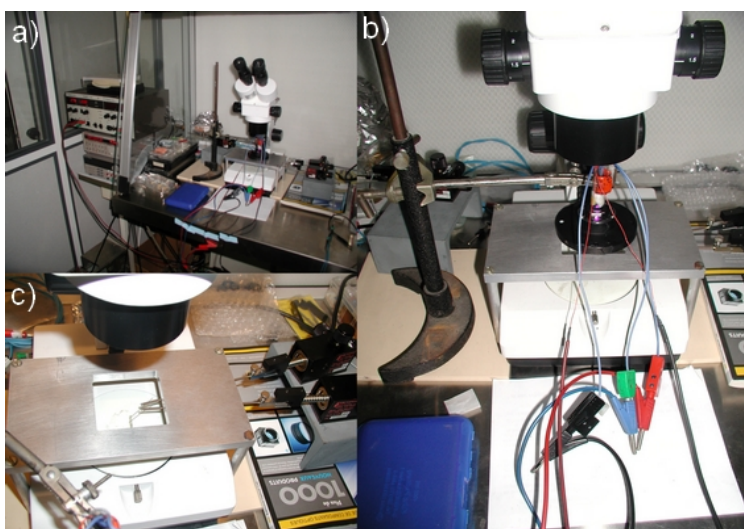


Figure 7: Montage expérimental. a) Vue générale, b) Montage complet, c) Vue de la position des électrodes

Le choix d'un montage avec le moins d'électrodes possibles s'impose parce que le matériau est très isolant. Une mesure avec 4 pointes est alors très délicate, voire

même impossible. La réponse des matériaux isolants rend le montage « à 4 pointes » sans intérêt. L'utilisation d'un montage « à 2 pointes » fait apparaître la résistance des contacts.

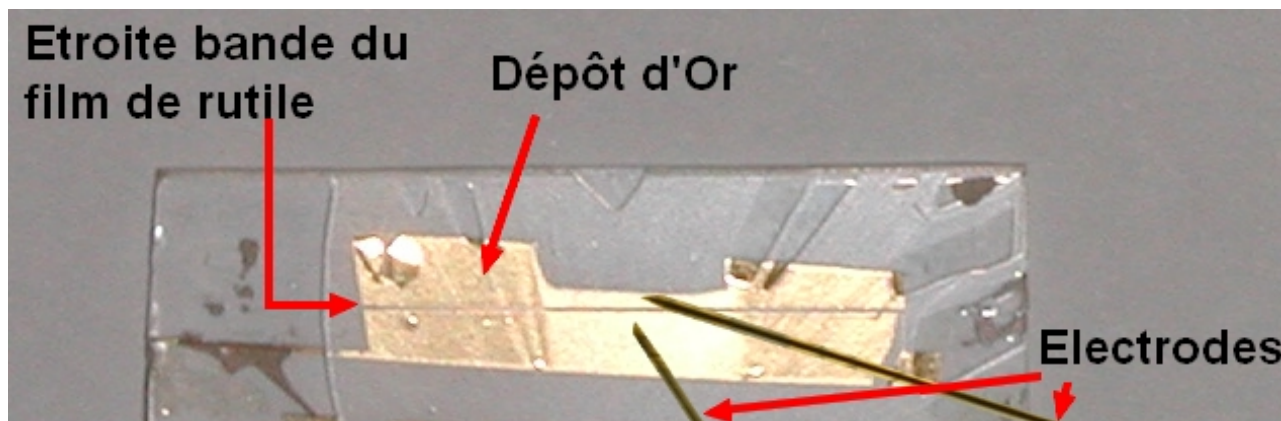


Figure 8: Dépôt de rutile doré sélectivement avec un exemple de position des électrodes (le substrat fait 2,5 cm de coté)

La préparation de l'échantillon se fait suivant le protocole suivant. Un film mince de nanoparticules (cf chapitre sur la photocatalyse pour plus de détails sur la préparation du film, Chap III-1) est recouvert par des bandes de mylar judicieusement placées. Ces bandes permettent d'obtenir un masque protégeant de fines (largeur moyenne de 0,2 mm) bandes de film de rutile, à différentes positions sur celui-ci. De cette manière, nous protégeons des zones du film où les particules sont organisées soit dans une orientation perpendiculaire au masque soit, au contraire, parallèle. Le masque doit avoir des bandes de plastique de largeur constante et faible. Le film et le masque sont fixés sur une lame de verre elle-même placée dans une enceinte sous vide, face à un creuset contenant une petite quantité d'or. L'or est alors vaporisé et le film ainsi recouvert d'une couche métallique où seront appliquées les électrodes. Le masque, une fois enlevé, révèle les zones où nous pourrions mesurer la conduction électronique (voir Figure 8 et Figure 9).

Nous désignerons maintenant les orientations des particules selon la nomenclature suivante. L'orientation « parallèle » correspond au cas où les nanoparticules sont orientées avec leur axe c le long du chemin de conduction le plus probable, c'est à dire dirigé entre les deux électrodes. Inversement, nous appellerons orientation « perpendiculaire » celui où les particules sont orientées de telle manière à avoir leur

axe **c** transverse au chemin de conduction (Figure 9).

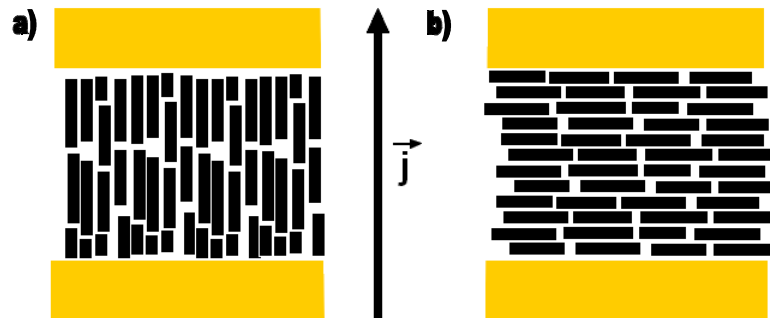


Figure 9: a) Dans l'orientation « parallèle », les particules ont leur axe **c** dans la direction du courant **j**. b) Dans l'orientation « perpendiculaire », les particules ont leur axe **c** transverse au courant.

2.2. Mesures en absence de lumière – effet de diode Schottky

Les mesures sont effectuées suivant le protocole décrit ci-après : une rampe de tension est parcourue en partant de 0 V jusqu'à un maximum programmé (entre 4 V et 6 V), au rythme d'un pas en tension donné, incrémentant la différence de potentiel régulièrement, suivant un temps lui aussi programmé, typiquement toutes les secondes. Un cycle de tension est constitué d'une rampe en montée vers un maximum V_0 , suivie d'une descente au même pas à une tension de $-V_0$, puis enfin une remontée vers 0 V. Nous discuterons dans la suite de l'exposé des effets d'une modification des paramètres de mesure. Les premières expériences ont montré deux types de conduction très différents. Nous avons représenté les résultats sur la Figure 10. Une première catégorie est illustrée par la courbe formée de symboles ronds et vides. Il s'agit d'un comportement classique de type « diode Schottky » qui sera discuté dans la suite. La seconde catégorie, illustrée par la courbe formée de symboles carrés pleins, correspond à un comportement de conduction plus classique.

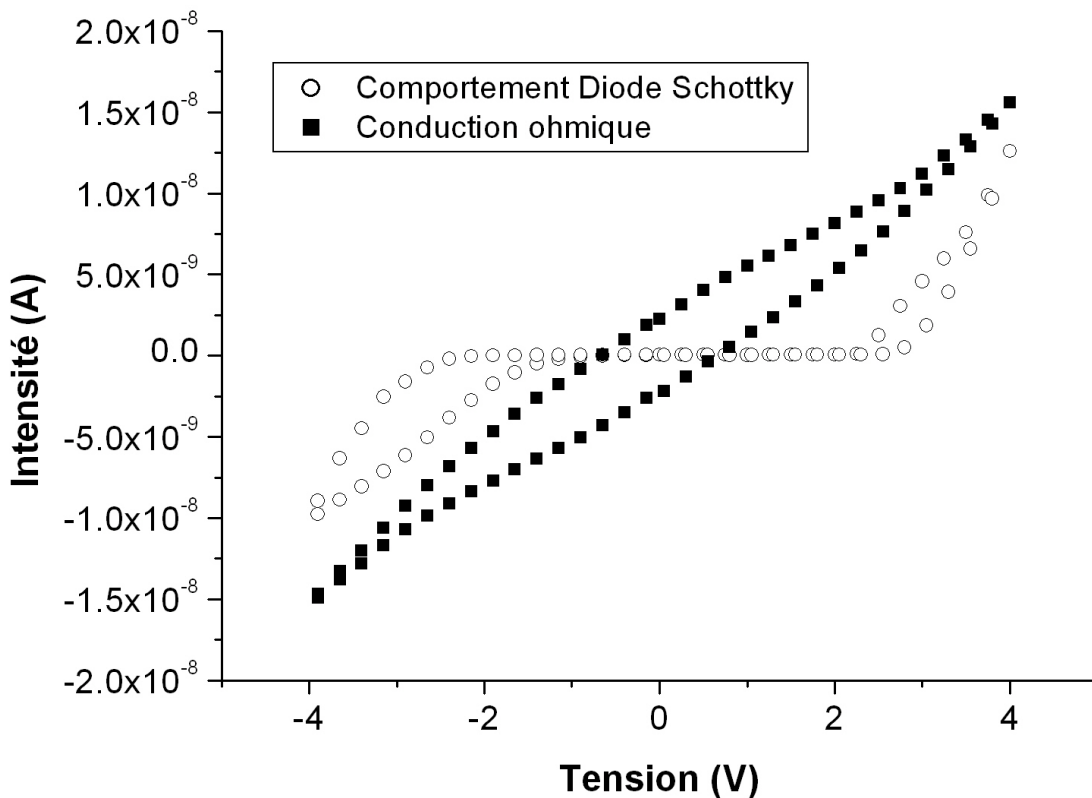


Figure 10: Caractéristique pour une conduction classique (symboles carrés pleins) et un effet de diode Schottky marqué (symboles ronds vides)

En absence d'un effet de diode Schottky, les mesures sont plus fiables, comme nous le commenterons dans la partie Résultats.

2.3. Expériences de conduction réalisées sous irradiation

Connaissant la valeur du gap de conduction des nanoparticules (environ 3 eV), il est possible de mettre en place une expérience de conduction sous irradiation lumineuse. La longueur d'onde utilisée devra être plus courte (et donc d'énergie supérieure) à la valeur de 410 nm (ou 3 eV). Pour cela, nous avons choisi de faire une expérience sur un film de bâtonnets de rutile sous une irradiation ultra-violette. Pour cela, une diode électroluminescente a été sélectionnée. Elle délivre une irradiation monochromatique à 380 nm, soit en dessous de la longueur d'onde limite d'environ 410 nm. (diode utilisée : LED UV, E1L5M-4P0A2, Toyoda Gosei). Expérimentalement, cette diode, alimentée par un générateur (Thurlby PL320) délivrant une tension de 2,7 V et une intensité de courant de 30 mA, est installée au dessus du film où les électrodes sont

placées. L'allumage et l'extinction de la diode se font donc à l'extérieur du montage, ce qui permet de pouvoir contrôler cette lumière sans pour autant perturber la mesure. Il est important de vérifier que les résultats sont bien reproductibles. Pour cela, nous avons successivement enregistré plusieurs caractéristiques $I = f(V)$. Si les mesures concordent bien entre elles (au niveau des maxima et des pentes), alors les mesures seront jugées reproductibles.

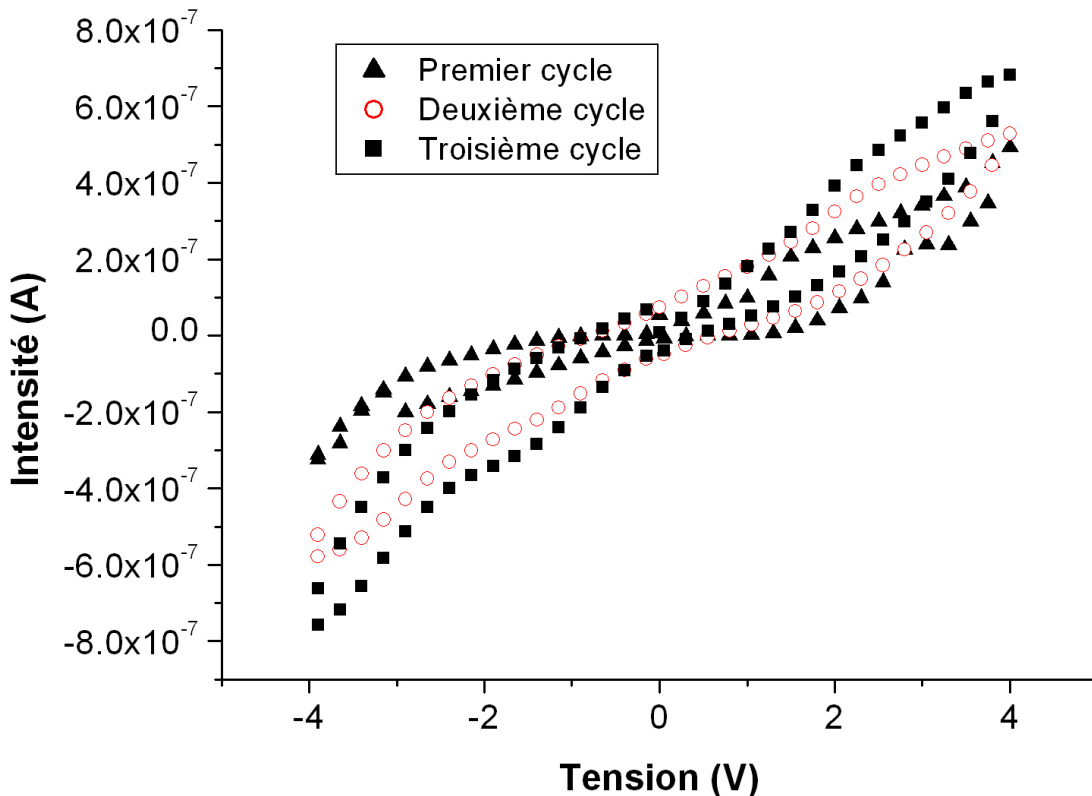


Figure 11: Evolution de la caractéristique $I = f(V)$ lors de plusieurs mesures consécutives (respectivement d'abord triangles pleins, puis ronds vides et enfin carrés pleins)

Nous constatons que les mesures ne se superposent pas bien. Afin de comprendre l'origine de ces difficultés, nous avons mesuré l'intensité du courant en fonction du temps, juste après l'arrêt de l'irradiation, sous une différence de potentiel fixée de 6V (Figure 12). L'intensité décroît exponentiellement avec le temps et tend vers une valeur constante de manière asymptotique, de l'ordre de 60 secondes. Le temps défini ainsi impose la durée minimale à attendre entre deux expériences lors d'une variation d'irradiation. Dans ces conditions, les mesures sont raisonnablement reproductibles.

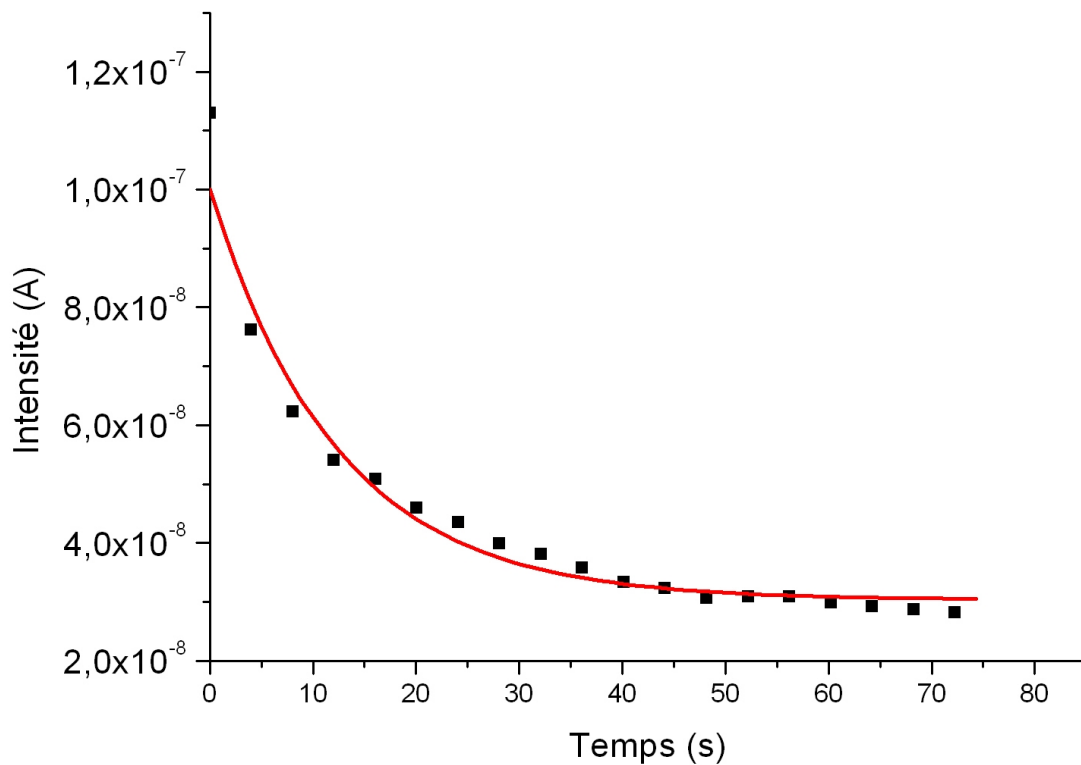


Figure 12: Evolution de l'intensité I après une irradiation de 10 minutes à une tension fixée de 6V, orientation perpendiculaire

Nous avons ensuite cherché à examiner l'effet de la polarisation de la lumière. Pour réaliser ces mesures, nous plaçons un polariseur en quartz entre la diode génératrice du rayonnement UV et l'échantillon où sont placées les électrodes. Le polariseur repose sur un support indépendant de l'échantillon, des électrodes et du support de la diode. Il est donc possible de tourner le polariseur sans perturber ni l'échantillon ni la diode. Ainsi, nous sommes sûrs de sonder toujours la même partie de l'échantillon et de ne faire varier que la direction de polarisation de la lumière. Après s'être assuré que la diode ne fournissait pas déjà un rayonnement polarisé (aucune variation de l'intensité lumineuse après le polariseur lors de la rotation de celui-ci), ce qui aurait drastiquement modifié les mesures, nous savons que le rayonnement qui atteint l'échantillon est atténué de moitié par le polariseur.

Le protocole d'étude est le suivant. Nous mesurons d'abord la conduction d'un film dans le noir, puis nous mesurons la conduction sous l'effet des UV non polarisés, dans un premier temps. Nous obtenons ainsi, a priori, les bornes supérieures et inférieures de la conduction électrique. Dans un second temps, le film est soumis à un

nouveau cycle de tension sous une irradiation UV polarisée dans le sens parallèle (pour le rappel de ces sens, la polarisation est « parallèle » lorsque l'axe de polarisation de la lumière est dans la même direction que l'axe-c des particules), puis dans le sens perpendiculaire. Enfin, une dernière mesure a pour but d'observer à nouveau la conduction électrique dans le noir, afin de vérifier la bonne superposition de la mesure initiale et de la mesure finale, et donc la reproductibilité.

2.4. Influence de la longueur d'onde

Pour examiner l'effet de la longueur d'onde du rayonnement, nous nous sommes simplement servis de diodes électroluminescentes, comme pour la production des UV, mais de longueurs d'onde plus élevées. On examine ainsi l'influence d'excitations d'énergies plus basses, ce qui rend possible la recherche de dopants de la structure cristalline qui induiraient des états électroniques dans le gap.

Nous avons retenu trois irradiations différentes. En ordre croissant d'énergie, nous avons sélectionné des diodes irradiant dans le rouge (660 nm – 1,88 eV), dans le vert (515 nm – 2,41 eV) et dans le bleu (470 nm – 2,64 eV), achetées chez le même fournisseur (Radiospare, références respectives : L07R3000G3 - Ledtech, L-7104VGCK - Kingbright, E1L35-3B0A2 - Toyoda Gosei). Comme pour l'expérience sur l'effet de la polarisation du rayonnement UV, nous avons réalisé des cycles successifs sur une zone donnée de l'échantillon. Les diodes sont montées côte à côte et il suffit de les allumer successivement pour mesurer la conduction du film sous les différentes irradiations, en un temps d'expérience réduit, sans perturber le système.

2.5. Effet de la température

La température a été considérée comme constante au cours des différentes expériences de conduction décrites jusqu'ici. Nous avons voulu examiner l'influence de celle-ci sur une échelle plus large, de la température ambiante à 160°C. Une

différence de potentiel de 6 V est appliquée à l'échantillon dont nous faisons varier la température à l'aide d'une platine chauffante. Dans un premier temps, nous avons constaté une absence complète de variation, accompagnée de sauts de courant très brutaux (non présentés). Ces sauts de courant proviennent du fait que la platine chauffante interagit avec les électrodes. En effet, le courant parcourant les résistances crée un faible champ magnétique qui est capté par les électrodes (qui se comportent comme des antennes). Une autre hypothèse invoque la dilatation thermique et la convection de chaleur qui rend les contacts entre les électrodes et l'échantillon plus ou moins bons. Or, il est apparu que nous pouvions mesurer le courant sans aucune difficulté si le four était éteint. C'est donc le chauffage électrique en fonctionnement qui perturbe la mesure. Nous avons alors adapté l'expérience. Pour cela, nous avons mesuré l'évolution du courant sous la différence de potentiel de 6 V lorsque le four redescend vers la température ambiante par inertie, après avoir éteint la platine chauffante. Selon ce protocole, les mesures ne sont plus erratiques.

2.6. Etude d'un monocristal de rutile

Dans le but de comparer le comportement de nos films de nanoparticules et celui du matériau massif, nous nous sommes procurés un monocristal de rutile auprès de la société Crystal. Ce monocristal présente la face (110) et a été monté sur une lame de verre afin de permettre la mesure de la conduction.

2.7. Variations des conditions de mesures

Suite à la réalisation de plusieurs cycles en tension sur un même échantillon, nous avons testé les influences de différents paramètres :

- Incrément de la différence de potentiel entre les électrodes à chaque mesure
- Vitesse de balayage de la tension
- Amplitude du balayage en tension
- Position sur le film

La diminution de l'incrément entre deux points n'a pas permis une amélioration quelconque de la précision. La pente de la caractéristique reste assez constante. De faibles incréments (pas d'environ 25 mV) conduisent à une courbe présentant la même allure que pour des incréments un peu plus élevés (de l'ordre de 50 mV). Par contre, avec des incréments beaucoup plus importants (150 mV, par exemple), il devient difficile d'assurer la stabilité du courant dans le film. Ce résultat est un indice de la cinétique lente de piégeage et dépiégeage des porteurs à l'interface ainsi que des effets capacitifs de ce système très résistif.

La vitesse de balayage de la tension a elle aussi une influence sur le résultat final. Une vitesse trop grande ne permet pas une mesure stable de la conductivité à cause d'effets capacitifs liés à la très grande valeur des résistances mesurées. Une vitesse trop lente présente l'inconvénient de rallonger l'expérience sans pour autant montrer une amélioration par rapport à une vitesse plus rapide. Or, dans le cas de cycles successifs, le temps doit rester assez court pour permettre de vérifier la reproductibilité de l'expérience dans la même journée.

L'effet de la position des électrodes sur les résultats observés mérite aussi d'être discuté. En effet, les échantillons ne sont pas toujours bien homogènes. De ce point de vue, la qualité du dépôt d'or est aussi importante que celle du film de nanoparticules. En plaçant les électrodes sur une surface métallique déjà fragilisée, le mouvement des électrodes (dû aux vibrations du support, par exemple) peut l'endommager encore d'avantage. Cela aura comme conséquence d'augmenter notablement l'effet de l'interface semi-conducteur/métal sur les résultats et donc d'induire une conduction présentant une large hystérèse (Figure 13). Il s'agit d'une autre preuve de la contribution de l'interface sur l'aspect d'une caractéristique $I = f(V)$. Ce point peut souvent être apprécié visuellement à l'aide d'une observation à la loupe binoculaire.

2.8. Quelques artefacts et difficultés expérimentales

Après un grand nombre de mesures et un long temps d'exposition à l'air d'un film donné, il est apparu un phénomène de vieillissement de l'échantillon. Ce phénomène se traduit par une perte d'adhérence de l'or sur le film de nanoparticules. Or une bonne adhérence est nécessaire pour le passage des électrons de l'électrode au film de particules. Les résultats suivants sont des exemples de comportements montrant la limite d'utilisation d'un film, avant même l'irradiation sous UV.

L'application des électrodes sur le dépôt d'or peut provoquer différents problèmes comme des déchirures. Ces difficultés se remarquent très rapidement car elles ont des conséquences néfastes sur la conduction. Les caractéristiques $I = f(V)$ du film semi-conducteur sont très distordues lorsque le dépôt d'or est déchiré en surface (Figure 8). Comme le montre la Figure 13, il peut se créer une hystérésis électrique ouverte. L'interface TiO_2/Or contribue à ce que les charges se retrouvent piégées ou encore que d'autres soient concentrées en des points particuliers. Cette expérience confirme largement l'impact de l'interface sur les résultats et l'importance des pièges, que nous mettons à jour. La largeur de l'hystérésis montre la contribution des charges piégées qui se libèrent avec une cinétique plus lente que celle de la mesure. Un film d'or qui adhère mal est source de pièges pour les charges.

