HAL
open science

Fabrication et analyse de nanomatériaux à bases d'oxydes par des techniques de diffusion de rayonnement

Safall Fall

To cite this version:

Safall Fall. Fabrication et analyse de nanomatériaux à bases d'oxydes par des techniques de diffusion de rayonnement. Autre [cond-mat.other]. Le Mans Université; Université Cheikh Anta Diop (Dakar, Sénégal ; 1957-..), 2011. Français. NNT : 2011LEMA1007 . tel-00607031

HAL Id: tel-00607031

https://theses.hal.science/tel-00607031v1

Submitted on 7 Jul 2011

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.

THÈSE

en vue de l'obtention des grades de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU MAINE et

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP

Faculté des Sciences et Techniques

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

DOMAINE DE RECHERCHE : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Présentée par

Safall FALL

Fabrication et analyse de nanomatériaux à bases d'oxydes par des techniques de diffusion de rayonnement

Directeur de thèse : **Professeur Alain GIBAUD**

Co-direction : **Professeur Aboubaker C. BEYE**

Soutenue le 6 Mai 2011
Devant la Commission d'Examen

JURY

M. Alain BULOU	Pr, Université du Maine, LPEC	Président
M. Ahmad MEHDI	Pr, Université de Monpellier II, CMOS	Rapporteur
M. Jean-Luc BLIN	Pr, CNRS-Université Henri Poincaré-Nancy 1	Rapporteur
M. Guillaume VIGNAUD	Dr, Université de Bretagne Sud, LIMATB	Examinateur
M. Aboubaker C. BEYE	Pr, Université Cheikh Anta Diop de Dakar,	Examinateur
M. Alain GIBAUD	Pr, Université du Maine, LPEC	Examinateur

Dédicaces

Je dédie cette thèse
A mes parents
A Pauline

..

Remerciements

Cette thèse, financée par le Service de Coopération et d'Action Culturelle de l'Ambassade de France au Sénégal, s'inscrit dans le cadre d'une convention de cotutelle entre l'Université du Maine (Le Mans) et l'Université Cheikh Anta Diop (Dakar).

Ce travail a été réalisé principalement, au laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de l'Université du Maine (LPEC, CNRS-UMR 6087) et je remercie son Directeur Jean-Marc Greneche de m'y avoir accueilli.

Je tiens particulièrement à remercier Messieurs les Professeurs Alain Gibaud et Aboubaker Chédikh Beye d'avoir co-diriger cette thèse avec tout le sérieux et le professionnalisme qui les caractérisent. Je tiens à leur exprimer ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance pour avoir cru en moi et m'avoir permis de faire cette thèse. Sans oublier Dr Sossé Ndiaye de l'encadrement scientifique dont j'ai pu bénéficier à Dakar et de son rôle tant important pour la mise en place de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Jean-Luc BLIN, Professeur à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1 et Monsieur Ahmad MEHDI, Professeur à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail et de l'intérêt qu'ils lui ont porté.

Je tiens également à remercier Monsieur Alain BULOU, Professeur à l'Université du Maine (ancien Directeur du LPEC) pour avoir diriger le jury de cette thèse. Je ne peux pas passer sous silence le fait que Monsieur Alain Bulou m'a été d'un grand service lorsqu'il s'agissait de répondre promptement et de façon claire et précise à mes questions d'ordre scientifique liées au Raman mais aussi à mes questions administratives.

Je remercie aussi Monsieur Guillaume Vignaud, Maître de Conférences à l'Université de Bretagne Sud et examinateur de ce travail. J'ai eu la chance d'avoir des échanges

d'idées très intéressantes avec lui lors des écoles à Giens et à Ifrane.

Je remercie une fois de plus Monsieur Alain Gibaud de m'avoir permis de faire de nombreux séjours aux synchrotrons, notamment à l'ESRF (Grenoble) et à Soleil (Paris). Je n'oublierai pas aussi les déplacements effectués ensemble lors des écoles organisées au Maroc et à Giens avec mon premier camping à Aix en Provence. Merci d'avoir toujours veillé au bon déroulement de cette thèse.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse, en l'occurence Marta Kulij, étudiante polonaise, avec qui j'ai énormément apprécié de travailler durant son stage de Master 2 au LPEC.

Je remercie l'ensemble du personnel du LPEC et plus particulièrement : Jeannette Lemoine (sans vous, partir en mission serait compliqué), Gilles Ripault (pour ses blagues, et son efficacité à résoudre les problèmes techniques) ; Mathieu Edely ; Agnés Gourbil

Je n'oublierai pas Nicolas Errien, Maître de Conférences au LPEC, Marc Enderson, ancien postdoctorant au LPEC pour leurs implications dans ce travail de thèse et Sandrine Dourdain, Chercheuse au CEA de Marcoule pour ses nombreux conseils. Merci à Jean-François, Nicolas, Guillaume et Thomas.

Merci aux anciens et nouveaux "thésards" que j'ai eu à côtoyé durant mes trois années de thèse au Mans notamment : Bruno Pattier (dont je salue la gentillesse), Souheib, Yassine, Mansour (le Mara),Dounia (merci pour ton amitié), Noureddine, Minhao, Bernard, Christele, Adil, Sawsan, Hussein, Ludovic, Abdellah et Rosine. Je n'oublierai pas les étudiants très sympathiques de Master 2 : Alhassane, Mika, Elias, David et Elvia ; mais aussi mes amis du Sénégal notamment : Babacar, El hadji Gueuye, Ansou, Mass, Balla , Kharouna, Julien et Jimmy.

Je ne remercierai jamais assez mes parents sans qui tout cela n'aurait pas été possible, sans oublier mes frères et soeurs restés au Sénégal. Que Dieu les protège. Je remercie également ces personnes qui me sont proches notamment : Kiki, Francine, Joel, Cristiane, Jérémy (merci pour ton humour), Arnaud, Mamie Jeannine (80 ans, mais tâchez de rester toujours en bonne forme), Aurélien, Martine, Peter(l'homme pétri de valeurs), Djiby, la famille Kurmallee (les bons plats d'Issa), Dr Muriel (bienvenue dans la famille) et enfin mes neveux et nièces : Théo, Moustapha, Méline (loca loca) et Mame Diarra.

Que Pauline trouve ici toute ma gratitude. Elle qui a su me supporter durant mes moments de stress pendant ces trois années de thèse, sans oublier ses excellents plats français et même sénégalais. Je me dois de la remercier de sa patience et de son soutien indéfectible à toutes épreuves.

.

Table des matières

Préliminaire **xi**

I État de l'art sur les méthodes de croissance d'oxydes par voie aqueuse et sol-gel **1**

1 Présentation du ZnO 2

1.1 Propriétés optiques et électroniques 2

1.2 Propriétés chimiques 3

1.3 Structure cristalline 3

1.4 Applications 4

2 Quelques techniques de synthèse de ZnO 5

3 Synthèse de ZnO par voie aqueuse 5

4 Présentation de la silice 8

5 Élaboration de la silice par voie sol-gel 8

5.1 Principe du procédé sol-gel 9

5.1.1 *Définition d'un gel* 9

5.2 Les aspects chimiques de la polymérisation sol-gel 10

5.2.1 *Influence du pH :* 13

5.2.2 *Vieillissement des gels* 14

5.2.3 *Séchage des gels* 14

Bibliographie **17**

II Étude in-situ de la cinétique de croissance de l'oxyde de zinc par voie aqueuse **21**
1 Préparation de la solution pour croissance chimique du ZnO par voie aqueuse 22
2 Les expériences ex-situ 22
2.1 Fabrication de nanocristaux de ZnO par voie aqueuse 23
2.2 Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) 24
2.3 Analyse par diffraction des rayons X 25
2.4 Analyse par spectroscopie Raman 30
2.4.1 Échantillons secs et rincés 30
2.4.2 Échantillons humides et non rincés 33
3 Les expériences in-situ de diffusion des rayons X 36
3.1 Présentation du dispositif expérimental 36
3.2 La Diffusion en Incidence Rasante (GID) 38
3.2.1 Résultats des mesures in-situ 41

Bibliographie **47**

III Diagramme de phase binaire Eau/Brij58 étudié par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) **49**
1 Généralités sur les tensioactifs 51
1.1 Les micelles 51
1.2 La solubilité des tensioactifs 51
2 Présentation du Brij58 53
3 Préparation des échantillons 54
4 La carte visuelle du diagramme de phase 54
5 Discussion des résultats SAXS 56
5.1 Analyse des phases micellaires 58
5.2 Analyse des phases cristallines 63
6 Mise en évidence de la transition solide liquide par la rhéologie 71

Bibliographie **75**

IV Analyse par rayons X des films minces mésoporeux de silice structurés par le Brij58 **77**
1 Processus de fabrication de films minces mésoporeux 79
1.1 Préparation de la solution initiale 79

1.2 Les techniques de dépôt 80
2 Caractérisation de mésostructures 82
2.1 Réflectivité des rayons X appliquée aux films minces mésoporeux . . 82
2.2 GISAXS appliqué aux films minces mésoporeux 84
3 Analyse des paramètres pouvant influencer la structure des films minces . . 85
3.1 Considérations générales sur la préparation des films minces 85
3.1.1 Influence de fraction massique de Brij58 87
3.1.2 Influence de la dilution 91
3.1.3 Influence de la préparation initiale des substrats 92
3.1.4 Influence du vieillissement du sol 93
3.1.5 Influence de l'humidité relative 95
3.1.6 Influence de l'extraction du tensioactif 96
4 Analyse quantitative des films poreux 101
4.1 Analyse des courbes de réflectivité de la structure cubique ($\varphi = 43\%$) 101
4.2 Analyse des courbes de réflectivités de la structure mixte 2D hexagonale+cubique ($\varphi = 53\%$) 103
4.2.1 Dépôt sur un substrat de verre 104
4.2.2 Dépôt sur un substrat de silicium 105
4.3 Analyse des courbes de réflectivités de la structure 2D hexagonale ($\varphi = 62\%$) 107

Bibliographie **111**

V Études in-situ de la condensation capillaire d'eau et de dioxyde de carbone dans des films minces mésoporeux de silice **115**
1 Condensation capillaire et équation de Kelvin 116
1.1 Équation de Young-Laplace 116
1.2 Équation de Kelvin 116
1.3 Relation entre le rayon moyen r_m et la taille des pores 118
2 Analyse de la porosité par adsorption et désorption d'eau des films minces de silice structurés par du Brij58 119
2.1 Dispositif expérimental 119
2.2 Cycle d'humidité sur la structure mésoporeuse 2D hexagonale ($\varphi = 62\%$) 121

2.2.1 Cycle d'humidité sur la structure mésoporeuse cubique ($\varphi = 43\%$) . . . 126
3 Fabrication et caractérisation de films minces de silice 3D Hexagonale structurés par du CTAB . . . 129
3.1 Préparation du sol et fabrication du film . . . 129
3.2 Caractérisation et analyse des films minces de silice structurés par du CTAB . . . 129
4 Condensation Capillaire de fluides dans les pores des films minces de silice structurés par du CTAB . . . 132
4.1 Application à la condensation capillaire de l'eau . . . 132
4.2 Application à la condensation capillaire du dioxyde de carbone . . . 135
4.2.1 Présentation de la cellule haute pression . . . 136
4.2.2 Étude de l'intensité du premier pic de Bragg . . . 138

Bibliographie **143**

VI Croissance d'oxyde de zinc dans la matrice mésoporeuse de silice en milieu aqueux **147**
1 Processus expérimental . . . 147
2 Analyse des résultats obtenus par : . . . 148
2.1 Réflectivité des rayons X . . . 148
2.2 Diffraction des rayons X . . . 151
2.3 Absorption de la lumière . . . 153

Bibliographie **157**

Conclusion générale et perspectives **159**

Annexe 1 **161**
1 Interaction rayonnement matière . . . 161
1.1 L'absorption . . . 162
1.2 La diffusion . . . 162
2 Les rayons X . . . 163
2.1 Découverte et propriétés des rayons X . . . 163
2.2 Production des rayons X . . . 163
2.3 Interaction des rayons X avec la matière . . . 165

2.3.1 La réflexion des rayons X 165
2.3.2 L'absorption des rayons X 169
2.3.3 Diffusion et diffraction des rayons X 169
3 Caractérisation des couches minces mésostructurées 171
3.1 Matériaux en couche mince 171
3.2 Structure mésoscopique 171
3.3 Analyse structurale 172
3.4 Analyse chimique 172
4 Théorie de la diffusion 172
4.1 Section efficace de diffusion 172
4.2 Diffusion par un électron ou un noyau 173
4.3 Diffusion par un atome 174
4.4 Diffusion par un milieu 174
5 Fonction d'autocorrélation 175
6 Statistique des fluctuations 176
7 Systèmes biphasés 178
7.1 Valeur moyenne du carré des fluctuations 178
7.2 Invariants du système biphasé 179
8 Fonction de corrélation de paires 180
8.1 Définition 180
8.2 Propriétés 181
9 Intensité diffusée 182
10 Système dilué de particules 184
10.1 Particule isolée 184
10.2 Particules indépendantes 185
10.3 Facteurs de forme de quelques particules. 186
10.3.1 Particule sphérique 186
10.4 Loi de Porod 188
10.4.1 Particule cylindrique 189
11 Régime de Guinier 191
12 Analyse quantitative de la structure : Réflectivité des rayons X 193
12.1 Principe 193
12.2 Expression théorique de la réflectivité 194
12.2.1 Réflectivité d'une surface Formalisme de Fresnel 194
12.2.2 Réflectivité d'une multi couche 196

12.3 Exploitation des courbes de réflectivité et analyse quantitative . . . 206
12.3.1 Plateaux et angles critiques de réflexion totale 206
12.3.2 Périodicité et épaisseur 207
12.3.3 Analyse quantitative des courbes de réflectivité 208

Bibliographie **211**

Annexe 2 **213**
13 Le rayonnement synchrotron 213
13.1 Généralités 213
13.2 Production de rayonnement synchrotron 214
13.3 Le diffractomètre de la ligne ID10B 216
14 Le Diffractomètre X'Pert du laboratoire 217
15 Diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS) 218
16 Diffusion de rayonnements aux petits angles (SAXS) 222
16.1 Principes de la diffusion centrale 222
16.1.1 Description du montage expérimental 222
16.2 Exemple de cliché SAXS 223
16.3 Présentation du spectromètre SAXS du laboratoire 225
16.3.1 La calibration 225
17 Approche théorique des résultats SAXS 227
17.1 Phase liquide 227
17.2 Phases cristallines 230
17.3 Programmation 231
18 Le Raman 231
18.1 Principe de la spectromètrie Raman 231

Bibliographie **235**

Table des figures **239**

Liste des tableaux **249**

Résumé **251**

Abstract **253**

Préliminaire

De la rouille aux minéraux, qui composent les roches naturelles, en passant par les vitrages de nos bâtiments, les oxydes sont omniprésents dans notre entourage. Le monde industriel les utilise en abondance puisque ces matériaux entrent tout aussi bien dans la fabrication de matériaux très performants pour l'électronique et pour l'optique qu'en catalyse hétérogène pour la pétrochimie pour ne citer que quelques exemples importants. Parmi les oxydes importants du point de vue des applications se trouve l'oxyde de zinc. L'objectif premier de ce travail était l'étude **in-situ** de la cinétique de croissance de nanoparticules d'oxyde de zinc dont la croissance se fait en voie aqueuse. Compte tenu du mode de fabrication de ces nanoparticules, il existe peu de techniques permettant de faire cette étude in-situ. Une des techniques incontournables est la diffusion de rayonnement X. Il est donc normal que ce travail soit axé sur cette dernière technique qui, cependant, a été complémentée par la diffusion Raman. Nous verrons dans la suite de ce manuscrit que la cinétique de croissance de l'oxyde de Zn est très rapide. Ayant rencontré beaucoup de difficultés à suivre cette cinétique par des méthodes sophistiquées comme l'utilisation du rayonnement synchrotron ou encore la diffusion Raman sous microscope, nous avons pris le parti d'élargir le sujet de cette thèse à l'étude de différents oxydes par des techniques de diffusion de rayonnement. Une partie de notre travail a donc consisté à étudier la croissance de films minces d'oxydes mésoporeux de silice structurée par un nouveau tensioactif non encore utilisé au laboratoire connu sous l'acronyme Brij58. Notre objectif était de coupler la fabrication de ce film mince poreux avec l'insertion de nanocristaux d'oxyde de zinc dans les pores. Nous avons finalisé ce travail par l'utilisation de ces films poreux comme matrice hôte à différents types de matériaux en particulier à des fluides simples comme l'eau ou plus complexes comme le dioxyde de carbone.

Ce manuscrit s'articulera en six parties. Dans un premier temps, nous ferons l'état de l'art sur les méthodes de croissance d'oxyde de zinc par voie aqueuse et sur le procédé

sol-gel sur lequel va se reposer la synthèse de la silice poreuse.

Ensuite nous présenterons l'étude faite sur la cinétique de croissance de l'oxyde de zinc par voie hydrothermale. Tout d'abord, nous nous attellerons à synthétiser des films de ZnO par la technique ACG "Aqueous Chemical Growth", ce travail se poursuit par l'étude ex-situ grâce à la diffraction des rayons X, le Raman et la Microscopie Électronique à Balayage (MEB), afin de montrer la formation de l'oxyde de zinc sur nos substrats. Après avoir mis en évidence la formation de l'oxyde de zinc, une étude in-situ a été effectuée grâce à la technique de diffusion de rayonnement synchrotron afin de suivre la cinétique de croissance du ZnO grâce à un dispositif adéquat conçu à cet effet. En raison de la forte absorption par l'eau, l'utilisation du rayonnement synchrotron s'est avérée indispensable.

Dans le troisième chapitre, nous exposerons l'étude faite sur le diagramme de phase du Brij58 par diffusion centrale de rayons X. La phase diluée est décrite par un modèle polydisperse core-shell. A des concentrations plus élevées, l'interaction entre les micelles, devenant plus importante donne naissance à des pics provenant du facteur de structure qui est décrit par le modèle de Percus-Yevick. Les concentrations très élevées donnent naissance à des structures cristallines qui ont été identifiées. Ce travail se termine par une étude rhéologique des gels physiques. Cette étude permet de cerner le domaine d'existence en température de la phase cristalline.

Ce diagramme de phase nous permettra de fabriquer des films minces mésoporeux de silice avec les structures escomptées. Nous présenterons l'étude de la structuration par le Brij58 de nos films mésoporeux dans le quatrième chapitre. Cette étude est faite grâce à la réflectivité des rayons X et à la diffusion de rayonnement X en incidence rasante (GISAXS).

Une étude de la porosité des films est également menée par condensation capillaire d'eau dans les mésopores. Elle permet de mettre en exergue la distribution de taille des pores des films mésoporeux structurés par du Brij58. Nous présenterons également l'étude faite sur la fabrication des films mésoporeux structurés par du CTAB.

Dans le cinquième chapitre, nous présenterons l'étude de la condensation capillaire d'eau et de CO_2 dans les films minces mésoporeux de silice de structure 3D Hexagonale, structurés par du CTAB. Cette étude nous a permis de mettre au point des films minces mésoporeux bien structurés, avec une distribution des pores assez étroite et assez petite pour réaliser la condensation capillaire de dioxyde de carbone (CO_2) dans la matrice mésoporeuse. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la réduction de gaz par effet de serre de stockage de CO_2. L'étude de la condensation de CO_2 dans les mésopores est rendue possible grâce à la conception d'une cellule haute pression à l'ESRF. Cette cellule est

contrôlée à température entre -40°C et 140°C régulée à 0.01°C et contrôlée en pression entre 0 et 100Bar avec une stabilité estimée à 0.05Bar. Cette étude s'inscrit donc comme la première après celle de Paulus et al sur la condensation de CO_2 en in-situ sur un substrat de silicium.

Enfin, nous présenterons l'étude faite sur la croissance d'oxyde de zinc dans la matrice mésoporeuse de silice en milieu aqueux.

.