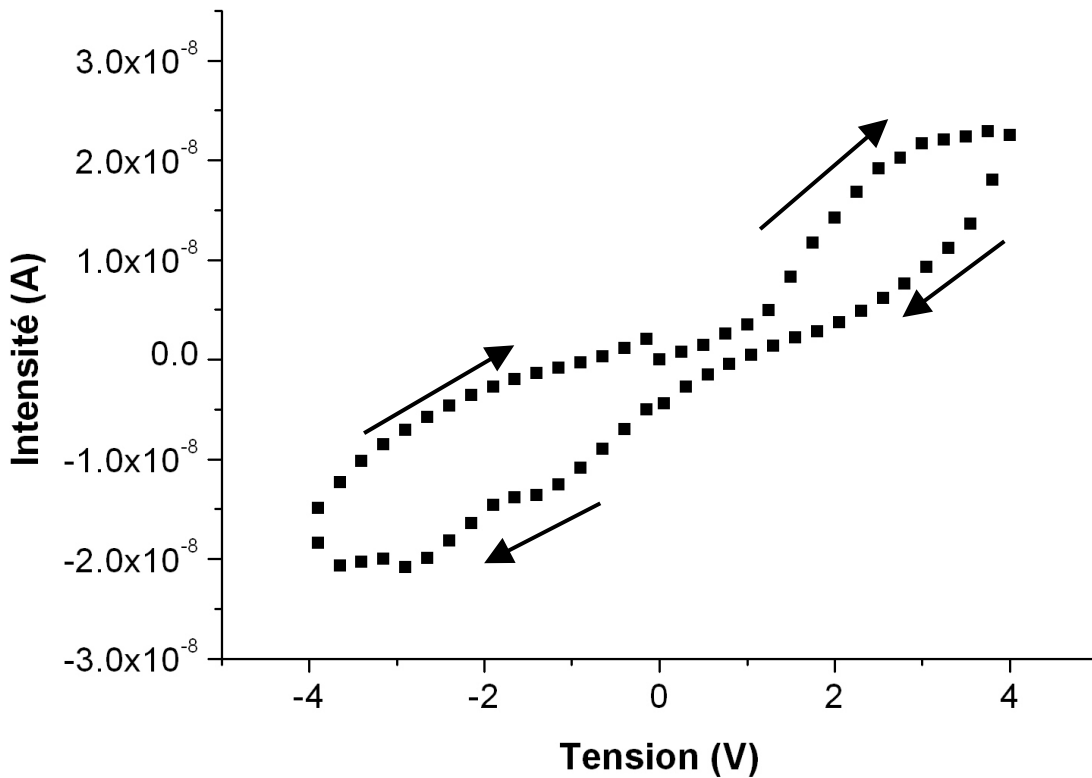


Figure 13: Exemple de caractéristique intensité/tension d'un film semi-conducteur lorsque le dépôt d'or est déchiré en surface. Les flèches indique le sens du cycle qui part d'une tension de 0V

Après application d'une différence de potentiel trop élevée, environ 10 V, les échantillons peuvent présenter un comportement très particulier. La conduction est alors importante et atteint de très grandes valeurs (Figure 14).

La fenêtre de tensions explorée doit être assez large pour dépasser la tension seuil permettant de dépiéger d'éventuelles charges et d'atteindre un régime de conduction ohmique. Il faut cependant se garder d'atteindre des valeurs trop élevées de la tension car un phénomène de métallisation (dit aussi « claquage ») est possible pour un film mince de semi-conducteur (Figure 14). A une tension trop élevée, le flux d'électrons dans le film peut provoquer la réduction des ions métalliques. Il se crée alors dans le film, sur le chemin des électrons, un fil métallique qui abaisse la résistivité du système et fausse les résultats de l'expérience. La Figure 14 montre que la conductivité électrique pour ces expériences est augmentée de plusieurs ordres de grandeur. Les chargées piégées dans les défauts peuvent se libérer brutalement, une fois une certaine différence de potentiel atteinte, ou encore être relâchées par claquage. La métallisation locale d'une section de l'échantillon crée une zone de

conduction de très faible résistance qui n'est plus caractéristique de l'échantillon. Ce genre de comportement s'est produit à quelques reprises, sur plusieurs échantillons. Le choix de cette borne supérieure s'est donc fait afin de ne pas s'exposer à ce risque de claquage du semi-conducteur. Pour une tension maximale de 7 V, il n'a pas été vu de phénomène de claquage.

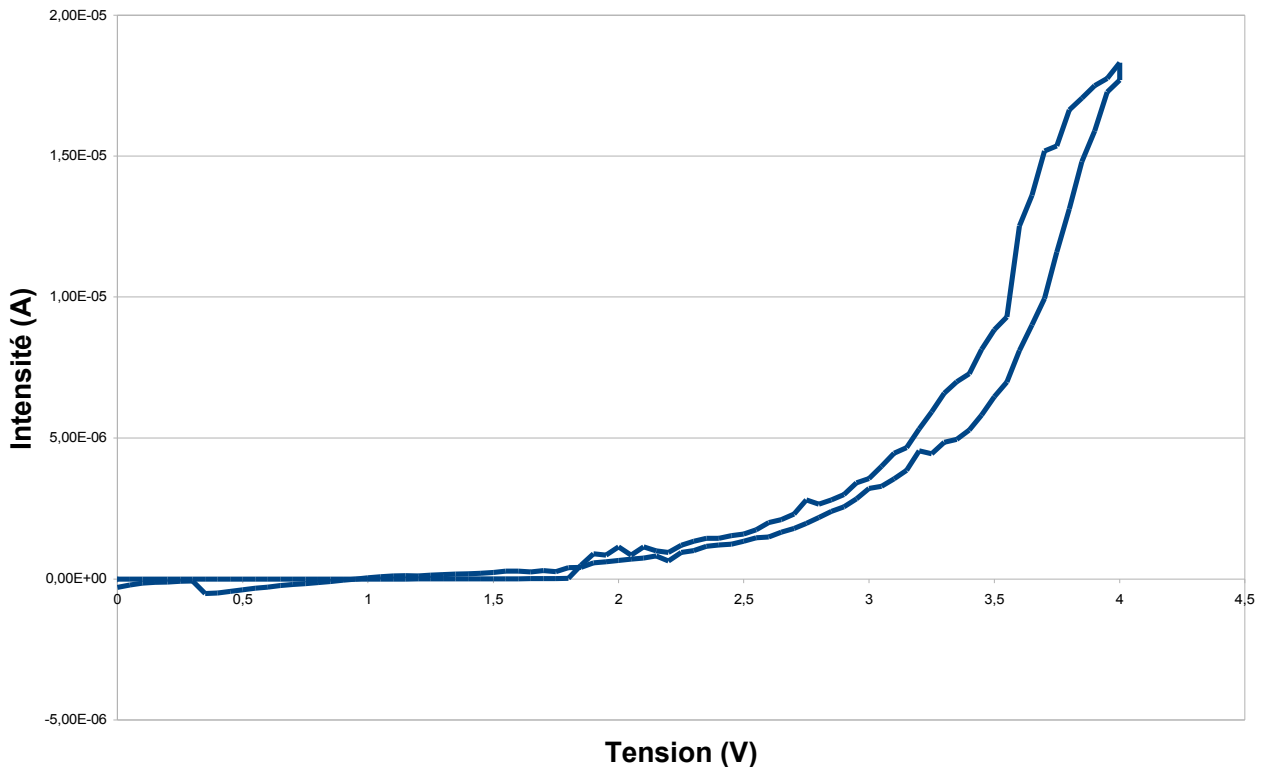


Figure 14: Film semiconducteur présentant une conduction très importante après un claquage à 10 V

Enfin, les mesures sont très facilement affectées par les perturbations extérieures. En effet, les valeurs mesurées de l'intensité demeurent très faibles, de l'ordre du nano-Ampère. Dans cette gamme de valeur, n'importe quel appareil délivrant un courant (comme la platine chauffante décrite plus haut) peut engendrer par la même occasion un rayonnement électromagnétique qui peut être capté par les électrodes. Mais les perturbations électromagnétiques ne sont pas les seules à craindre. En effet, malgré l'isolation mécanique du laboratoire et du montage, nous avons remarqué l'influence sur les mesures du passage d'un véhicule lourd à proximité ou encore de travaux dans le bâtiment (Figure 15). Même le passage d'une personne dans le laboratoire peut provoquer un courant d'air capable de faire bouger suffisamment les fils de mesure

pour induire du bruit sur la mesure. Le montage expérimental a donc été isolé en le plaçant sous une hotte (éteinte bien entendu) équipée d'un rideau amovible et ce dernier a été systématiquement abaissé pour s'affranchir de tels problèmes.

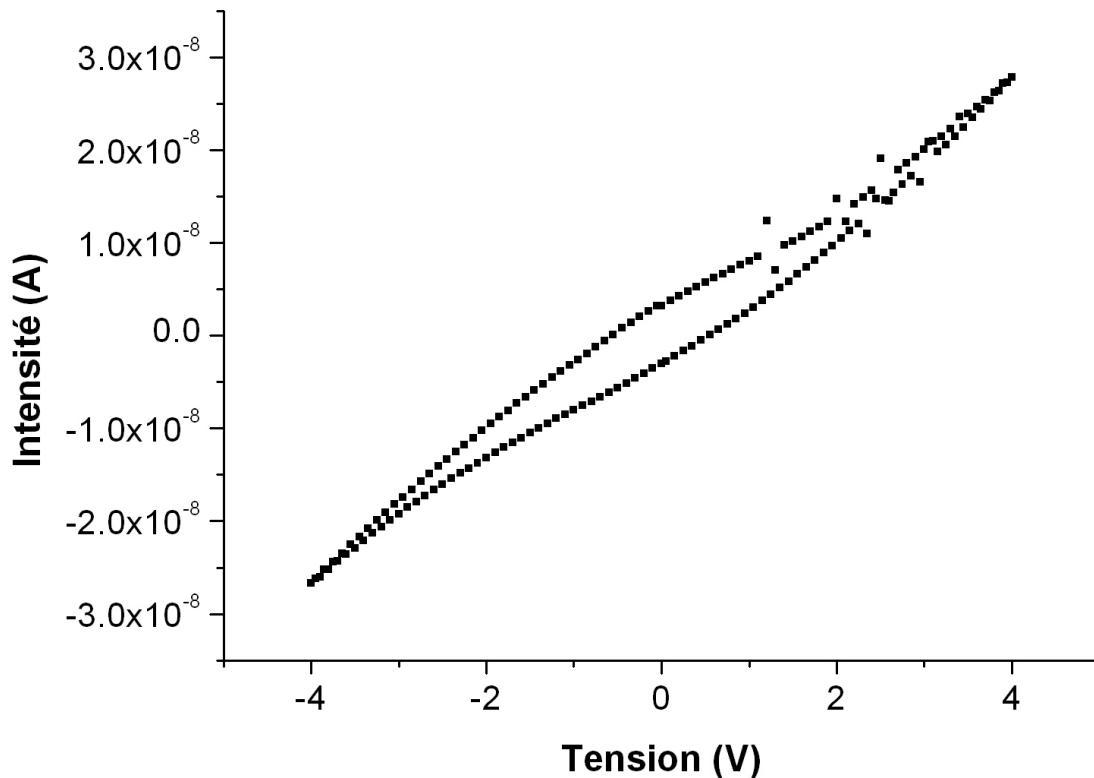


Figure 15: Caractéristique perturbée par la proximité de travaux, orientation perpendiculaire.

3. Résultats

3.1. Anisotropie de conductivité électrique dans le noir

L'orientation des nanoparticules par rapport aux électrodes a clairement une forte influence sur les courbes caractéristiques $I = f(V)$ (Figure 16). L'anisotropie de la conduction électrique atteint un facteur de l'ordre de 4 à 6.

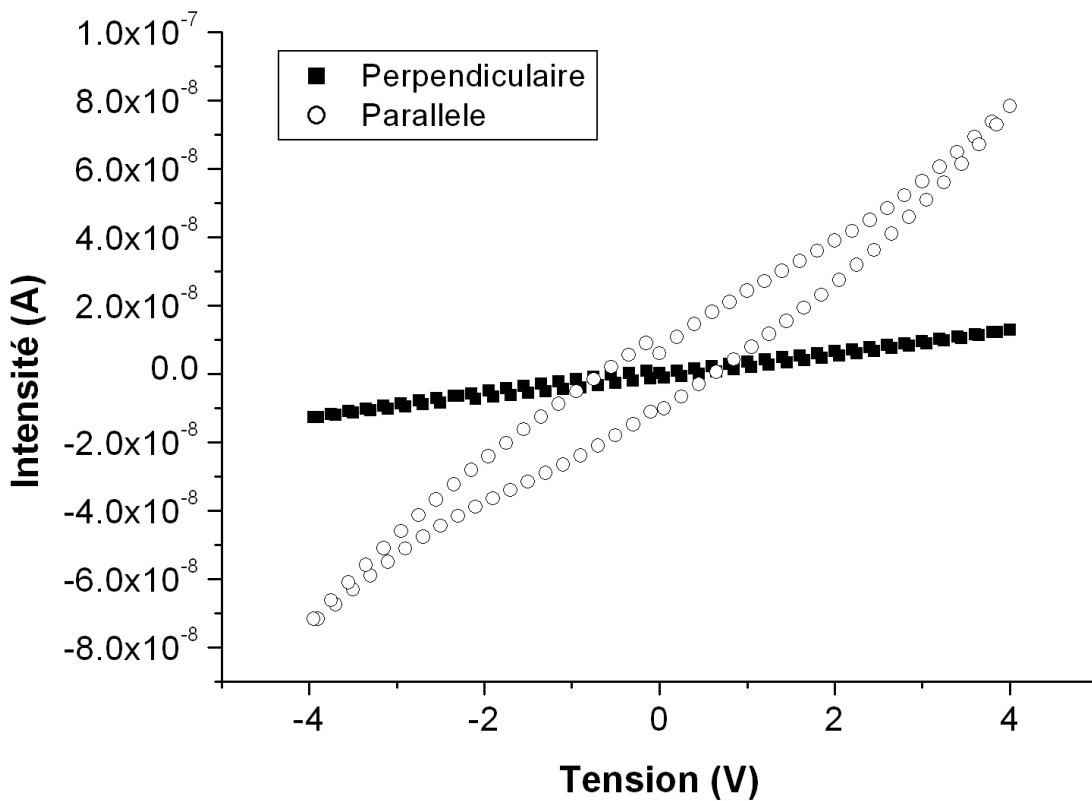


Figure 16: Caractéristiques $I = f(V)$ comparées en orientations parallèle (symboles ronds vides) et perpendiculaire (symboles carrés pleins)

3.2. Effet d'une irradiation ultra-violette non-polarisée

Les mesures de conduction électrique d'un film sous irradiation ultra-violette ont donné des résultats très nets sur l'effet notable des UV (Figure 17). En effet, la conduction est améliorée d'au moins un ordre de grandeur sous éclairage, et ce dans les deux directions parallèle et perpendiculaire à l'axe **c** des nanoparticules.

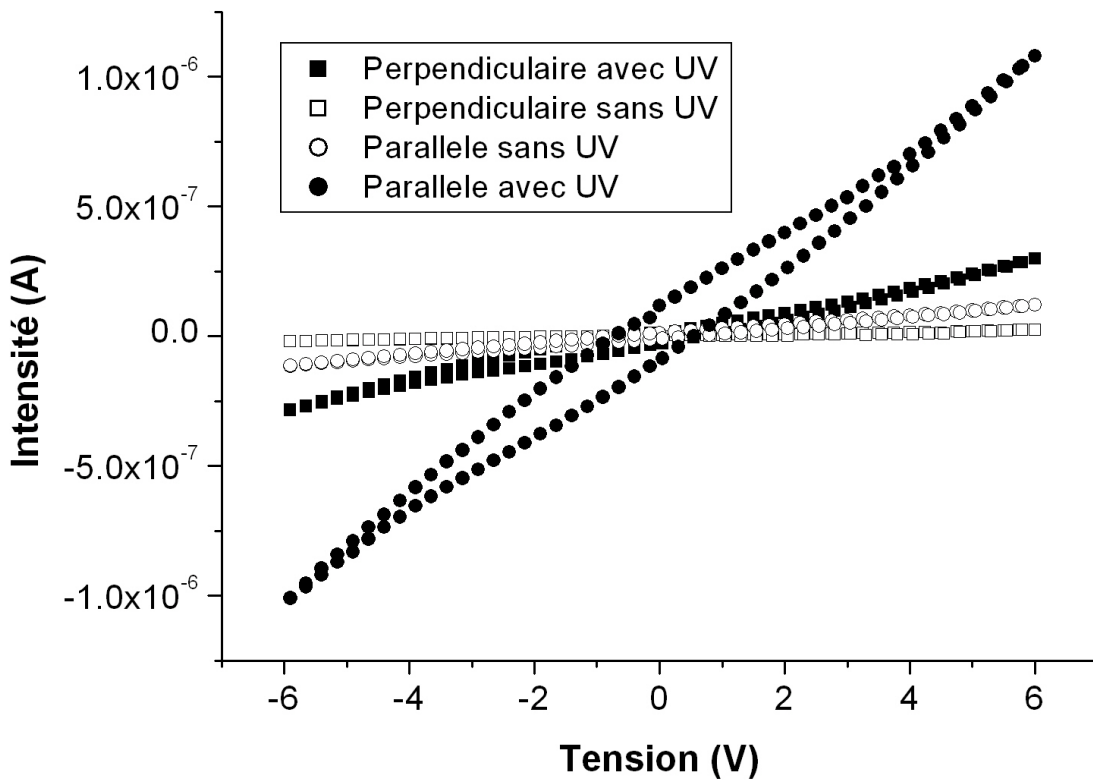


Figure 17: Comparaison des conductions en orientation parallèle (symboles ronds) et perpendiculaire (symboles carrés), ainsi que dans le noir (symboles vides) et sous irradiation UV (symboles pleins).

3.3.Effet de la polarisation de l'irradiation ultra-violette

La Figure 18 montre la partie positive en tension du cycle effectué pour l'orientation « parallèle » d'un film en faisant varier la polarisation de la lumière UV. Nous n'avons pas inclus le dernier cycle sans les UV afin de faciliter la lecture de la figure. La partie négative n'est pas indiquée pour les mêmes raisons. La même expérience a également été menée en orientation « perpendiculaire » (Figure 19).

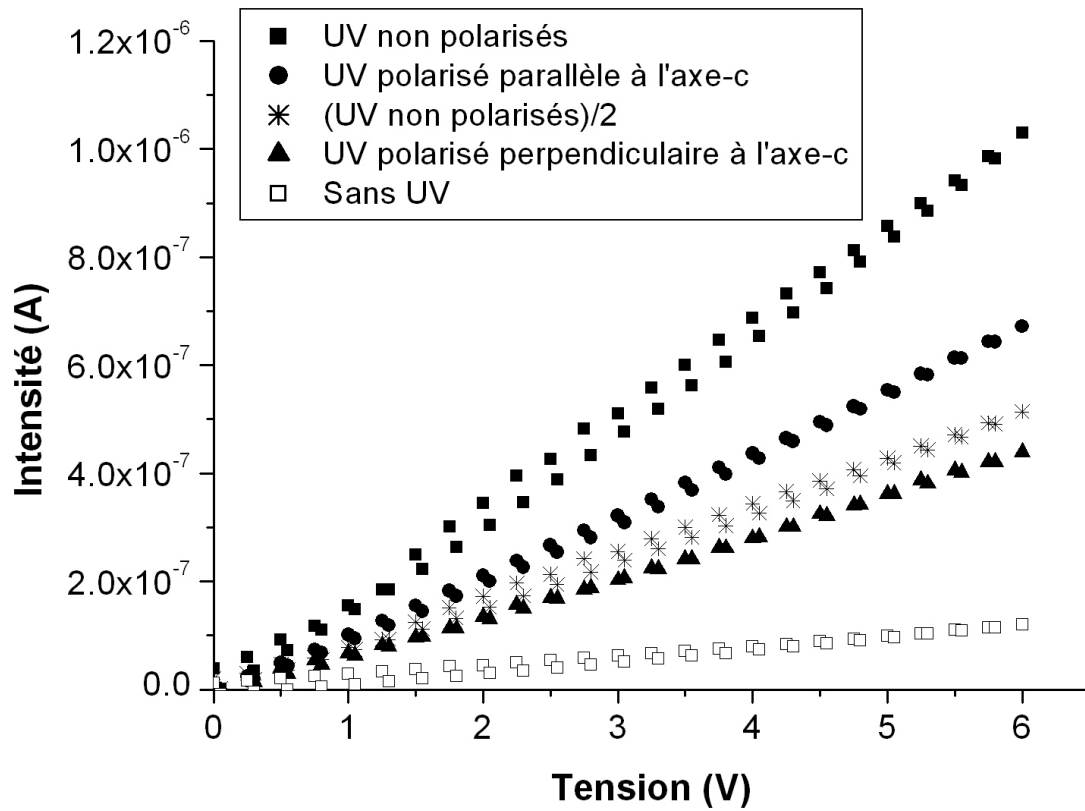


Figure 18: Effet de la polarisation de la lumière UV sur la conduction en orientation parallèle. Triangles pleins : sans polariseur. Carrés pleins : Polarisation parallèle. Ronds vides : Polarisation perpendiculaire. Ronds pleins: Sans UV. Carrés vides : sans polariseur, signal divisé par 2.

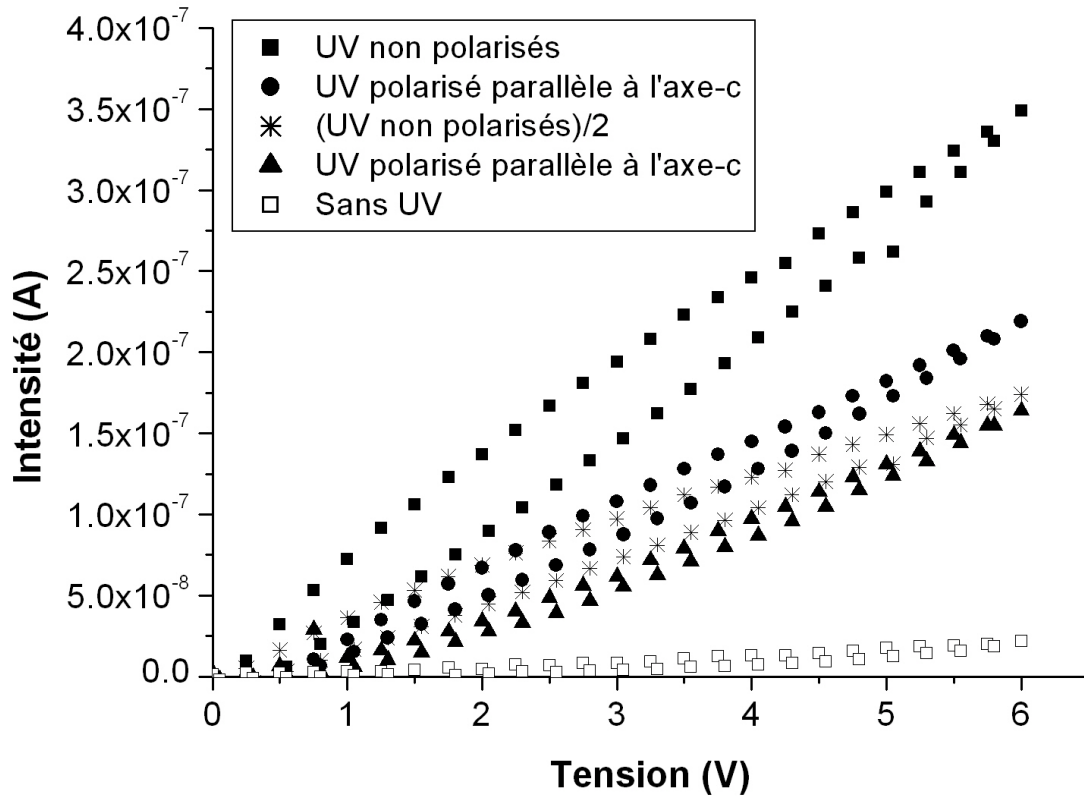


Figure 19: Effet de la polarisation de la lumière UV sur la conduction en position perpendiculaire. Rond plein: sans polariseur. Carré plein: Polarisation parallèle. Rond vide: Polarisation perpendiculaire. Triangle vide: Sans UV.

3.4.Effet de la longueur d'onde

La première hypothèse que nous avons formulée à propos de notre système de particules a été de considérer que le rutile, même sous forme de ces bâtonnets nanométriques, était un semi conducteur non dopé. En d'autres termes, nous avons supposé que le gap de ces nanoparticules est comparable, ou même d'après nos mesures optiques (Chapitre 1), légèrement supérieur (3,1 eV) à celui du matériau en volume (3,0 eV). Cette hypothèse mérite d'être vérifiée. Pour cela, nous avons réalisé une série d'expériences de conduction sur un film en utilisant des rayonnements lumineux de différentes longueurs d'onde.

Dans un premier temps, nous avons réalisé cette série d'expériences en orientation parallèle. Le choix de cette orientation plutôt que l'autre vient du fait que l'orientation parallèle présente la conduction la plus élevée. Toute variation de

conduction peut ainsi être plus facilement détectée. On constate sur la Figure 20 que les caractéristiques enregistrées sous irradiation rouge, verte et bleue sont en fait identiques à celle enregistrée dans le noir et diffèrent fortement de celle enregistrée sous irradiation ultra-violette.

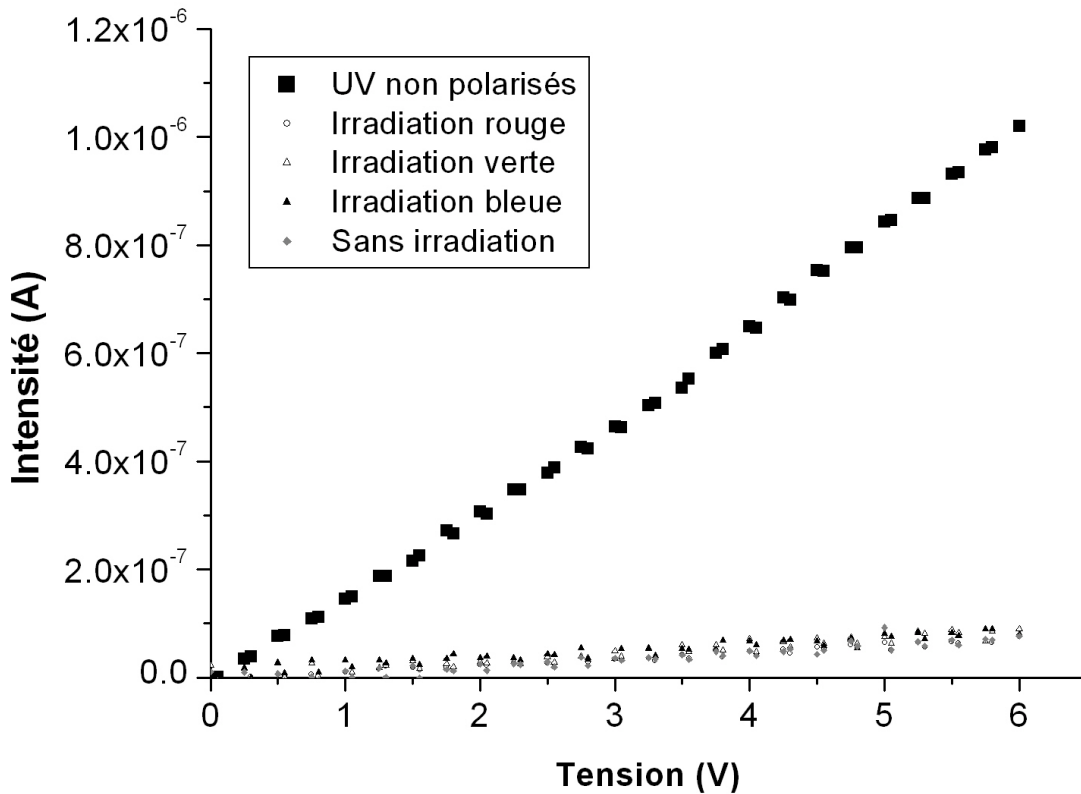


Figure 20: Intensité, en orientation parallèle, sous irradiation UV (symboles carrés pleins), irradiation rouge (symboles ronds vides), irradiation verte (symboles triangles vides), irradiation bleue (symboles triangles pleins) et dans le noir (symboles losanges gris),

3.5.Effet de la température

La température a une profonde influence sur la conduction électrique des films de nanoparticules de rutile (Figure 21). Sur la gamme de température explorée (20-160°C), la conduction augmente avec la température d'un facteur 800. Une simple loi d'Arrhenius, $\sigma = \sigma_0 \exp(-T_0/T)$, représente bien ces données. Dans ce cas là, nous estimons $T_0 = 750K$.

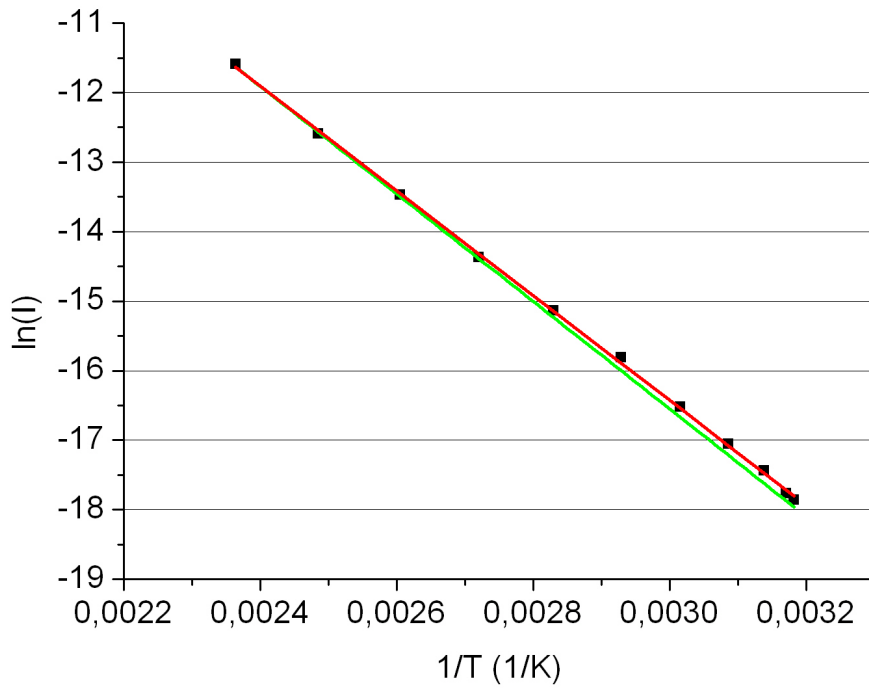


Figure 21: Evolution de l'intensité du courant électrique avec la température sous une tension constante $V = 6V$ en orientation parallèle. En rouge, l'ajustement en $1/T$. En vert, l'ajustement en $(1/T)^{1/4}$

3.6. Conduction sur un monocristal

Des expériences de conduction ont également été effectuées sur un monocristal de rutile, et plus particulièrement sur un échantillon présentant en surface la face (110), qui correspond aussi aux faces latérales des particules alignées dans le film. Nous avons mesuré la conduction parallèlement à l'axe c et perpendiculairement à ce dernier, avec et sans irradiation UV (Figure 22). Nous constatons que la conduction électrique du monocristal, en l'absence de lumière, est fortement anisotrope et qu'une irradiation ultra-violette améliore beaucoup la conduction. Cette conduction est toujours anisotrope.

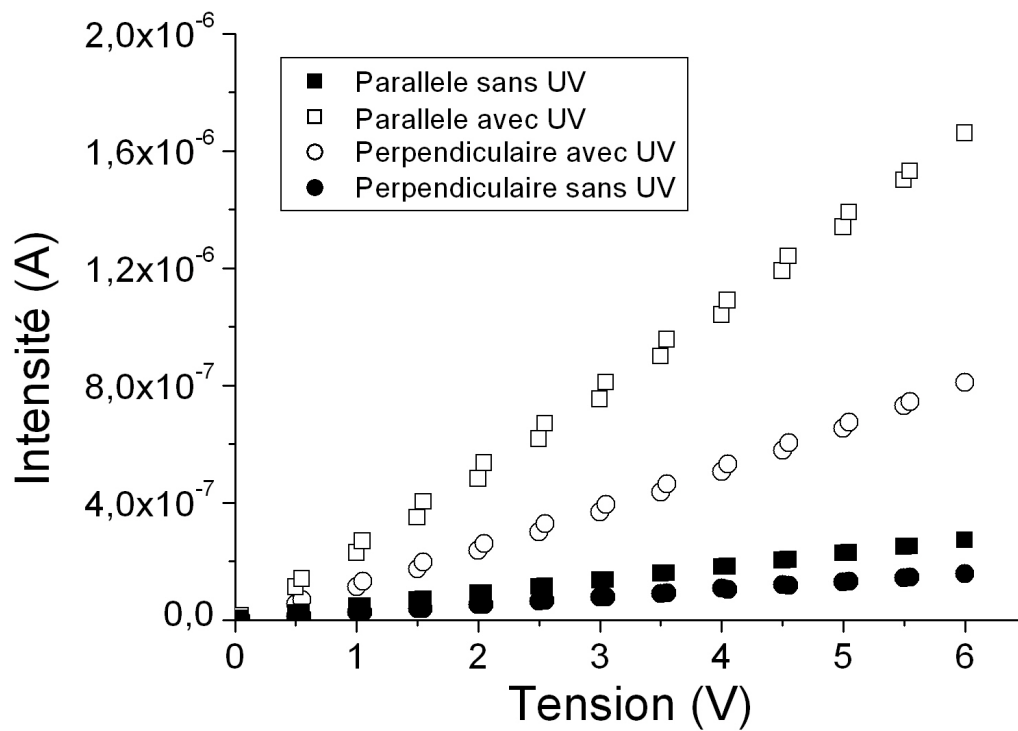


Figure 22: Conduction sur la face (110) de TiO₂ monocristallin. Perpendiculairement à l'axe c (symboles ronds), et parallèlement (symboles carrés), avec UV (symboles vides) et sans UV (symboles pleins).

4. Discussion des résultats expérimentaux

4.1. Effet de « diode Schottky » et remarques préliminaires

L'origine de l'effet de diode Schottky vient de la nature même du système étudié. Le dépôt d'or sur le film de TiO₂ crée un contact qui n'a pas un comportement ohmique, dans la plupart des cas. La densité de porteurs dans le semi-conducteur est fortement modifiée à l'interface. Cette zone est appelée « zone de déplétion ».

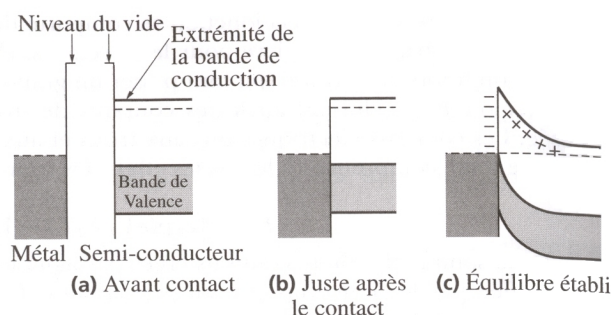


Figure 23: Schéma d'apparition d'une diode Schottky [42]

La Figure 23 montre comment un effet de diode Schottky apparaît lors d'un contact entre un semi-conducteur et un métal. Avant le contact, les niveaux de Fermi (pointillés) ne sont pas alignés. Lorsque les matériaux sont au contact, la différence d'énergie entre le métal et le bas de la bande de conduction du semi-conducteur est fixée. Puis les niveaux de Fermi s'alignent et il se crée une zone de déplétion, vide d'électrons.

Il est dès lors possible de déterminer la largeur de cette zone à partir des données physiques des matériaux. En mesurant la variation de la capacité de l'interface en fonction de la tension appliquée, il est possible d'obtenir le nombre de porteurs et la tension de barrière. De fait, le passage des électrons est bloqué par la barrière et une différence de potentiel importante entre le métal et le semi-conducteur doit alors être appliquée pour recouvrer une conduction de type ohmique.

Les courbes qui présentent un comportement ohmique montrent souvent un hystérésis que nous pouvons expliquer. Lors d'un cycle de tension, la descente de la tension peut s'accompagner d'un piégeage des charges. Ces dernières vont se libérer lors d'un cycle suivant, au cours d'une autre montée de la tension. C'est pour cela qu'il est possible d'observer, pour un hystérésis, une valeur de l'intensité supérieure lors de la montée en tension que pour la descente (Figure 16). Une autre observation est que lors d'un cycle en tension, il existera un courant résiduel dans le système, une réponse en retard du matériau, provoquant l'apparition d'une valeur non nulle de I pour $V = 0V$. Les cinétiques de libération sont, nous l'avons vu en étudiant l'influence du pas sur la mesure, différentes pour le piégeage et le dépiégeage des charges. Les charges se libèrent plus lentement qu'elles ne se piègent. Nous discuterons des cinétiques plus loin dans l'exposé.

Il est cependant clair que, du fait qu'il existe des charges piégées dans le matériau, la caractéristique sera donc sensible à leurs nombres. Qualitativement, plus grand sera ce nombre et plus large sera l'hystérésis.

La localisation de ces charges peut aussi être discutée. Nous voyons deux possibilités

concernant cette localisation. Les charges piégées peuvent se trouver localisées soit au niveau des contacts entre nanoparticules, au sein du film donc, soit au niveau de l'interface entre le film et le dépôt d'or.

4.2. Etude comparée en fonction de l'alignement

L'obtention reproductible de caractéristiques $I = f(V)$ prouvant la conduction de manière ohmique nous permet d'aborder une étude plus poussée des échantillons car il est alors possible de déterminer correctement la valeur de la résistance de l'échantillon. Celle-ci est déterminée par la valeur de la pente de la caractéristique $I = f(V)$, en considérant, en première approximation, que cette pente est constante (et en négligeant un éventuel hystérésis dû aux phénomènes de surface). D'une manière intuitive, il est aussi possible de prévoir qu'il doit exister une différence de conductivité entre les directions parallèle et perpendiculaire aux bâtonnets, Figure 24.

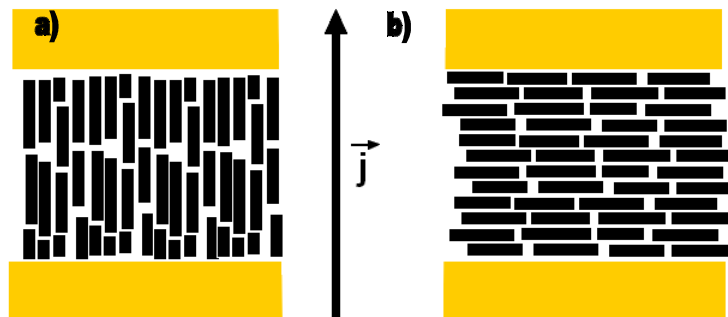


Figure 24: a) Dans l'orientation « parallèle », les particules ont leur axe c dans la direction du courant j . b) Dans l'orientation « perpendiculaire », les particules ont leur axe c transverse au courant.

On peut supposer que la conduction dans l'orientation parallèle, c'est-à-dire le long de l'axe c , sera meilleure. En effet, la Figure 16 illustre très clairement ce point. Il existe une anisotropie de conduction de l'ordre de 4 à 6. En considérant que l'épaisseur du film est constante (les mesures d'AFM conduisent à une rugosité de 50 nm au maximum sur un carré de $2 \mu\text{m}$ de côté, soit moins de 2% de rugosité), nous pouvons négliger cette épaisseur pour commenter nos expériences et nous pouvons calculer la résistance électrique par une simple loi d'Ohm. En effet, par définition,

nous avons :

$$R = \rho \frac{l}{s}$$

Où ρ est la résistivité du matériau, l la distance entre les électrodes et s la section du film. La conduction électrique au sein d'un film de nanoparticules anisotropes et alignées sur un substrat isolant reflète l'anisotropie du système.

La mesure de la pente des caractéristiques $I = f(V)$ nous permet d'obtenir la résistance du film. Dans notre système de nanoparticules de rutile, nous avons observé des résistances d'environ 50 M Ω dans le sens parallèle et 200 M Ω dans le sens perpendiculaire (ce qui correspond à une résistivité parallèle $\rho_{//} = 3,3.10^{12}$ $\Omega.cm$ et perpendiculaire $\rho_{\perp} = 13,3.10^{12}$ $\Omega.cm$). Ces valeurs n'ont de sens que si nous rappelons que ces échantillons mesurés sont assez bien alignés. C'est l'anisotropie des particules et les contacts entre ces particules qui contribuent à modifier la résistivité totale de l'échantillon.

La conduction électrique est un phénomène physique qui reflète non seulement les propriétés propres de conduction électronique des nanoparticules mais aussi l'organisation du système. Dans cette étude, il ne s'agissait pas de tenter d'élucider les modes de transport des électrons au sein d'une particule mais plutôt d'examiner comment les électrons circulent dans une assemblée de nanoparticules ayant une anisotropie marquée.

4.3.Mode de conduction

Au terme de cette première série d'expériences, il est déjà possible de tenter de formuler une explication concernant le mode de conduction de ces films de nanoparticules semi-conductrices. Deux modes de conduction peuvent être envisagés. Le premier consiste à concevoir le système comme des objets relativement conducteurs au contact, les électrons pouvant circuler de l'un à l'autre à travers les

contacts. Dans le second, les objets seraient dilués dans une matrice très isolante, les électrons prendront alors les chemins allant vers des zones plus conductrices, sans considération de la distance ou de la portée. En termes de conduction, il s'agit de faire la distinction entre un processus de conduction par sauts thermiques et un processus quantique de transport par effet tunnel.

Nous avons déjà présenté, au chapitre précédent, une image de la surface obtenue par microscopie électronique à balayage (Figure 25) qui suggère très fortement que les films sont des assemblées denses de particules au contact.

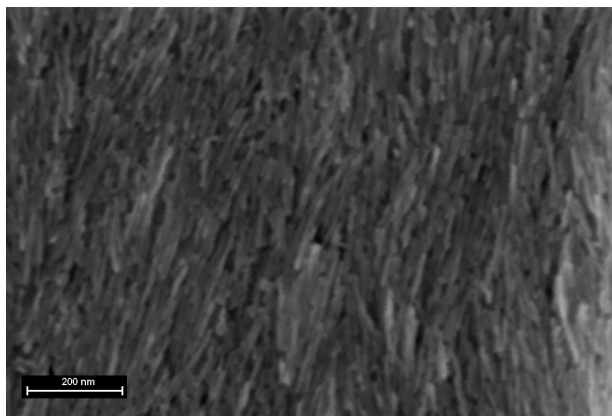


Figure 25: Rappel de l'organisation de la surface du dépôt

Pour le processus de conduction par sauts thermiques (ou thermiquement activé), le système est considéré comme une alternance de zones, les unes étant « plus » conductrices et les autres « plus » isolantes. En d'autres termes, il existe des barrières de potentiel que l'électron doit être en mesure de passer. Le point crucial dans cette conception du système est que l'électron parvient à passer la barrière de potentiel par le simple effet de l'agitation thermique. Les électrons ont alors un chemin dans l'échantillon quasiment rectiligne.

Le modèle de Variable Range Hopping (VRH) rend compte d'un processus de nature quantique basé sur l'effet tunnel. Ce modèle décrit le mécanisme de conduction électrique que l'on observe dans les systèmes non-cristallins appelés, selon les situations, systèmes désordonnés ou systèmes amorphes. Dans ce modèle, la charge

passer d'un endroit à l'autre de l'espace par saut. L'électron ne se contente plus de passer une série de barrières, mais saute de site en site par des chemins lui coûtant le moins d'énergie. Un saut ne sera donc pas forcément le plus favorable s'il est le plus court, mais seulement s'il est le moins coûteux en énergie. C'est la portée variable du saut qui permet la conduction.

La nature de la conduction induit une dépendance différente en fonction de la température selon le processus invoqué. L'activation thermique est nécessaire pour passer une barrière de potentiel. C'est une dépendance de type loi d'Arrhénius. Pour le modèle VRH, la conductivité électrique varie avec l'exponentielle de l'inverse de la température à une puissance α (où $\alpha = 1/2, 1/3, 1/4$) qui dépend de la dimension du saut.

La croissance de l'intensité électrique se fait ici selon une loi exponentielle qui nous permet de remonter ainsi à une énergie d'activation. Nous pouvons déterminer cette énergie à partir de la Figure 21. L'ajustement de cette courbe nous fournit la valeur d'une énergie d'activation. Cette dernière s'élève à 0,64 eV, ce qui correspond à $25 k_B T$. Cette valeur est inférieure à la moitié du gap. En effet, la moitié du gap serait la valeur intuitive d'une énergie d'activation. Nous parlerons du sens de cette valeur plus loin dans ce chapitre.

Au delà de ce résultat, cette expérience confirme l'influence directe de la température sur le courant. Cette donnée confirme donc le mode de conduction que nous avons supposé exister dans le film.

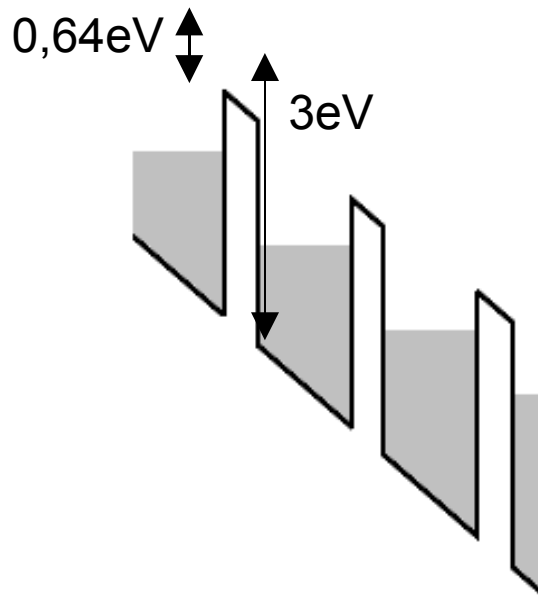


Figure 26: Modèle simpliste de conduction avec une barrière de potentiel

Cette figure permet de représenter simplement l'itinéraire énergétique d'un électron dans l'échantillon. Pour passer la barrière d'énergie, il est donc indispensable d'appliquer une différence de potentiel d'au moins 0,64 V pour qu'un électron puisse sauter d'une particule à une autre. Nous n'avons pas d'information sur la largeur de la barrière, juste sur sa hauteur.

Un ajustement en $1/T^{1/4}$ de la Figure 21, qui est caractéristique d'un processus VRH, ne donne pas satisfaction, puisque la qualité d'ajustement est inférieure à celle d'un modèle d'Arrhenius. C'est une preuve supplémentaire que le mécanisme de conduction étudié ici est simplement de nature thermiquement activé. Ceci n'indique pas si cette énergie caractéristique est liée à un mauvais contact ou bien effectivement à un saut entre nanoparticules. Le comportement linéaire de la caractéristique $I(V)$ tend cependant à privilégier fortement la seconde situation.

4.4.Photoconduction sous UV

4.4.1.Cycles d'irradiations

La Figure 11 montre une diminution notable de la résistance des films au fur et à mesure des cycles d'irradiation.

Puisque les ouvertures des hystérésis de ces trois mesures restent comparables, l'irradiation n'a pas d'influence sur le nombre de charges piégées responsables de ces résultats. Les charges qui sont à l'origine des hystérésis sont donc des charges qui ne sont pas libérées par l'irradiation, donc plus profondément piégées.

Lorsque le film est irradié sous UV, la promotion des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction est très améliorée. Ce phénomène est appelé la photoconductivité [88].

Cependant, à la différence d'un système cristallin parfaitement défini et régulier à grande distance, un film de nanoparticules présente des défauts de structure assez divers qui affectent profondément la mobilité des porteurs de charges. Nous en avons parlé plus haut, le blocage local des porteurs modifie les propriétés de conduction d'un film. Ces pièges vont ralentir ou bloquer les porteurs et la conduction sera diminuée. L'apport énergétique de l'irradiation permet de rendre inopérant les pièges responsables de ces blocages. Cependant, la variation du maximum de l'intensité observée dans cette dernière expérience montre que la cinétique de libération n'est pas rapide comparée à la durée de l'expérience (en moyenne 5 minutes). Il apparaît donc nécessaire d'exposer le film aux UV avant chaque expérience. De cette manière, nous pouvons être sûrs que les perturbations de la conduction seront limitées, puisque les pièges seront alors désactivés.

4.4.2.Désexcitation

La question réciproque est intuitive. Elle consiste à se demander dans quelle mesure

et en combien de temps, une fois l'irradiation ultra-violette arrêtée, les pièges se trouvent réactivés et leur effet se fait ressentir sur les résultats. Ce point est justement illustré à la Figure 12. La décroissance de l'intensité du courant électrique vers une valeur constante se fait en un temps d'environ 60 secondes. Un fit en $R_0 + R_1 e^{-t/\tau}$ est alors réalisé, ce qui nous donne une valeur de $\tau = 15$ s. Pour une résistance R de 200 $M\Omega$, nous pouvons estimer la capacité de ce système par $C = \tau/R = 75$ nF. Cette valeur de capacité est relativement élevée. Elle exclue de fait un modèle visant à représenter le système comme un condensateur plan or/semi conducteur/or, qui nous donnerait alors une capacité d'environ 30fF (soit un facteur 10^{-7} par rapport à l'expérience). De même, un modèle « cristallographique » où chaque maille est considérée comme un condensateur sous évalue largement la valeur de C (à 350 pF). Nous avons en fait un système de condensateurs en parallèle. Dans ce cas là, la capacité du système est égale à la somme des capacités individuelles. Il existe donc un niveau d'énergie profond dans la barrière de potentiel, qui contribue majoritairement à la valeur de la capacité totale. Ce niveau possède une longue durée de vie (qui correspond à τ) et provoque donc l'apparition de cette capacité de grande valeur.

Cependant, ce temps de vie est petit devant celui de la durée de l'expérience, le système isolé dans le noir retrouve une valeur stable de l'intensité, comparable à celle obtenue avant irradiation. Nous pouvons donc considérer que la réactivation des pièges a toujours eu lieu entre deux expériences.

4.5. Effet de la polarisation des UV :

Comme nous l'avons déjà vu, la lumière UV a une profonde influence sur la conduction électrique. L'effet est net dans les deux directions du courant électrique parallèle et perpendiculaire à l'axe c . L'augmentation de l'intensité du courant à travers le film est de l'ordre d'un facteur 10. De même, nous pouvons remarquer qu'il demeure un rapport d'anisotropie de conduction de l'ordre de 4 à 6 entre les deux

directions.

L'excitation due aux rayons ultraviolets est expliquée par le passage rendu plus efficace de la bande de valence vers la bande de conduction des électrons de la structure. L'augmentation notable de la conduction sous irradiation, et la conservation de l'anisotropie de la propriété de conduction, sont la preuve d'un effet indéniable des UV sur cette transition entre la bande de valence et la bande de conduction (Figure 17).

Il est aussi important d'essayer de comprendre le processus de transition plus précisément, comme dans le cas de la photocatalyse. L'un des moyens que nous avons à notre disposition est d'étudier l'influence de la polarisation de la lumière sur les propriétés de photoconduction. Nous avons ainsi cherché à vérifier si la polarisation selon l'axe quadratique des particules a le même effet favorable sur la conduction électrique que pour la photocatalyse. En fait, les résultats sont très comparables à ceux de l'expérience de photocatalyse. En effet, la conduction est maximale lorsque le rayonnement est polarisé parallèlement à l'axe *c* des nanoparticules.

4.6. Effet de la longueur d'onde

L'absence d'effet notable sur la conductivité électrique des irradiations rouge à bleu et la superposition des valeurs de conductivité avec celle de l'échantillon non irradié montre sans contestation que le matériau n'est pas dopé par un élément introduisant une densité d'états électroniques dans le gap. La valeur de celui-ci est bien de l'ordre de 3 eV, comme il est reporté dans la littérature [40-42]. Ainsi, cette approche expérimentale fournit un résultat similaire à l'expérience d'optique.

4.7. Conduction sur un monocristal

La possibilité de comparer la conduction d'un film de nanoparticules et celle d'un

monocristal est a priori intéressante pour aborder les propriétés intrinsèques du rutile en termes de transport d'électrons. La continuité cristallographique est alors théoriquement assurée et nous sommes affranchis des problèmes d'interfaces et de défauts entre les particules.

Ces expériences (Figure 22) ont montré qu'il existe pour le rutile massif, de symétrie quadratique, une importante anisotropie de conductivité électrique. Il s'agit donc d'une propriété qui se retrouve dans le cas d'une assemblée de nanoparticules orientées en film. La conduction en absence de rayons UV confirme l'existence d'une anisotropie déjà publiée dans la littérature. Cependant, le rapport d'anisotropie ne vaut que 2 et est donc différent de celui mis en évidence sur les films de nanoparticules. Une mesure sur un monocristal précédemment effectuée [89] a montré une anisotropie de l'ordre de 8. La différence vient de la méthode utilisée par l'étude citée qui consiste en enfoncer dans le matériau les électrodes qui sont alors maintenues par un poids. Il paraît peu probable qu'une telle mise en œuvre soit dénuée de contraintes mécaniques appliquées au solide, qui peuvent générer des défauts de structure et de conduction.

Sous irradiation UV, la conduction en position parallèle reste très supérieure à la conduction en position perpendiculaire. La comparaison des valeurs nous donne un rapport d'anisotropie de 2, soit la valeur obtenue sans irradiation. Comparativement, la conduction au sein du monocristal est d'une valeur légèrement supérieure à celle au sein du film orienté de nanoparticules. Cette amélioration est attribuable à l'absence de défaut au sein du monocristal. Les électrons peuvent circuler sans être perturbés dans la structure cristalline.

4.8. Origine de l'anisotropie de conduction

Une remarque se fait après comparaison de la courbe de conduction sous rayons ultra-violet non-polarisés et celle obtenue sous une irradiation UV polarisée. Nous

pouvions attendre que l'effet de la polarisation soit simplement de réduire de moitié la conduction, comme elle le fait de l'intensité lumineuse. Or, dans notre expérience, la polarisation dans le sens de la longueur des particules induit une conduction qui est nettement supérieure. Comme pour le cas de la photocatalyse, il apparaît que la lumière a un impact plus complexe qu'il n'y paraît puisque sa seule intensité ne suffit pas à expliquer l'ampleur de la conduction mais qu'il faut aussi considérer sa polarisation.