Chapitre I

État de l'art sur les méthodes de croissance d'oxydes par voie aqueuse et sol-gel

Ce travail de thèse a porté sur l'étude d'oxydes fabriqués par voie sol-gel. Deux oxydes nous ont particulièrement intéressé : l'oxyde de zinc et la silice poreuse. Ces oxydes peuvent être synthétisés grâce à la "chimie douce". Nous présenterons donc dans ce chapitre ces deux types d'oxydes et les principes de base de leur synthèse.

D'une manière générale, la morphologie des particules de ZnO et de la matrice mésoporeuse formées dépendent fortement des conditions de synthèse et du vieillissement des sols et peuvent être à l'origine de profonds changements dimensionnels, morphologiques, et structuraux. Ainsi, l'étude de la cinétique du processus de condensation s'avère être un paramètre très importante à contrôler. D'après J-P Jolivet [1], la précipitation en solution fait intervenir quatre étapes cinétiques illustrées à la Figure I.1 :

- étape I : La génération du précurseur de charge nulle $[M(OH)_z(OH_2)_{N\text{-}z}]^0$ par hydroxylation rapide du cation, apte à se condenser et à former une phase solide.
- étape II : La naissance de germes ou nuclei, par condensation des précurseurs de charge nulle. La vitesse de condensation est fonction de la concentration du précurseur. La vitesse est nulle à faible concentration et exponentielle à partir d'un certain seuil.
- étape III : La croissance des germes par apport de matière.
- étape IV : Le vieillissement provoque un changement de morphologie et de structure cristalline des particules. Cette dernière étape est marquée par une augmentation de la taille des particules.

Le nombre et la taille des particules sont intimement liés à la vitesse de nucléation et de croissance.

Avant de présenter l'étude faite sur la cinétique de croissance du ZnO par voie hydro-

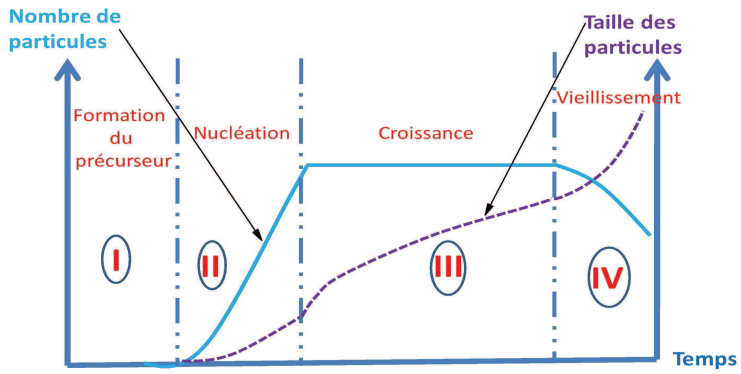


Figure I.1 – Illustration schématique de l'évolution du nombre et de la taille de particules formées en solution en fonction du temps

thermale,ainsi que l'étude faite sur les films minces mésoporeux de silice par des techniques de diffusion de rayonnement, nous apporterons quelques généralités sur la croissance par voie aqueuse de l'oxyde de zinc et sur le procédé sol-gel pour la synthèse de la silice.

1 Présentation du ZnO

L'oxyde de zinc est un composé inorganique qui existe dans l'écorce terrestre sous forme de minéraux zincite. Cette poudre est largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits comme les plastiques, les pneus, les céramiques, les verres, le ciment, la peinture etc... Le ZnO est un semi-conducteur de type II-VI.

Ce semi-conducteur présente d'intéressantes propriétés, de par sa large bande interdite directe, une forte luminescence à température ambiante, et une forte mobilité électronique.

1.1 Propriétés optiques et électroniques

Le ZnO est un semi-conducteur présentant une large bande interdite directe E_g=3.37eV (à température ambiante) correspondant à une transition dans le proche ultra-violet (UV) et a une forte énergie de liaison des excitons (60meV) [2]. L'énergie de sa bande interdite lui permet d'être transparent lorsqu'il est exposé à la lumière visible et opère dans l'UV aux longueurs d'ondes du bleu. Cette importante bande passante permet aux dispositifs électroniques de maintenir des champs électriques importants, d'avoir moins de bruit électronique et d'opérer à haute puissance. Le ZnO est caractérisé par une conduction de type n [3]. Son indice de réfraction varie entre 1,7 et 2.2 pour les films minces suivant

la méthode d'élaboration et il est de 2 pour sa forme massive à une longueur d'onde de 587nm [4].

1.2 Propriétés chimiques

Le ZnO est une substance amphotère, il réagit aussi bien avec les acides pour former un sel de zinc ($\mathrm{ZnO} + 2\,\mathrm{HCl} \rightarrow ZnCl_2 + \mathrm{H_2O}$) qu'avec les bases fortes pour former des ions zincates ($\mathrm{ZnO} + 2\,\mathrm{NaOH} \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}, 2\,\mathrm{Na}^+$). Sa haute température de fusion et sa faible dilatation thermique lui confèrent les propriétés propres aux céramiques.

1.3 Structure cristalline

L'oxyde de zinc peut se présenter sous trois différentes formes cristallines : la structure wurtzite hexagonale, cubique de blende ou la structure cubique de sel gemme métastable (même structure que le chlorure de sodium) qui se forme à haute pression (10GPa) . A température et pression ambiante, le ZnO cristallise suivant une structure wurzite avec une maille hexagonale suivant le groupe d'espace $P6_3mc$. Dans une maille, nous retrouvons deux atomes de zinc qui occupent les positions ($\frac{1}{3}$,$\frac{2}{3}$,0) et ($\frac{2}{3}$,$\frac{1}{3}$,$\frac{1}{2}$) et deux atomes d'oxygène aux positions ($\frac{1}{3}$,$\frac{2}{3}$,μ) et ($\frac{2}{3}$,$\frac{1}{3}$,$\mu + \frac{1}{2}$) avec μ le paramètre interne de la structure wurtzite estimé à 0.382 par [5]. Les atomes de zinc ont une coordination tétraédrique avec 4 atomes d'oxygène où les électrons de l'orbitale d du Zn s'hybrident avec les électrons p de l'oxygène. Les liaisons entre les atomes de Zn et O sont fortement ioniques en raison de la grande différence d'électronégativité (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène). La Figure I.2 illustre une maille de ZnO, avec comme paramètres de maille a=3.2485Å et c=5.2062Å. Le volume de la maille $V_{maille} = |\overrightarrow{a}.(\overrightarrow{b}\,\Lambda\,\overrightarrow{c})|$ est estimé à 47.580Å^3, la densité électronique d'un cristal de ZnO est de ρ_e=1.597e/Å^3 et sa densité volumique d=5.605 g/cm^3 [6, 7].

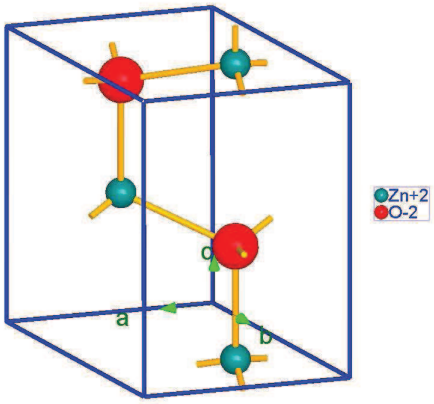


Figure I.2 – Illustration schématique de la maille de ZnO

L'alternance de couches de Zn et O constitue la structure du cristal comme on peut le voir à la Figure I.3.

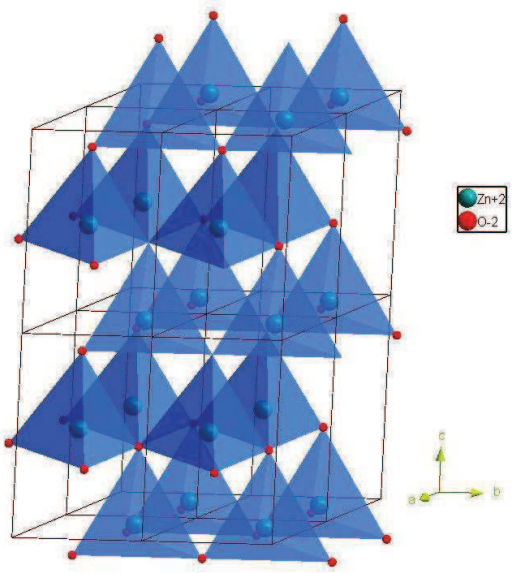


Figure I.3 – Illustration schématique d'un cristal de ZnO de type wurtzite

1.4 Applications

La large bande interdite du ZnO lui confère d'intéressantes propriétés optoélectroniques [8], avec la réalisation de détecteurs ultraviolets mais également avec la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou dans l'ultraviolet.

Le ZnO est également largement exploité pour ses propriétés catalytiques [9, 10], électriques [11], et piézoélectriques [12] ainsi que dans divers dispositifs tels que les capteurs de gaz [13, 14], les diodes émettrices de lumières (LED) [15], les lasers ultraviolets [16], les transducteurs électroacoustiques [17], les Varsitors [18], les photodétecteurs [19], et les cellules solaires [20]. L'oxyde de zinc compte parmi les matériaux les plus utilisés pour des applications numériques.

2 Quelques techniques de synthèse de ZnO

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser l'oxyde de zinc. Jusqu'à nos jours, les films épitaxies de ZnO sont synthétisés par épitaxie par jet moléculaire (MBE). L'avantage principal de cette technique est la maîtrise des paramètres de déposition et la capacité à faire croître couche par couche le ZnO avec un excellent contrôle de la pureté et de la qualité cristalline du film. Sa seule faiblesse reste la vitesse de dépôt. Le dépôt par pulvérisation cathodique (Sputtering) comparé à la méthode sol-gel et de déposition par voie chimique (CVD) est une excellente méthode compte tenu de son coût faible et de sa simplicité d'utilisation[21–23]. La déposition par laser pulsé (PLD) est aussi une technique attrayante. Parmi ses caractéristiques nous pouvons citer sa capacité à créer une forte source d'énergie de particules permettant un dépôt de grande qualité jusqu'à un certain point dans une large gamme de températures du substrat typiquement entre 200° à 800°C. Cependant cette technique n'est pas adaptée pour de larges surfaces de substrats [24–26]. Pour obtenir des films de ZnO d'une grande qualité de nombreuses autres techniques telles que l'oxydation thermique du ZnS ou du Zn, le MOCVD, la méthode hydrothermale peuvent être utilisées [25, 27].

3 Synthèse de ZnO par voie aqueuse

La fabrication de ZnO par voie aqueuse a débuté vers les années 1960 dans les laboratoires de l'Institut de Cristallographie de l'Académie des Sciences de l'ex URSS[28]. Cette technique consiste à précipiter du ZnO à partir d'une solution aqueuse en suivant une première phase de dissolution du sel dans l'eau et une phase de condensation.

a)Dissolution du sel dans l'eau

En milieu aqueux le nitrate de zinc se dissocie suivant la réaction :

$$Zn(NO_3)_2 \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,NO_3^-$$

Cette dissociation est précédée par la solvatation des ions Zn^{2+} par les molécules d'eau dipolaires selon la réaction :

$$6\,H_2O + Zn^{2+} \longrightarrow [Zn(OH_2)_6]^{2+}$$

b) Condensation

La condensation se produit grâce à une série de réaction d'olation et d'oxolation par l'établissement de liaison oxo (O^{2-}) et hydroxo (OH^-). Les réactions d'olation sont prédominantes et se produisent suivant la réaction :

$$Zn{-}OH^{\delta-} + H_2O{-}Zn^{\delta+} \longrightarrow Zn{-}OH{-}Zn + H_2O \tag{I.1}$$

molécules d'eau coordonnées avec ajout d'une base suivant la réaction :

$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O \tag{I.2}$$

C'est dire que le pH joue un rôle très important dans le processus de synthèse de l'oxyde de zinc.

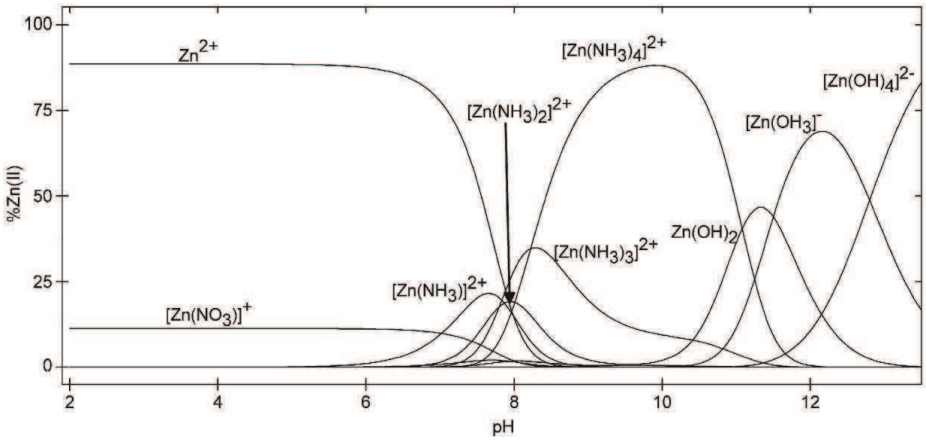


Figure I.4 – Diagramme spécifique montrant le pourcentage du Zn^{2+} en fonction du pH de la solution [29]

Ainsi, la précipitation de l'hydroxyde de zinc $[Zn(OH)_2]^0$ est prédominante lorsque nous atteignons le point de charge. Le diagramme de solubilité de l'oxyde de zinc dans une solution aqueuse montre un minimum de solubilité au pH=10-12.3 [30, 31]. En aval de ce point de charge, l'hydroxyde de zinc se redissout pour former du $[Zn(OH)_4]^{2-}$. La stabilité ou la non stabilité thermodynamique du $Zn(OH)_2$ conduit à la formation de

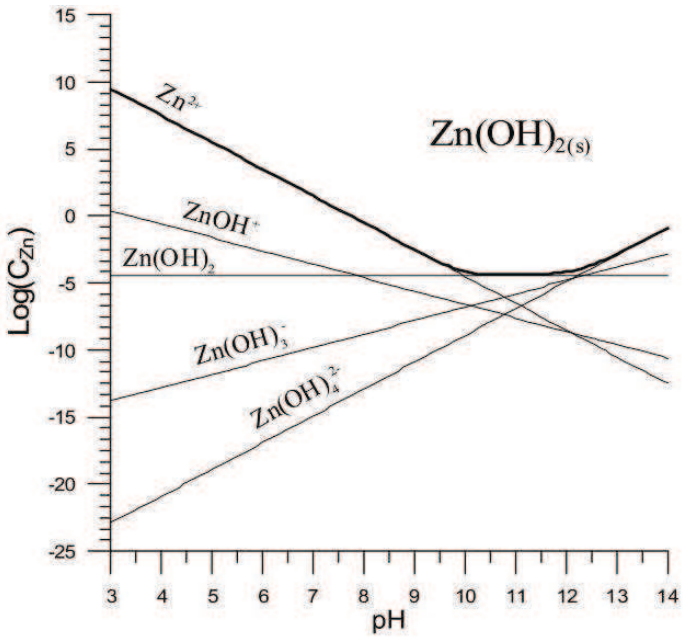


Figure I.5 – Diagramme de solubilité de l'oxyde de zinc [30]

nanoparticules de ZnO de morphologies différentes [29]. Afin de contrôler les réactions de précipitation, nous avons utilisé l'Hexamethylenetetramine (HMT) de formule $C_6H_{12}N_4$. La présence d'une paire d'électron libre sur l'azote lui donne la possibilité de former des complexes peu stables avec les ions métalliques. En solution, l'HMT s'hydrolyse et permet de diminuer la quantité d'ions H^+ de façon lente et homogène afin de favoriser la nucléation et la précipitation des nanostructures de ZnO suivant les réactions suivantes :

$$\mathrm{HMT} + \mathrm{H_2O} \longleftrightarrow \mathrm{H{-}HMT} + \mathrm{OH^-} \tag{I.3}$$

$$\mathrm{Zn^{2+}} + \mathrm{HMT} \longleftrightarrow \mathrm{Zn{-}HMT^{2+}} \tag{I.4}$$

$$\mathrm{H^+} + \mathrm{OH^-} \longleftrightarrow \mathrm{H_2O} \tag{I.5}$$

$$\mathrm{NH_3} + \mathrm{H^+} \longleftrightarrow \mathrm{NH_4^+} \tag{I.6}$$

$$\mathrm{Zn{-}HMT^{2+}} + \mathrm{H_2O} \longleftrightarrow \mathrm{HMT} + \mathrm{Zn(OH)_2} \longrightarrow \mathrm{ZnO} + \mathrm{H_2O} \tag{I.7}$$

L'ammoniac (NH_3) n'est pas rajouté dans la solution mais vient plutôt de la décom-

position du HMT. L'augmentation de la température favorise une augmentation de la quantité de NH_3 dans la solution.

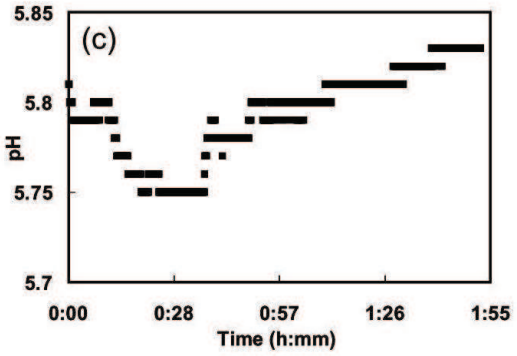


Figure I.6 – Évolution du pH d'une solution de 100mL, constitué de $Zn(NO_3)_2{}_6H_2O$ (16.8 mM) et HMT (25mM) [32]

La réaction (1.2) se produit en début de réaction et entraîne une diminution du pH. Plus la température augmente et plus la solution est fournie en NH_3 jusqu'à atteindre un équilibre avec l'eau de la solution (équation (1.6)) au bout d'une demi-heure. Le pH va augmenter car l'HMT va continuer à se décomposer comme on peut le voir à la Figure I.6. Par conséquent, la réaction va continuer jusqu'à épuisement des ions Zn^{2+}.

4 Présentation de la silice

Le dioxyde de silicium ou silice, peut être naturel ou synthétique, cristallin ou amorphe, mais peut exister aussi sous forme combinée dans les silicates. La silice cristalline se retrouve principalement sous forme de quartz, de tridymite, de cristobalite... A l'état amorphe, le dioxyde de silicium se retrouve sous forme de silice amorphe (verre) ou de silice colloïdale hydratée.

5 Élaboration de la silice par voie sol-gel

Ebelmen décrit pour la première fois en 1845 une nouvelle voie de synthèse de matériaux par une technique dite "sol-gel" avec l'élaboration d'un gel de silice à partir du tétrachlorosilane ($SiCl_4$) [33]. Un siècle plus tard, le procédé sol-gel connaît un véritable succès avec la compréhension des phénomènes d'hydrolyse et de condensation. Cependant,

son utilisation reste longtemps confinée dans le monde industriel avec la fabrication de verres, de céramiques et de matériaux catalytiques.

Le concept de "chimie douce", en particulier le procédé sol-gel, développé vers les années 1980 par Livage, Corriu et Rouxel [1, 34, 35], a ouvert de nouvelles perspectives pour la synthèse des matériaux. Sol-gel vient de la contraction de termes "solution-gélification". C'est une technique d'élaboration de matériaux par polycondensation, permettant la synthèse de matériaux hybrides organo-minéraux et des céramiques. Un sol est une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide [36].

5.1 Principe du procédé sol-gel

Le principe du procédé sol-gel, repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, pouvant être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium ou de titane. L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques ajustables selon les applications.