En détaillant plus précisément la lecture de cette figure de conduction, nous pouvons tenter de décrire un processus de conduction au sein du film. Le nombre de photons reçus par le film peut s'écrire sous la forme:

$$F_{UV} = F_{UV-\perp} + F_{UV-\parallel}$$

Où nous appelons F le flux lumineux. Pour recomposer l'ensemble de la contribution lumineuse de la diode, il faut additionner les deux contributions polarisées, à la condition d'avoir deux polarisations perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Même si nous n'entrons pas dans les détails, en cherchant à obtenir une estimation quantitative, nous cherchons à relier le flux lumineux et la conduction. Pour une différence de potentiel donnée, existe-t-il une relation entre les différentes conductions et les différentes conditions de lumière ?

Afin de simplifier encore l'analyse, nous allons chercher à raisonner avec les intensités du courant observées. L'intensité du courant électrique provient de deux contributions : une intensité intrinsèque, dans le noir, et une contribution excitée par les rayons ultra-violet. En d'autres termes, nous pouvons écrire l'intensité du courant électrique comme une somme :

$$I_t = I_{noir} + I_{UV}$$

Cette somme a donc comme termes à la fois l'intensité du courant du matériau sans lumière, mais aussi une intensité d'origine lumineuse, qui résulte de la promotion des électrons vers la bande de conduction. Si nous appliquons cette expression à l'intensité totale de l'échantillon, nous arrivons à :

$$I_{UV} = I_{UV-\parallel} + I_{UV-\perp} = I_t - I_{noir} - I_{Div}$$

Dans cette expression, nous considérons donc que l'intensité résultante de l'irradiation est la somme des intensités mesurées sous irradiation polarisée ôtée de l'intensité du matériau intrinsèque (c'est-à-dire sans lumière), corrigée enfin par une intensité de divergence, qui rassemble les perturbations de mesures et surtout les erreurs induites par une mauvaise position du polariseur. En effectuant ce calcul sur l'ensemble des mesures, nous obtenons une valeur peu variable de l'intensité due à la divergence de l'ordre de 25 nA.

Par ce calcul, nous pouvons mettre en évidence la relation entre les intensités dans les différentes configurations de la lumière et ce d'une manière intuitive.

Pour expliquer d'un point de vue quantique ces résultats et tenter de relier nos résultats à la théorie des bandes, l'anisotropie de conduction est caractéristique d'une anisotropie dans la structure électronique. La bande de conduction n'est pas en réalité une parabole de révolution en 3 dimensions, mais possède une anisotropie marquée suivant les directions étudiées. La parabole devient plus étroite dans les directions perpendiculaires à l'axe quadratique. Un déplacement léger suivant l'axe quadratique ne provoque pas d'importantes difficultés à l'électron pour atteindre la bande de conduction, puisque la parabole est alors assez large, mais dans une direction perpendiculaire, la parabole est plus étroite et donc les niveaux sont plus rapidement remplis.

La valeur de l'énergie d'activation est donc bien en dessous de ce que la théorie tend à prévoir, vers la moitié du gap. Ce phénomène peut clairement venir de deux causes différentes. Soit il existe un niveau dans le gap, dû à une impureté, qui permet le passage facilité de l'électron vers la bande de conduction, soit il s'agit d'une barrière de potentiel provoquée par l'effet des joints entre particules. Nous avons déjà montré que le modèle de barrière de potentiel était le plus probable, et ce modèle est confirmé par le fait qu'une irradiation à plus basse énergie que l'UV ne provoque pas d'amélioration de la conduction. Il n'y a pas à proprement parler de dopage, et donc la valeur de l'énergie d'activation ne vient pas de cela. Il s'agit donc finalement d'une

véritable barrière de potentiel.

5. Conclusion

En absence d'irradiation lumineuse dans le domaine UV, nos expériences ont permis de démontrer l'anisotropie de conductivité électrique du rutile non seulement à l'état massif mais aussi sous forme de films de bâtonnets nanométriques. De plus sous irradiation ultraviolette, la conductivité est très fortement améliorée.

La notion de gap revêt après cette étude une importance différente. Grâce à l'irradiation UV, les électrons ont une plus grande facilité à circuler dans le film, permettant donc l'apparition d'une conduction au moins 10 fois supérieure. En outre, nous voyons que la barrière d'énergie nécessaire pour promouvoir les électrons vers la bande de conduction ne permet pas d'expliquer seule la différence existante entre les expériences menées dans des polarisations perpendiculaires l'une par rapport à l'autre. Puisque les deux expériences ont conduit à deux caractéristiques Intensité/Tension qui ne sont pas confondues, avec une différence de l'ordre de 50%, la polarisation joue qualitativement un rôle notable. Une explication quantique sur la structure des bandes en 3 dimensions suffit à donner l'origine probable de ces différences.

Nous avons ainsi pu montrer que la conduction électrique au sein d'un film orienté radialement était comparable à la conduction au sein d'un monocristal. Cela permet de garantir que les mesures précédentes correspondent bien à celles des nanoparticules elles mêmes ou aux contacts entre elles et non à des artefacts expérimentaux éventuellement liés aux contacts. Nous avons effectivement montré en outre que cette conduction était sensible à la lumière UV, et permettait d'envisager diverses fonctionnalités novatrices, comme le rôle de senseurs à UV.

Conclusion Générale

Au terme de ce travail, nous avons obtenu une phase cristal-liquide à partir d'une suspension de bâtonnets nanométriques de TiO_2 rutile et nous en avons caractérisé certaines propriétés physiques.

La Chimie Douce permet un contrôle de la phase et de la morphologie. Elle permet un processus de croissance particulier faisant apparaître une importante anisotropie de forme. L'utilisation d'un processus de synthèse en deux étapes, comprenant une phase d'ensemencement a été crucial pour l'obtention d'une anisotropie suffisante des nanoparticules permettant la formation d'une phase nématique. Les vérifications et caractérisations ont permis de s'assurer que la phase cristalline était bien uniquement du rutile et que le mode de croissance était en accord avec celui proposé dans la littérature. En outre, les mesures optiques ont illustré la différence existant entre les valeurs publiées dans la bibliographie pour le matériau massif d'une part et l'assemblée de nanoparticules d'autre part. Le « gap » passe ainsi de 3,0 eV pour le matériau massif à une valeur mesurée de 3,1 eV pour nos nanoparticules, ce qui démontre l'influence de la taille sur les propriétés optiques (voir l'Annexe C pour une étude préliminaire plasmonique des particules).

La caractérisation des phases obtenues à partir des suspensions concentrées montre sans contestation la formation de la phase cristal-liquide, comme prévu par les modèles de physique statistique qui rendent compte de l'apparition des mésophases. Le modèle d'Onsager conduit à prévoir des valeurs de transitions qui sont surestimées par rapport à la réalité. C'est grâce à quelques ajustements, par exemple en considérant les simulations numériques et en corrigeant la contribution électrostatique, qu'il est possible d'améliorer ce modèle pour atteindre une représentation plus proche de la réalité des résultats. L'apparition de la mésophase est bien un phénomène thermodynamique, une transition de

phases du premier ordre, puisqu'il existe une coexistence de phases sous la forme d'un domaine biphasique stable, d'assez grande largeur, pour des valeurs de ϕ de 3% à 12%, ce que nous expliquons par l'influence de la polydispersité. La microscopie optique en lumière polarisée nous a permis en outre d'étudier cette transition et d'observer les échantillons orientés par aspiration en capillaire pour des fractions volumiques $\phi > 12\%$ pour lesquelles nous obtenons une phase nématique pure. Il a été vu que nous pouvions atteindre des fractions de l'ordre de 16%, au delà desquelles la viscosité ne permettait pas une mise en forme aisée.

Une étude en diffusion des rayons X aux petits angles nous a permis de caractériser la phase nématique et de déterminer les grandeurs caractéristiques. Après avoir enregistré un cliché de diffusion présentant une tache clairement anisotrope, l'étude de cette tache nous a fourni la valeur du paramètre d'ordre nématique $S = 0,75 \pm 0,05$, en ajustant son profil azimuthal par une approche de type Maier-Saupe. Cette valeur assez élevée montre le fort ordre orientationnel de la phase nématique. Un profil radial à travers la tache de diffusion montre un épaulement aux petits angles correspondant à une distance de $d \approx 40-45$ nm, que nous identifions comme la distance entre particules dans les directions perpendiculaires au directeur de la phase nématique. Un calcul simple, à partir de la fraction volumique, montre la vraisemblance d'une telle valeur et s'accorde bien à un modèle d'ordre local hexagonal. Une dernière expérience, effectuée par cisaillement de la phase isotrope, montre la propension de cette phase à s'aligner sous contrainte. Nous obtenons alors un fort paramètre d'ordre nématique $S = 0,85 \pm 0,05$. Cet ordre n'est évidemment pas stable, puisque le relâchement de la contrainte provoque sa disparition.

L'un des objectifs de cette thèse était d'étudier quelques propriétés physiques propres au rutile ainsi que les différences existantes avec un monocristal. Dans cet objectif, nous avons « figé » l'orientation nématique en créant un film de nanoparticules orientées sur un substrat de verre par spin-coating. A ce stade,

nous savions en effet qu'une contrainte de cisaillement est capable de créer un alignement de grande ampleur. L'utilisation de la technique de spin-coating nous permet de sécher le film, et donc de rendre impossible la relaxation des particules après l'arrêt de la contrainte. Les dépôts que nous avons obtenus sont de bonne qualité, ils ont une épaisseur moyenne constante, présentent peu de marches, et possèdent un alignement net que nous avons observé entre polariseurs croisés et par microscopie électronique à balayage. Il est apparu en outre que l'orientation du film dépend de la fraction volumique de la suspension considérée. En dessous du seuil d'apparition du nématique, les suspensions ne permettent pas d'obtenir d'échantillon bien orienté.

La première propriété étudiée a été la photocatalyse. Cette étude a consisté à suivre et mesurer la dégradation d'un colorant usuel, le Bleu de Méthylène par un film orienté et irradié par des rayons ultra-violet polarisés. Nous avons sélectionné une partie d'un dépôt, réalisé par spin-coating, présentant une orientation assez uniforme. Ce dépôt a dégradé le colorant et nous avons pu étudier sa dégradation en fonction de la polarisation. Il est apparu que la dégradation était plus importante lorsque la polarisation était parallèle à l'axe c des nanoparticules, c'est-à-dire orientée le long du directeur nématique. La détermination de la cinétique de dégradation du colorant et le calcul de la loi associée complètent cette étude, après avoir vérifié la faible contribution de la photolyse.

Nous avons ensuite cherché à comparer cet effet avec les propriétés photocatalytiques d'un monocristal de rutile présentant la même face cristallographique que les nanoparticules du film. La face (110) présente les mêmes propriétés et la même dépendance en fonction de la polarisation de la lumière.

Une étude catalytique, effectuée avec un autre colorant (la rhodamine), a montré que la dégradation dépend également de la polarisation. Le changement de colorant n'a pas entraîné un comportement différent de la cinétique de

dégradation.

Après cette étude de la photocatalyse, il a paru intéressant d'examiner les propriétés de conduction électrique de ces mêmes films de nanoparticules orientées. Pour cela, une étude a été menée pour mesurer les résistances électriques des films en fonction de l'orientation des particules. Comme pour l'étude précédente, nous avons étudié l'influence de l'irradiation UV polarisée.

Une fois résolus les problèmes d'apparition de l'effet de diode Schotkky, nous avons constaté que les résistances dépendaient de l'orientation du courant par rapport à l'axe d'alignement des films, reflétant ainsi l'anisotropie du système. Dans l'orientation parallèle, le film possède une résistance de l'ordre de 50 M Ω et une résistance de l'ordre de 250 M Ω dans la position perpendiculaire.

Le mode de conduction électrique a été discuté, et nous avons conclu que les électrons se propagent dans le film probablement selon un mode thermiquement activé, de type loi d'Arrhénius.

Le film de nanoparticules présente des cinétiques de piégeage et de dépiégeage différentes, ce que nous avons expliqué par le double effet de l'interface métal/semi-conducteur et par les contacts entre particules. Il a été observé ensuite que la lumière UV permettait de libérer une partie de ces charges piégées. En outre, l'irradiation UV permet la création d'excitons qui diminuent fortement la résistance de l'échantillon. Une étude de l'influence de la polarisation a montré que le cas le plus favorable à la création de ces excitons était toujours celui de la polarisation parallèle à l'axe *c* des particules dans le film.

La valeur du gap a été confirmée par l'absence d'effet d'une irradiation à plus faible énergie que l'irradiation UV utilisée. Cette expérience, même si elle n'aboutit pas sur une valeur précise du gap, montre que ce dernier n'est pas notablement inférieur à ce que nous avons estimé. Il n'existe donc pas d'effet de dopage au sein de la structure même après la mise en forme du film et le dépôt d'or.

La comparaison avec le monocristal montre que l'anisotropie de conduction ne dépend que de la nature cristallographique du matériau, et qu'un film orienté de nanoparticules possède les mêmes propriétés que la face cristallographique du monocristal.

Les perspectives de ce travail sont diverses. La première est que cette étude a démontré qu'une suspension d'objets minéraux anisotropes peut effectivement former une phase cristal-liquide, suivant en cela les modèles de physique statistique, à la condition de prêter une grande attention au mode de synthèse, à la stabilisation colloïdale et la concentration finale de la suspension. Nous avons ainsi prouvé que cette démarche prédictive (à l'inverse de celles utilisées jusqu'à présent), à savoir élaborer la morphologie requise pour l'apparition d'une mésophase, était parfaitement valide. Dès lors, il apparaît donc que d'autres systèmes peuvent être envisagés. Pour cela, de nombreux oxydes pourraient constituer d'intéressants candidats. Les propriétés électroniques des oxydes sont nombreuses et bien plus faciles à obtenir que pour des matériaux organiques. L'élaboration d'une phase cristal-liquide à base de ces systèmes minéraux permet donc d'étudier l'impact d'une organisation ou d'un ordre sur l'expression de ces propriétés.

Le système TiO_2 rutile peut encore fournir divers sujets d'études. Par exemple, il est possible d'envisager de formuler un système mixte à base d'un tensio-actif et des nanoparticules. Nous savons que les rayons ultra-violets changent l'hydrophilie de la surface des particules. Dans un milieu de tensio-actifs, ces mélanges pourraient révéler d'intéressantes propriétés de renfort de mousses (déjà observées avec des nanoparticules de silice), de modification de tensions de surfaces ou encore de variation de l'indice optique d'une solution en fonction de l'irradiation. Une autre étude pourrait porter sur l'élaboration d'une phase cristal-liquide d'ordre plus élevé que la phase nématique. Si certains travaux tendent à montrer que des nanoparticules greffées de polymères peuvent

présenter une organisation smectique, il serait évidemment intéressant d'obtenir le même genre de phases avec des nanoparticules « nues ». La phase smectique représente le premier stade d'apparition d'un ordre positionnel à longue portée, ce qui pourrait avoir une certaine influence sur l'expression d'une propriété, par un effet collectif entre particules. Un dernier exemple consiste en l'étude de l'influence d'une organisation cristal-liquide dans un système photovoltaïque. L'ordre cristal-liquide impose un remplissage du volume disponible avec une meilleure compacité, ce qui maximise la réponse du matériau à l'irradiation, et donc augmente la production et la migration des porteurs de charges. Une étude de ce genre nécessiterait de comparer le rendement photovoltaïque d'un système ordonné à celui d'un système désordonné, imposant ainsi une réflexion sur la mise en forme de tels systèmes.

Poursuivant cette idée, rappelons que le rutil est l'isomorphe thermodynamiquement le plus stable de TiO_2 , mais que de nombreuses études ont montré la grande efficacité des deux autres espèces anatase et brookite pour des applications spécifiques. Ainsi l'anatase est en fait le matériau de choix pour les piles photovoltaïques. Aussi, une étude portant sur l'élaboration d'une phase cristal-liquide à partir de cette variété allotropique permettrait de dresser une comparaison des propriétés mésogènes de deux matériaux inorganiques possédant la même formule chimique mais avec un arrangement cristallographique différent, ce qui serait probablement une première du genre. Par la suite, les mêmes études que celles exposées dans ce mémoire pourraient être effectuées afin de comparer les propriétés physiques anisotropes des films orientés obtenus à partir des suspensions mésomorphes d'anatase, de brookite et de rutil.

Annexe A

Montages de diffusion des rayons X aux petits angles

Nous allons présenter dans cette annexe les différents montages que nous avons utilisés pour la diffusion des rayons X aux petits angles. Nous avons mené les expériences sur synchrotron en collaboration avec Pierre Panine à l'E.S.R.F. La Figure 1 présente le principe d'une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles [52]. On mesure sur un détecteur (plaque photographique, plaque photosensible, détecteur à fil, caméra CCD, etc.) situé à une distance D de l'échantillon, l'intensité diffusée à un angle $2\theta_d$ (indice d pour diffusion). A cet angle correspond un vecteur de diffusion de module $q = \frac{4\pi \sin\theta_d}{\lambda}$

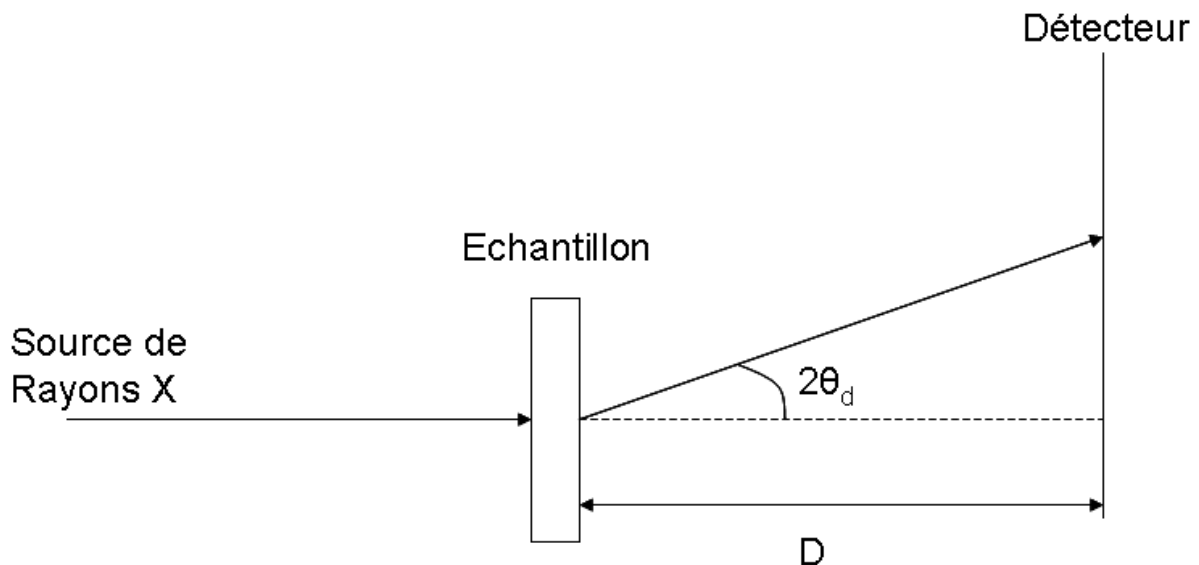


Figure 1: Schéma de principe de la diffusion des rayons X aux petits angles

1. Montage du laboratoire

Ce montage (Figure 2) a principalement été utilisé pour tester des échantillons et effectuer des expériences préliminaires aux campagnes de mesures au synchrotron.

La source de rayons X est un générateur RIGAKU Rotaflex à anode tournante utilisé avec une anode en cuivre. L'originalité du dispositif expérimental est l'absence de monochromateur qui permet d'obtenir un flux assez élevé pour une source de laboratoire. La radiation K du cuivre est sélectionnée par différents filtres :

- la raie K_{β} est filtrée au moyen de feuilles de nickel insérées à la sortie du faisceau. L'épaisseur de nickel est choisie en fonction des objectifs : si la longueur d'onde du faisceau doit être bien définie, l'épaisseur est augmentée au détriment du flux.
- deux miroirs nickelés orthogonaux (également utilisés pour focaliser le faisceau) placés à des angles d'incidence proche de la réflexion totale complètent le dispositif.

Un canon à vide est placé après ce dispositif optique. Le détecteur (plaque photographique, « image plate » ou chambre à fils) est placé à son extrémité. La distance échantillon-détecteur maximale est de 1.20 m. La résolution de l'appareil est limitée par la taille du faisceau. A la distance de travail maximale, le dispositif de focalisation permet d'obtenir un faisceau ponctuel (ce qui permet de ne pas avoir à effectuer de déconvolution des résultats) de diamètre proche de 2 mm. Deux systèmes de fentes permettent de libérer le faisceau de la diffusion parasite.

Le flux maximal atteint au niveau de l'échantillon avec ce montage est de l'ordre de 10^7 photons par seconde. Une pose avec un échantillon de rutile est normalement efficace au bout d'une demi-heure.

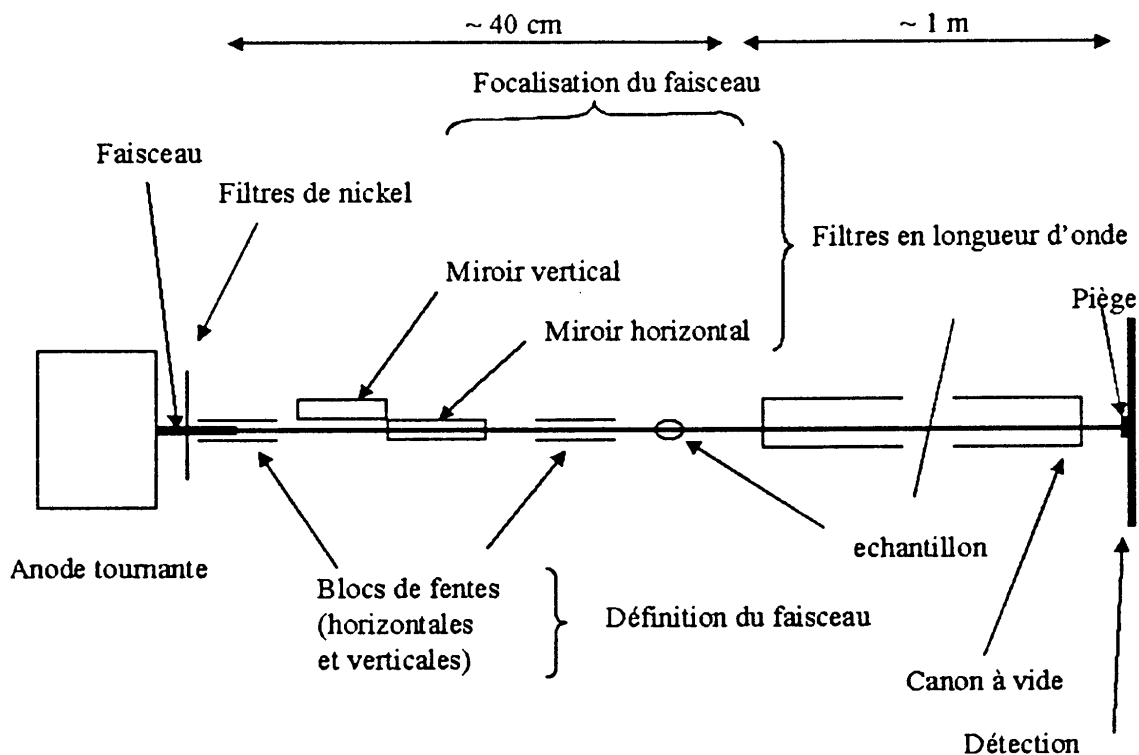


Figure 2: Schéma de principe de la ligne du laboratoire

2. La ligne ID2 de l'ESRF

Cette ligne est décrite dans la référence [54]. Le schéma de principe est reproduit en Figure 3. Cet équipement permet de gagner plusieurs ordres de grandeur en flux et au moins deux ordres de grandeur en résolution par rapport à la ligne du laboratoire. Ceci nous a permis de réaliser les expériences décrites au chapitre 2. Cette ligne est située en sortie d'un élément de type Onduleur, ce qui garantit un flux très élevé. L'optique est constituée d'un système de fentes permettant dans une certaine mesure de contrôler le flux au niveau de l'échantillon (si ce flux est trop élevé, il est possible d'interposer des plaques de coefficient d'absorption connu, de manière à atténuer le faisceau). La monochromatisation du faisceau est assurée par un monochromateur de type « channel-cut ». Un miroir toroïdal assure la focalisation du faisceau. Des tubes à vide amènent le faisceau au niveau de l'échantillon. La distance maximale échantillon-détecteur est de 10 m. Nous avons toujours utilisé une caméra CCD.

Celle-ci peut être déplacée à l'intérieur d'un canon à vide de manière à varier la distance de détection.

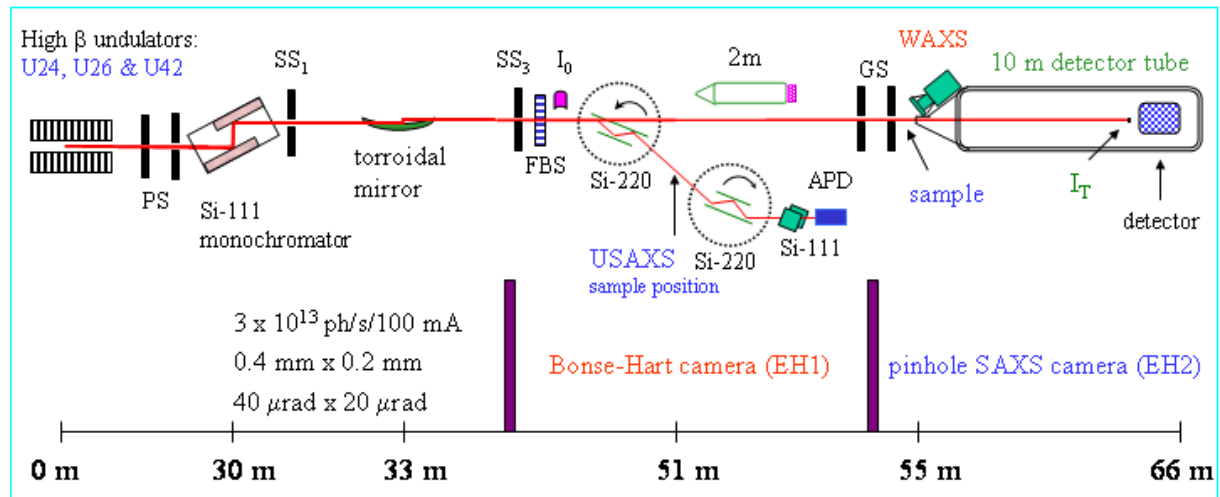


Figure 3: Schéma de principe du montage ID02

3. Traitement des données

Nous détaillons ici la façon dont les données obtenues sur ID02 ont été traitées. Le traitement est facilement transposable à toute autre expérience. Le lecteur pourra approfondir les points évoqués ici en se référant à la référence [52].

L'acquisition des données sur ID02 a été effectuée à l'aide d'une caméra CCD. Il est nécessaire de connaître la réponse de ce compteur. Pour cela il faut l'exposer à une diffusion qui puisse être considérée comme uniforme. En positionnant le compteur à 1m et en utilisant comme échantillon l'eau, nous pouvons obtenir une excellente approximation de la réponse du détecteur. Le signal obtenu avec les échantillons est donc en premier lieu divisé par la réponse du détecteur. Les corrections d'angle solide sont ensuite effectuées. Ceci revient à multiplier le signal par $\frac{r_d^2}{pix_1 pix_2}$ (r_d est la distance entre le canal considéré et le canal central, pix_1 et pix_2 sont les dimensions d'un pixel). L'absorption est corrigée en

multipliant les données par $\cos \theta = \frac{r_d}{D}$ où D est la distance échantillon-détecteur.

La correction du taux de comptage est effectuée en utilisant les données fournies par les photodiodes calibrées placées en différents points du montage. Ces mêmes photodiodes sont utilisées pour déterminer la transmission de l'échantillon. La correction de transmission consiste simplement à diviser le signal par le coefficient de transmission, défini comme le rapport de l'intensité du faisceau mesurée avec l'échantillon sur le trajet à l'intensité du faisceau mesurée sans l'échantillon sur le trajet. L'étape finale du traitement consiste à soustraire le bruit de fond, défini comme le signal mesuré à l'aide d'un capillaire de mêmes dimensions éventuellement rempli d'eau. La comparaison avec un signal de référence (par exemple le signal de l'eau) permet si on le souhaite d'obtenir l'intensité en unités absolues.

Annexe B

Propriétés plasmoniques des particules

Cette annexe présente un travail effectué en collaboration avec l'équipe de Microscopie Electronique du LPS, et plus particulièrement avec Stefano Mazzucco et Odile Stephan.

1. Techniques expérimentales

1.1.STEM

Le travail expérimental a été effectué en utilisant un microscope électronique à balayage en transmission (Scanning Transmission Electron Microscope en anglais) STEM VG HB501, fonctionnant à 100 kilovolts, et équipé d'un spectromètre GATAN 666, Figure 1.

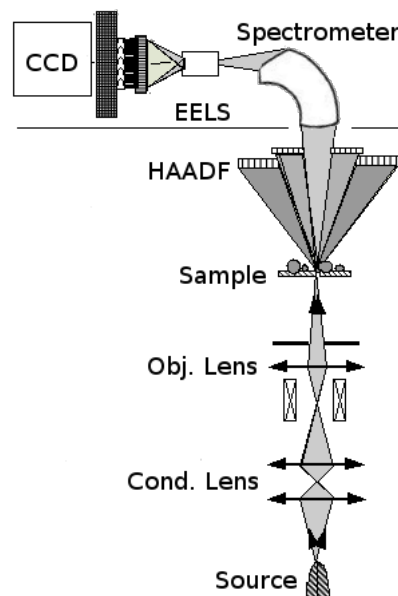


Figure 1: Schéma de principe du STEM équipé d'EELS

Dans un tel microscope, un faisceau d'électrons (émis par un canon à effet de champ froid) est focalisé sur la surface d'un échantillon par l'effet de diverses

lentilles magnétiques pour former une sonde incidente subnanométrique (0.5-1nm) de haute brillance. Les électrons diffusés sont alors collectés par plusieurs détecteurs situés après l'échantillon. Une image est produite en balayant le faisceau focalisé au-dessus de l'échantillon. L'avantage d'un STEM est la possibilité de collecter simultanément différents signaux caractéristiques produits à partir du nano-volume défini par le diamètre de la sonde et l'épaisseur locale de l'échantillon afin de combiner des informations spectroscopiques (lorsqu'on collecte les électrons diffusés inélastiquement) à des informations structurales et morphologiques (extraites des images obtenues à partir des électrons diffusés élastiquement). Le mode privilégié d'imagerie en STEM exploite le signal associé aux électrons diffusés élastiquement à grand angle (au delà de 50-100 mrad). L'image ainsi formée est incohérente et la résolution spatiale est limitée par la taille de sonde. Ces images sont particulièrement simples d'interprétation en l'absence de tout contraste de diffraction. L'intensité est proportionnelle à la masse projetée du nano-objet le long du faisceau incident. Ce mode d'imagerie permet donc de cartographier la topographie d'échantillons homogènes.

1.2. Spectroscopie de perte d'énergie électronique

La spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) donne accès directement aux processus primaires d'excitation des électrons dans un solide. Chacun de ces processus entraîne, pour l'électron rapide incident, une perte d'énergie caractéristique. Les caractéristiques du spectre résultant sont illustrées ici sur l'exemple de la perte d'énergie détectée quand le faisceau d'électrons traverse un nanotube de carbone (Figure 2). Pour les échantillons minces (épaisseur inférieur à 50 nm), la caractéristique principale du spectre est un pic étroit (élastique ou pic de perte nulle) constituée par les électrons qui ont traversé l'échantillon sans interaction. Les électrons diffusés inélastiquement conduisent

aux signaux d'intérêt dans le spectre. Deux régions de perte d'énergie peuvent être distinguées. La région de basse énergie de 1 à 50 eV contient des signaux spectroscopiques résultant de l'excitation des électrons de valence, excitations individuelles (transitions inter-bandes) et excitations collectives (modes plasmons).

A titre d'exemple, la Figure 2 présente deux résonances, BP1 et BP2 (respectivement à 6 eV et 27 eV, voir l'encart), associées aux modes de plasmons de volume du graphite. Pour les objets de taille finie, des excitations supplémentaires dites de surfaces sont superposées à celles du volume (mode noté SP sur la Figure 2) et leur contribution au spectre peut être dominante pour les objets nanométriques. En particulier, ces excitations de surface déterminent les propriétés optiques des nano-objets.

Les plasmons se manifestent sous la forme de larges résonances avec des queues se prolongeant vers la région de pertes d'énergie plus élevées, où ils forment un fond continu pour des signaux plus structurés mais de sections efficaces beaucoup plus faibles. Ces derniers sont la signature des excitations des électrons de cœur appelés seuils d'absorption (dans la Figure 2, nous voyons le seuil K du carbone à 284 eV, correspondant à l'excitation des électrons 1s).

Ainsi, les différentes caractéristiques du spectre correspondent à différents processus d'excitation (excitations collectives ou individuelles) de différentes populations électroniques du matériau (des électrons de valence ou de cœur). Ces signaux contiennent différentes informations sur la structure cristalline, la composition chimique et les propriétés optiques et électroniques.

Afin de sonder les propriétés optiques des nanoparticules de rutile, nous avons restreint notre analyse à celle des signaux à basses énergies de pertes proches (transitions interbandes et excitations plasmons)

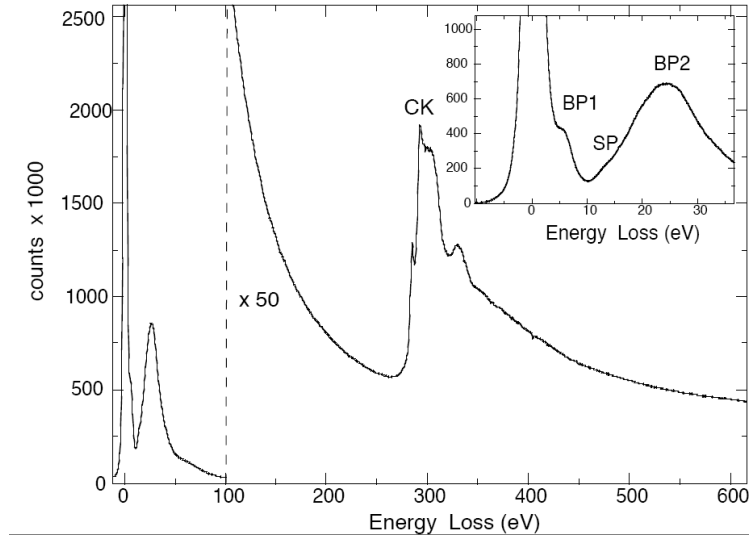


Figure 2: Spectre EELS d'un nanotube de carbone. La signification des différents symboles est donnée dans le texte

Au cours d'une expérience d'EELS, on détecte les électrons diffusés inélastiquement dans l'angle solide $d\Omega$. Par conséquent, la quantité physique mesurée est la section efficace inélastique $d\sigma$ (ou la section efficace inélastique différentielle $d^2\sigma/dEd\Omega$) définie par :

$$dj_f = d\sigma(E, \Omega) \cdot j_i = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial E \partial \Omega} \cdot dEd\Omega \cdot j_i$$

où j_i est la densité de courant incident, et j_f est la densité de courant dans l'angle solide $d\Omega$.

Pour des matériaux infinis (les effets de surfaces sont nuls) et isotropes cette section efficace différentielle peut être exprimée en fonction de la constante diélectrique ϵ du matériau [90] :

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} \propto \frac{\text{Im}[-1/\epsilon(q, E)]}{q^2}$$

où q est le moment transféré par l'électron incident au solide (typiquement entre 0,1 et 2 $\text{rad} \cdot \text{\AA}^{-1}$). $\text{Im}[-1/\epsilon(q, E)]$ s'appelle la fonction de perte d'énergie et est la quantité principale mesurée dans une expérience standard de perte d'énergie.

La présence d'une surface modifie les modes électromagnétiques de volume excités à basse énergie et de nouveaux modes apparaissent. Ces modes de

surface peuvent être isolés en utilisant une géométrie de diffusion dite de champ proche où le faisceau d'électrons passe en dehors d'un nano-objet, excitant seulement les modes de surface. Une façon simple d'appréhender la perte d'énergie mesurée sur un faisceau d'électrons passant à proximité d'un nano-objet est de penser que l'électron polarise l'objet dont le potentiel induit fait en retour perdre de la vitesse (c'est-à-dire de l'énergie) à l'électron incident.

Si $E(\omega)e^{i\omega t}$ est le champ électrique excitateur produit par le faisceau d'électrons, nous supposons que le champ induit sur la particule lui est proportionnel : $E^{\text{ind}}(\omega)e^{i\omega t} = \alpha(\omega)E(\omega)e^{i\omega t}$. Le facteur $\alpha(\omega)$ de proportionnalité est la polarisabilité de l'objet. Schématiquement, l'énergie perdue par l'électron incident est proportionnelle à $e^*(\omega) \cdot e^{\text{ind}}(\omega) = \text{im}(\alpha(\omega))|E(\omega)|^2$, et les maxima de la partie imaginaire de la polarisabilité donnent la signature des modes électromagnétiques de l'objet. On peut montrer que la perte d'énergie subie par un électron voyageant le long d'une trajectoire linéaire $r_e(t)$ de paramètre d'impact fixe b s'écrit :

$$P(\omega, b) \propto \sum_Q C_Q(\omega, b) \text{Im}(\alpha_Q(\omega))$$

où Q indexe les transferts de moments.

$C_Q(\omega, b)$ est un terme cinématique. α_Q est la polarisabilité multipolaire de la particule et dépend uniquement des propriétés de la particule, essentiellement la géométrie et les propriétés diélectriques du matériau constitutif. Cette quantité est à comparer à la polarisabilité dipolaire mesurée dans une expérience d'optique. Pour les conditions cinématiques utilisées dans nos expériences, les deux quantités sont équivalentes pour des paramètres d'impact importants (au delà de quelques nanomètres et pour des nano-objets de dimension nanométrique).

1.3. EELS résolu spatialement

Le mode spectre-ligne (à une dimension) et le mode spectre-image (à deux dimensions) combinent la possibilité d'acquérir un signal de perte d'énergie provenant du volume analysé et de déplacer la sonde sur la surface de l'échantillon [91,92]. Pour chaque pixel de la zone balayée, un spectre complet de perte d'énergie (dans le domaine choisi d'énergie) est enregistré parallèlement au signal de fond noir. Il est ainsi possible de suivre l'évolution des modes de plasmons en fonction de la position de la sonde à l'échelle nanométrique.

1.4. Amélioration de la résolution énergétique

La résolution en énergie est de 0.5 eV dans le domaine des pertes proches, et 0.7 eV dans celui des transitions de cœur. Les informations dans le domaine optique à basse énergie sont en général noyées dans la queue du pic de perte nulle. L'accès à ces informations requiert un traitement numérique approprié du signal acquis. Nous avons utilisé une approche itérative de déconvolution, fondée sur un algorithme de reconstruction d'image largement répandu pour améliorer la résolution des images de télescope spatiaux tel Hubble, l'algorithme de Richardson-Lucy (RL)[93,94]. En fait, le spectromètre focalise les électrons diffusés en fonction de leur énergie sur une caméra CCD et forme ainsi une image 2D du spectre. Cette image possède une direction dispersive en énergie (1340 Pixel) et une direction non-dispersive (100 Pixel). Un faisceau parfaitement monochromatique est focalisé par un spectromètre double-focalisant¹ et sans aberrations en un point parfaitement ponctuel sur le détecteur CCD. Si le détecteur est parfait lui aussi, l'intensité est totalement concentrée dans un pixel individuel, et l'image du pic de perte nulle est une fonction de

¹ Les électrons de même vitesse sont concentrés non seulement dans la direction dispersive mais également dans le spectromètre non dispersif, dans la direction orthogonale à l'axe de dispersion.

Dirac. En fait, les limitations de résolution en énergie résultent des facteurs suivants :

- La monochromaticité imparfaite du faisceau d'électrons : le faisceau primaire présente une distribution en énergie de 0.3 eV (ceci signifie par exemple que les modes de phonons ne peuvent pas être résolus).
- La fonction de réponse (Point Spread Function, PSF) du spectromètre : en raison de ses aberrations optiques, le spectromètre ne focalise pas tous les électrons de même vitesse en un point mais sur une surface de dimension finie du détecteur. En sus de l'élargissement dans la direction dispersive, un élargissement dans la direction non dispersive est également visible (voir la Figure 3). En dépit de l'action double focalisante du spectromètre, le spectre acquis n'est pas concentré sur une ligne de pixels du CCD. De plus, les aberrations d'ordre deux et trois changent la forme du pic de perte nulle.
- La PSF du détecteur CCD : l'intensité due à l'électron arrivant sur un pixel donné est en partie distribuée sur les pixels voisins.

L'action combinée de tous ces facteurs a pour conséquence de brouiller la PSF globale du système spectrométrique. Pour donner une formalisation mathématique de ce fait, nous pouvons dire que l'intensité détectée au Pixel i , (I_i) n'est pas la même que l'intensité O_i de l'objet idéal (dans la suite nous employons "l'objet idéal" comme synonyme de l'image du spectre idéal), mais peut être exprimé comme une fonction des intensités de tous les pixels de l'objet idéal :

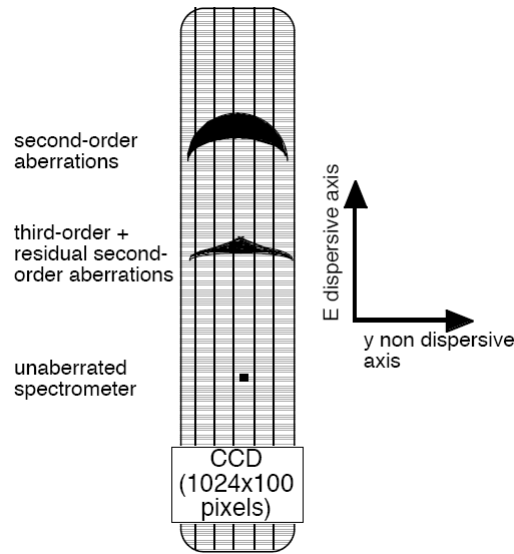


Figure 3: PSF du système spectrométrique. L'image d'un faisceau parfaitement monochromatique analysé par un spectromètre dépourvu d'aberrations et détecté sur une caméra CCD parfaite doit être une image de la taille de la caméra (ici 1340 par 100 pixels) avec toute l'intensité concentrée en un unique pixel. En réalité, une telle image est rendue floue par les aberrations du spectromètre et par la PSF de la caméra CCD.

$$I(i) = \sum_j P(i, j)O(j)$$

où $P(i, j)$ est la PSF, décrivant comment le signal provenant du pixel j est redistribué dans le pixel observé i . Si nous négligeons l'effet du « defocus » de la lentille objectif, qui est différent pour différentes pertes d'énergie, puisque la PSF ne change pas avec la position dans le détecteur EELS, ceci signifie que $P(i; j) = P(i-j)$, et la somme devient une convolution. Le problème consistant à améliorer la résolution énergétique se trouve alors réduit à un problème inverse de reconstruction d'image par déconvolution.

En raison de la nature sous-déterminée d'un problème inverse, un critère est nécessaire pour estimer la solution la plus vraisemblable. Dans ce but, nous faisons l'hypothèse que l'intensité mesurée est une variable statistique ayant une distribution de Poisson².

² Le nombre de photoélectrons mesurés au Pixel i ($n(i)$) est la somme des électrons du faisceau effectivement arrivés sur le pixel ($n_{\text{beam}}(i)$), des électrons provenant du bruit de fond ($n_o(i)$) et des électrons provenant du bruit de lecture ($g(i)$) : $N(i) = N_{\text{beam}}(i) + N_o(i) + G(i)$. Les deux premiers termes sont effectivement distribués suivant une loi de Poisson, alors que le bruit de lecture est gaussien. Cette petite contribution gaussienne sera négligée dans ce travail mais une solution de l'algorithme de RL considérant les deux types de bruit a été proposée.

Ceci signifie que la probabilité d'obtenir I coups dans chaque pixel, étant donnée la valeur moyenne dans chaque pixel D, est donnée par :

$$P(I/D) = \frac{e^{-D} D^I}{I!}$$

Alors, nous pouvons définir la probabilité jointe L d'obtenir l'intensité I_i observée en chaque pixel par :

$$\ln(L) = \sum_i [I_i \ln(D_i) - D_i - \ln(I_i!)]$$

La déconvolution RL consiste à calculer la solution de maximum de vraisemblance sous la forme itérative:

$$O_j^{k+1} = O_j^k \left(\frac{\sum_i P_{i,j} I_i}{\sum_l P_{i,j} O_l^k} \right) / \sum_i P_{i,j}$$

où k est le nombre d'itérations et O_j^k est l'évaluation de l'objet idéal au nombre k d'itérations.

Un tel algorithme itératif a été testé sur la reconstruction des spectres EELS [95], et des résultats intéressants ont été obtenus particulièrement sur les spectres de pertes de cœur [95]. Ceci a permis l'étude des propriétés électroniques de différents nanotubes de BN dans le domaine optique, en particulier la détermination de leur « gap optique » [96].

2. Expériences et résultats

2.1. Observation de l'échantillon

Nous avons constaté qu'après avoir déposé une goutte de suspension de TiO_2 sur un film poreux de carbone, il existait un fort phénomène de contamination (Figure 4). La contamination par le carbone conduit à une mesure faussée des caractéristiques optiques des nanobâtonnets. Pour une raison encore mal comprise (effet probablement électrostatique), le flux d'électrons attire le

carbone déposé en surface de l'échantillon et provoque l'apparition d'amas lors d'un balayage, dans le sens de ce dernier. Nous avons donc choisi de déposer une goutte de suspension sur un film poreux de mica. La technique est très sensible à la présence de carbone, ce qui complique sensiblement l'observation des échantillons. Une exposition aux rayons UV permet de nettoyer la surface et de permettre une acquisition simplifiée.

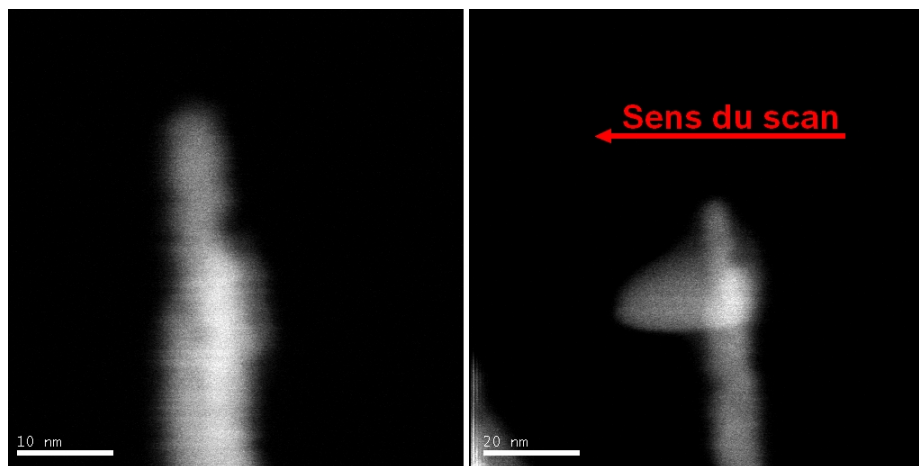


Figure 4: Effet de la contamination par le carbone après un scan

Il est alors possible d'obtenir une image en transmission. Il est nécessaire de choisir alors une partie de l'échantillon qui pointe dans le vide, afin de collecter le plus de signal et de s'affranchir de la contribution du support dans la mesure spectroscopique.

Nous avons alors pu isoler un nanobâtonnet de rutile présentant une bonne avancée sur le vide, éloigné des parois de carbone et des autres objets, Figure 5. Cet échantillon subit un balayage du faisceau d'électrons et ne présente pas, ensuite, de traces de contamination.

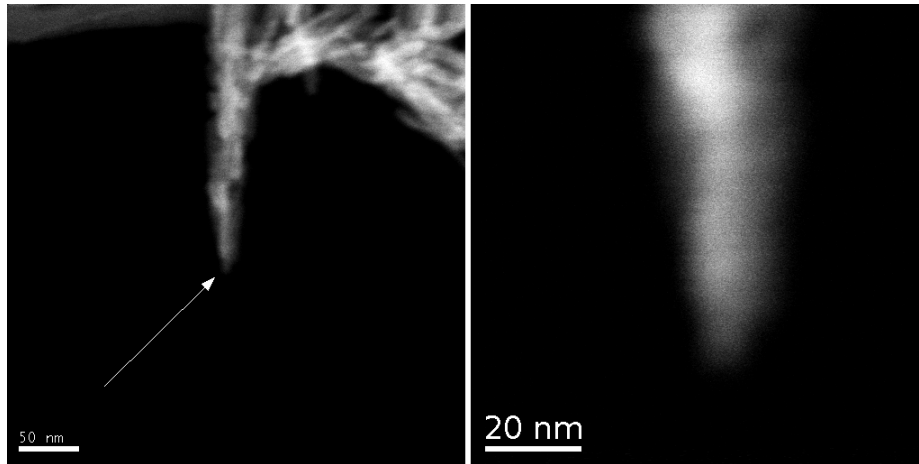


Figure 5: Echantillon étudié

2.2. Résultats

L'analyse des spectres obtenus pour ce bâtonnet permet de déterminer 3 zones distinctes. Ces zones correspondent à la géométrie de la particule, Figure 6. Chaque pixel de l'image correspond donc à un spectre. En sélectionnant 5 pixels de chaque zone, nous pouvons sommer les spectres correspondants et observer les différences de réponses de l'échantillon en fonction de la zone sondée.

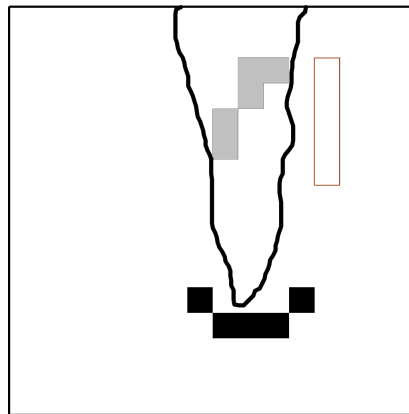


Figure 6: Spectres sommés en fonction de la géométrie. Gris : Volume, Noir : Pointe (tip), Blanc : Coté (side). Les spectres sommés sont alors obtenus, Figure 7.

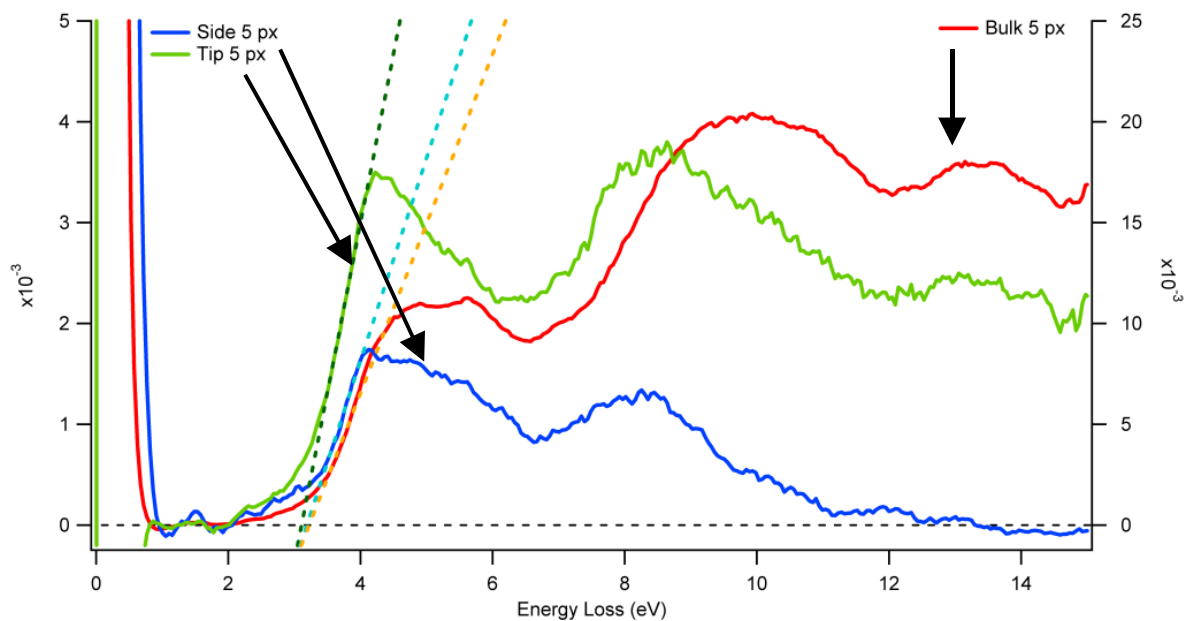


Figure 7: Spectres sommés des 5 pixels sélectionnés. A gauche, l'échelle pour les mesures à la pointe et sur le côté. A droite, échelle pour les mesures du Volume

2.3. Discussion

La première étude possible avec cette expérience est de tenter d'estimer le gap en fonction de la position. Suivant la zone où l'extraction de données est faite, nous pouvons obtenir des valeurs des gaps optiques en ajustant linéairement les montées des réponses pour chacun des spectres de la Figure 7. Chacune des courbes est donc ajustée entre 3,456 et 3,936 eV. L'intersection de ces ajustements avec l'axe des énergies nous permet d'obtenir la valeur du gap. Un calcul permet d'obtenir les valeurs de 3,11 eV pour la pointe, 3,19 eV pour le côté et enfin 3,22 pour le volume. Les valeurs sont proches, ce qui est le signe d'une bonne réponse du système à l'excitation. De plus, ces valeurs sont très similaires à celle trouvée par l'expérience de spectroscopie UV-Visible que nous avons effectuée. Ces valeurs confirment donc en outre que l'expérience de EELS permet d'obtenir pour une particule ce que la spectroscopie optique ne peut obtenir que pour une assemblée. De plus, nous pouvons différencier les contributions de surface (pointe et côté) et de volume alors que la spectroscopie optique n'est sensible qu'aux réponses globales de surface (surtout de pointe) de

toutes les particules. La bonne correspondance des valeurs du gap quelle que soit la zone sondée et avec l'expérience précédente montre aussi qu'il n'existe pas dans l'échantillon d'effet de taille quantique. Tout du moins, s'il existe, il est très faible et n'a donc pas d'influence sur la valeur du gap.