5.1.1 *Définition d'un gel*

Avant que l'état de gel ne soit atteint, le système est dans l'état liquide constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules ainsi que, selon le degré d'avancement de la réaction de polymérisation, de différents monomères partiellement hydrolysés. Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée **sol**. La taille des particules solides, plus denses que le liquide, doit être suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas surpassées par la gravitation. Au début du XXème siècle, le sol est défini comme une dispersion particulaire ; c'est à dire un système constitué de particules solides de tailles inférieures à $1\mu m$ environ en suspension dans un milieu liquide. Par contre, la définition de la notion de **gel** est très controversée. Une première tentative fut faite dès 1949 par Bungenberg de Jong qui considère que le gel est un système à caractère solide dans lequel les particules colloïdales sont agencées de manière à former une structure cohérente [37]. En 1974, Flory rappelle une citation de Jordan Lloyd de 1920 qui dit que : "Il est plus facile de reconnaître un gel que de le définir" [38]. Ainsi, il est plus facile de décrire un gel que de le définir, car sa définition exacte doit se reporter à la structure moléculaire et à la notion de connectivité [39]. D'après Tanaka, un gel est un état de la matière intermédiaire entre un liquide et un

solide[40]. Cependant, la définition du gel donnée par Ferry en 1949 à savoir "tout système dilué qui ne présente pas d'écoulement continu est un gel" semble être irréfutable.

Notons l'existence de deux types de gel : les gels chimiques et les gels physiques.

- Les gels chimiques se caractérisent par l'existence de liaisons covalentes qui sont à l'origine de la formation d'un réseau permanent avec des propriétés élastiques.
- Les gels physiques se caractérisent par un réseau réversible. Ces types de gels peuvent repasser à l'état liquide sous l'influence de la température, de l'acidité ou des contraintes mécaniques.

Le séchage d'un gel par évaporation sous des conditions normales donne naissance à un xérogel alors qu'un aérogel est une forme spéciale du xérogel et se définit comme une suspension de particules dans l'air avec une grande partie constituée d'air et d'environ 1% de particules solides.[41].

5.2 Les aspects chimiques de la polymérisation sol-gel

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. Raison pour laquelle, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxysilanes (TMOS) et tétraéthoxysilanes (TEOS). Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, nous utilisons un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. Comme nous le verrons ultérieurement, ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

L'élaboration de réseaux d'oxydes, par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisation inorganique en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : M(OR)n où M est un métal de degré d'oxydation n et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation.

Les gels de silice peuvent être synthétisés en utilisant deux types précurseurs différents : le silicate de sodium ou les alkoxysilanes.

i)synthèse par silicate de sodium

Le silicate de sodium (Na_2SiO_3) permet de synthétiser un gel de silice nanostructuré. La formation d'un monomère est décrit par les trois équations chimiques suivantes :

$$\mathrm{Na_2SiO_3 + H_2O + 2\,HCl \longrightarrow} Si(OH)_4 + \mathrm{NaCl} \tag{I.8}$$

$$\mathrm{Si(OH)_4 + NaCl} \xrightarrow[résine]{pH\approx 2} \mathrm{Si(OH)_4} \tag{I.9}$$

$$\mathrm{(OH)_3Si{-}OH + HO{-}Si(OH)_3} \xrightarrow{pH\approx 5} \mathrm{(OH)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3 + H_2O} \tag{I.10}$$

Il convient de noter que le silicate de sodium doit être préalablement lavé par une résine échangeuses d'ions. La synthèse par les olkoxysilanes est généralement préférée à ce procédé d'élaboration en raison du coût en temps.

ii)synthèse par alkoxysilane

A une solution de monomère d'un alkoxysilane, dans notre cas le TEOS dans de l'éthanol, nous ajoutons de l'eau et un catalyseur acide pour hydrolyser et condenser les alkoxides suivant les réactions suivantes :

– Hydrolyse :

$$\equiv Si - OR + H_2O \longrightarrow \equiv Si - OH + \mathrm{ROH} \tag{I.11}$$

$$\mathrm{Si(OC_2H_5)_4 + 4H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH}$$

– Condensation :

$$\equiv Si - OH + \mathrm{RO{-}Si} \xrightarrow{Alcoxolation} \equiv Si - O - Si \equiv + \mathrm{ROH} \tag{I.12}$$

$$\equiv Si - OH + \mathrm{OH{-}Si} \xrightarrow{Oxolation} \equiv Si - O - Si \equiv + \mathrm{H_2O} \tag{I.13}$$

$$\equiv Si - OH + \mathrm{Si{-}OHR} \xrightarrow{Olation} \equiv Si - (OH) - Si \equiv + \mathrm{ROH} \tag{I.14}$$

Les fonctions silanol (Si-OH) formées de la réaction d'hydrolyse de l'équation (1-11) se condensent avec les groupements (OR) ou (ROH) pour libérer de l'éthanol (ROH) suivant respectivement des réactions d'alkoxolation et d'olation (équation (1-12) et (1-14)), et peuvent se condenser entre elles, réaction d'oxolation (équation (1-13)) pour libérer de l'eau.

Ces réactions conduisent à la gélification du système avec l'établissement des liaisons Si−O−Si (ou Si−OH−Si) avec une augmentation de la viscosité au cours du temps. Notons également que ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. Le processus global de polymérisation sol-gel est illustré à la Figure I.7.

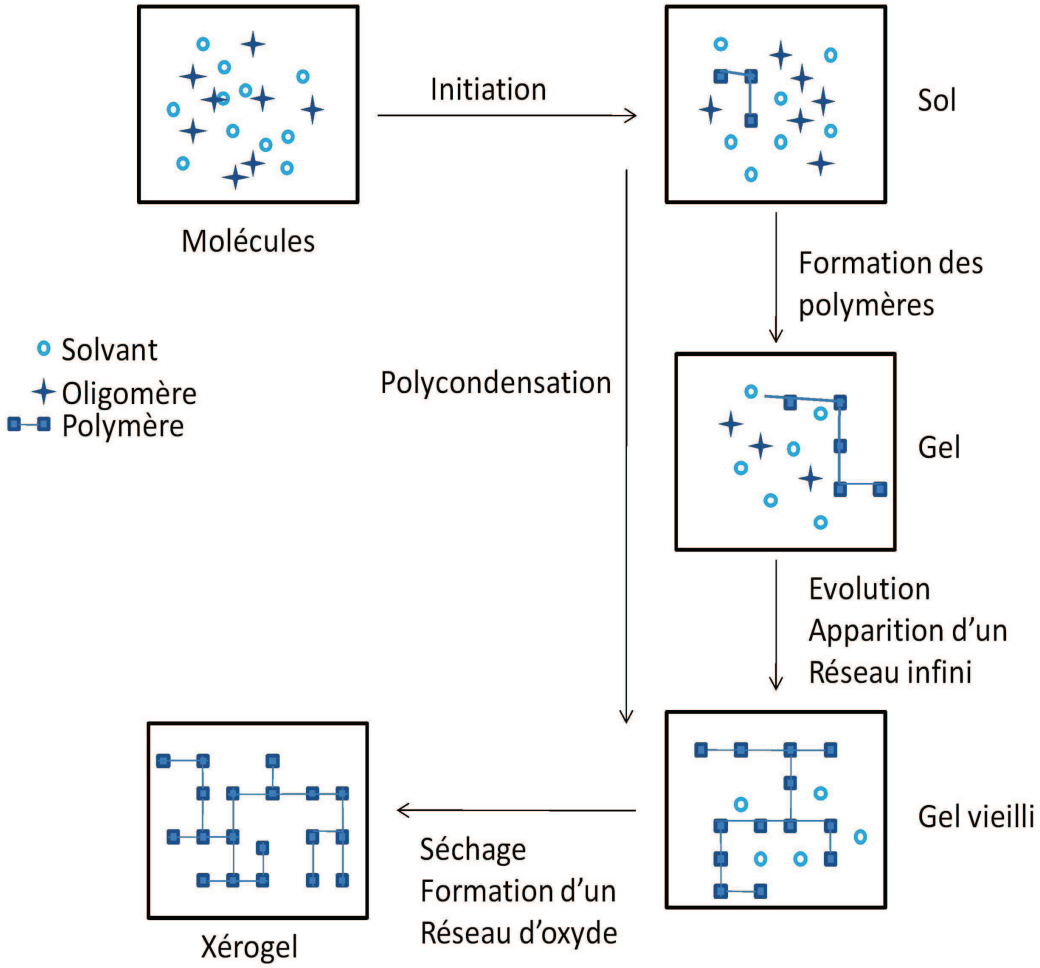


Figure I.7 – Illustration schématique du processus de polymérisation sol-gel

Les paramètres influençant les réactions sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs.

5.2.1 *Influence du pH :*

Signalons qu'un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. L'influence du pH sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation du TEOS (tétraéthylorthosilicate) est décrite à la Figure I.8

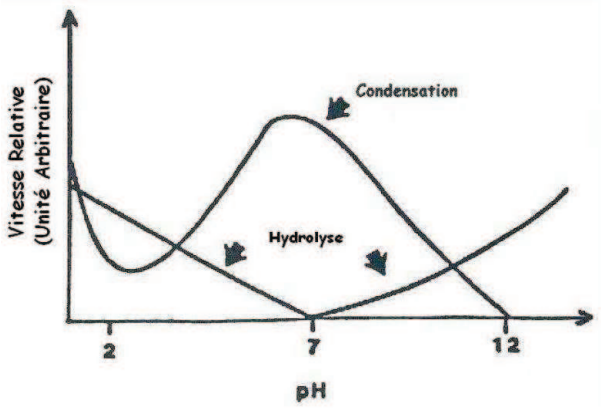
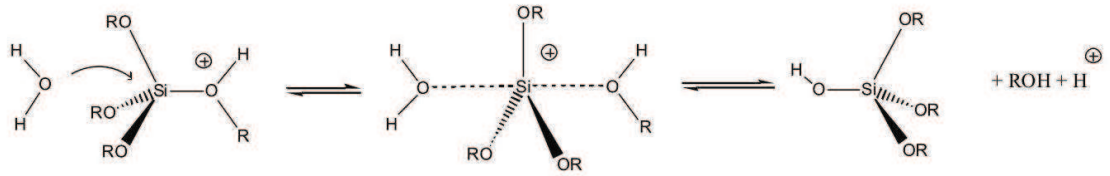


Figure I.8 – La cinétique d'hydrolyse et de condensation du TEOS [42, 43]

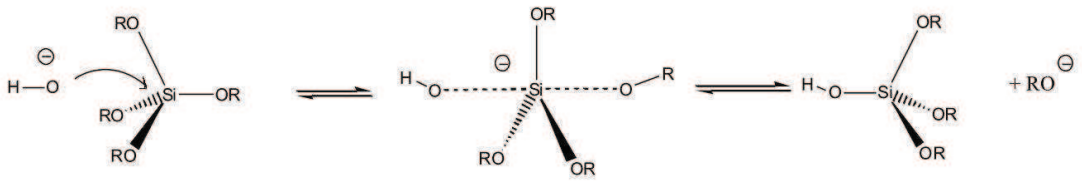
A pH acide nous relevons un fort taux d'hydrolyse alors que la condensation reste faible. L'agrégation des monomères libérés lors de l'hydrolyse favorise donc la croissance d'un réseau et conduit à une solution polymérique. Ce gel obtenu sous catalyse acide, est appelé "gel polymérique" de silice renfermant le solvant.

Les mécanismes réactionnels d'un alcoxyde de silicium en milieu acide se présentent comme suit :



A pH neutre, la condensation devient plus importante que l'hydrolyse, ainsi le système polymérique devient de plus en plus dense. Les particules de silice devenues chargées négativement se repoussent réduisant ainsi la vitesse d'agrégation.

A un pH basique, le faible taux d'hydrolyse favorise plutôt la nucléation et aboutit à la formation d'une solution colloïdale de silice. Cette catalyse basique permet de disposer d'une structure à larges pores mais présente également l'avantage de pouvoir contrôler leurs tailles. Les mécanismes réactionnels d'un alcoxyde de silicium en milieu basique se présentent comme suit :



Ainsi, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, nous obtenons une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique des particules colloïdales se forment et sont susceptibles de donner des films poreux après dépôt.

5.2.2 *Vieillissement des gels*

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprécipitation)
- la transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, un réseau plus ou moins dense sans solvant est obtenu.

5.2.3 *Séchage des gels*

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Le procédé sol-gel possède un fort potentiel pour l'élaboration de couches minces. C'est dans ce domaine qu'il trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multi-couches.

Le processus de polycondensation inorganique permet d'obtenir toutes sortes de composants grâce à la solution visqueuse. Les fibres formées dans le sol peuvent servir de matrice ou de film sur une surface avant qu'elle se solidifie. Toutes sortes de composés organiques, organométalliques, molécules polymériques ou complexe d'un métal de transition peuvent être fixées à la matrice sans changer ses propriétés physiques (optiques, électrochimiques, photo-luminescentes, magnétiques, etc..) d'où l'engouement sur la recherche des matériaux mésoporeux.

Les films minces mésoporeux de silice peuvent être synthétisés par voie alcaline ou acide. Il s'avère important de comprendre la nature des liaisons entre la silice et les tensioactifs amphiphiles. Le point isoélectrique de la silice est proche de pH=2. A un pH<2, la silice devient chargée positivement ($SiOH_2^+$) (S^+) et va former avec le tensioactif (T^+) des liaisons par l'intermédiaire de contre ions A^- de type $T^+A^-S^+$ [44]. Tandis qu'à pH>2, la silice devient chargée négativement (S^-) et se lie au tensioactif (T^+) par de fortes liaisons électrostatiques T^+S^- [45].

Conclusion

Dans ce chapitre une étude bibliographique sur l'oxyde de zinc (ZnO) et la silice (SiO_2)a été élaborée. Une présentation des techniques d'élaboration du ZnO par voie hydrothermale et de la silice par voie sol-gel ont été développées.

Bibliographie

[1] Jean-Pierre Jolivet, Marc Henry et Jacques Livage : *De la solution à l'oxyde*. Intereditions/ cnrs editions édition, 1994. 1, 9

[2] Teke A., Özgür Ü., Dogan S., Gu X., Morkoç H., Nemeth B., Nause J. et Everitt H. O. : Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline zno. *PHYSICAL REVIEW B*, 70:195207, 2004. 2

[3] A. DJELLOUL : Controle des centres f+ dans les couches minces d'oxyde de zinc. 2000. 2

[4] *Handbook of Chemistry and Physics*. R.c. weast, crs press édition, 1975. 3

[5] Guo J-H, Vayssieres L., Persson C., Ahuja R., Johansson B. et Nordgren J. : Polarization-dependent soft-x-ray absorption of highly oriented zno microrod arrays. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14:6969–6974, 2002. 3

[6] D. R. Lide (Ed.) : *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press New York, 73rd edition édition, 1992. 3

[7] Yu, Z.G., Gong H. et Wu P. : *Journal of Crystal Growth*, 287:199–203, 2006. 3

[8] Schoenmakers G. H., Vanmaekelbergh D. et J. J. Kelly : *J. Phys. Chem.*, 8:3215–3220, 1996. 4

[9] Vinodgopal K.and Hotchandani S. et Kamat P. V. : *J. Phys. Chem.*, 97:9040, 1993. 5

[10] Vinodgopal K. adn Stafford U., Gray K. A. et Kamat P. V. : *J. Phys. Chem.*, 98:6797, 1994. 5

[11] Keis K., Magnusson E., Lindstrom H.and Lindquist S. E. et Hagfeld A. : *Sol. Energy*, 73:51, 2002. 5

[12] Agarwal G. et Speyer R. F. : *J. Electrochem. Soc.*, 145:2920–2925, 1998. 5

[13] Golego N., Studenikin S. A. et Cocivera M. : *J. Electrochem. Soc.*, 147:1592, 2000. 5

[14] Lehman H. W. et Widmer R. : *J. Appl. Phys.*, 44:38–68, 1973. 5

[15] Saito N., Haneda H.and Sekiguchi T.and Ohashi N.and Sakaguchi I. et Koumoto K. : *Adv. Mater.*, 14:418, 2002. 5

[16] Choy J.-h., Jang E.-s., Won J.-h., Jang D.-j. et Kim Y.-w : *Adv. Mater.*, 15:1911–1914, 2003. 5

[17] Quaranta F., Valentini A., Rizzi F. R. et Casamassima G. J. : *Appl. Phys.*, 74:244–248, 1993. 5

[18] Y. Lin, Zhang Z., Tang Z., Yuan F. et Li J. : *Adv. Mater.*, 9:205, 1999. 5

[19] Liang S., Sheng H.and Liu Y., Hio Z.and Lu Y. et H. Shen. : *J. Cryst. (2001). Growth*, 225:110. 5

[20] O'Regan B. et Gratzel M. : *Nature (London)*, 353:737, 1991. 5

[21] Kozuka H., Yoko T. et Ohyama M. : *Thin Solid Films*, 306:78, 1997. 5

[22] A.and ReuXa F.and Grubera Th. Izyumskayaa N.and Avrutina V.and Schocha W.and El-Shaera et Waagb V. : 2004. *J. of Cryst. Growth*, 269:356–361. 5

[23] Liu R., Vertegel A. A., Bohannan E. W.and Sorenson T. A. et Witzer J. A. : *Chem. Mater.*, 13:508, 2001. 5

[24] William L.Hughes : *Synthesis and characterization of ZnO for piezoelectric applications*. Thèse de doctorat, PhD thesis, School of materials science and engineering, Georgia institute of technology USA., 2006. 5

[25] Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.J. et Morkoçd H. : *J. of applied physics*, 98, 2005. 5

[26] Choi J. H., Tabata H. et Kawai T. : *J. Cryst. Growth*, 226:493., 2001. 5

[27] Yamabi S. et Imai H.J. : *Mater. Chem.*, 12:3773, 2002. 5

[28] Norbert H. Nickel et Evgenii Terukov : *Zinc Oxide-A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, volume 194. Springer, 2004. 5

[29] Michael N.R. Ashfold, Rachel P. Doherty, George N. Ndifor-Angwafor, Jason Riley D. et Sun Ye : The kinetics of the hydrothermal growth of zno nanostructures. *Thin solid Films*, 515:8679–8683, 2007. 6, 7, 239

[30] BLOK L. et DE BRUYN I P.L : The ionic double layer at the zno/solution interface. i the ex- perimental point of zero charge. *J. Colloid Interface Sci.*, 32:518–526, 1970). 6, 7, 239

[31] Anita Sedlak et Wladyslaw Janusz : Specific adsorption of carbonate ions at the zinc oxide/electrolyte solution interface. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42:57–66, 2008. 6

[32] Janice Elaine Boercker : *Synthesis of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanowires for Excitonic Solar Cells.* Thèse de doctorat, UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2009. 8, 239

[33] Ebelmen M. : *Ann. Chim. Phys.*, 15:319, 1845. 8

[34] Robert Corriu et Nguten Trong Anh : *Molecular chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials.* wILEY, 2009. 9

[35] Jean Rouxel et Michel Toumoux : Chimie deuce with solid precursors, past and present. *Solid State Ionics*, 84:141–149, 1996. 9

[36] Brinker C. Jeffrey et Sherer W. George : *Sol-Gel Science : The physics and chemistry of sol-gel processing.* Academic Press Limited, 1990. 9

[37] H. G. Bungenberg de Jong : *Crystallisation, coacervation, floculation in Colloid. Science*, 11:232–258, 1949. 9

[38] P. J. Flory : Gels and gelling processes. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 57:7–18, 1974. 9

[39] Foreword by Nobel Prize Winner proffessor P.G. de Gennes : *Physical properties of Polymeric Gels*. John Wiley and Sons, j.p. cohen addad édition, 1996. 9

[40] Tanaka T. : *Sci. Amer*, 124, 1981. 10

[41] Horacio E. Bergna : *COLLOIDAL SILICA Fundamentals and Applications*. Arthur t. hubbard santa barbara science project santa barbara, california édition, 2006. 10

[42] Boilot Jean-Pierre. et Mugnier Jacques : *Propriétés et applications des céramiques (Méthodes sol-gel et propriétés optiques*. Phillipe Boch, germes science édition, 2001. 13, 239

[43] Marion MOUGENOT : *Réalisation par un procédé d'impression jet d'encre de redeaux de microplots de silice mésoporeuse fonctionnalisé*. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007. 13, 239

[44] Ozin G. A., Yang H., Sokolov I. et Coombs N. : *Adv. Mater.*, 9:662, 1997. 15

[45] Chung-Yuan Mou et Hong-Ping Lin : Control of morphology in synthesizing mesoporous silica. *First IUPAC Workshop on Advanced Material : Nanostructured System*, 14-18 July 1999. 15

Chapitre II

Étude in-situ de la cinétique de croissance de l'oxyde de zinc par voie aqueuse

Introduction

La croissance chimique par voie aqueuse présentée dans le chapitre 1, est actuellement l'une des techniques les plus reconnues pour produire diverses variétés de nanoparticules d'oxydes. L'atout majeur de cette méthode est de pouvoir contrôler la forme et la taille des nano cristaux [1, 2]. Comme l'a montré Vayssières, le paramètre clé qui influence considérablement la taille et la forme des nanoparticules est la concentration initiale du sel métallique utilisé [3]. Si de nombreux aspects de la croissance par cette méthode sont bien compris il reste néanmoins à comprendre la cinétique de formation de nanoparticules. A notre connaissance, aucune étude in situ de la cinétique de croissance n'a été réalisée. Dans ce chapitre, nous présentons d'abord l'étude ex-situ des nanoparticules de ZnO fabriquées par la croissance chimique par voie aqueuse afin de reproduire les résultats obtenus par L. Vayssières. Nous utilisons comme méthodes de caractérisation la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffusion Raman et la diffraction des rayons X. Nous abordons ensuite l'étude in-situ de la croissance de nanoparticules de ZnO par diffraction des rayons X en incidence rasante (GID) en utilisant le rayonnement synchrotron. Notre travail permet de cerner en partie la croissance de nano cristaux à une concentration bien spécifique. Nous montrons également les problèmes rencontrés lors de la réalisation de cette expérience in-situ.