La comparaison des trois spectres sommés montre aussi que les réponses sont très différentes. Les spectres sommés pour la pointe et le coté montrent un phénomène d'exaltation marqué du premier pic plasmon, attribué à la surface. Cet effet est une réponse différente induite par la géométrie du système. En effet, pour la pointe, le pic est deux fois plus important que pour le coté. La réponse électromagnétique dépend ainsi de la morphologie. La structure excitonique est donc liée à celle-ci. A notre connaissance, cette expérience est une des premières montrant l'existence de cet effet pour une structure d'oxyde sur une excitation non plasmonique. Ce travail est la première étape d'une étude plus poussée afin de déterminer les propriétés excitoniques de particules anisotropes d'oxyde.

Annexe C

Réduction de la goethite

Les travaux précédents [97] sur la goethite (FeOOH) ont montré les intéressantes propriétés de phases cristal-liquide de matériaux faiblement magnétiques. Afin d'obtenir des particules présentant une grande anisotropie et des propriétés magnétiques plus importantes, nous avons tenté de réduire la goethite, sous forme de bâtonnets nanométriques dont les processus de synthèse sont bien connus [98]. Nous avons tenté d'obtenir une transformation de phase topotactique et d'aboutir à une phase ferrimagnétique.

1. Réduction en solution aqueuse

Une première piste étudiée a été celle de la réduction de la goethite en solution, par un réducteur chimique. Si plusieurs ont été testés (hydrazine, NaBH_4), aucun n'a donné un résultat satisfaisant.

L'utilisation de l'hydrazine (N_2H_4) s'est révélée assez peu concluante. En effet, il n'a pas été vu le moindre changement de teinte dans les solutions de goethite, que cela soit à température ambiante ou encore à température plus élevée (jusqu'à 70°C). L'agitation sous atmosphère inerte n'a pas amélioré ce résultat. Les solutions demeurent ocre. En outre, une fois l'agitation arrêtée, on peut voir une séparation de phase entre l'eau de la suspension et l'hydrazine. Cependant, il est référencé que l'hydrazine est miscible en toute proportion dans l'eau. Cette incapacité à se mélanger n'a pas bien été comprise.

Dans le cas de NaBH_4 , on peut remarquer qu'une réduction a lieu (s'accompagnant d'un changement de couleur de la suspension), mais la phase finale n'a pas pu être identifiée, et les particules, en MET, présentaient un aspect comme « mité » (Figure 1). La mise en solution d'une partie du solide a montré

une réoxydation rapide (perte de la teinte pour retrouver l'ocre de la goethite). Malgré un traitement de l'eau par bullage d'azote, l'oxydation se fait progressivement.

La réduction chimique s'accompagne donc d'un changement de couleur, où la solution passe de l'ocre vers une couleur plus sombre entre le vert et le marron. Cette coloration apparaît lorsque la solution est chauffée à reflux. On introduit en large excès NaBH_4 dans une solution de goethite portée à la température de $80\text{ }^\circ\text{C}$. Lorsque le réducteur est introduit, il y a un dégagement gazeux (dégagement de H_2 tandis que le Fe de la goethite passe de +III à +II). La couleur sombre ne persiste pas, même sous flux de gaz inerte ou de N_2 . L'utilisation d'une solution dégazée de goethite améliore sensiblement la durabilité de cette réduction. Cependant, l'air de l'atmosphère ou l' O_2 dissous encore dans l'eau réoxyde rapidement les particules, en quelques heures.

Même en procédant rapidement à un séchage sous gaz inerte, il a été impossible de faire une étude par DRX. En effet, outre le problème de récupérer et de sécher une poudre très sensible à l'air, nous avons pu observer que la poudre laissée à l'air restait instable. Elle change de couleur et a tendance, semble-t-il, à devenir plus humide (la poudre capterait l'humidité). Ces deux effets pourraient expliquer la relative réoxydation.

La microscopie électronique a montré donc des structures assez dégradées par la réduction/oxydation. En comparant avec les images des particules de goethite synthétisées suivant le mode opératoire classique, il apparaît que les faces latérales sont usées. Cette usure provient d'une attaque de réduction de NaBH_4 qui a donc probablement réduit la surface et fragilisé la particule, qui s'est érodée. Cette morphologie peut aussi expliquer de quelle manière la suspension de goethite réduite demeure fragile à l'oxydation. La réduction est de surface, manifestement assez marginale, et elle est de plus particulièrement mal contrôlée. Ceci a pour conséquence de provoquer donc l'apparition de particule de qualité médiocre.

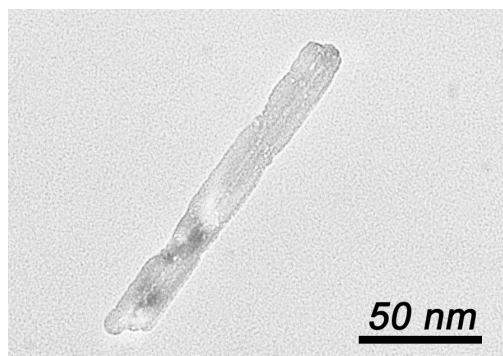


Figure 1 : Image de MET d'une particule réduite par NaBH_4

2. Réduction en phase solide

La seconde piste est une réduction du solide par un flux de gaz ($\text{Argon}+\text{H}_2$) à une température contrôlée entre 150 et 300°C. Une rampe de température est appliquée à quelques grammes de goethite sèche déposés dans un creuset de porcelaine, de l'ordre de 5°C par minute, poursuivie par un plateau de deux heures à une température fixée. Dès le début de la rampe, un flux de gaz est mis en place dans le four tubulaire, de l'ordre de 1 l.min⁻¹. Après le plateau, le four se refroidit à la vitesse de l'inertie du tube. L'expérience prend, en tout, entre 3 et 5h (temps dépendant donc exclusivement de la température atteinte, puisque nous travaillons à valeur de rampe constante).

Une série de poudres a été récupérée, explorant la gamme de température par tranche de 50°C et comparant un débit « fort » et un débit « faible ».



Figure 2 : Photographie des textures et couleurs des poudres. a) Goethite initiale, b) Ech. 1, c) Ech. 2, d) Ech. 3, e) Ech. 4

- Ech 1 : plateau à 150°C pendant 2h, débit H₂ normal : Couleur orangée-rouge. Très peu de magnétisme
- Ech 2 : plateau à 200°C pendant 2h, débit H₂ normal : Couleur rouge sang caillé, magnétisme peu important (mais visible)
- Ech 3 : plateau à 200°C pendant 2h, débit H₂ fort : Couleur rouge brique, magnétisme assez important
- Ech 4 : plateau à 250°C pendant 2h, débit H₂ normal : Couleur rouge brique, très magnétique.

Dès 150°C, une comparaison de couleur indique que la goethite s'est certainement légèrement réduite. Elle devient de plus en plus rouge avec l'augmentation de la température. A 200°C, un magnétisme apparait (expérience d'un aimant approché), et cet effet croit avec la température de traitement. Une expérience de DRX a montré, malgré l'absence d'un monochromateur arrière, que la goethite était réduite en une phase ϵ ou en magnétite. Les raies discriminantes se trouvent sous la fluorescence du fer.

En MET, il semble que la morphologie soit conservée, mais que l'agrégation soit très importante. De plus, nous avons remarqué que les poudres évoluaient

aussi d'un point de vue granulométrique, montrant un phénomène de frittage. Les poudres les plus réduites semblent un peu humides, laissant des traces sur un morceau de papier. Des observations en microscopie optique ont laissé voir que pour les poudres les plus oxydées, les gros agrégats étaient certainement liés par des forces magnétiques. Pour vérifier cela, une expérience d'approche d'un aimant a été faite et, en solution très diluée, les agrégats suivent les lignes de champ. Une mise en suspension à faible concentration (quelques dixièmes de grammes au cm^3) a montré une faible à très faible stabilité colloïdale, surtout pour les phases les plus réduites. Cependant, la couleur de la suspension n'évoluant pas, on peut dire qu'il ne se produit pas de réoxydation parasite.

A concentration plus élevée, il n'y a pas eu d'évolution notable de la stabilité colloïdale mais les poudres séchées ensuite semblent avoir conservé leurs natures chimiques, la couleur n'évoluant pas. La poudre séchée à nouveau après une mise en solution garde la même teinte que la poudre initiale.

Une amélioration de la stabilité colloïdale est possible en traitant la surface des particules réduites de telle manière à obtenir un coating d'un autre oxyde, sur lequel il serait alors possible de greffer des polymères. Le solvant serait alors un solvant autre que l'eau.

3. Intercalation en phase lamellaire de nanoparticules de goethite

En marge de ce travail, nous avons préparé à plusieurs reprises des suspensions de goethite pour différents travaux. Les nanoparticules de goethite synthétisées ont été utilisées dans une étude cherchant à montrer l'influence d'un objet inorganique magnétique dans une phase lamellaire de tensio-actif non ionique. Cette étude a abouti à plusieurs résultats intéressants qui sont présentés dans un des articles suivants présentés.

Bibliographie

- 1 J. Sayettat et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 1998
- 2 L. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. Funari, C. Baravian, P. Levitz, P. Davidson, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **103**, 2003
- 3 J.C.P. Gabriel, C. Sanchez, P. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1996
- 4 A. Mourchid et al., *Langmuir*, **11**, 1995
- 5 P. Levitz et al, *Europhys. Lett.*, **49**, 2000
- 6 F. Cousin, V. Cabuil, P. Levitz, *Phys. Rev. E*, **57**, 1998
- 7 P.A. Buining, H.N.W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem.*, **97**, 1993
- 8 P.A. Buining, A.P. Philipse, H.N.W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **10**, 1994
- 9 F.M. van der Kooij et al., *Nature*, **406**, 2000
- 10 F.M. van der Kooij et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1998
- 11 D. van der Beek, H.N.W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **20**, 2004
- 12 D. van der Beek, T. Schilling, H.N.W. Lekkerkerker, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2004
- 13 P. Davidson et al, *J. Phys. II*, **5**, 1995
- 14 X. Commeinhes, P. Davidson, C. Bourgaux, J. Livage, *Adv. Mater.*, **9**, 1997
- 15 O. Pelletier et al, *Eur. Phys. J. B*, **12**, 1999
- 16 O. Pelletier et al, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1999
- 17 O. Pelletier et al, *Europhys. Lett.*, **48**, 1999
- 18 B. Lemaire et al, *Phys. Rev. Lett.* ; **88**, 2002
- 19 B. Lemaire et al, *Eur. Phys. J. E.* ; **13**, 2004
- 20 G.J. Vroege, D.M.E. Thies-Weesie, A.V. Petukhov et al., *Adv. Mater.*, **18**, 2006
- 21 M. Reisch, *Chem. Eng. News* , **79(45)**, 2001
- 22 A. Sakai, *Fragrance J.* **31 (4)**, 2003.
- 23 A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 1972
- 24 B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **353**, 1991
- 25 N. Nakade, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* , **107**, 2003
- 26 C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, *Sens. Actuators, B*, **68**, 2000
- 27 I. Hansenne, D. Ribery, L. Guillemot, *EP0755670*, 1997, Brevet Européen
- 28 I. Hansenne, A. Léty, *EP0766959*, 1998, Brevet Européen
- 29 S. Meuer, P. Oberle, P. Theato, W. Tremel, R. Zentel, *Adv. Mater.* , **19**, 2007
- 30 Agnès Potier, Thèse de Doctorat de Chimie Inorganique, Université Pierre et Marie Curie, P6, 1999
- 31 Magali Koelsch, Thèse de Doctorat de Chimie Inorganique, Université

Pierre et Marie Curie, P6, 2004

32 J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, 1997, Interéditions/CNRS édition

33 V.K. La Mer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 4847

34 J.P. Jolivet et al., *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 3281-3288

35 R. D. Shannon, *Acta. Cryst.*, 1976, A 32, 785.

36 V. E. Henrich, A. F. Fox, *The Surface Science of Metal Oxides*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993.

37 P. M. Oliver, G. W. Watson, E. T. Kelsey, S. C. Parker, *J. Mater. Chem.*, 1997, 7(3), 563-568.

38 Schröder, *Z. Krist.*, 66, 493, 1928

39 Moore, *Trans. A.I.M.E.*, 184, 194, 1949

40 J.R. De Vore, *J. Opt. Soc. Am.*, 41, 418, 1951

41 Glenn Elert, [The Physics Hypertextbook](http://hypertextbook.com/physics/waves/refraction/), <http://hypertextbook.com/physics/waves/refraction/>

42 C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, Dunod 7eme édition, 2005

43 Onsager, *Ann. NY Acad. Sci.*, **51**, 627 (1949)

44 P.G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Second Edition, Oxford University Press (1993)

45 G.J. Vroege, H.N.W. Lekkerkerker, *Rep. Prog. Phys.*, **55**, 1241, (1992)

46 A. Khokhlov, A. Semenov, *Macromol.*, **15**, 1272 (1982)

47 H. Gould, J. Tobochnik - *An Introduction to Computer Simulation Methods Applications to Physical Systems: Part II*, Addison-Wesley, 1988

48 P. Bolhuis, D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **106**, 666 (1997)

49 J. Tang, S. Fraden, *Liquid Crystals*, **19**, 1995

50 J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*; Academic: London, 1991

51 P. Oswald, P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides, Tome 1*, Gordon et Breach, 2000

52 A. Guinier, *X-Ray diffraction in Crystals, Imperfect Crystals an Amorphous Bodies*, Dover Edition (1994)

53 A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, Wiley Edition (1955)

54 P. Bösecke, O. Diat, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 1997

55 E. Belamie, P. Davidson, M.M. Giraud-Guille, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108

56 En supposant un arrangement local hexagonal, la distance entre particules est donnée par : $d = \frac{D}{2} \left(\sqrt{\frac{2\pi}{\phi_v \sqrt{3}}} - 2 \right)$

57 A.J. Leadbetter, E.K. Norris, *Mol. Phys.* **1979**, 38

58 P. Davidson, D. Petermann, A.M. Levelut, *J. Phys. II* **1995**, 5

59 K. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 1972

60 A. Heller, *Acc. Chem. Res.* **28**, 1995

61 K. Ikeda, H. Sakai, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1997

62 M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **95**, 1995

63 V. Brezová, A. Blažková, *J. Mol. Catal. A Chem.* **98**, 1995

64 S.V. Kotelevtsev, O.O.P. Hanninen, *Aquat. Ecosyst. Health Manage.* **3**, 2000

65 K.T. Ranjit, I. Willner, S. Bossmann, A. Braun, *J. Phys. Chem. B* **102**, 1998

66 A. Kumar, A. Kumari, *Res. Chem. Intermed.* **25**, 1999

67 K. Wilke, H.D. Breuer, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **121**, 1999

68 H. Honda, A. Ishizaki, R. Soma, *J. Illum. Eng. Soc.* **42**, 1998

69 K. Hashimoto et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 2005

70 L Sopyan et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **98**, 1996

71 A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, *Appl. Cat. B-Envir.*, **2**, 2001

72 Bauman, R. P. *Absorption Spectroscopy*, John Wiley & Sons: New York, 1966

73 P.M. Oliver, G.W. Watson, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1997

74 En réalité, la nature du gap est toujours discutée. Le gap direct se ferait selon l'axe [001] et le gap indirect par un phénomène de transfert de charge des orbitales 3d du Ti vers les orbitales 2p de O.

75 J. Burdett, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 1987

76 G. Cangiani, *Ab-initio study of properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes*, Thèse de l'EPF de Lausanne, 2003

77 S. Han, *Phys. Rev. B*, **73**, 2006

78 Pour s'en persuader, il suffit de constater que le film laisse passer une partie des UV par transmission.

79 P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, W.H. Freeman and Company: New-York, 1994, 5^{eme} Edition

80 S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, 2^{nde} édition, 1981

81 M. D. Earle, *Phys. Rev.*, **61**, 1942

82 P. Kofstad, *J. Less Common Metals*, **13**, 1967

83 J. Nowotny et al., *J. Phys. Chem. of Sol.*, **58**, 1997

84 J.F. Marucco, S. Gautron, P. Lemasson, *J. Phys. Chem. Solids*, **42**, 1981

85 T. Bak et al., *J. Phys. Chem. of Sol.*, **64**, 2003

86 M. K. Nowotny, T. Bak, and J. Nowotny, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2006

87 H. Kikkawa, B. O'Regan, M.A. Anderson, *J. Electroana. Chem.*, **309**, 1991

88 Il ne faut pas le confondre avec l'effet photoélectrique (émission d'un électron sous irradiation) qui est un effet plus général et souvent assimilé aux métaux. De même, il existe une nuance entre photovoltaïsme (génération d'un courant électrique dans un matériau) et photoélectricité (abaissement de la résistance d'un matériau sous irradiation). Le présent système voit sa conduction améliorée lors d'une irradiation par la multiplication des porteurs de charges.

-
- 89 O. Byl, J.T. Yates, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2006
-
- 90 R.F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 1986, Plenum Press, New York and London
-
- 91 C. Jeanguillaume and C. Colliex, *Ultramicroscopy*, **28**, 252, 1989.
-
- 92 C. Colliex et al, *Mikrochim. Acta*, **71**, 114, 1984.
-
- 93 W.H. Richardson, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, 55, 1972.
-
- 94 L.B. Lucy, *Astrophysical Journal*, **79**, 745, 1974.
-
- 95 A Gloter, A Douiri, M Tence, and C Colliex, *Ultramicroscopy*, **96**, 385, 2003
-
- 96 R. Arenal et al, *Physical Review Letters*, **95**, 127601, 2005
-
- 97 B. Lemaire, Thèse de doctorat de physique, Université Paris-Sud Orsay, P11, 2002
-
- 98 J. Hernandez, Thèse de doctorat de chimie inorganique, Université Pierre et Marie Curie, P6, 1998

Design of Liquid-Crystalline Aqueous Suspensions of Rutile Nanorods: Evidence of Anisotropic Photocatalytic Properties

Arnaud Dessombz,[†] David Chiche,[‡] Patrick Davidson,^{*,†} Pierre Panine,[§]
Corinne Chanéac,^{*,‡} and Jean-Pierre Jolivet[‡]

Contribution from the Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502, Bâtiment 510, Université Paris-Sud, 91405 Orsay, France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, UMR CNRS 7574, Université Paris 6, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, France, and European Synchrotron Radiation Facility, B.P.220, 38043 Grenoble, France

Received November 24, 2006; Revised Manuscript Received March 12, 2007; E-mail: chaneac@ccr.jussieu.fr; davidson@lps.u-psud.fr

Abstract: TiO₂ rutile nanorods of average length $L = 160 \pm 40$ nm and average diameter $D = 15 \pm 5$ nm have been synthesized through a seed-mediated growth process by TiCl₄ hydrolysis in concentrated acidic solution. These nanorods were dispersed in water to yield stable (aggregation-free) colloidal aqueous suspensions. At volume fractions $\phi > 3\%$, the suspensions spontaneously display a phase separation into an isotropic liquid phase and a liquid-crystalline phase identified as nematic by X-ray scattering. At $\phi > 12\%$, the suspensions form a nematic single phase, with large order parameter, $S = 0.75 \pm 0.05$. Very well aligned rutile films on glass substrate were produced by spin-coating, and their photocatalytic properties were examined by monitoring the decomposition of methylene blue under UV light. We found that UV-light polarized along the quadratic axis of the rutile nanorods was most efficient for this photocatalytic reaction.

Introduction

The field of mineral liquid crystals (i.e., colloidal liquid-crystalline suspensions of mineral anisotropic nanoparticles) has recently attracted renewed interest because these suspensions may combine the typical fluidity and anisotropic properties of liquid crystals with the usual electronic properties of minerals such as magnetism or electric conductivity.¹ The main types of mesophases, nematic, lamellar, and columnar, composed of mineral particles have already been observed, sometimes even for the same system.² Research in this field now focuses on specific materials (boehmite, gibbsite, clays and layered compounds, gold, CdSe, Ni(OH)₂, etc.) that are particularly important in an industrial context.³ The rutile polymorph of TiO₂ is

one such material that finds widespread industrial use as pigment, in solar cells, as catalyst support, as photocatalyst, etc.⁴ Most of these applications actually involve spherical anatase (another TiO₂ polymorph) or rodlike rutile particles but the formation of liquid-crystalline phases requires very anisotropic particles, free from aggregation. More precisely, the onset of liquid-crystalline order occurs at a concentration that decreases with increasing particle aspect ratio. Besides, achieving good colloidal stability of aqueous suspensions of rutile nanorods is quite challenging. The van der Waals attractions between rutile nanorods are strong⁵ because of the large rutile hamaker constant, and the electrostatic repulsions between particles are limited by their electrostatic surface charge density.⁶ These difficulties are even more severe in concentrated suspensions where the average distance between nanorods is not very large.

Methods recently developed to obtain anisotropic particles of pure rutile involve hydrothermal⁷ or microwave hydrothermal⁸ conditions and the use of mineralizers⁹ or surfactants.¹⁰ A

[†] Laboratoire de Physique des Solides, UMR CNRS 8502.

[‡] Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, UMR CNRS 7574.

[§] European Synchrotron Radiation Facility.

- (1) (a) Gabriel, J. C. P.; Davidson, P. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 9–20. (b) Davidson, P.; Gabriel, J. C. P. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.* **2005**, *9*, 377–383.
- (2) (a) van der Beek, D.; Lekkerkerker, H. N. W. *Langmuir* **2004**, *20*, 8582–8586. (b) Vroege, G. J.; Thiess-Weesie, D. M. E.; Petukhov, A. V.; Lemaire, G. J.; Davidson, P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2565–2568.
- (3) (a) Buining, P. A.; Philipse, A. P.; Lekkerkerker, H. N. W. *Langmuir* **1994**, *10*, 2106–2114. (b) Van der Kooij, F. M.; Kassapidou, K.; Lekkerkerker, H. N. W. *Nature* **2000**, *406*, 868–871. (c) Van der Beek, D.; Petukhov, A. V.; Oversteegen, S. M.; Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. *Eur. Phys. J. E* **2005**, *16*, 253–258. (d) Miyamoto, N.; Nakato, T. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6152–6159. (e) Li, L. S.; Walda, J.; Manna, L.; Alivisatos, A. P. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 557–560. (f) Li, L. S.; Alivisatos, A. P. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 408–411. (g) Li, L. S.; Marjanska, M.; Park, G. H. J.; Pines, A.; Alivisatos, A. P. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1149–1152. (h) Jana, N. R.; Gearheart, L. A.; Obare, S. O.; Johnson, C. J.; Edler, K. J.; Mann, S.; Murphy, C. J. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2909–2912. (i) Brown, A. B. D.; Clarke, S. M.; Rennie, A. R.; *Langmuir* **1998**, *14*, 3129–3132. (j) Michot, L. J.; Bihannic, I.; Maddi, S.; Funari, S. S.; Baravian, C.; Levitz, P.; Davidson, P. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 16101–16104. (k) Liu, S.; Zhang, J.; Wang, N.; Liu, W.; Zhang, C.; Sun, D. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3240–3241.

- (4) (a) Reisch, M. *Chem. Eng. News* **2001**, *79*(45), 23–30. (b) Sakai, A. *Fragrance J.* **2003**, *31* (4), 81–91. (c) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, *238*, 37–37. (d) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740. (e) Nakade, N.; Saito, Y.; Kubo, W.; Kitamura, T.; Wada, Y.; Yanagida, S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8607–8611. (f) Garzella, C.; Comini, E.; Tempesti, E.; Frigeri, C.; Sberveglieri, G. *Sens. Actuators, B* **2000**, *68*, 189–196.
- (5) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*; Academic: London, 1991.
- (6) Jolivet, J. P. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis. From Solution to Solid State*; Wiley: Chichester, U.K., 2000.
- (7) Zhang, Q.; Gao, L. *Langmuir* **2003**, *19*, 967–971.
- (8) Guobin, M. A.; Zhao, X.; Zhu, J. *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, *19*, 2763–2768.
- (9) Cheng, H.; Ma, J.; Zhao, Z.; Qi, L. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 663–671.
- (10) Tahir, M. N.; Theato, P.; Oberle, P.; Melnyk, G.; Faiss, S.; Kolb, U.; Janshoff, A.; Stepputat, M.; Tremel, W. *Langmuir* **2006**, *22*, 5209–5212.

simple route for the synthesis of rutile nanorods was recently reported; it involves the hydrolysis of highly concentrated TiCl_4 solution in concentrated nitric acid.¹¹ Using this method, nanorods exhibit a high surface charge density that allows the prevention of aggregation and the production of aqueous dispersions, but the objects are not anisotropic enough to display liquid-crystalline behavior.

Particle shape can also be successfully controlled using the seed-mediated growth process that is commonly used for, for example, gold particles.¹² TiO_2 nanorods have thus been prepared by hydrolysis of TiCl_4 in soft acidic conditions in the presence of small amounts of nanometric rutile crystal seeds. This method enhances the crystallization rate but without significant improvement in the aspect ratio compared to the classical method.¹³

Here, we present an original method for the synthesis of long rutile nanorods based on seeding with shorter rodlike particles in very acidic solution. Two steps are involved: The first one uses the synthesis described by Gao et al.¹¹ and leads to anisotropic nanoparticles. These nanorods, not long enough and hereafter called “seed nanorods”, are further used in the second step to produce, by oriented attachment, longer nanoparticles, hereafter called “mesogenic nanorods”.

The mesophase was studied by polarized light optical microscopy and small-angle X-ray scattering. It was identified as nematic (i.e., with long-range orientational order but only liquidlike short-range positional order).¹⁴ Its range of thermodynamic stability was determined as a function of concentration. Thanks to the visco-elastic properties, large aligned domains of the nematic phase could be obtained by shear flow and highly oriented coatings of rutile nanorods were also produced. As an application, the photocatalytic properties of these highly anisotropic coatings were examined, using the decomposition of methylene blue under polarized UV light. The highest efficiency was found for UV-light polarization parallel to the quadratic axis of the rutile nanorods.

Results

Nanoparticle Synthesis. The XRD pattern of a mesogenic nanorods powder (Figure 1a) shows that the samples are pure rutile TiO_2 . No trace of the anatase or brookite polymorphs is detected. TEM micrographs of seed (Figure 1b) and mesogenic (Figure 1c,d) nanorods show that both kinds of nanoparticles have a rodlike morphology. A significant increase of particle length, along the [001] growth direction, was observed after seeding (Figure 1e). The growth process tends to maximize the lateral (110) faces because these faces are the most stable.¹⁵ Both the seed and mesogenic nanorods are quite polydisperse in size. Measurements made on 120 seed nanorods indicate an average length $L = 100 \pm 20$ nm and average diameter $D = 12 \pm 2$ nm, which corresponds to an aspect ratio $L/D \approx 8$. In contrast, the measurements of 150 mesogenic nanorods lead to $L = 160 \pm 40$ nm and $D = 15 \pm 5$ nm, corresponding to an aspect ratio $L/D \approx 11$.

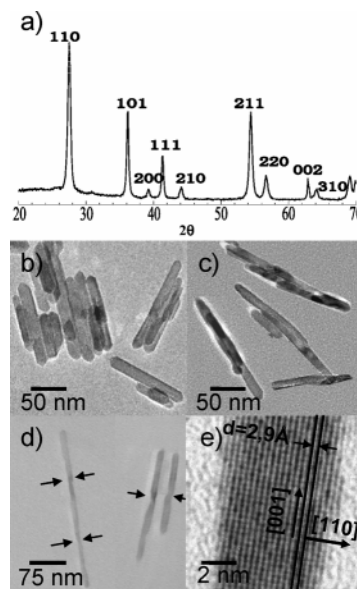


Figure 1. (a) XRD diffractogram of a mesogenic nanorods powder ($\lambda_{\text{Cu}}\text{-K}\alpha$). Electron micrographs of rutile nanoparticles precipitated in very acidic conditions showing (b) seed nanorods, (c) aggregated mesogenic nanorods, and (d) well dispersed mesogenic nanorods. The arrows point to the junctions between primary nanoparticles. Panel e shows lattice planes of rutile phase.

Polarized Light Microscopy. Samples of volume fractions ϕ ranging from about 0.03 to 0.12, held in optical flat glass capillaries, spontaneously displayed coexisting isotropic (I) and nematic (N) phases, in good agreement with the first-order character of the I/N transition. A few hours after sample preparation, birefringent droplets (sometimes called “tactoids”) of the nematic phase appear (Figure 2a). Being denser than the isotropic phase, these nematic droplets sediment to the bottom of the capillaries and coalesce into the nematic phase (Figure 2b). After a few days, inspection of the flat capillaries reveals that the phase separation is complete. At volume fractions $\phi < 3\%$, the samples are isotropic, whereas samples at $\phi > 12\%$ are entirely nematic. In between, the nematic proportion in the biphasic samples regularly increases with overall volume fraction, as expected (Figure 3). Nematic samples display a very common Schlieren texture (Figure 2c),¹⁴ and the detection of flickering proves that the suspensions are Brownian. Aligned samples were readily obtained by sucking nematic rutile suspensions into flat optical capillaries by using a small vacuum pump. The alignment is illustrated (Figure 2d,e) by comparing the light transmitted when the nematic director is parallel (extinction conditions) to the polarizer axis (or the analyzer) and when the director lies at 45° (maximum transmission) from the polarizer axis.

Small-Angle X-ray Scattering Experiments. Aligned samples of aqueous suspensions of rutile nanorods, held in glass capillaries, are well suited to perform SAXS experiments. Thanks to the large electronic contrast between rutile and water, the scattering signals are very strong (Figure 4a). The SAXS patterns do not display any sharp diffraction lines but anisotropic diffuse scattering is observed instead. Such patterns are actually typical for lyotropic nematic phases comprised of rodlike moieties¹⁶ such as the suspensions of tobacco mosaic viruses. Therefore, the SAXS experiments confirm the nematic nature of the mesophase. A radial scan through the pattern shows that

- (11) Huang, Q.; Gao, L. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 638–639.
 (12) (a) Brown, K. B.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 306–313. (b) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 1389–1393.
 (13) Li, Y.; Fan, Y.; Chen, Y. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1387–1390.
 (14) de Gennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Clarendon: Oxford, U.K., 1993.
 (15) Li, W. J.; Shi, E. W.; Yin, Z. W. *J. Crystal Growth* **2000**, 208, 546–554.

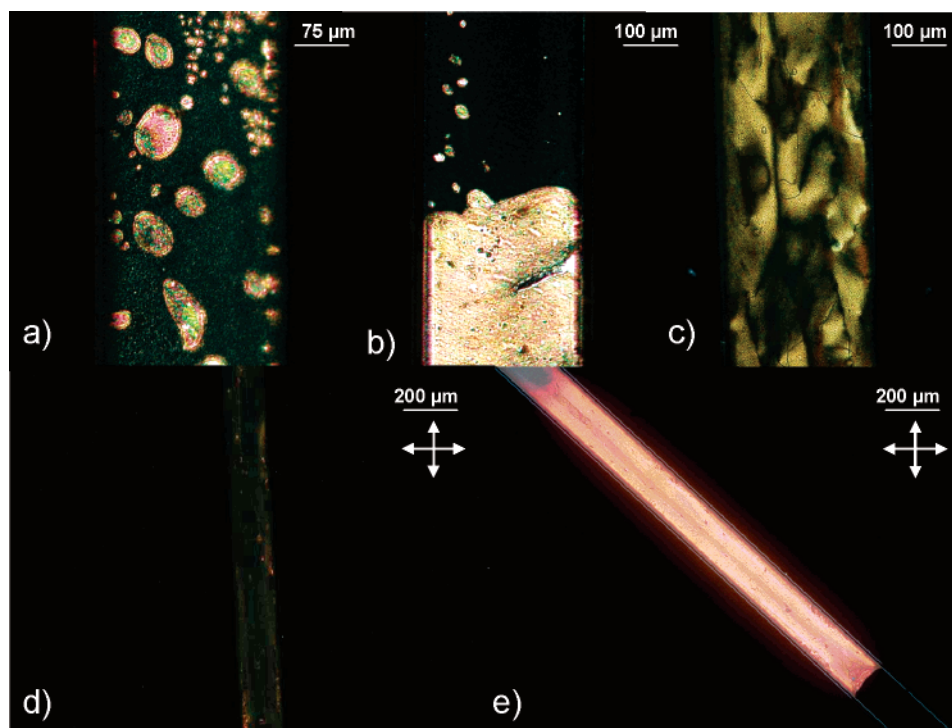


Figure 2. Polarized light microscopy images of concentrated aqueous solutions of rutile mesogenic nanorods held in optical capillaries: (a) nematic droplets forming in the isotropic phase ($\phi = 8.9\%$); (b) biphasic (I/N) sample ($\phi = 8.9\%$); (c) Schlieren texture of the nematic phase ($\phi = 10.6\%$); (d,e) oriented sample ($\phi = 13.3\%$) (d) at 0° and (e) at 45° with respect to the polarizer axis.

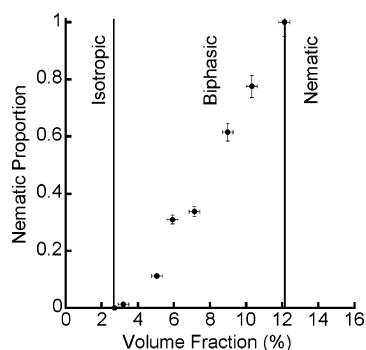


Figure 3. Dependence of the proportion of nematic phase in the suspension with overall volume fraction.

the scattered intensity decreases regularly but exhibits a broad shoulder (Figure 4b). Other SAXS patterns display this scattering more clearly as a broad peak centered on $q = 0.15 \text{ nm}^{-1}$. It is probably due to the two-dimensional liquidlike positional order of the nanorods and corresponds to a typical distance of $d \approx 40\text{--}45 \text{ nm}$ between particles along the planes perpendicular to the director. Such distance agrees reasonably well with the value derived (36 nm) based on the volume fraction, $\phi = 12\%$, and the nanorods diameter, $D = 15 \text{ nm}$.¹⁷ This shows that the particles are not aggregated but interact through electrostatic repulsions. An azimuthal scan going through the diffuse shoulder (Figure 4c) allowed us, using well-documented methods,¹⁸ to derive the nematic order parameter

$S = 0.75 \pm 0.05$ of this aligned sample. This large value agrees well with the first-order character of the I/N transition¹⁹ and shows that the nanorods do not fluctuate much around their common alignment direction in the nematic phase. This experimental result is interesting from a more applied point of view, as illustrated in the next section.

Application to Photocatalysis. Nematic rutile nanorods suspensions were spin-coated onto microscope glass slides and the dried coatings were examined in polarized light microscopy. Coatings obtained from concentrated suspensions ($\phi > 7\%$) are homogeneous and display a uniform radial distribution of the nanorod directions (Figure 5). A small part of coating (dashed triangle in Figure 5) was cut, away from the center, where the director may be considered fairly uniform. This coating of aligned rutile nanorods was then tested for methylene blue decomposition reaction under polarized UV light, using an experimental setup described in Figure 6A. The influence of UV-light polarization was always tested by using the same piece of rutile coating and in the same experimental conditions. A very clear effect of the rutile nanorods orientation with respect to the UV-light polarization was evidenced (Figure 6B). The photocatalytic efficiency of the rutile nanorods is highest when the polarization of the UV light is parallel to the c -axis of the nanorods since the degradation of methylene blue is more important in this geometry. This observation was quite reproducible. No variation in efficiency could be detected after 6–8 catalytic tests, over up to 10 h. Proper control experiments were performed in the absence of rutile or of UV light or with a sample made isotropic by rotation (isotropic

(16) (a) Purdie, K. R.; Dogic, Z.; Fraden, S.; Ruhm, A.; Lurio, L.; Mochrie, S. G. *J. Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 031708-1–031708-12. (b) Oldenburg, R.; Wen, X.; Meyer, R. B.; Caspar, D. L. D. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *67*, 1851–1854. (c) Keates, P.; Mitchell, G. R.; Peuvrel, E. *Polymer* **1992**, *33*, 3298–3301. (d) Ao, X.; Wen, X.; Meyer, R. B. *Physica A (Amsterdam)* **1991**, *176*, 63–71.

(17) Belamie, E.; Davidson, P.; Giraud-Guille, M. M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14991–15000.

(18) (a) Leadbetter, A. J.; Norris, E. K. *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 669–686. (b) Davidson, P.; Petermann, D.; Levelut, A. M. *J. Phys. II* **1995**, *5*, 113–131.

(19) (a) Onsager, L. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1949**, *51*, 627–659. (b) Vroege, G. J.; Lekkerkerker, H. N. W. *Rep. Prog. Phys.* **1992**, *55*, 1241–1309.

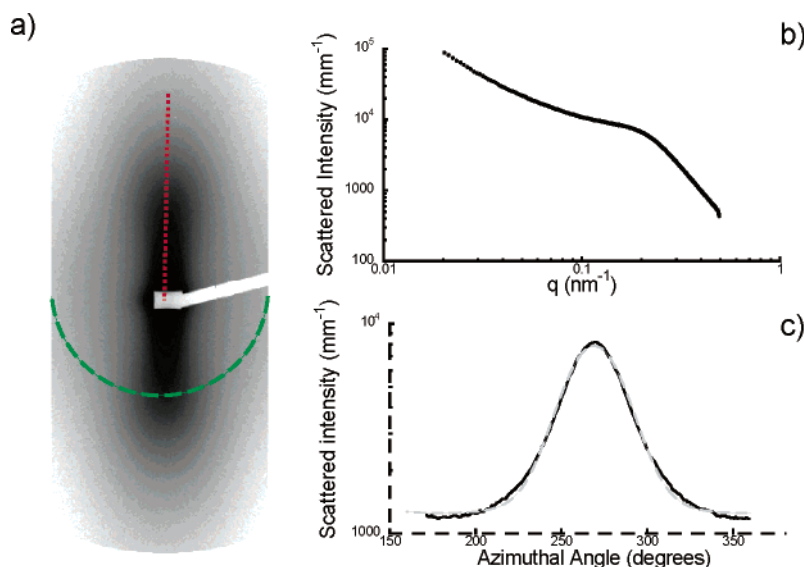


Figure 4. Small-angle X-ray scattering pattern (a) of a flow-aligned nematic sample of rutile suspension ($\phi = 12\%$) and (b) intensity profiles in a radial direction (represented by a dotted straight line on the pattern) and (c) along a dashed (dashed) half-circle. The shoulder on the radial profile is related to the average distance between nanorods, and the azimuthal profile gives the nematic order parameter (see text).

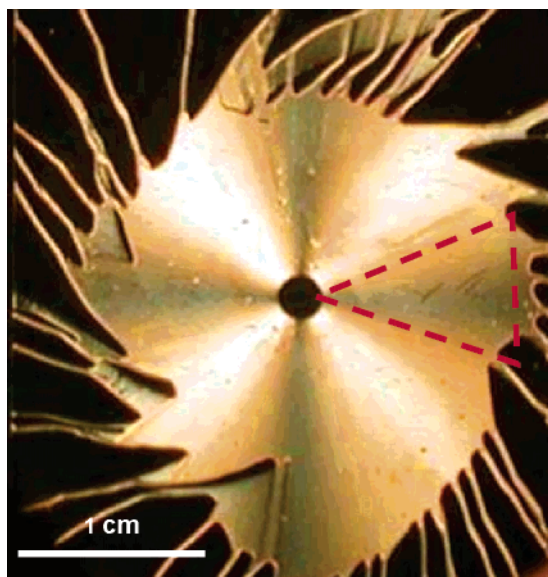


Figure 5. Photograph of the rutile film obtained by spin-coating of a nematic suspension, observed between crossed polarizers. The dashed triangle shows the portion of rutile coating that was cut to perform photocatalysis experiments.

coatings of good quality could not be directly produced). None of these control experiments showed any anisotropy of catalytic efficiency (see Figure S1A, Supporting Information). Applying Beer–Lambert’s law²⁰ allowed us to determine the concentrations, C_{MB} , of methylene blue from the absorption spectra. In our experimental conditions, C_{MB} fell from 10^{-5} M to 3.6×10^{-6} M when the polarization of light was parallel to the c -axis, whereas it only fell to 7.6×10^{-6} M when the polarization of light was perpendicular. The kinetics of methylene blue degradation follows a first-order law over a few hours, suggesting that no deactivation can be detected over this time range (see Figure S1B, Supporting Information).

(20) Bauman, R. P. *Absorption Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 1966, pp 368–370.

Discussion

In acidic medium, particle growth is promoted compared to nucleation. The nanorod length increases with acidity but this growth is restricted by the occurrence of aggregation in very acidic and concentrated conditions. A solution to increase the length is to resort to seeding which allows control of the nucleation and growth steps, as illustrated here. However, the length increase that we achieved is not simply due to the particle growth. Indeed, we observed the end-to-end attachment of the nanorods which was probably made possible by the continuous introduction of precursors. In this way, we obtained mesogenic nanorods (Figure 1d) that resulted from the oriented attachment of two or three seed nanorods. Similar oriented aggregation phenomena that involve the formation of secondary particles by self-assembly of primary particles were largely described in the literature.²¹ This growth process of course increases the polydispersity. A second and beneficial effect of the high acidity is that the electrostatic surface charge density of the nanorods (primary and mesogenic) is large enough to obtain a stable particle dispersion thanks to electrostatic repulsions.

The Onsager model and its subsequent refinements provide a general frame to understand the I/N phase transition.¹⁹ This model, valid for very anisotropic particles that only interact through hard-core repulsions, predicts a strongly first-order phase transition with volume fractions of the isotropic and nematic phases at coexistence given by $\phi_i = 3.3$ D/L and $\phi_n = 4.2$ D/L, respectively. A large jump of nematic order parameter, $S = 0.80$, at the transition is also predicted. Our experimental observations of the phase coexistence and the value of $S = 0.75$ at the transition do agree with these predictions. However, the very wide biphasic gap that ranges from 3% to 12% hints at a very large polydispersity distribution, with the longer nanorods segregating into the most dilute drops of the nematic phase.²² Applying the above-mentioned formulas for the volume fractions

(21) (a) Penn, R. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12707–12712. (b) Adachi, M.; Murata, Y.; Takao, J.; Jiu, J.; Sakamoto, M.; Wang, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14943–14949.

(22) Donkai, N.; Kajiwara, K.; Schmidt, M.; Miyamoto, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, *14*, 611–617.

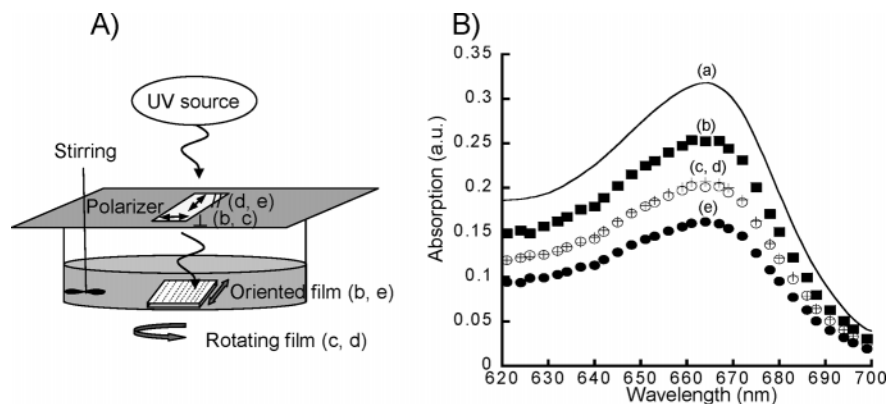


Figure 6. (A) Sketch of the experimental setup used for the photocatalysis experiments. (B) Absorption curves of methylene blue aqueous solutions: (a, solid line) reference with no rutile and no UV irradiation, (b, closed squares) anisotropic rutile coating exposed to UV-light polarized in the direction perpendicular to the nanorods c -axis, (c, crosses) isotropic (rotating) rutile coating exposed to UV-light polarized in the same direction as trace b, (d, open circles) isotropic (rotating) rutile coating exposed to UV-light polarized in the direction perpendicular to trace b, (e, closed circles) anisotropic rutile coating exposed to UV-light polarized in the direction parallel to the nanorods c -axis.

at coexistence leads to theoretical values ($\phi_i = 28\%$ and $\phi_n = 35\%$) much larger than the center of the biphasic gap found around 8%. However, the Onsager model being only valid in the limit of very anisotropic particles ($L/D > 100$), a more meaningful comparison should rather be drawn with the numerical simulations of less anisotropic particles, with predicted values around 20%.²³ Moreover, rutile nanorods are actually charged, with mean surface charge densities of $0.2 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$, and the effect of electrostatic repulsions, although very difficult to compute precisely,¹⁹ is to decrease appreciably the volume fractions at the transition, here by approximately a factor of 2.

The previous theoretical considerations show that the I/N transition must take place at smaller volume fractions for the mesogenic nanorods of aspect ratio ~ 11 than for the seed nanorods of aspect ratio ~ 8 . One could however still expect the suspensions of seed nanorods to also form a nematic phase but at a higher volume fraction (by approximately 30%). Actually, when sheared, these suspensions do display streaming birefringence because of the transient alignment of the seed nanorods in the flow. This phenomenon is regarded as a pretransitional effect associated with the possible existence of a nematic phase at higher volume fraction, and the transient alignment may persist for hours. Unfortunately, at the higher volume fractions that must be reached for an aspect ratio of ~ 8 , the seed nanorods aggregate on a time scale of a few days, which prevents the suspension from organizing in a stable nematic phase. Because of the different synthesis conditions, the mesogenic nanorods may also bear a larger electrical charge than the seed nanorods.

Although sol/gel transitions are commonly observed with aqueous suspensions of very anisotropic and charged nanoparticles, no gelation was detected in our experiments. Even at volume fractions as large as 16%, the suspensions are quite viscous but do not make a gel. Therefore, the nematic phase obtained at large volume fractions ($\phi > 12\%$) is fluid and thermodynamically stable.

Interestingly, coatings obtained from suspensions in the isotropic phase were heterogeneous and of poor quality; they showed no orientation in polarized-light microscopy. In contrast,

coatings prepared from biphasic or nematic suspensions were both homogeneous and showed significant nanorods orientation. These experiments therefore illustrate the positive role played by the cooperative nematic ordering in the production of oriented coatings by shear flow. The coating speed, in the range investigated here (2000–6000 rpm), did not influence the quality of the coatings so that the suspension volume fraction appears as the main control parameter.

Our experiments clearly show that rutile photocatalysis is most efficient when the polarization of UV-light is parallel to the c -axis of the structure. The understanding and calculation of the electronic band structure of TiO_2 rutile is still an active subject of research.²⁴ Rutile is regarded as a wide-band-gap semiconductor and a mostly ionic material. Unfortunately, the theoretical methods do not seem accurate enough yet to precisely predict the magnitude and nature (direct or indirect) of the band gap. Moreover, the nature of the nanorods crystalline faces exposed to the solution should also be considered.²⁵ Besides, the fact that we deal here with nanorods rather than bulk rutile further complicates this issue. Altogether, explaining our results about the light-polarization dependence of the photocatalytic activity therefore seems an interesting theoretical problem.

Conclusion

In this work, using a seed-mediated growth process we have engineered pure rutile nanorods that are elongated enough to organize into a nematic phase when dispersed in water at large volume fractions ($\phi > 12\%$). This nematic phase is thermodynamically stable, it shows usual nematic textures in polarized-light microscopy and displays typically nematic SAXS patterns. We have presented one example where this liquid-crystalline behavior sheds new light on one of the applications of rutile, that is, its photocatalytic activity. Moreover, the very large refraction index of rutile makes it a very interesting material in liquid-crystal science. In this respect, one may even envision the doping of common thermotropic liquid crystals (used in

(23) Bolhuis, P.; Frenkel, D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 666–687.

(24) (a) Glassford, K. M.; Chelikowsky, J. R. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 1284–1298. (b) Zhang, Y. F.; Lin, W.; Li, Y.; Ding, K. N.; Li, J. Q. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19270–19277. (c) Kuo, M. Y.; Chen, C. L.; Hua, C. Y.; Yang, H. C.; Shen, P. Y. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8693–8700. (25) Albaret, T.; Finocchi, F.; Noguera, C. *Faraday Discuss.* **1999**, *114*, 285–304.

display technology) with these TiO₂ nanorods, as was previously reported with BaTiO₃ ferroelectric nanoparticles.²⁶

Acknowledgment. Fabienne Warmont (University Pierre et Marie Curie, Paris) and Dominique Jalabert (University of Orleans) are gratefully acknowledged for help with the transmission electron microscopy experiments. We thank Professor

(26) Li, F. H.; Buchnev, O.; Il Cheon, C.; Glushchenko, A.; Reshetnyak, V.; Reznikov, Y.; Sluckin, T. J.; West, J. L. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 147801-1-147801-4.

Rudolf Zentel for communicating to us a preprint about suspension in organic solvents of polymer-coated rutile nanorods. We are very grateful to J. Ferré and J. P. Jamet for helpful discussions and the loan of a UV-polarizer.

Supporting Information Available: Experimental details. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

JA0684491

Magnetic Nanorods Confined in a Lamellar Lyotropic Phase

Keevin Béneut,[†] Doru Constantin,^{*,†} Patrick Davidson,[†] Arnaud Dessombz,[†] and Corinne Chanéac[‡]

Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, CNRS, UMR 8502, F-91405 Orsay Cedex, France, and Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Paris VI, CNRS, UMR 7574, F-75252, Paris Cedex 05, France

Received February 4, 2008. Revised Manuscript Received May 7, 2008

The dilute lamellar phase of the nonionic surfactant C₁₂EO₅ was doped with goethite (iron oxide) nanorods up to a fraction of 5 vol %. The interaction between the inclusions and the host phase was studied by polarized optical microscopy (with or without an applied magnetic field) and by small-angle X-ray scattering. We find that, when the orientation of the nanorods is modified using the magnetic field, the texture of the lamellar phase changes accordingly; one can thus induce a homeotropic-planar reorientation transition. On the other hand, the lamellar phase induces an attractive interaction between the nanorods. In more concentrated lamellar phases (under stronger confinement) the particles form aggregates. This behavior is not encountered for a similar system doped with spherical particles, emphasizing the role of particle shape in the interaction between doping particles and the host phase.

1. Introduction

In recent years, the field of soft matter physics has witnessed a surge of activity in the area of hybrid organic–inorganic materials.¹ This sustained interest was of course motivated by the manifold applications of these systems² and also by novel fundamental issues related to the interaction between the two components. In many cases, the materials are obtained by dispersing solid nanoparticles in a “soft” continuous matrix, formed by surfactants, polymers, emulsions, etc. By a careful choice of the components, one tries to combine the specific properties of the particles (catalytic, optical, magnetic, etc.) and the processability of the host phase.

Obviously, such dispersions also represent a new field among soft matter systems; their novelty with respect to the “classical” colloidal solutions resides in the complexity of the matrix. Beyond the theoretical interest of this study there is a very practical one: for what parameter values (particle size and shape, structure and elastic moduli of the matrix, etc.) is the dispersion stable? Can the confinement imposed by the host phase lead to ordering of the inclusions? What are the ensuing applications? None of these questions can be answered without a thorough understanding of the interaction between the host phase and the inclusions.

In the case of nanoparticles dispersed in a liquid crystalline matrix, one should naturally consider the effect of the elastic and anisotropic medium on the interparticle potential. For lamellar phases, the effect of smectic elasticity was modeled in detail,^{3–5} but the experimental studies are still unsubstantial. Conversely, the inclusions can change the interaction potential between membranes and thus its repeat distance⁶ and elastic moduli.⁷

Clearly, in a composite system one must study: (i) the influence of the confinement (due to the host phase) on the inclusions and (ii) the changes induced by the particles in the structure of the matrix.