1 Préparation de la solution pour croissance chimique du ZnO par voie aqueuse

La croissance de nanoparticules de ZnO par la croissance chimique par voie aqueuse ou technique ACG ("Aqueous Chemical Growth") passe par la préparation d'une solution d'un sel de zinc avec un solvant dont le pH est correctement ajusté. Pour ce faire, il convient de dissoudre, dans une solution équimolaire, les deux précurseurs : le nitrate de zinc hexahydraté $Zn(NO_3)_2$,6 H_2O (98%, Acros Organics) et l'hexamethylènetetramine (HMT, $C_6H_{12}N_4$) (99%, Acros Organics) avec de l'eau déionisée (MilliQ, 18.2 MΩ) comme solvant. L'hexamethylènetetramine, méthanamine ou hexamine est une amine tertiaire cyclique non ionique, très soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme mais insoluble dans l'éther. L'hexamine a un pouvoir adhésif important et sa décomposition donne naissance au formaldéhyde (CH_2O) très volatil et à l'ammoniac (NH_3). L'hexamine est capable de se comporter comme une base de Lewis avec les métaux ioniques et un ligand bidenté donnant deux paires d'électrons aux ions Zn^{2+} en solution [4].

2 Les expériences ex-situ

La croissance des cristaux de ZnO est régie par le contrôle de deux paramètres importants que sont le pH et la température [5]. Dans de l'eau pure, la formation des cristaux est empêchée à faible pH tant que les espèces prédominantes sont les ions Zn^{2+}. Quand le pH augmente fortement aux valeurs proches de 12 et 15, les ions zincates $HZnO_2^-$ et bizincates ZnO_2^{2-} sont respectivement les espèces majoritaires dans une solution d'eau et de zinc. Par ailleurs, dans la zone des pH faiblement basiques on assiste à la formation d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$.

En présence de l'HMT, les ions Zn^{2+} forment des complexes aminés. Dès lors que la température de la solution est augmentée, la nucléation et la croissance de nanoparticules de ZnO se produisent à la surface du substrat immergé dans la solution. Les valeurs du pH des solutions étudiées dans cette expérience, mesurées avant l'introduction de la solution dans le four et 2 heures après avoir séjourné dans ce dernier sont confinées dans le Tableau II.1.

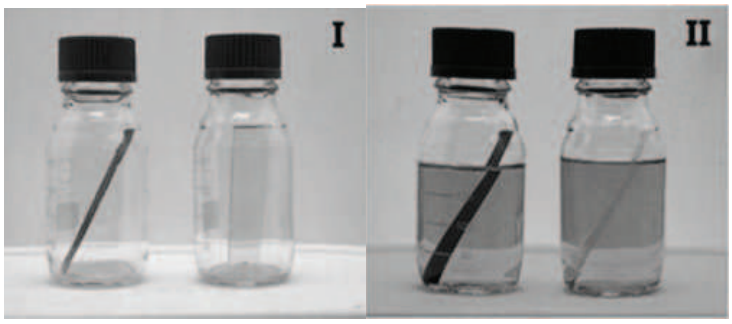
Concentration	0.001M	0.01M	0.05M	0.1M
pH solution initiale	7.10	6.76	6.94	6.85
pH solution après 2h à 95°C	7.72	6.94	6.29	5.59

Tableau II.1 – pH de la solution à différentes concentrations dès la préparation et 2h après à 95°C dans une étuve

2.1 Fabrication de nanocristaux de ZnO par voie aqueuse

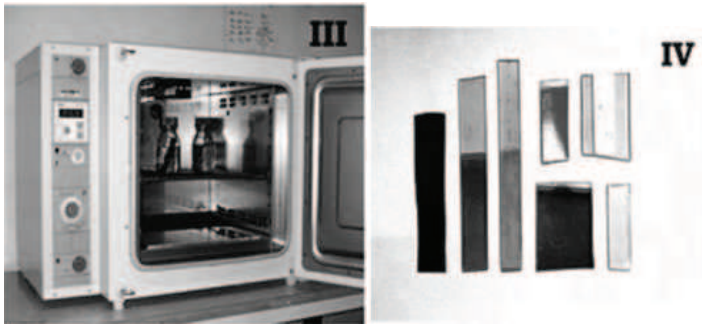
Afin de fabriquer des nano cristaux de ZnO sur des substrats de verre ou de silicium, nous nous sommes référés aux travaux de Lionel Vayssières. Le procédé expérimental consiste, dans un premier temps, à laver les substrats de verre ou de silicium dans un bain ultrasonique contenant de l'éthanol pur. Les substrats sont ensuite rincés avec de l'eau dé-ionisée et enfin séchés avec de l'air comprimé.

Les substrats, préalablement nettoyés, sont ensuite placés dans les flacons de verre de marque Schott (qui résistent à une température de 140 °C) et ont un volume de 100mL (Figure II.1a). Ils sont remplis par la solution de nitrate de zinc et d'HMT préparée dans une autre enceinte à température ambiante (Figure II.1b). Le volume réactionnel est de 40 mL. Les flacons sont placés dans une étuve chauffée à 95 °C (Figure II.1c). Après un temps de vieillissement d'une à 24 heures, les substrats sont émergés de leurs solutions respectives, puis lavés soigneusement à l'eau pure afin d'enlever toute impureté susceptible de contaminer le film d'oxyde de zinc (Figure II.1d). Enfin, le séchage des films formés se fait à l'air à la température de l'étuve.



(a) Substrats placés dans des flacons

(b) remplissage des flacons par la solution



(c) Flacons placés dans une étuve à 95°C

(d) Substrats émergés et séchés, formation de cristaux sur les substrats

Figure II.1 – Représentation des différentes étapes pour la fabrication de films de ZnO par la méthode ACG

Après le dépôt, les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage afin de visualiser les différentes morphologies obtenues par cette voie de synthèse, par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman pour mettre en évidence la nature du dépôt sur le substrat.

2.2 Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage, effectuée par P. Laffez et Ramzi Ammar de l'Institut Universitaire de Blois, montre des morphologies typiques de cristaux (voir Figure II.2). Les images MEB ont été réalisées sur des échantillons préparés par la méthode décrite ci-dessus en utilisant des substrats de verre immergés dans une solution de ZnO. Des cristaux en forme de tiges ou de fleurs ont été observés selon la concentration

de précurseurs utilisés. La faible quantité du précurseur favorise la croissance le long de la direction la plus propice, permettant ainsi l'observation naturelle de tiges. A de fortes concentrations la croissance peut se faire suivant plusieurs directions au même moment. De ce fait, les cristaux contenant un assemblage d'aiguilles en formes de fleurs sont observés. La taille des nano cristaux augmente en fonction du temps et peut atteindre plusieurs dizaines de micromètres à une température de 95 °C.

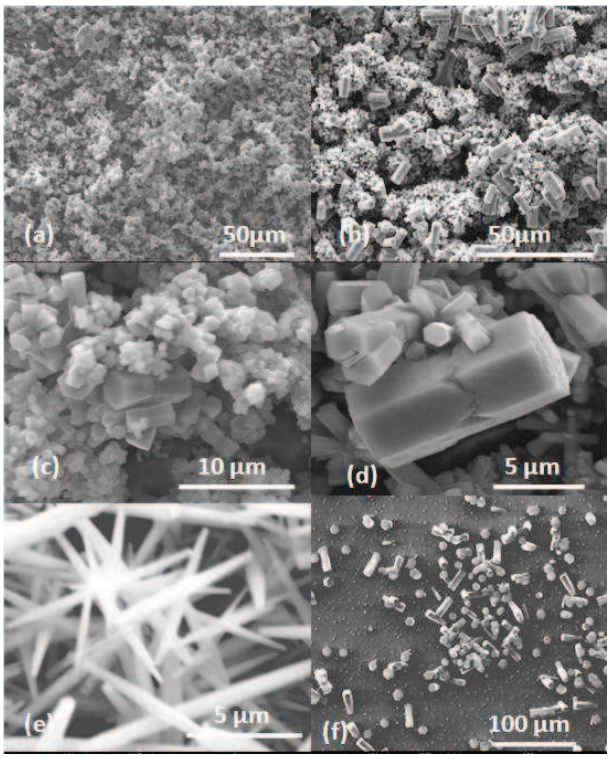


Figure II.2 – Images MEB de nanocristaux de ZnO obtenues par la croissance chimique par voie aqueuse montrant diverses morphologies obtenues à différentes concentrations, (a,b,c et d) fleurs C=0.1M ; (e) aiguilles C=0.01M ; (f) tiges C=0.001M

2.3 Analyse par diffraction des rayons X

Grâce au diffractomètre X'pert du laboratoire présenté dans l'annexe 2, nous avons pu suivre le dépôt de ZnO sur des substrats en verre par voie aqueuse en fonction du temps. Tout d'abord, nous avons effectué une mesure aux grands angles sur des échantillons obtenus par croissance chimique par voie aqueuse avec une concentration équimolaire de 0.1M comme le montre la Figure II.3. Les temps de dépôt sont : 2 h, 6 h, 8 h, 10 h et 24 h.

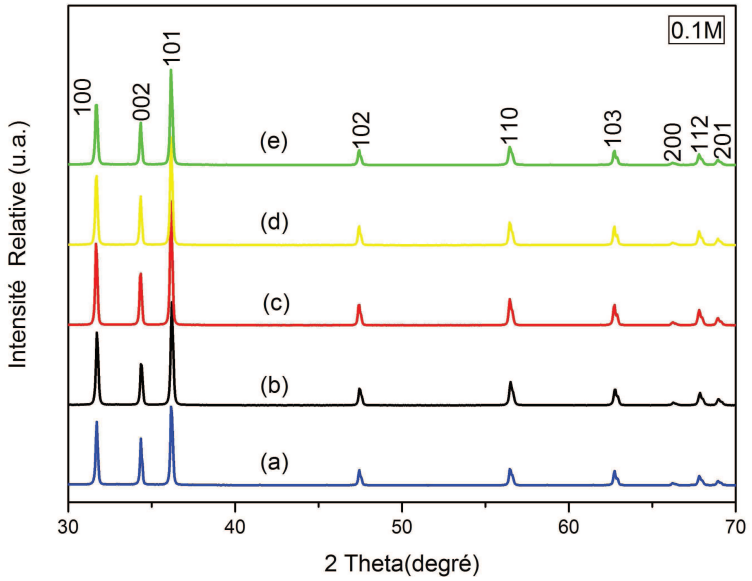


Figure II.3 – Échantillons obtenus par voie hydrothermale à partir d'une solution 0.1M aux temps (a) 2h, (b) 6h, (c) 8h, (d) 10h et (e) 24h.

Nous remarquons que les pics de Bragg sont typiques de l'oxyde de zinc en poudre. L'intensité des pics et leur largeur à mi-hauteur restent inchangées au-delà de deux heures de dépôt.

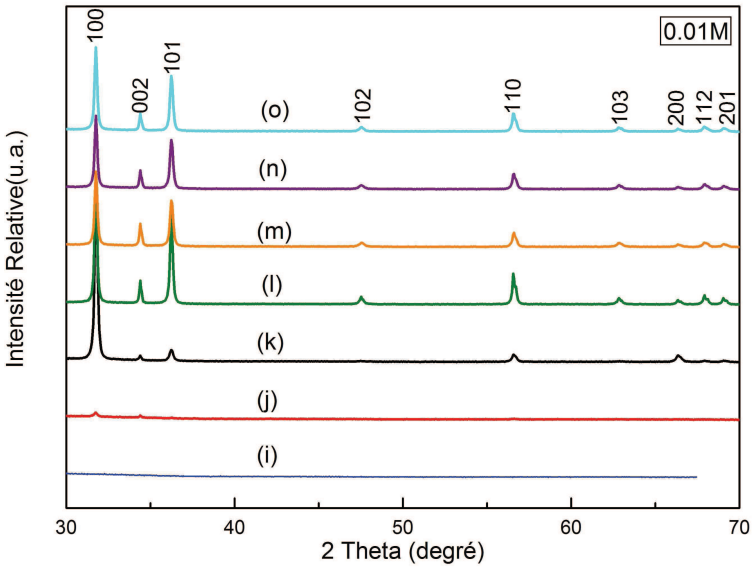


Figure II.4 – Échantillons obtenus par voie hydrothermale à partir d'une solution 0.01M aux temps de dépôt (i) 40min, (j) 1h, (k) 2h, (l) 6h, (m) 8h, (n) 10h et (o) 24h

En deçà de ce temps caractéristique les diffractogrammes des échantillons obtenus

pour une concentration de 0.01 M montrent une évolution en fonction du temps d'étuvage (voir Figure II.4) . En effet, l'intensité des pics de Bragg reste relativement faible pendant une durée d'une heure. Simultanément nous observons une croissance dans les directions [100] et [002]. La taille des cristallites augmente au cours du temps comme le montre l'augmentation de l'intensité des pics de Bragg et la diminution de leurs largeurs. Cette dernière grandeur est inversement proportionnelle à l'augmentation de taille. Nous constatons également une apparition de nouveaux pics tel que (101), (110) et (200) à 2 heures et le pic (102) à 6 heures de temps de dépôt. Ce phénomène est probablement dû à l'augmentation du taux de recouvrement du substrat par l'oxyde de zinc.

La croissance a été également étudiée à une concentration plus faible 0.001M. Dans les mêmes conditions que précédemment, des échantillons obtenus aux temps de dépôt 30 min, 40 min, 2 h, 6 h et 8 h ont été analysés par diffraction des rayons X (voir Figure II.5).

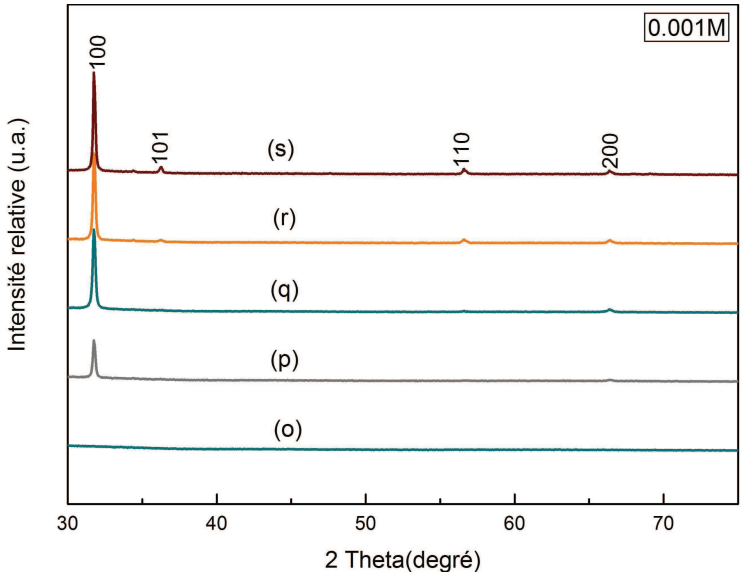


Figure II.5 – Échantillons obtenus par croissance chimique de ZnO par voie aqueuse à partir d'une solution 0.001M aux temps de dépôt (o) 30min, (p) 40min, (q) 2h, (r) 6h et (s) 8h

Nous remarquons principalement la croissance du ZnO selon une direction [100] et [200] au bout de 2 heures sur un substrat en verre, ce qui nous amène à penser à une orientation préférentielle. Notons également l'apparition des pics (101) et (110) à partir de 6 heures de temps de dépôt. Nous avons également effectué une étude comparative d'échantillons obtenus pour les concentrations 0.1M, 0.01M et 0.001M, pour un même temps de dépôt et une même température de 95 °C. L'analyse de la Figure II.6 montre que les cristaux

formés à la surface des substrats en verre sont de taille différente eu égard à l'intensité du pic de Bragg (100) et à la largeur à mi hauteur des raies de Bragg. Les pics de Bragg (100) des courbes (ii) et (iii) sont respectivement 4 et 6 fois plus intenses que celui de la courbe (i). En effet, d'après Laue la variation du nombre de mailles N est une fonction N^2 de l'intensité d'une raie et $1/N$ de sa largeur à mi-hauteur. Ainsi, l'augmentation de l'intensité des pics est corrélée à la diminution de la largeur à mi hauteur et vice-versa.

D'une manière générale la formation des cristaux se fait avec une orientation préférentielle suivant l'axe c d'un cristal de ZnO. Ce phénomène s'explique probablement par la polarisation qui se produit dans cette direction, responsable du comportement pyroélectrique du ZnO [6]. Nous en déduisons que les cristaux formés auront forcément des tailles différentes voir de morphologies différentes suivant la nature de la croissance qui peut être dans certains cas préférentielle. Le taux de recouvrement de nos substrats est aussi fonction de la concentration si nous nous basons sur une observation visuelle de nos échantillons.

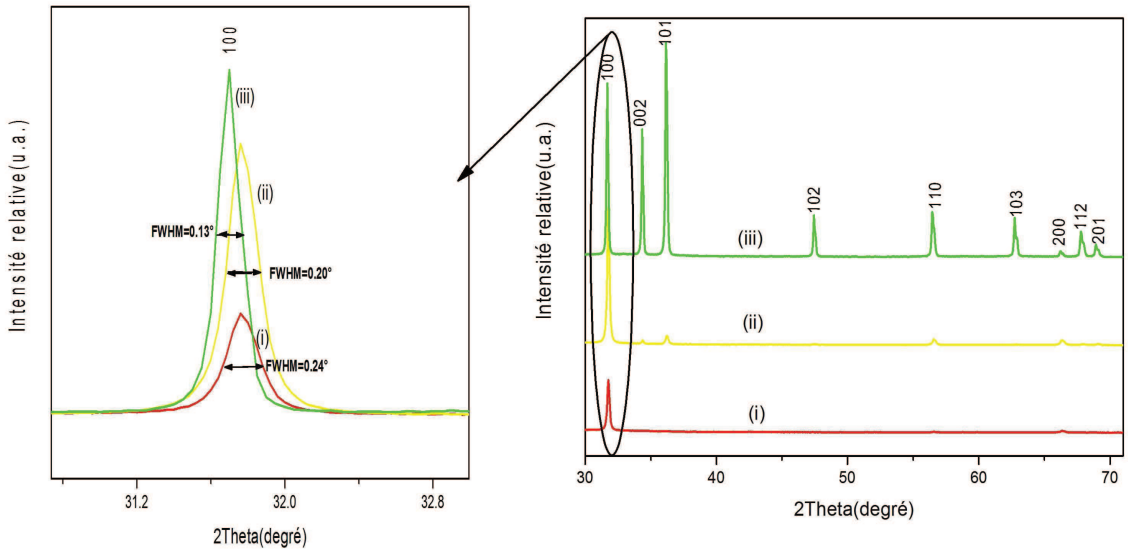


Figure II.6 – Echantillons obtenus par la technique ACG, pour un même temps de dépôt(2h) sur du substrat en verre à différents concentrations : (i) 0.001M, (ii) 0.01M et (iii) 0.1M.

Afin de compléter l'analyse qualitative de l'intensité des pics de Bragg, nous avons procédé à une analyse quantitative des diagrammes de diffraction en utilisant le programme d'affinement MAUD écrit par L. Lutterotti [7]. Ce programme permet d'affiner les diagrammes de diffractions en ajustant les paramètres de mailles et les paramètres tels que la taille des cristallites et la déformation de la maille ainsi que l'orientation préfé-

rentielle. Nous observons que les paramètres de mailles sont a=b=0.32565±0.00005nm et c=0.52157±0.00017nm, a=b=0.3249±0.0009nm et c=0.52086±0.00006nm enfin a=b=0.32494±0.00004nm et c=0.51869±0.00019nm respectivement pour les concentrations 0.1M, 0.01M et 0.001M. Les tailles moyennes des cristallites sont respectivement de l'ordre de : 385 ±20 nm, 190 ±24 nm et 127 ±17 nm (voir Figure II.7). Nous remarquons que le paramètre de maille c diminue lorsque la concentration diminue.

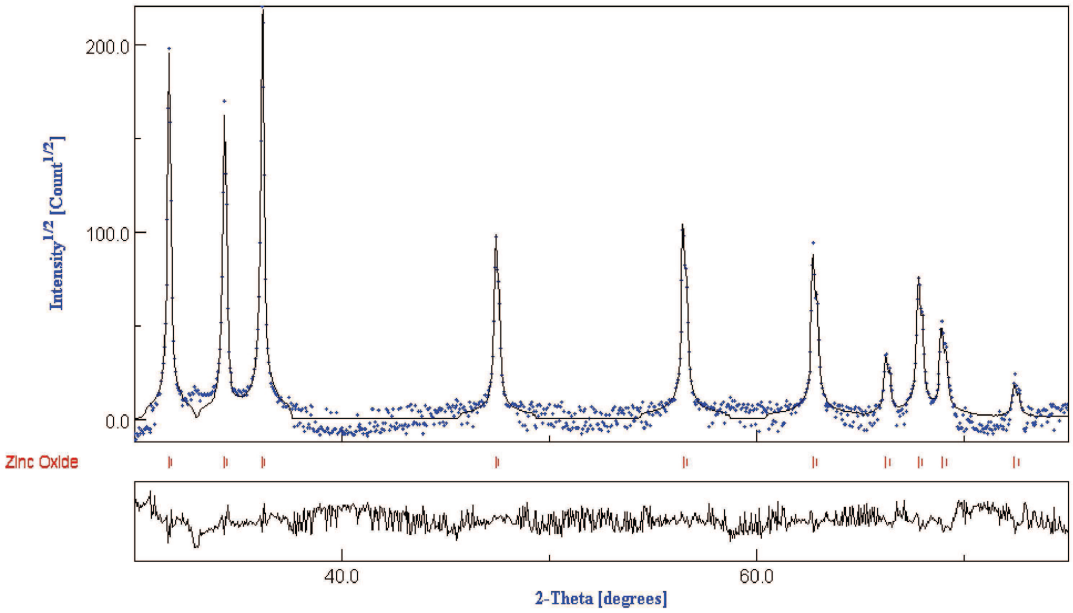


Figure II.7 – Courbe observée (points) et calculée (trait plein) par le programme MAUD, de la diffusion des rayons X d'un échantillon de ZnO asséché produit par voie hydrothermale sur un substrat en verre et mesuré à E=8keV.

La distribution des cristallites étant aléatoire à la surface du substrat en verre, étayé par le modèle calculé, l'orientation préférentielle n'est pas introduite dans l'affinement de l'échantillon à 0.1M. Par contre nous avons introduit l'orientation préférentielle dans la direction [100] dans l'affinement pour les deux autres échantillons. Par ailleurs, la taille des cristallites obtenue à 0.1M a presque doublé ou triplé en comparaison de celles obtenues pour les concentrations 0.01M et 0.001M respectivement. Ceci est aussi en parfait accord avec l'évolution de l'intensité des pics de Bragg.

Nous concluons que le temps d'étuvage et la concentration de la solution d'hexamine et de nitrate de zinc jouent un rôle très important dans la taille des cristaux de ZnO formés par croissance chimique par voie aqueuse.

2.4 Analyse par spectroscopie Raman

2.4.1 Échantillons secs et rincés

Une étude par diffusion Raman des dépôts réalisés sur un substrat placé dans une solution équimolaire de nitrate de zinc et de méthanamine (HMT) avec de l'eau comme solvant est présentée afin de vérifier la formation de $Zn(OH)_2$ qui, après assèchement conduit à la formation de ZnO. Nous présentons d'abord les analyses Raman sur les échantillons asséchés et rincés. Pour étayer notre étude, nous comparons nos résultats avec les symétries des modes de vibration de ZnO. Celles-ci sont décrites par la théorie des groupes du ZnO de type wurtzite (C_{6v}^4). Les phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin ont pour symétries $A_1(IR//R) \oplus 2B_1 \oplus E_1(IR \perp R) \oplus 2E_2$. Les modes A_1 et E_1 sont polaires et vont se diviser en deux autres modes différents : un mode optique longitudinal (LO) et un mode optique transversal (TO). Ces modes sont actifs en spectroscopie Raman et infra rouge. En effet, comme le montre la Figure II.8, les barycentres des charges positives et négatives qui sont en mouvement relatifs créent un dipôle qui va induire un champ électromagnétique lors du mouvement des atomes au passage de l'onde mécanique.

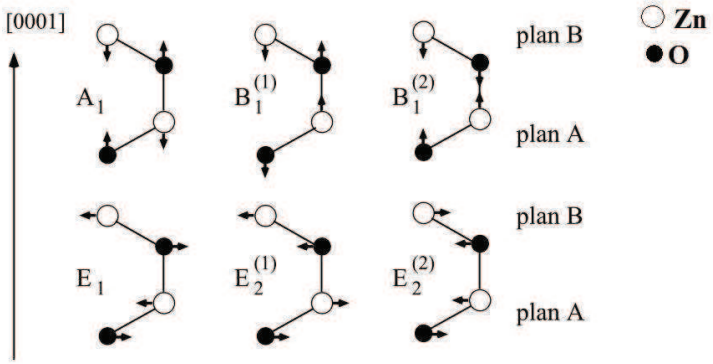


Figure II.8 – Les modes de vibration optiques du ZnO [8]

A l'inverse, les modes non polaires, de symétries B_1 et E_2 n'ont pas de mouvements relatifs des barycentres des charges positives et négatives. Ils ne sont pas actifs en infrarouge, mais les modes E_2 le sont au Raman.

Grâce au Tableau II.2, qui donne les modes de vibrations actifs en Raman [9, 10], nous avons pu indexer les raies des spectres Raman.

Des échantillons préparés à partir des solutions de concentration respectives 0.1M, 0.01M et 0.001M, sont analysés par spectroscopie Raman. Pour réaliser nos spectres Ra-

A_1		E_1		E_2	
LO	TO	LO	TO	High	Low
574	382	583	412	439	102

Tableau II.2 – Modes de vibrations du ZnO. [9, 10]

man, nous avons utilisé la radiation de longueur d'onde 514 nm d'un laser Ar/Kr comme source excitatrice et avons travaillé avec une puissance de 30 mW.

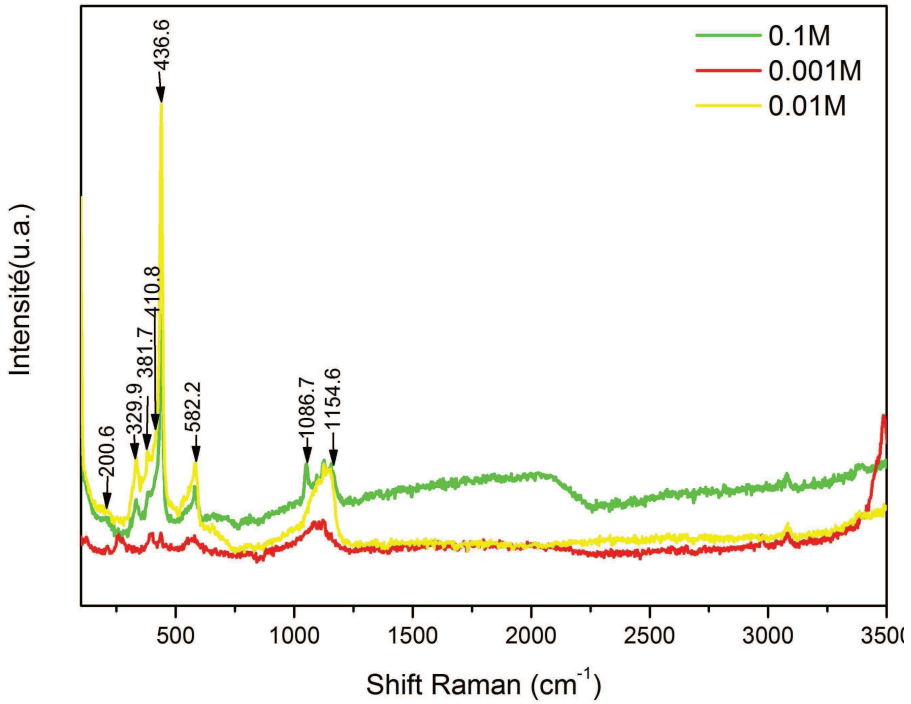
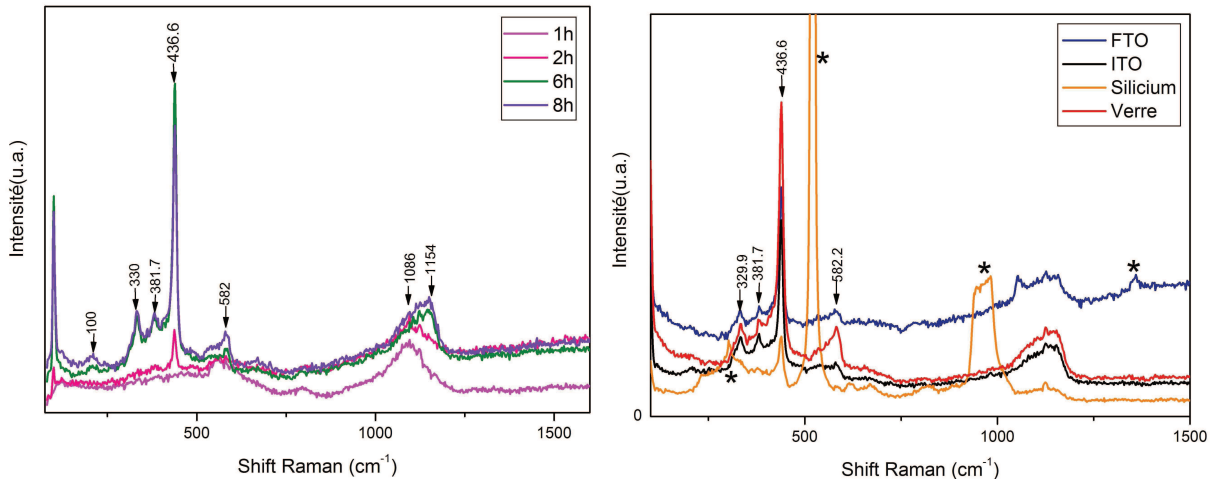


Figure II.9 – Spectres Raman d'échantillons obtenus à 0.1M, 0.01M et 0.001M pendant le même temps de dépôt (2h) sur du verre

L'obtention des modes actifs dans une géométrie de rétrodiffusion permet d'affirmer que les cristaux de ZnO sont aléatoirement orientés à la surface du substrat.

Le mode E_2 positionné à $436.6cm^{-1}$ est largement dominant dans les spectres correspondant aux concentrations 0.1M et 0.01M (voir Figure II.9). Ceci augure la présence de cristaux de très bonnes qualités compte tenu de la position et de l'intensité du pic caractéristique de ZnO pur. Cependant, comme nous pouvons le voir par microscopie optique, le taux de couverture de l'échantillon obtenu à partir d'une solution de 0.001M est

relativement faible et les cristaux formés sont assez petits comme l'atteste l'intensité des pics Raman. Le pic très fin localisé à $410.8cm^{-1}$ est attribué au mode $E_1(T_0)$ tandis que celui situé à 381.7 correspond à $A_1(T_0)$. A la fréquence $582.2cm^{-1}$, la présence du phonon $E_1(LO)$ montre l'existence de cristaux de ZnO dont l'axe c de la structure wurtzite est perpendiculaire à la surface du substrat. Cependant il existe aussi des cristaux dont l'axe c parallèle au substrat avec une faible apparition du phonon $A_1(LO)$ vers $574cm^{-1}$ [11]. Les fréquences $200.6cm^{-1}$ et $329.9cm^{-1}$ sont attribuées au processus Raman de second ordre. Le large pic situé entre $1086cm^{-1}$ et $1154cm^{-1}$ correspond à une double vibration provenant d'un processus multiphotonique [12].



(a) (b)

Figure II.10 – (a) Spectres Raman de ZnO obtenus par croissance chimique en voie aqueuse à différents temps de dépôt :1h, 2h, 6h et 8h sur du verre. (b) Spectres Raman d'oxyde de zinc obtenu par ACG sur différents substrats : FTO (F-doped Tin Oxide), ITO (Indium Tin Oxide), silicium et verre. Les pics affectés de l'indice (*) sont typiques au substrat

Nous avons suivi l'évolution de la croissance de l'oxyde de zinc en ex-situ. En effet, des échantillons obtenus à différents temps de dépôt sont analysés par spectroscopie Raman. Les résultats sont présentés sur la Figure II.10a.

L'observation de ces spectres Raman, montre une croissance progressive des nano cristaux en fonction du temps. En effet, le tracé de l'intensité de la raie Raman positionnée à $436.6cm^{-1}$ en fonction du temps (voir Figure II.11), illustre bien une augmentation de la quantité des cristallites en fonction du temps de dépôt.

Nous avons aussi mis en évidence la formation de l'oxyde de zinc sur la plupart des

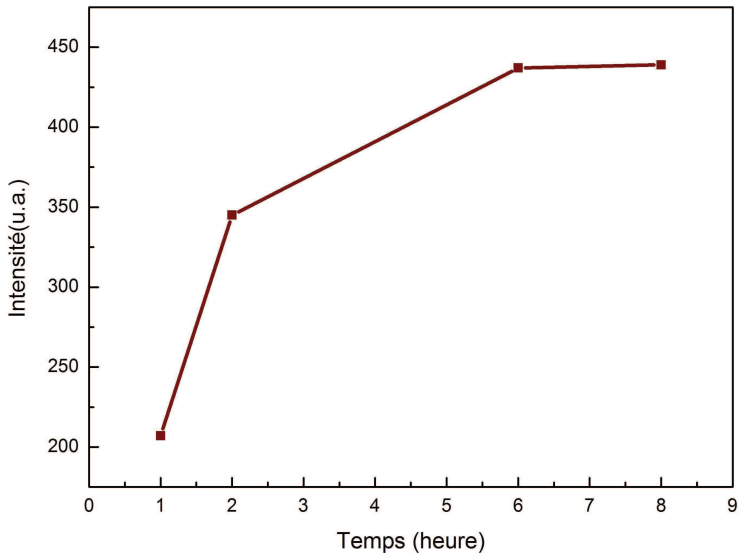


Figure II.11 – Évolution de l'intensité de la raie Raman localisée à $436cm^{-1}$ en fonction du temps

substrats utilisés au laboratoire à savoir du silicium, du verre, de l'ITO (SnO_2 dopé par de l'Indium) et du FTO (SnO_2 dopé par du Fluor) (voir Figure II.10b).

2.4.2 Échantillons humides et non rincés

Par ailleurs, nous avons également vérifié la formation de précipité de ZnO dans la solution réactionnelle grâce à la spectromètrie Raman. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures Raman sur les dépôts d'un substrat en verre obtenus après avoir fait séjourné ce dernier dans une solution réactionnelle constituée d'HMT et de nitrate de zinc au bout de 24h dans une étuve placée à 95°C. L'analyse visuelle du flacon montre bien la formation d'un précipité blanchâtre sur le substrat en verre.

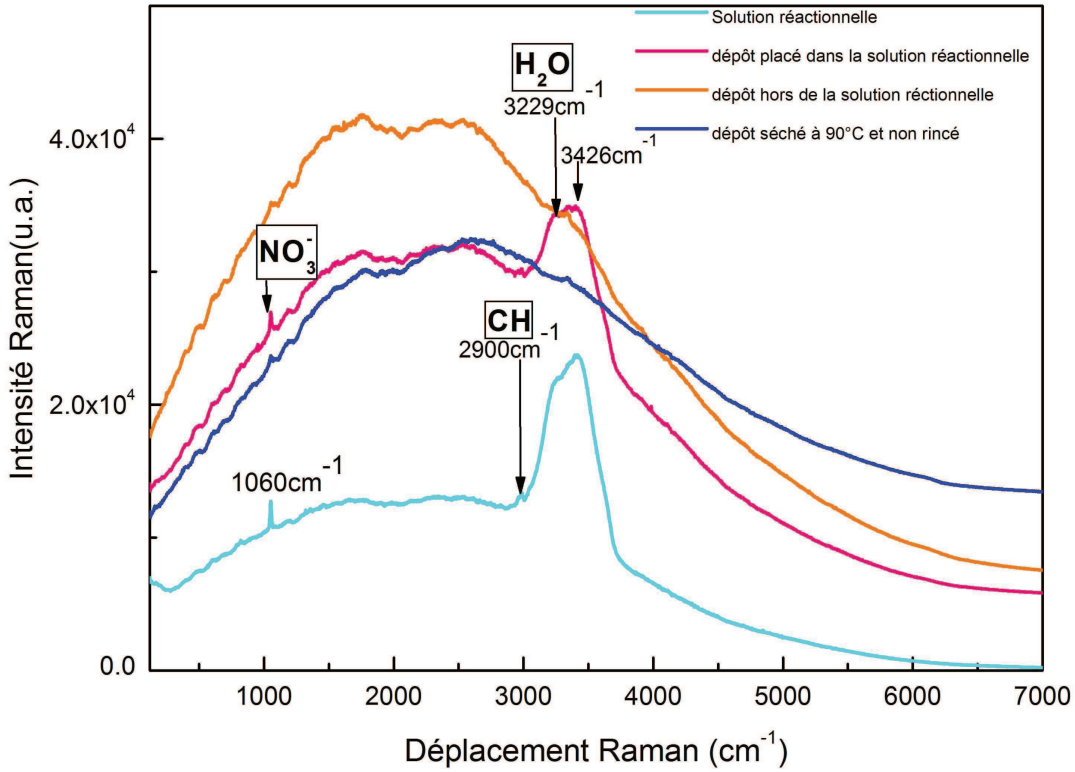


Figure II.12 – Étude comparative des spectres Raman de la solution dite "réactionnelle" (solution constituée d'eau, d'HMT et de nitrate de zinc et qui a séjourné pendant 24h dans une fiole à 95°C), du dépôt formé sur le substrat de verre après 24h dans la solution réactionnelle à 95°C, du dépôt hors de la solution non séché et enfin du dépôt séché non rincé et séché.

Notons que nous avons travaillé avec une longueur d'onde de 514.3nm et un objectif de grossissement X50. L'analyse du spectre Raman du dépôt formé sur le substrat de verre placé dans la solution réactionnelle et en dehors de cette dernière se caractérise par une forte luminescence (voir Figure II.12). Le problème qui se pose est de déceler l'origine de cette forte luminescence. C'est ainsi que nous avons réalisé le spectre Raman du substrat en verre préalablement nettoyé. L'analyse de ce spectre montre une luminescence entre 4000 et $7000cm^{-1}$, donc non responsable de la forte luminescence observée entre 120 et $4000cm^{-1}$. Ensuite, nous avons réalisé les spectres des trois solutions équimolaires de nitrate de zinc et d'HMT et du mélange des deux (solution réactionnelle) à température ambiante. L'analyse de ces spectres, au delà des raies à $1060cm^{-1}$ caractéristiques de la vibration des ions nitrates et aux raies $795cm^{-1}$ et $1900cm^{-1}$ propres aux vibrations CN et CH de l'HMT, n'ont pas montré de phénomène de luminescence (voir Figure II.13).