Both these aspects are illustrated in a system that we formulated recently: the host lamellar phase is the C₁₂EO₅/hexanol/water system, with C₁₂EO₅ the nonionic surfactant penta(ethylene glycol) monododecyl ether, and the inclusions are iron oxide nanorods (goethite) with complex magnetic properties.⁸ We demonstrate the attractive interaction between the particles induced by the lamellar matrix and show that, when the confinement becomes too strong (i.e., the lamellar repeat distance is too small) the particles aggregate, even when their concentration is very low. On the other hand, we show the action of the inclusions on the texture of the lamellar phase: when the nanorods are oriented using an applied magnetic field, the bilayers “follow” and (at high field) they align perpendicular to the field. Perfect planar monodomains can thus be obtained, and the alignment persists after removal of the field. The magnetic field has no effect on the pure lamellar phase (without inclusions).

Lamellar lyotropic phases doped with small and spherical magnetic particles have already been formulated,^{9,10} and their structural^{7,11} and magnetic^{12,13} properties were studied in detail long ago. In contrast, our study deals with large, anisotropic particles and with their interaction due to the confinement in the lamellar phase. It is also noteworthy that gold nanorods can be confined in lamellar phases of block copolymers, as reported recently.¹⁴

This hybrid system appears promising for the preparation of surface layers of magnetic nanoparticles with well-defined spacing and orientation (controlled by the host-induced interaction), with

* To whom correspondence should be addressed. E-mail: constantin@lps.u-psud.fr.

[†] Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud.

[‡] Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Université Paris VI.

(1) Sanchez, C.; Soler-Illia, G.; Ribot, F.; Lalot, T.; Mayer, C. R.; Cabuil, V. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3061–3083.

(2) MacLachlan, M. J.; Manners, I.; Ozin, G. A. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 675–681.

(3) Turner, M. S.; Sens, P. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 1275–1278.

(4) Sens, P.; Turner, M. S. *Eur. Phys. J. E* **2001**, *4*, 115–120.

(5) Evans, A. R.; Turner, M. S.; Sens, P. *Phys. Rev. E* **2003**, *67*, 041907.

(6) Taulier, N.; Nicot, C.; Waks, M.; Hodges, R. S.; Ober, R.; Urbach, W. *Biophys. J.* **2000**, *78*, 857–865.

(7) Ponsinet, V.; Fabre, P. *J. Phys. II* **1996**, *6*, 955–960.

(8) Lemaire, B. J.; Davidson, P.; Ferré, J.; Jamet, J. P.; Panine, P.; Dozow, I.; Jolivet, J. P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 125507.

(9) Fabre, P.; Casagrande, C.; Veyssié, M.; Cabuil, V.; Massart, R. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 539–542.

(10) Dabadie, J. C.; Fabre, P.; Veyssié, M.; Cabuil, V.; Massart, R. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, SA291–SA294.

(11) Fabre, P.; Fabre, P.; Dubois, E. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4533–4537.

(12) Ponsinet, V.; Fabre, P.; Veyssié, M. *Europhys. Lett.* **1995**, *30*, 277–282.

(13) Spoliansky, D.; Ponsinet, V.; Ferré, J.; Jamet, J.-P. *Eur. Phys. J. E* **2000**, *1*, 227–235.

(14) Deshmukh, R. D.; Liu, Y.; Composto, R. J. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3662–3668.

applications, for instance, in high-density storage media.^{15,16} The viscoelastic properties of the lamellar phase are also interesting in view of fine-tuning the deposition process (e.g., by spin-coating).

2. Experimental Section

Goethite (α -FeOOH) is an iron oxyhydroxide, widely used as a pigment. The nanorods were synthesized according to well-established protocols.^{17,18} Their dimensions are of the order of $150 \times 25 \times 10 \text{ nm}^3$ (length \times width \times height).¹⁹ The surface of the particles is hydroxylated, with a surface charge of 0.2 Cm^{-2} at $\text{pH} = 3$ and with an isoelectric point corresponding to $\text{pH} = 9$; see ref 19 for more details. Bulk goethite is antiferromagnetic,²⁰ but the nanorods bear a permanent magnetic dipole $\mu \approx 1200 \mu_{\text{B}}$ along their long axis, probably due to uncompensated surface dipoles ($\mu_{\text{B}} = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T}$ is the Bohr magneton). Furthermore, the easy magnetization axis is perpendicular to this direction so that, at high applied fields, the induced magnetic moment overtakes the permanent one and the orientation of the rods switches from parallel to perpendicular to the field at a critical value $B \approx 250 \text{ mT}$.

The surfactant, C_{12}EO_5 , was acquired from Nikko and the hexanol from Fluka; they were used without further purification. The phase diagram of the $\text{C}_{12}\text{EO}_5/\text{H}_2\text{O}$ mixture was determined more than 20 years ago.²¹ Ever since, it was extensively studied due to the presence of several mesophases and especially of a lamellar phase that can be swollen up to a few percent of membrane fraction. This dilute lamellar phase appears at fairly high temperature, but it was shown that it can be brought down to room temperature by the addition of a cosurfactant such as hexanol.^{22,23} We used a hexanol/ C_{12}EO_5 ratio of 0.35 by weight, corresponding to a molar ratio of 1.3 (hexanol molecules for each surfactant molecule). The temperature domain of the lamellar phase changes with dilution, but it extended at least between 17 and 32 °C for all our samples. The membrane thickness is $\delta \approx 2.9 \text{ nm}$.²²

Silica particles with a nominal diameter of 27 nm were obtained from Sigma-Aldrich as concentrated colloidal suspensions (Ludox TMA 34) in deionized water (34 wt %). We found a pH of 7 for the initial suspension.

Concentrated stock solutions of C_{12}EO_5 /hexanol/ H_2O were mixed with colloidal suspensions (of goethite or silica) and deionized water to yield the desired volume fractions of membranes and doping particles. The samples were contained in flat glass capillaries, 50–100 μm thick (Vitrocom), and aligned in homeotropic anchoring (by thermal annealing).

The magnetic field was applied using a homemade setup based on permanent magnets with a variable gap. Fields of up to 0.9 T can be achieved. For polarized microscopy observation we used an Olympus BX51 microscope with a rotating stage and long working distance objectives (with a $5\times$ or $10\times$ magnification).

Small angle X-ray scattering (SAXS) experiments were performed at the ID02 station of the European Synchrotron Radiation Facility synchrotron in Grenoble, France. The incident beam had a wavelength $\lambda = 0.0995 \text{ nm}$, and the sample–detector distance was 5 m. The scattered X-rays were detected with a specially developed charge-coupled device camera. A detailed description of the experimental

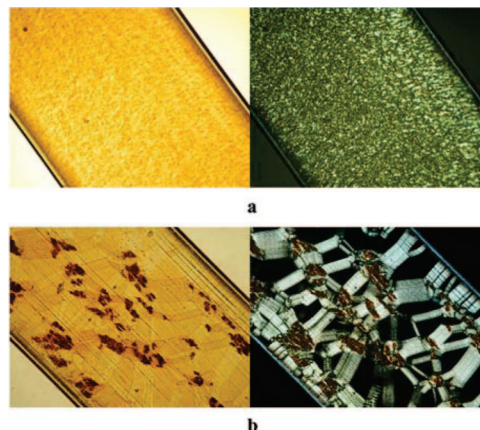


Figure 1. Lamellar phase doped with a goethite concentration $\varphi_{\text{g}} = 0.5\%$ for a membrane concentration $\varphi_{\text{m}} = 7.2\%$ (a) and 10.2% (b), two weeks after preparation. Left: in natural light. Right: between crossed polarizers. Aggregation of the nanorods is observed in the more confined system (b).

setup can be found in ref 24.²⁴ The q range over which the data could be reliably collected was $0.018 < q < 0.6 \text{ nm}^{-1}$. The flat faces of the capillaries were set perpendicular to the X-ray beam.

3. Results and Discussion

3.1. Phase Diagram of the Doped System. The first step of the study was determining the phase diagram of the system, more specifically the range of confinement (controlled by the membrane volume fraction) for which the particles can be added to the phase without demixing and their maximum concentration. We started by preparing mixtures with a volume fraction of goethite $\varphi_{\text{g}} = 0.5, 1, 1.5,$ and 2% and a membrane volume fraction $\varphi_{\text{m}} = 4.4, 7.2, 10.2,$ and 14.4% . φ_{g} is defined as the ratio between the volume of goethite particles and the total volume. φ_{m} is the sum of the hexanol and surfactant volumes divided by the total volume (we assume that mixing volumes are negligible). The particles remained well dispersed in the dilute lamellar phase ($\varphi_{\text{m}} = 4.4$ and $7.2 \text{ vol } \%$) for all values of φ_{g} investigated. In the concentrated phases, on the other hand, particle aggregation was discernible after a few hours and was very clear after a few days, even at the lowest particle concentration (see Figure 1). We then prepared samples with $\varphi_{\text{m}} = 7.2 \text{ vol } \%$ and φ_{g} up to $5 \text{ vol } \%$. All these samples have been stable for months.²⁵

We conclude that a significant amount of goethite can be dispersed in the lamellar phase as long as the membrane fraction remains below a threshold in the interval $7.2 < \varphi_{\text{m}} < 10.2 \text{ vol } \%$, corresponding to a lamellar repeat distance $28 < d < 40 \text{ nm}$. The upper transition temperature of the lamellar phase (toward the sponge phase) exhibits no significant variation as a function of the doping fraction φ_{g} . The mixing of the nanorods and the lamellar phase presumably leads to an energy gain owing to the formation of hydrogen bonds between the hydrated surface of the particles and the surfactant heads.²⁶

At this point, we have no convincing explanation for the threshold value of the repeat distance. The most plausible connection is that, as the lamellar phase becomes more concentrated, its elastic moduli increase and so does the interaction between particles,³ to the point of inducing aggregation.

(24) Narayanan, T.; Diat, O.; Bosecke, P. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2001**, *467*, 1005–1009.

(25) No change is visible in horizontally stored sealed capillaries. In vertically stored vials and capillaries, on the other hand, a concentration gradient appears, with a higher goethite concentration at the bottom. After briefly vortexing the vials, the solutions are again homogeneous, with no sign of aggregation.

(26) Frost, R.; Zhu, H. Y.; Wu, P.; Bostrom, T. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 2238–2241.

(15) Gider, S.; Shi, J.; Awschalom, D. D.; Hopkins, P. F.; Campman, K. L.; Gossard, A. C.; Kent, A. D.; von Molnár, S. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *69*, 3269–3271.

(16) Sun, S.; Anders, S.; Hamann, H. F.; Thiele, J.-U.; Baglin, J. E. E.; Thomson, T.; Fullerton, E. E.; Murray, C. B.; Terris, B. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2884–2885.

(17) Atkinson, R. J.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 550–558.

(18) Jolivet, J.-P.; Chanéac, C.; Tronc, E. *Chem. Commun.* **2004**, 481–487.

(19) Lemaire, B. J.; Davidson, P.; Ferré, J.; Jamet, J. P.; Petermann, D.; Panine, P.; Dozov, I.; Jolivet, J. P. *Eur. Phys. J. E* **2004**, *13*, 291–308.

(20) Coey, J. M. D.; Barry, A.; Brotto, J.; Rakoto, H.; Brennan, S.; Mussel, W. N.; Collomb, A.; Fruchart, D. *J. Phys. Cond. Matt.* **1995**, *7*, 759–768.

(21) Mitchell, D. J.; Tiddy, G. J.; Waring, L.; Bostock, T.; McDonald, M. P. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 975–1000.

(22) Freyssingéas, E.; Nallet, F.; Roux, D. *Langmuir* **1996**, *12*, 6028–6035.

(23) Freyssingéas, E.; Roux, D.; Nallet, F. *J. Phys. II* **1997**, *7*, 913–929.

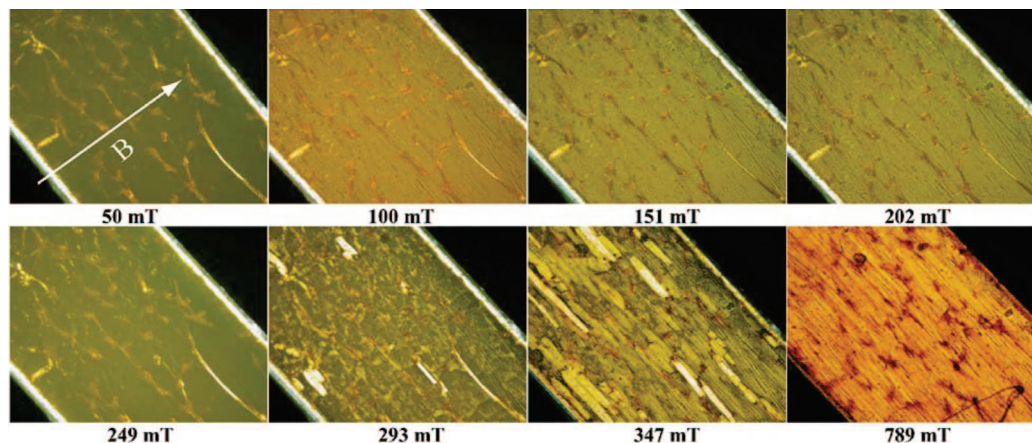


Figure 2. A magnetic field was applied across a capillary of lamellar phase (membrane volume fraction 7.2 vol %) doped with 1.5 vol % nanorods. The field was increased from 0 to about 0.8 T (the field direction is shown in the first image and its values are given below each image). The images are taken between crossed polarizers parallel to the sides of the image.

It should also be noted that the threshold value is of the order of the particle width. An alternative explanation would therefore be that aggregation occurs when rotation about the long axis of the particles is hindered (and the particle loses a degree of freedom). It is however not clear whether this explanation is compatible with a strong interaction between the particles and the surfactant heads.

3.2. Magnetic Field Effect. Magnetic field measurements were performed on flat glass capillaries, 50 μm thick and 1 mm wide. The field was applied in the plane of the capillary, perpendicular to its long axis.

We started by applying an increasing field (from 0 to about 0.8 T) to a sample oriented in very good homeotropic anchoring (obtained by annealing overnight close to the transition temperature to the sponge phase). The membrane volume fraction was $\varphi_m = 7.2\%$ and the goethite volume fraction $\varphi_g = 1.5\%$. A few very thin oily streaks persisted. The succession of images is shown in Figure 2. At low field, the transmitted intensity increased with the field up to about 0.15 T (nanorods aligned along the field); it then decreased to 0 at 0.25 T and increased again at higher field, as the rods aligned perpendicular to the field. Starting from the initial homeotropic anchoring, above 0.3 T the existing oily streaks became more pronounced and new ones nucleated; the texture gradually switched to planar anchoring, with the smectic director along the field. This crossover corresponds to the value at which the particle orientation changes from parallel to perpendicular to the field in aqueous solution.⁸ Consequently, we infer that, as the particles turn, the lamellae follow, presumably due to the strong association between the goethite nanorods and the surfactant heads.

Very good planar anchoring can thus be obtained, as shown in Figure 3. The field was applied overnight; during this time, the sample was kept at a temperature about 1 $^\circ\text{C}$ below the transition temperature to the sponge phase, in an oven. The temperature was then slowly decreased to its ambient value. Figure 3a shows the sample, in natural light (left) and between crossed polarizers parallel to the sides of the image (right), under high field. It contains two domains separated by a wall. By rotation of the sample between the polarizers (which remain parallel to the sides of the photo), each domain can be extinguished (Figure 3b). The disorientation between the domains can thus be estimated at 3.6 $^\circ$.

The field was then progressively decreased (in steps of 0.1 T every 10 min). Some focal conic textures developed during the process, but they annealed after a couple of hours. The resulting texture at zero field is shown in Figure 3c; it was stable for days.

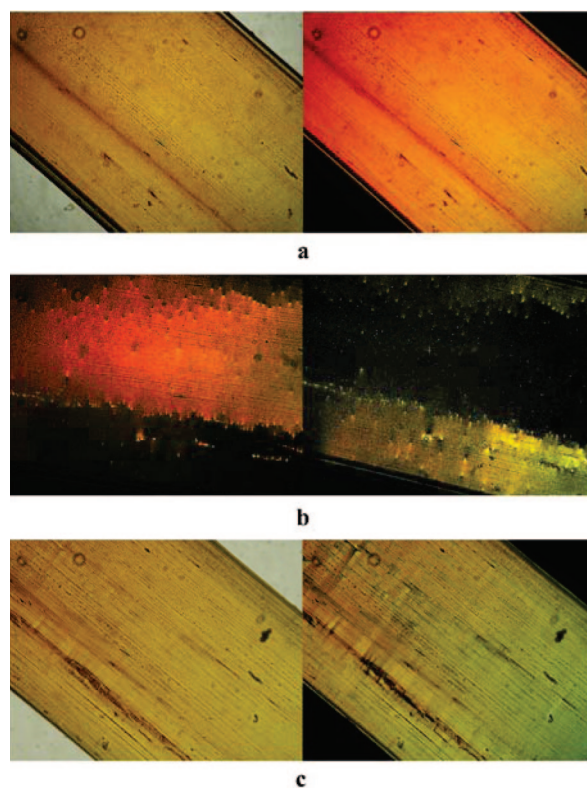


Figure 3. Two-domain area in a sample with $\varphi_m = 4.4\%$ and $\varphi_g = 1\%$. (a) Under strong field (834 mT), in natural light (left) and between crossed polarizers parallel to the sides of the image (right). (b) By rotation of the sample, total extinction was obtained for each of the domains. (c) After field removal, the planar orientation persisted.

The effect of the magnetic field is similar to that observed in ferrosmectic phases obtained by doping dilute lamellar phases with small ferromagnetic particles.^{9,12} Indeed, these authors also observe a reorientation transition, signaled by the appearance of focal conic defects in homeotropic samples under the influence of a magnetic field applied along their director axis (normal to the layers). However, in their system the layers tend to align *along* the field, while in our case they prefer to be *perpendicular* to it above the critical value.

3.3. Interaction Induced by the Lamellar Phase. We used X-ray scattering to study the interaction between colloidal particles

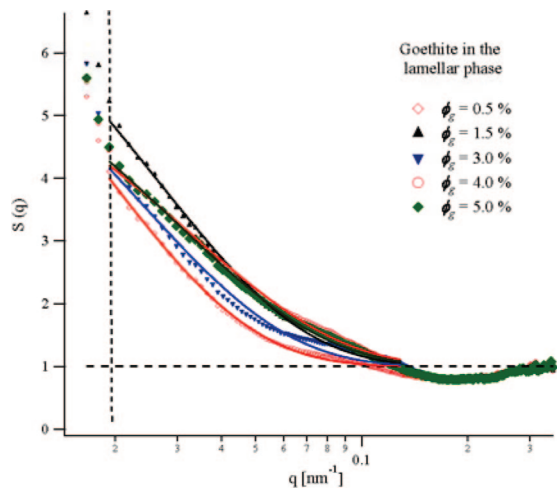


Figure 4. Structure factors for goethite particles dispersed in the lamellar L_α phase. The membrane volume fraction is $\varphi_m = 7.2\%$ and the volume fraction of goethite φ_g is indicated for each curve. The vertical dashed line $q = 0.018 \text{ nm}^{-1}$ is the limit below which the data exhibits marked uncertainty (due mainly to background subtraction). Solid lines are exponential fits (see text).

in the lamellar phase and in solution. It is well-known²⁷ that the intensity scattered by a collection of identical particles can usually be written as the product $I(q) = |F(q)|^2 \times S(q)$ of a form factor, $|F(q)|^2$, dependent only on the size and shape of the individual particle, and a structure factor $S(q)$ quantifying the interactions between particles ($S(q) = 1$ in the absence of interactions).

As form factor we used the intensity scattered by a very dilute dispersion ($\varphi_g = 0.066\%$) in the lamellar phase at the same membrane concentration as for the curves shown in Figure 4, namely, $\varphi_m = 7.2\%$. After background subtraction, the scattering curves for (L_α + goethite) systems presented in the following were divided by this signal and normalized to one at large q vectors.

The first observation is that all structure factors shown in Figure 4 exhibit a marked increase at small angles (below 0.1 nm^{-1}), a clear sign of a strong attractive interaction. A quick estimate of the interaction range ξ can be obtained by fitting the data to an exponential decrease

$$S(q) = 1 + A \exp(-q\xi) \quad (1)$$

yielding $30 \text{ nm} < \xi < 50 \text{ nm}$. The attractive range is similar to both the width of the nanorods and the lamellar repeat distance. A more detailed study for different dilutions of the lamellar phase is needed to assess the nature of the interaction. The most interesting feature of this interaction is that it only appears under confinement (in the lamellar phase), and for anisotropic particles, as discussed below.

As a reference system, we studied water dispersions of goethite particles at similar concentrations, see Figure 5. The form factor used was obtained from a very dilute aqueous solution, $\varphi_g = 0.066\%$. At lower particle concentrations the structure factor is negligible; at $\varphi_g = 7.3\%$ a typical shape for hard-core systems, with a well-defined peak and an oscillation at higher q starts to appear, but its amplitude is moderate and the shape very different from that measured in the lamellar phase. We conclude that the effects described above (Figure 4) are due to the presence of the confining lamellar phase.

The X-ray scattering data for the doped lamellar phases indicate that the lamellar phase induces an attractive interaction between

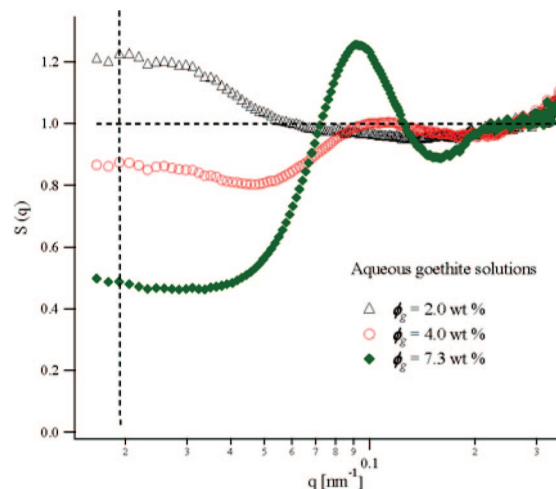


Figure 5. Structure factors for water dispersions of goethite particles. The volume fraction of goethite φ_g is indicated for each curve. The vertical dashed line $q = 0.018 \text{ nm}^{-1}$ is the limit below which the data exhibits marked uncertainty (due mainly to background subtraction).

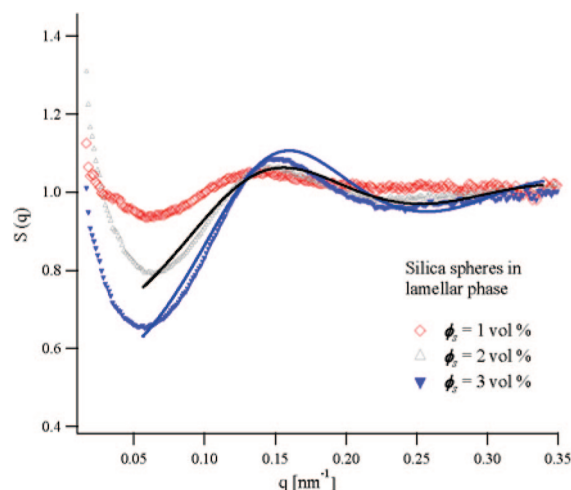


Figure 6. Structure factors for silica spheres dispersed in the lamellar phase. The volume fraction of silica particles φ_s is indicated for each curve. The data for $\varphi_s = 2$ and $3 \text{ vol } \%$ is fitted with a Percus–Yevick hard sphere model with an interaction radius of 19 nm .

the goethite nanorods. To assess the effect of shape we studied the same lamellar phase doped with a comparable concentration of silica beads, a system already described in the literature.²⁸ The membrane fraction was $\varphi_m = 7 \text{ vol } \%$ and the volume fraction of beads was $\varphi_s = 0.5, 1, 2, \text{ and } 3 \text{ vol } \%$. The samples were stable and homogeneous for months; although in ref 28, the doped phase was found to be stable only for volume fractions up to $\varphi_s = 0.8 \text{ vol } \%$. This discrepancy might be related to the difference in the presentation of the silica beads: they used Ludox TM solutions, at pH 9 and with relatively high salt concentrations.

Homeotropic doped samples were studied using the same procedure as for the goethite-containing phases. The resulting structure factors are shown in Figure 6. The scattering intensity $I(q)$ for the dilute sample ($\varphi_s = 0.5 \text{ vol } \%$) was used as form factor; it is well described by a polydisperse sphere model, with a radius $R \approx 13 \text{ nm}$ and polydispersity $p = \sigma/R \approx 0.1$. Similar values are obtained for the aqueous dispersions using an in-house rotating anode setup (data not shown).

The first observation is that for the silica beads dispersed in the lamellar phase the structure factors only exhibit a slight

(27) Chaikin, P. M.; Lubensky, T. C. *Principles of Condensed Matter Physics*; Cambridge University Press: 1995.

(28) Salamat, G.; Kaler, E. W. *Langmuir* **1999**, *15*, 5415–5421.

increase at small angles. If present, the induced attraction is thus much weaker for spheres than for rods. For wave vectors $q > 0.06 \text{ nm}^{-1}$, the structure factors for $\varphi_s = 2$ and 3 vol % are well described by a three-dimensional hard sphere interaction (in the Percus–Yevick approximation)^{29,30} with an effective hard-core radius of 19 nm, see Figure 6. In conclusion, the presence of the lamellar phase has no discernible effect on the interaction between silica spheres. Rigorously speaking, for spheres confined between rigid planes a two-dimensional (hard-disk) interaction would be a more adequate description. We performed such an analysis using the analytical form for the structure factor given by Y. Rosenfeld³¹ and obtain similar results, with a hard disk radius of 17 nm. More concentrated systems would be needed to discriminate between the 2D and 3D cases.

(29) Wertheim, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *10*, 321–323.

(30) Thiele, E. J. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 474–479.

(31) Rosenfeld, Y. *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 5978–5988.

4. Conclusion

In conclusion, we formulated a nonionic lamellar phase doped with large magnetic nanorods (in comparison with the interlayer distance). The inclusions experience an attractive interaction under confinement, a feature absent in simple aqueous solutions of similar concentration or in systems of confined silica spheres. Under even higher confinement (membrane concentration), the nanorods aggregate. The interaction between the particles and the host phase is also apparent in the orienting effect of the inclusions on the lamellar phase.

Acknowledgment. P. Panine, E. Belamie, and A. Poulos are acknowledged for helping with the synchrotron experiments.

LA800387A