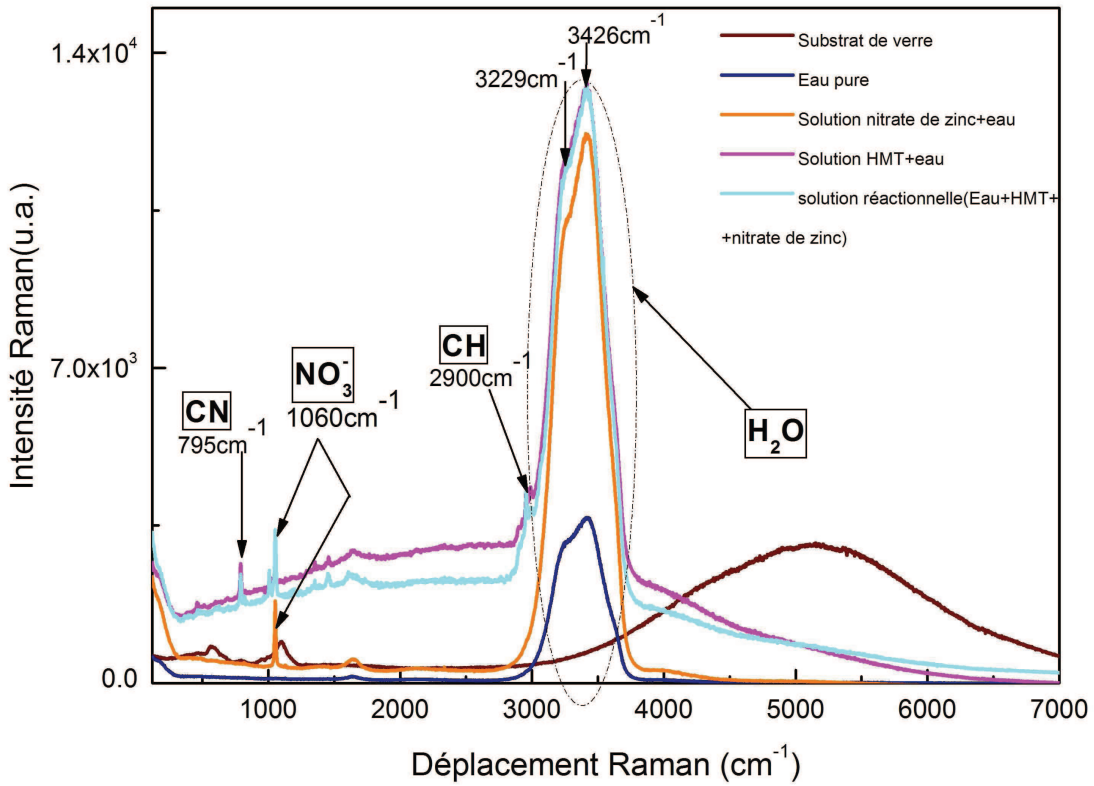


Figure II.13 – Étude comparative des spectres Raman de la solution dite "réactionnelle" (solution constituée d'eau, d'HMT et de nitrate de zinc juste après sa préparation à température ambiante), de l'eau pure, du substrat de verre, de l'HMT en solution et du nitrate de zinc en solution.

Ceci nous a amené à étudier la solution réactionnelle dans laquelle notre précipité a été obtenu. L'analyse du spectre montre la trace de nitrates dans la solution mais également une forte luminescence (voir Figure II.12), ce qui nous conforte dans l'idée que cette luminescence est inhérent au dépôt formé sur le substrat en verre qui est soit du $Zn(OH)_2$ ou du ZnO. Le rinçage à l'eau pure et le séchage du dépôt formé sur le substrat en verre dans une étuve à 90°C au bout d'une demi-heure révèlent des raies propres à l'oxyde de zinc grâce à la spectroscopie Raman (voir Figure II.14). Nous pouvons penser que cette luminescence n'est pas due à la présence d'impuretés dans le précipité de par l'absence du phénomène de luminescence dans la solution d'HMT et la solution de nitrate de zinc prises séparément. Ceci laisse présager que la luminescence pourrait venir des lacunes sur le ZnO formé, constituant ainsi des centres colorés [13, 14]. Elle peut aussi provenir de la taille des particules formées [15, 16].

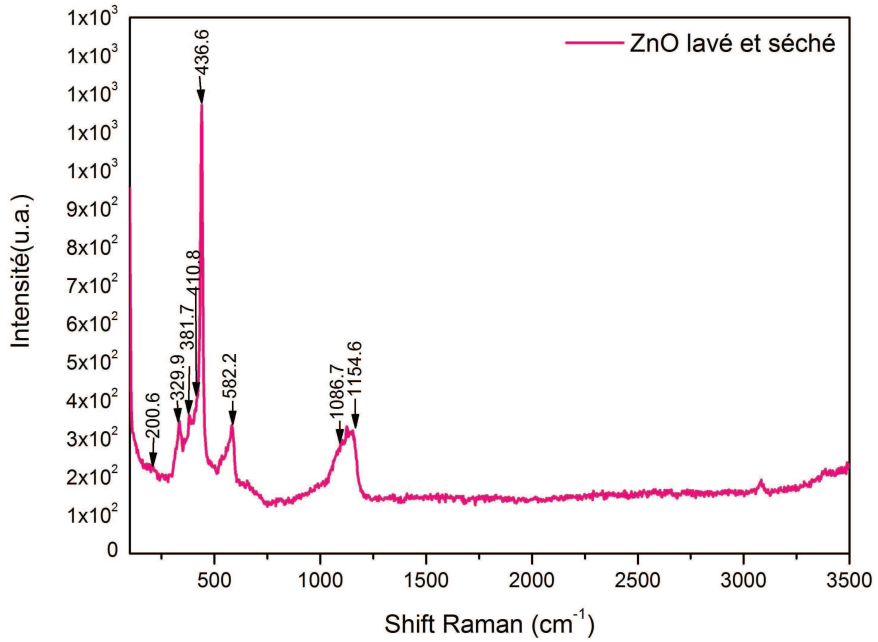


Figure II.14 – Spectre Raman du ZnO obtenu après lavage et séchage à 95°C du dépôt formé sur le substrat en verre.

3 Les expériences in-situ de diffusion des rayons X

3.1 Présentation du dispositif expérimental

Les expériences de diffusion des rayons X in-situ ont été menées à l'ESRF sur la ligne ID10B afin d'étudier la cinétique de croissance du ZnO. Celles ci sont rendues possibles grâce à la conception d'une cellule adaptée, par les ingénieurs de l'ESRF. Cette cellule permet de faire une étude en température et de suivre la formation et la croissance de l'oxyde de zinc. Pour cela, un substrat en verre est déposé au fond de la cellule remplie de la solution aqueuse. Ce dispositif est irradié par un faisceau d'énergie 22.3 KeV. En effet, une très forte énergie est nécessaire pour permettre la pénétration du faisceau dans la cellule (voir figure II.15b).

Conçue à l'ESRF, la cellule expérimentale, présentée à la Figure II.15c, est constituée d'une pièce centrale métallique en aluminium recouverte de plomb pour éviter la réaction entre les ions Zn^{2+} et l'aluminium. Elle se compose de deux fenêtres, en Kapton, en regard du faisceau direct, séparées par des murs en téflons dans la direction perpendiculaire. La cellule est fermée dans sa partie supérieure par du téflon pour éviter l'évaporation de la solution aqueuse. Nous avons immergé un thermocouple dans la solution afin de pouvoir

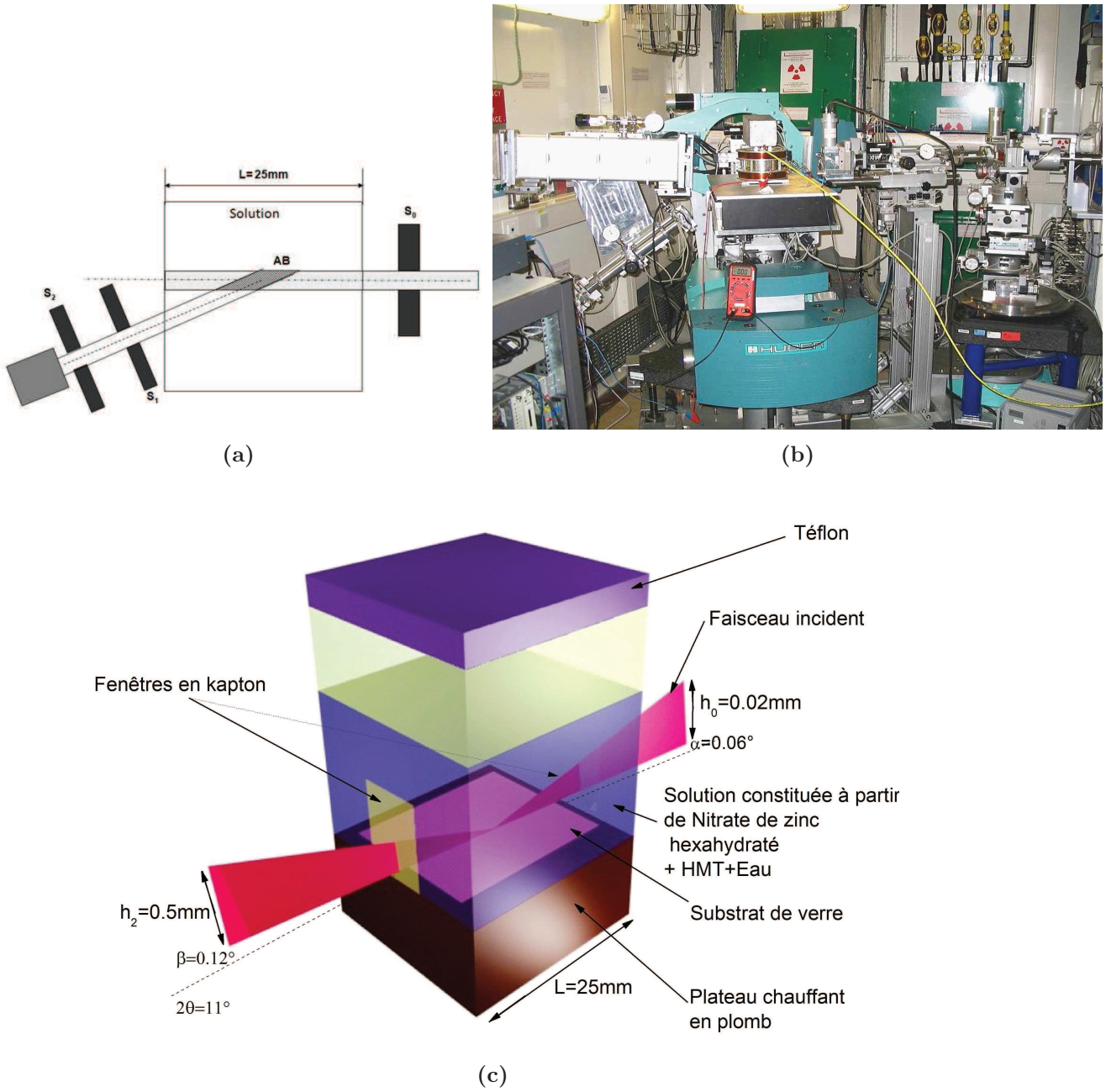


Figure II.15 – (a) Schéma du setup expérimental montrant la largeur de l'empreinte du faisceau incident projeté à la surface diffusée vue par le détecteur. (b) La cellule expérimentale sur la ligne ID10 de l'ESRF. (c) Illustration schématique du dispositif expérimental montrant la taille et la position du faisceau incident et du détecteur

suivre et contrôler la température. La partie inférieure de la cellule en plomb chauffée est régulée en température de 20 °C à 85 °C avec une précision de 0.1 °C. La longueur du

substrat en verre est de l'ordre de 25 mm le long du faisceau direct.

Afin d'effectuer les mesures de diffraction en incidence rasante, l'alignement de notre cellule par rapport à la direction du rayonnement X s'avère nécessaire. En effet dans ce type de mesure l'angle d'incidence entre le faisceau direct et la surface joue un rôle primordial. En travaillant à un angle d'incidence fixe légèrement en dessous de l'angle critique de l'interface entre l'eau et le substrat en verre (α =0.06°) nous exaltons le signal provenant du dépôt. De ce fait, il faut pouvoir contrôler cet angle à 0.01° près. La taille du faisceau direct est également ajustée à $0.5 \times 0.02mm^2$ de façon à faire correspondre l'empreinte du faisceau à la longueur du substrat en verre. Par ailleurs la fente de réception du détecteur a été optimisée dans la direction verticale en vue d'intégrer le maximum d'intensité provenant du pic de Yoneda. Ainsi, le détecteur disposé à un angle β satisfait aux conditions de réflexions (i.e.β=2α=0.12°). Durant la diffraction des rayons X dans la solution au voisinage du substrat, la taille du faisceau a été fixée à $0.5 \times 0.02mm^2$ et la surface supérieure de l'échantillon placée sur la partie inférieure du faisceau incident (i.e. à 0.04mm en respectant le centre du faisceau direct).

Après un alignement minutieux de la surface de l'échantillon portée à la température de mesure, une solution préalablement préparée en accord avec les références de Lionel Vayssière [1] est injectée dans la cellule à l'aide d'une seringue.

Cette manoeuvre a tendance à déplacer notre substrat et nous amène à la révision de l'alignement de ce dernier au début de chaque expérience. Tout d'abord, nous avons commencé nos expériences avec une température de 90 °C mais, à cette température, nos mesures sont gênées par l'apparition de bulles sous la surface du substrat en verre. En effet, l'apparition des bulles a pour effet de déplacer le substrat en verre, donc à désaligner notre système. C'est ainsi, que nous avons décidé de poursuivre nos expériences a des températures inférieures. 70 °C dans un premier temps puis 55 °C, température à laquelle le problème a pu être contourné.

3.2 La Diffusion en Incidence Rasante (GID)

Les mesures in situ de diffusion en incidence rasante ont été menées dans la zone d'apparition des réflexions de Bragg de ZnO les plus intenses c'est-à-dire entre 2θ=12 ° et 13 °. Ainsi, dans une solution de concentration 0.1M, maintenue à une température constante de 55 °C, des pics très fins sont clairement observés aux bonnes positions. Ceci est attesté par correspondance avec la position des pics de diffraction obtenus sur le substrat asséché. Cependant, nous notons un très faible rapport signal sur bruit (voir

Figure II.16) dû à la forte absorption du faisceau de rayons X par le solvant.

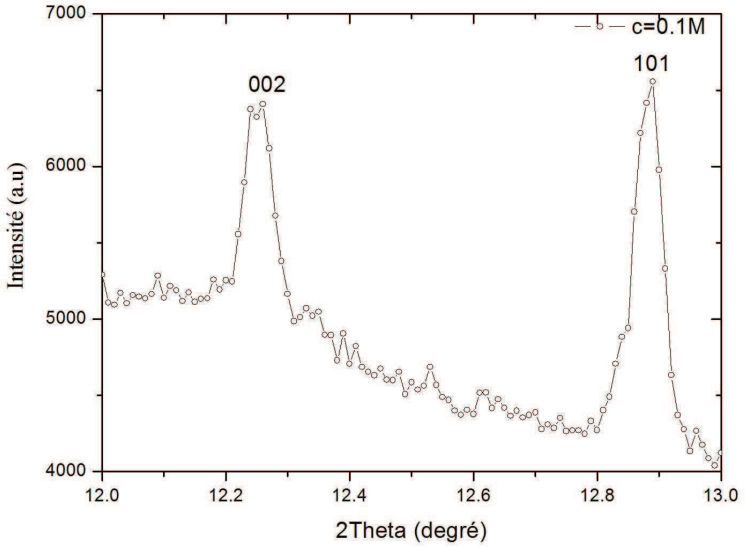


Figure II.16 – Pics obtenus par la mesure en GID de la solution 0.1M. Ils semblent être localisés aux bonnes positions. Le bruit de fond est important et pics sont fins.

Cette observation met clairement en évidence le fait que la phase hexagonale cristalline du ZnO existe en solution et ne constitue pas juste une simple conséquence du séchage de nanoparticules présentes sur le substrat en verre. Bien que les pics de Bragg soient observés, il nous a été très difficile de suivre la cinétique de formation de tels cristaux lors de nos premières tentatives. Cette difficulté nous a interpellé et nous avons cherché à comprendre l'origine du faible rapport signal sur bruit mesuré lors de ces expériences.

Pour interpréter une telle observation quatre scénarios ont été envisagés :

1. De larges cristaux de ZnO ont pu se former à la surface du substrat avec une faible couverture. De ce fait, on peut s'attendre à ce que des pics de Bragg de faible intensité soient masqués par le bruit de fond produit par la diffusion de l'eau qui est très élevée.

2. Le contraste de la densité électronique entre les cristaux de ZnO et l'eau est trop faible pour pouvoir observer des pics intenses.

3. Une forte orientation préférentielle des cristallites de ZnO entrave l'observation de la diffraction.

4. La géométrie expérimentale n'était pas optimisée pour permettre l'observation de fortes intensités de diffraction.

Les trois premiers scénarios ont été écartés dès lors que pour le premier 1.) nous avons observé que la surface du substrat en verre était entièrement recouverte de cristaux. Pour la deuxième hypothèse 2.) nous avons vérifié que la densité électronique du ZnO estimée à $\rho_{ZnO} = 1597e^-/nm^3$ est plus grande que celle de l'eau $\rho_{eau} = 334e^-/nm^3$. De ce fait, le contraste de densité électronique est suffisant pour observer la diffraction. Enfin, le troisième scénario est écarté, car les trois pics de Bragg obtenus ont sensiblement le même rapport d'intensité que ceux obtenus dans une expérience de diffraction X sur poudre.

Cette analyse nous a amené à conclure que la géométrie expérimentale n'est pas adéquate pour mener à bien des mesures GID dans une telle cellule. Dès lors notre objectif a consisté à optimiser notre procédure de mesure.

En vue d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit, nous avons ajusté l'empreinte du faisceau incident à la longueur L de la cellule. Ceci nous a permis d'éviter les pertes dues à la réflexion dans la géométrie coplanaire. À partir d'un angle de Bragg (2θ=12°, i.e. dans une géométrie non coplanaire) la quantité de matériau sondé par le détecteur est plus faible que celle indiquée par l'empreinte du faisceau. Cette quantité est représentée par la surface hachurée montrée par la Figure II.15a. Cette surface est obtenue en interceptant l'ouverture de la fente du détecteur avec la direction du faisceau direct. Afin d'estimer cette surface, nous faisons quelques hypothèses. Soit t_S la longueur des fentes S_0, S_1, S_2, il s'en suit que la surface hachurée de la Figure II.15a est donnée par :

$$\frac{t_s^2}{sin(2\theta)} \tag{II.1}$$

Le volume des cristallites qui diffusent sur le détecteur est donné par :

$$V = \frac{t_s^2 hc}{sin(2\theta)} \tag{II.2}$$

Avec c la couverture des particules et h leur hauteur. Pour plus de simplicité nous supposons que toutes les particules ont la même taille h. Pour une fente incidente d'ouverture $h_0 = 20\mu m$ et une fente de taille $h_2 = 0.5mm$ du détecteur, le volume de la solution qui diffuse qui est de $h_0 L t_s$, est largement plus important que celui des particules car la diffusion de la solution est isotrope et se produit à tout point localisé dans le faisceau direct. Nous montrons qu'à un angle de diffusion 2θ donné, le rapport du volume d'eau

diffusant et celui des cristaux diffusant est égal à :

$$\frac{h_0 L sin(2\theta)}{t_s hc} \tag{II.3}$$

et peut atteindre pour une couverture totale du substrat par les particules :

$$\frac{h_0 L sin(2\theta)}{t_s h} \approx \frac{20 h_0}{h} \tag{II.4}$$

Au début de la croissance, la taille des cristaux est petite comparée à h_0 ainsi le rapport peut être extrêmement important (supérieur à 1000). Cela prouve que la diffusion de la solution est un obstacle majeur pour faire des mesures correctes de la cinétique en mode GID. Pour éviter ce problème, deux solutions nous sont offertes. La première consiste à réduire l'empreinte du faisceau et la longueur L de la cellule à la longueur AB vue par le détecteur comme le montre la Figure II.15a. La réduction de la longueur L à 2.5mm, dix fois moins importante que la longueur de la cellule dont nous disposions serait parfaitement adaptée. De plus, le bruit de fond peut aussi être amoindri en réduisant la taille du côté vertical du faisceau et en le rendant aussi fin que possible pour réduire la diffusion au dessus du liquide. Cependant, il ne nous a pas été possible de réaliser ce dispositif pendant notre expérience. Par ailleurs, il aurait fallu disposer d'un faisceau submicronique. Cette option s'avère être la plus appropriée pour réaliser une telle expérience. La deuxième solution consiste à diffuser avec une quantité importante de particules en transmission à travers la cellule remplie de liquide. Nous avons finalement opté pour cette dernière solution, en augmentant la hauteur de la fente h_0 à $80\mu m$ et en déplaçant la partie inférieure du faisceau à la partie supérieure de la surface de l'échantillon. Cette solution présente cependant l'inconvénient de mesurer simultanément la cinétique de croissance que la sédimentation de particules localisées à la proximité de la surface du substrat.

3.2.1 Résultats des mesures in-situ

C'est dans ces conditions que nous avons pu suivre la cinétique de croissance des nanoparticules de ZnO avec une solution de concentration spécifique 0.05M. Tous les résultats collectés en in-situ ont été obtenus à cette concentration. Celle-ci est considérée comme critique compte tenu du fait qu'au dessus de cette valeur la cinétique est trop rapide et en dessous, la formation de nanoparticules est lente, mais reste mesurable. En effet, avec une concentration de 0.1M, quelques minutes après avoir préparé une solution, nous remarquons à l'oeil nu un sol turbide de nanocristaux de ZnO. De telles observations

démontrent que les particules de ZnO ont nucléé à l'intérieur de la solution à l'opposition de l'hétéro nucléation à la surface du substrat. Au cours du temps, une solution colloïdale se forme par une agrégation de petits cristaux qui croissent en taille et finissent par tomber sur le substrat. A une concentration C=0.05M, la formation visible à l'oeil nu n'est plus possible. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi cette concentration spécifique pour réaliser nos mesures. A noter que la discrimination entre la croissance et la sédimentation n'était pas possible en raison de la géométrie du dispositif expérimental.

Comme montré à la Figure II.17 nous avons réussi à suivre la cinétique de notre procédé. Nous observons un changement de la largeur des pics de Bragg et du bruit de fond au cours du temps. La formation d'un grand nombre de cristallites dans le faisceau peut expliquer ce phénomène. La diminution de la largeur des pics au cours du temps atteste la présence des cristaux de plus en plus gros. Ce phénomène est dû à la croissance continue des nano cristaux combinée à la sédimentation qui se produit simultanément.

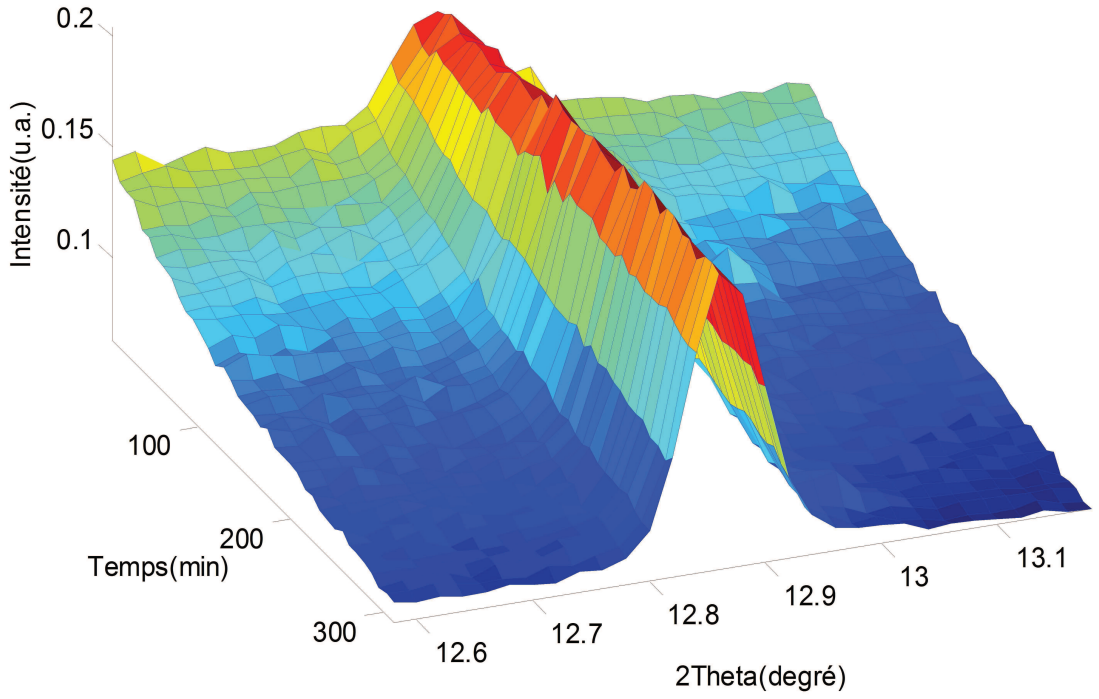


Figure II.17 – Évolution en fonction du temps du pic de Bragg (101) au cours de la croissance du ZnO par voie hydrothermale.

L'observation de la Figure II.17 permet de dire que l'intensité du pic croit alors que le bruit de fond issu de la diffusion de l'eau décroît au cours du temps. Il est important de noter que le temps d'alignement avant la mesure d'un pic de Bragg est estimé à 8 minutes.

Pour un temps t donné, l'analyse quantitative de la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) et de l'intensité du pic après soustraction du bruit de fond passe par l'affinement des données par la méthode des moindres carrés. Le pic le plus intense localisé à 2θ=12.8 ° est choisi pour l'analyse des données. Ainsi, l'évolution de la largeur et de l'intensité du pic en fonction du temps est affinée. Des fonctions exponentielles nous ont permis de décrire ces deux phénomènes. L'intensité du pic est décrite par la fonction :

$$I(t) = I_{max}[1 - e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}}] \tag{II.5}$$

Tandis que la largeur de pic est décrite par une exponentielle décroissante par la relation suivante :

$$w = w_{max} e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} + w_{res} \tag{II.6}$$

avec w_{res} la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM) de la fonction de résolution, τ la constante de temps caractéristique de la croissance et t_0 introduit pour prendre en compte le décalage entre la fabrication de la solution et le démarrage des mesures.

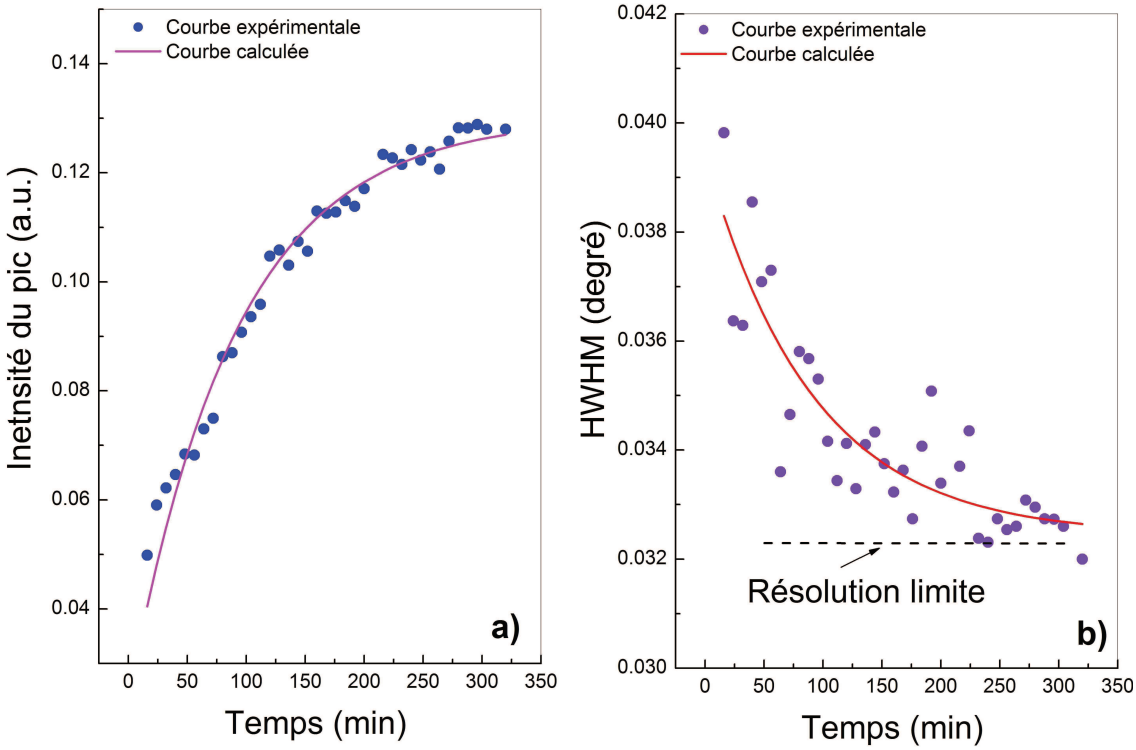


Figure II.18 – (a)L'intensité de la réflexion de Bragg 101 mesurée en in-situ durant la croissance du ZnO par la technique ACG et (b)la demi-largeur à mi hauteur (HWHM)

Comme montré aux Figures II.18 (a) et (b) les deux courbes peuvent être simultanément affinées avec la même série de paramètres τ et t_0. Les meilleurs affinements des données sont obtenus avec les paramètres t_0=-17 min et τ =90 min. Ces valeurs sont en parfait accord avec ce que nous pouvions attendre de nos expériences. En effet, entre le temps de préparation de la solution et le démarrage des mesures près de 10 min se sont écoulées. À noter aussi que la procédure d'alignement prend également quelques minutes. De plus, les expériences ex-situ montrent clairement qu'après 1 heure à une température de 90 °C, la surface du substrat est couverte de cristallites. Alors que notre expérience est effectuée à 55 °C, la constante de temps τ=90 min trouvée est cohérente. La valeur de HWHM à t=16 min est de 0.0412° alors que la limite instrumentale (FWHM) tend vers 0.0644 °. Sherrer [17] a formulé la relation qui existe entre le diamètre des cristallites D et la largeur w d'une raie de diffraction de la façon suivante :

$$D = \frac{K\lambda}{wcos(2\theta/2)} \tag{II.7}$$

avec λ la longueur d'onde monochromatique utilisée lors de la mesure, K est une constante qui vaut 0.93, w représente la largeur à mi hauteur (FWHM) et 2θ angle de Bragg au sommet de la raie.

L'élargissement mesuré est corrigé de l'élargissement instrumental en utilisant plusieurs formules.

– Formule de Scherrer :

$$w = w_{mesuré-sur-le-diffractogramme} - w_{instrumental} \tag{II.8}$$

– Formule d'Anantharaman :

$$w = \frac{(w_{mesuré-sur-le-diffractogramme})^2 - (w_{instrumental})^2}{w_{mesuré-sur-le-diffractogramme}} \tag{II.9}$$

– Formule de Warren :

$$(w)^2 = (w_{mesuré-sur-le-diffractogramme})^2 - (w_{instrumental})^2 \tag{II.10}$$

A l'aide de ces formules nous avons pu calculer la distribution de diamètre D des cristallites en fonction du temps.

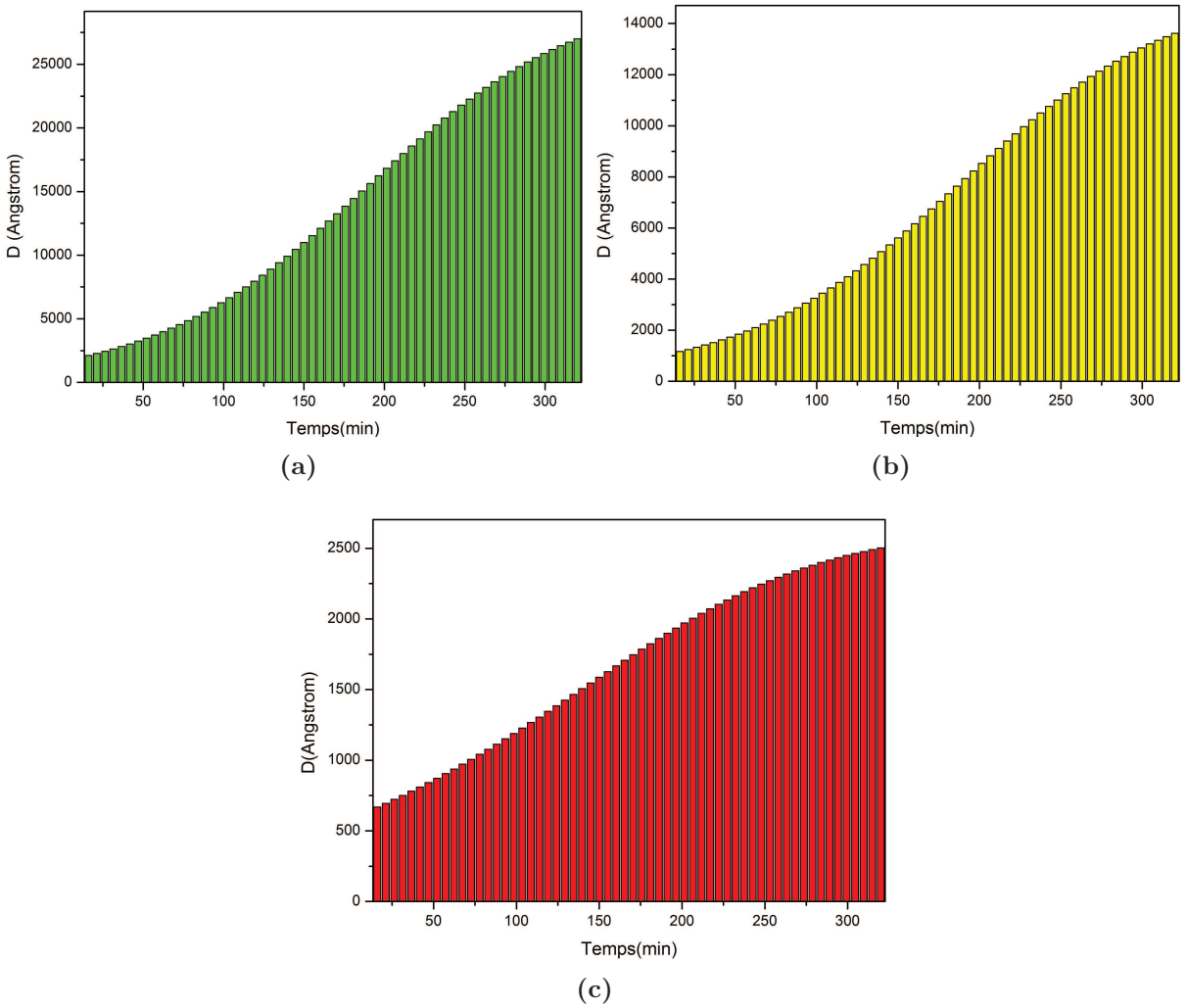


Figure II.19 – Distribution de diamètre en fonction du temps obtenue par la formule de(a) Scherrer, (b) Anantharaman et (c) Warren

Ainsi, dès l'ouverture de la fente du détecteur nous obtenons des cristaux de diamètre 212nm, 116nm et 67nm selon respectivement Sherrer [17], Anantharaman [18] et Warren [19] à t=16min. Après 5 heures de temps, nous trouvons un diamètre moyen, relativement aux trois formules utilisées respectivement 2.7μm, 1.3μm et 0.25μm. De tous ces résultats trouvés, nous retiendrons ceux obtenus avec la formule d'Anantharaman qui aux yeux de certains scientifiques comme Martin, donne la meilleure approximation [20].

Nous noterons que :

1. les mesures effectuées ici sont en dehors de la portée de l'analyse MEB qui nous avait permis de faire les expériences ex-situ sur l'échantillon asséché
2. au tout début de notre expérience, la cinétique n'était pas mesurable à cause du temps assez long, nécessaire pour faire l'alignement. Néanmoins, nous avons pu clairement mettre en évidence la présence et la croissance de nanoparticules de ZnO de type structure Wurzite dans la solution.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il était possible de mesurer la cinétique de croissance et de sédimentation des nano cristaux de ZnO en in-situ par la diffusion en incidence rasante. La difficulté majeure rencontrée pendant cette étude était la domination de la diffusion par le solvant. Le très fort signal de ce dernier est dû à son large volume de diffusion comparé au faible volume de diffusion des nanoparticules. Nous imputons ce problème à la géométrie de la cellule utilisée pour faire nos mesures. Malgré les insuffisances de notre géométrie nous avons pu mettre en évidence l'existence de nano cristaux de ZnO dans la solution présentant une symétrie $P6_3mc$. Durant nos expériences nous avons remarqué, en fonction du temps, que l'augmentation exponentielle de l'intensité du pic est corrélée avec la décroissance simultanée de la largeur du pic.

Dans le futur, l'expérience in situ réalisée dans ce travail peut être améliorée. Elle passera nécessairement par l'amélioration de notre cellule expérimentale en adaptant la taille du faisceau à la longueur de cette dernière, ou par l'utilisation d'un autre dispositif comme le "stop-flow".

Suite aux difficultés rencontrées lors de ces mesures nous avons poursuivi ce travail de thèse sur la fabrication des films minces de silice structurés par du Brij58. Nous présentons dans le chapitre suivant l'étude par diffusion des rayons X du diagramme de phase Eau/Brij58.

Bibliographie

[1] Vayssieres L. : *Adv. Mater.*, 15:464–466, 2003. 21, 38

[2] Tian Z.R., Voigt J.A., Liu J., Mckenzie B., Mcdermott M.J., Rodriguez M.A., Konishi H. et Xu H. : *Nat. Mater.*, 2:821, 2003. 21

[3] Vayssieres L., Keis K., Lindquist S.T. et Hagfeldt A. : *Phys. Chem. B*, 105:3350, 2001. 21

[4] Greene L.E., Yuhas B.D., Law M., Zitoun D. et Yang P. : *Inorg. Chem.*, 45:7535, 2006. 22

[5] Satoshi Yamabi et Hiroaki Imai : *J. Mater. Chem.*, 12:3773–3778, 2002. 22

[6] Andres Verges M., Mifsud A. et Serna V. : Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions. *J. CHEM. SOC. FARADAY TRANS.*, 6:959–963, 1990. 28

[7] Lutterotti L. et Scardi P. : *J. Appl. Cryst.*, 23:246–252, 1990. 28

[8] J. Gleize : *Dynamique de réseau de nanostructures à base de nitrures d'éléments III à grande bande interdite : effets de l'anisotropie de la structure würtzite.* Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III (, 2001. Thèse de Doctorat. 30, 240

[9] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straburg, M. Dworzak, U. Haboeck et A. V Rodina : *Phys. Stat. Sol.*, 241:231, 2004. 30, 31, 249

[10] N. Ashkenov et AL. : *J. Appl. Phys.*, 93:126, 2003. 30, 31, 249

[11] Scott J.F. : Uv resonant raman scattering in zno. *Phys. rev. B*, 2:1209, 1970. 32

[12] Damen T.C., Porto S.P.S. et Tell B. : *Phys. Rev.*, 142, 1966. 32

[13] Rajalakshmi M., Arora A.K., Bendre B.S. et Mahamuni S. : *J. Appl. Phys.*, 87:2445, 2000. 35

[14] Xing Y.J., Xi Z.H., Xue Z.Q., Zhang X.D., Song J.H., Wang R.M., Xu J., Song Y., Zhang S.L. et Yu D.P. : Optical properties of zno nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Applied Physics Letters*, 83(9):1689–1691, 2003. 35

[15] Nisha K.D., Navaneethan M., Ponnusamy S. et Muthamizhchelvan C. : Inorganic surface passivation of cds nanocrystals resulting in strong luminescence. *Journal of alloys and Compounds*, 486:844–847, 2009. 35

[16] Bruno MERCIER : *Étude des nanocristaux issus de différentes voies de synthèse.* Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, 2005. 35

[17] Scherrer P. : *Nash. Ges. Wiss. Gottingen*, pages 98–100, 26 sept. 1918. 44, 45

[18] Anantharaman T.R. et Christian J.W. : *Acta crystal*, 9:479, 1956. 45

[19] Warren B.E. : *J. Appl. Phys.*, 12:375, 1941. 45

[20] Martin G.A. : Détermination des tailles de particules métalliques et de leur distribution en catalyse hétérogène. *Revue Phys.Appl.*, 16:181–191, Mai 1981. 45

Chapitre III

Diagramme de phase binaire Eau/Brij58 étudié par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Introduction

L'objectif de ce travail a été de fabriquer des films minces mésoporeux de silice par la méthode EISA afin d'y insérer des nanoparticules de ZnO et d'étudier la condensation de fluides dans les pores. Contrairement aux travaux précédemment effectués au sein de notre équipe sur la même thématique, nous avons choisi de structurer la silice avec un autre tensioactif que ceux précédemment utilisés, le Brij58. Ce tensioactif est un copolymère dibloc dont la partie hydrophobe est une chaîne alkyle identique à celle rencontrée dans le CTAB. La partie hydrophile est par contre de l'oxyde de polyéthylène (PEO). De ce fait, contrairement au CTAB, le Brij58 est un tensioactif non ionique. La partie hydrophile du Brij58 est identique à celle du P123. Nous avons donc décidé d'utiliser le Brij58, intermédiaire entre le CTAB et le P123. Ainsi, nous pouvons nous attendre à ce que la taille des pores dans la silice structurée par ce tensioactif soit différente de celles précédemment trouvées. La taille des pores est conditionnée par la longueur de la chaîne alkyle hydrophobe, mais pas exclusivement. Avant de comprendre comment fabriquer de la silice mésoporeuse structurée par du Brij58, il est nécessaire de bien connaître le diagramme de phase du tensioactif qui est l'agent structurant. Ainsi, nous présentons dans ce chapitre l'étude faite sur le diagramme de phase binaire Eau/Brij58 par diffusion de rayons X.

Cette étude est motivée par le faible nombre d'informations trouvées dans la littérature concernant le diagramme de phase du Brij58 (Polyoxyde d'ethylène(20) cetyl ether). Mise

à part l'étude faite par diffusion des neutrons sur les micelles de Brij58 par Sheffer et al. 1998 [1] et celle réalisée par Mitchell sur le comportement de la phase du Polyoxyde d'ethylène avec l'eau [2, 3], la littérature sur ce sujet est quasi inexistante.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes structures formées par le Brij58 en analysant les résultats de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) pour des mélanges eau/Brij58 allant dans des proportions de 5 à 95% en masse à une température constante de 20 °C. Nous comparons ensuite nos résultats avec ceux déterminés sur le P123 (qui est un tribloc du type PEO/PPO/PEO)[4], en particulier les caractéristiques de la couronne de PEO (ou "shell"). Dans le cas du Brij58, il est en effet plus facile que dans celui du P123 de distinguer les propriétés du coeur hydrophobe et la couronne hydrophile dans le régime dilué de la phase micellaire. En effet, le grand avantage du Brij58 est de présenter une partie hydrophobe assez différente de sa partie hydrophile ce qui n'est pas le cas du P123. Dans ce dernier cas, il n'est pas facile de déterminer expérimentalement la densité électronique de la couronne dans la mesure où, d'une part , sa valeur n'est pas très différente ni de celle de l'eau ni de celle du PPO et d'autre part, le bloc de PEO est assez hydraté. La valeur estimée de la densité électronique de la couronne dépend principalement de la densité massique utilisée pour le bloc PEO. Dans le papier de Soni et al. sur le P123, cette densité était supposée égale à celle du copolymère tribloc, c'est-à-dire 1.018. Ceci conduit à une densité électronique de $334e^{-}.nm^{-3}$ très proche de celle de l'eau.

Nous avons utilisé comme modèle de calcul un modèle de micelles (coeur-couronne) dans l'approximation de Perkus-Yevick pour trouver les paramètres liés au bloc PEO et affiner notre facteur de structure. Nous avons, au préalable, estimé que la densité de ce bloc correspondait à celle du fondu et était égale à 1.16. Valeur à partir de laquelle, nous avons calculé la densité électronique de la couronne qui est d'environ $371e^{-}.nm^{-3}$, différente de celle de l'eau. Par ailleurs, la densité électronique du coeur hydrophobe de la chaine alkyle est calculée à partir de la densité d'hexadécane. Il y a par conséquent un grand contraste de la densité électronique entre le solvant, le coeur et la couronne dans un tel système. Contraste favorable pour mieux régler les paramètres du modèle utilisé que dans le cas du P123. Nous terminerons ce chapitre par une étude des propriétés mécaniques du mélange binaire Eau/Brij58 par la rhéologie en température.

1 Généralités sur les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire. Ils permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est à dire lipophile), par sa partie hydrophobe ; tandis qu'avec l'autre phase qui est polaire, interagira par sa partie hydrophile. L'une des propriétés fondamentales des tensioactifs est leur tendance à former des agrégats appelés communément des micelles. Le mot amphiphile a une racine grecque "amphi", qui signifie deux parties ; une partie soluble dans un liquide spécifique (la partie lyophile) et une autre partie insoluble (la partie lyophobe). Dans le cas où le fluide est de l'eau, on parle respectivement de partie hydrophile et hydrophobe.

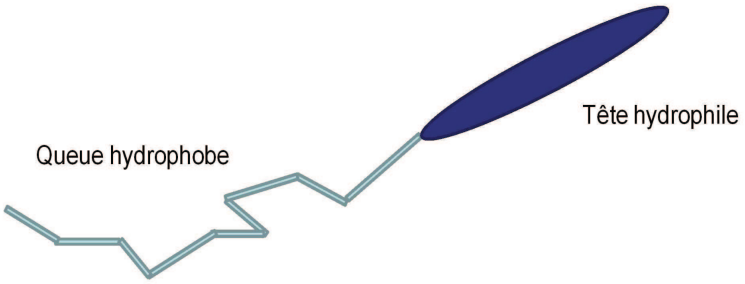


Figure III.1 – Illustration schématique d'une molécule amphiphile

Dans une micelle, le groupement hydrophobe du tensioactif est situé à l'intérieur de l'amas tandis que le groupe polaire est orienté en direction du solvant. La micelle devient ainsi une agrégation polaire avec une forte solubilité dans l'eau et une faible surface active.

1.1 Les micelles

Les micelles sont généralement produites à de très faibles concentrations de tensioactif dans de l'eau. La concentration à partir de laquelle les micelles commencent à se former est appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). Sa valeur dépend de la structure chimique du tensioactif, elle diminue quand la longueur de la chaine alkyle augmente.

1.2 La solubilité des tensioactifs

Elle dépend fortement de la température. Cette solubilité a tendance à être très faible à basse température et considérablement importante dans un domaine de température

relativement restreint. Cette dépendance de la solubilité du tensioactif à la température dans la région du point de Kraft est illustrée à la Figure III.2.

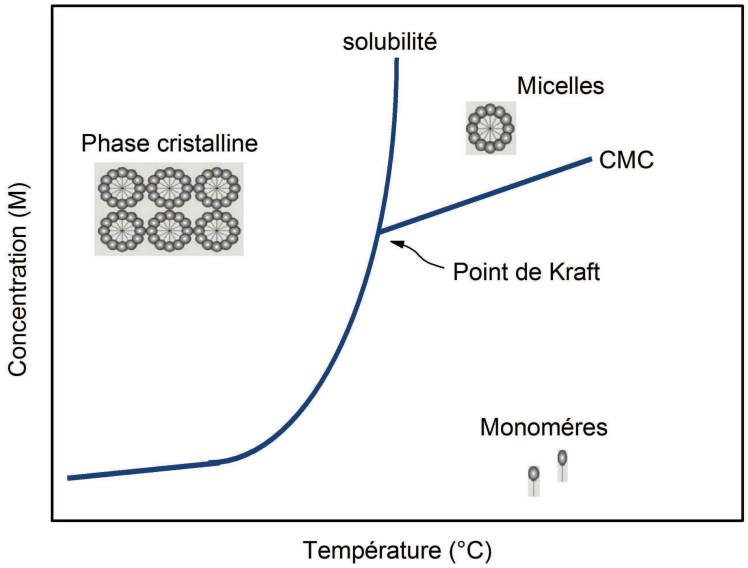


Figure III.2 – Dépendance de la solubilité du tensioactif à la température dans la région du point de Kraft [7]

Le point de Kraft représente le minimum de température auquel les tensioactifs forment des micelles. À cette température, la solubilité du tensioactif devient égale à la concentration critique micellaire (CMC) [8]. Le point de Kraft est fortement influencé par la longueur de la chaine alkyle. Il augmente considérablement lorsque cette dernière augmente, mais dépend aussi de la tête polaire.

2 Présentation du Brij58

Le Brij58 est un copolymère dibloc non ionique de formule stoechiométrique $C_{16}H_{114}O_{21}$. La molécule de Brij58 est constituée d'une queue alkyle hydrophobe $C_{16}H_{33}$ et d'une tête hydrophile, le polyoxyde d'ethylène $(OCH_2CH_2)_{20}OH$.

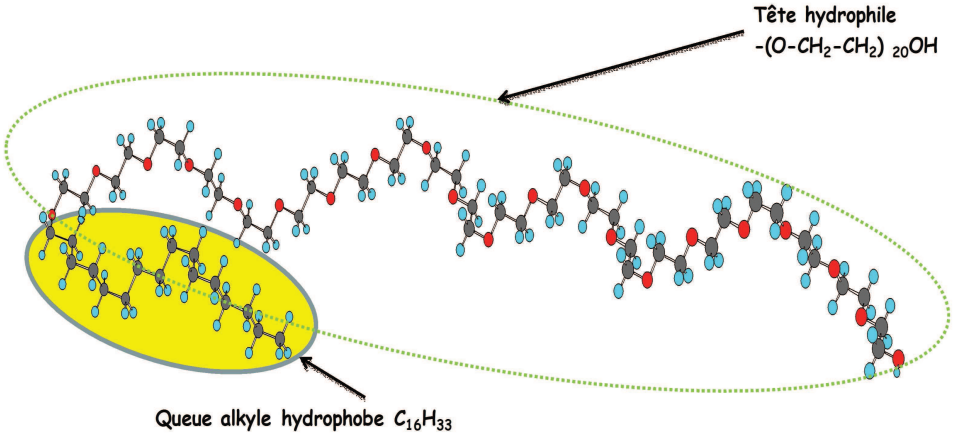


Figure III.3 – Représentation schématique de la molécule de Brij58

Le Brij58 appartient à la grande famille des Brij décrit par la formule générale : $CH_3(CH_2)_m(OCH_2CH_2)_nOH$. Ces tensioactifs diffèrent selon la valeur que prennent les indices m et n comme le montre le Tableau III.1.

Tableau III.1 – Quelques molécules de la famille des Brij de formule générale $C_m(EO)_n$

Noms dans le commerce	Formules
Brij35	$C_{12}EO_{23}$
Brij58	$C_{16}EO_{20}$
Brij30	$C_{12}EO_4$
Brij78	$C_{18}EO_{20}$
Brij98	$C_{18}EO_{20}$
Brij56	$C_{16}EO_{10}$
Brij76	$C_{18}EO_{10}$
Brij52	$C_{16}EO_2$
Brij72	$C_{18}EO_2$
Brij92	$C_{18}EO_2$

Le Brij58, utilisé dans cette étude est produit et commercialisé par Aldrich. Il a une masse molaire moyenne de 1123.5 g avec une densité massique de 0.978 g/ml et un point de fusion compris entre 41-49 °C. Sa concentration micellaire critique est estimée à 8.10^{-5}mol/L dans de l'eau pure à 25 °C.

3 Préparation des échantillons

Nos expériences sont effectuées avec des échantillons préparés bien au dessus de la concentration micellaire critique (CMC) dans des tubes capillaires pour les sols et dans une cellule avec des fenêtres en kapton pour les gels. Les solutions constituées d'eau et de Brij58 sont préalablement préparées puis conservées dans des fioles scellées avant d'être vieillies pendant plusieurs semaines à température ambiante. Pour faciliter la dissolution du tensioactif dans l'eau, les fioles ont été chauffées dans un bain-marie à une température de 45°C. Pour effectuer nos mesures SAXS, nous avons transféré les sols dans des tubes capillaires en borosilicate de diamètre 1.5mm fermés avec de la colle Araldite dix heures avant l'expérience en vue d'éviter d'éventuelles fuites de la solution durant la mise sous vide de l'enceinte expérimentale.

4 La carte visuelle du diagramme de phase

Le diagramme de phase binaire peut être obtenu par observation visuelle faite sur les flacons contenant le mélange eau/Brij58. Il suffit d'utiliser la méthode du retournement du flacon pour comprendre si le mélange est liquide ou s'il a gélifié. Ce diagramme est illustré par la Figure III.4. Nous constatons qu'à faible concentration, le système reste liquide jusqu'à une concentration de 35% en masse où il devient un gel transparent. Ce gel est observé jusqu'à une concentration de 70%. Puis le système devient biphasique, c'est à dire constitué d'un gel transparent dans la partie supérieure de la fiole et d'un gel turbide situé dans la partie inférieure. Au delà de 80% seul un gel turbide reste observable.

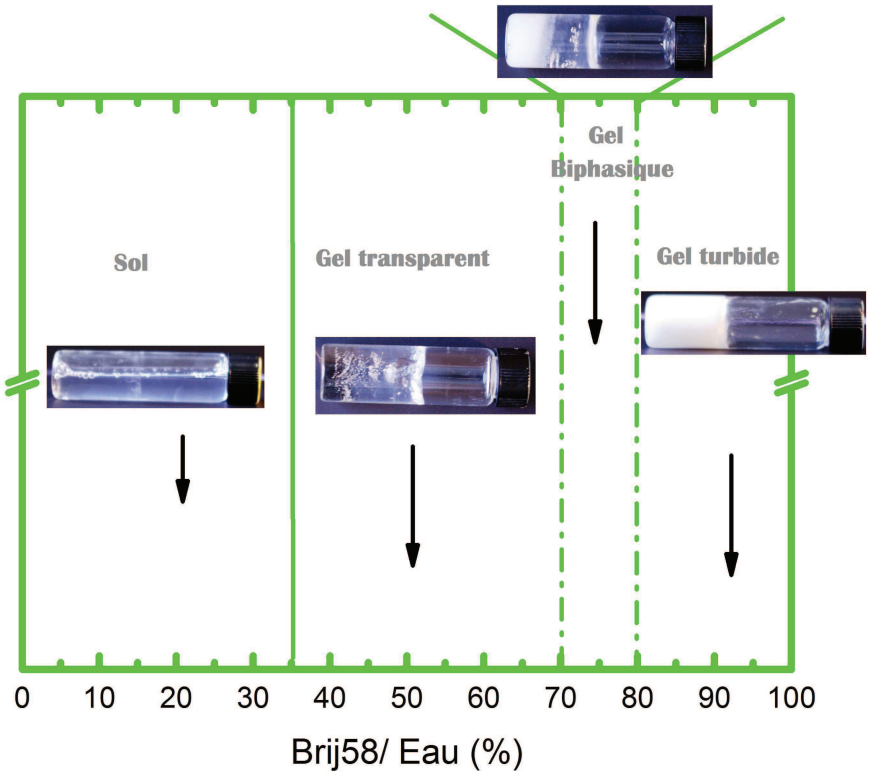


Figure III.4 – Les limites du diagramme de phase binaire eau/Brij58 d'après une observation visuelle. Toutes les fioles sont photographiées horizontalement pour mettre en évidence la phase liquide.

Après cette première analyse visuelle, permettant de délimiter les zones d'existences des différentes phases, une analyse des données obtenues par la diffusion des rayons X aux petits angles va nous permettre de connaître la nature de ces phases et leurs caractéristiques. Des informations quantitatives sur la structure des phases contenues dans le diagramme de phase sont obtenues en modélisant les courbes de diffusion.

5 Discussion des résultats SAXS

Les courbes SAXS du mélange binaire eau/Brij58 mesurées et calculées sont montrées à la Figure III.5 pour cinq concentrations : 5%, 10%, 15%, 20% , et 25% (en masse).

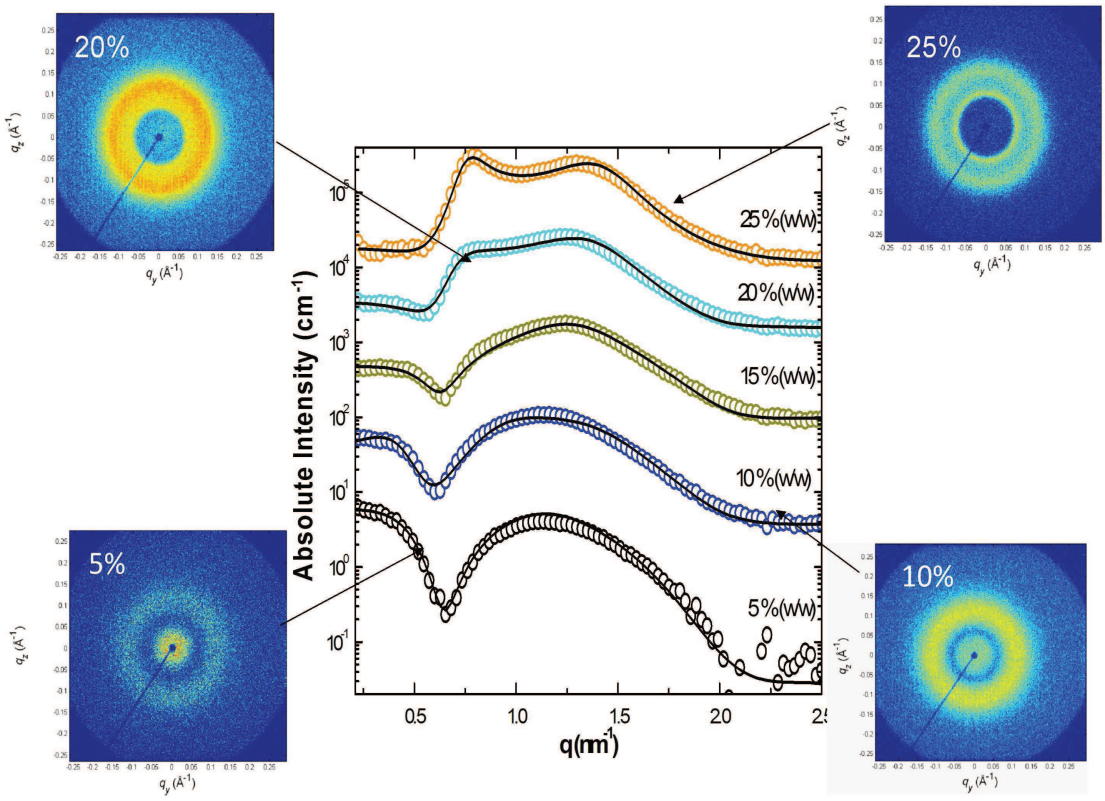


Figure III.5 – Courbes 1-D de diffusion aux petits angles (SAXS) (en trait plein) et calculée (en point), dans une échelle absolue et leurs clichés 2D correspondants. Chaque courbe est décalée du facteur 10 de son précédent pour plus de clarté

A 5% la corrélation entre micelles est très faible comme l'indique l'absence de pic de corrélation dans la région aux faibles valeurs de q. L'augmentation de la quantité de Brij58 produit de faibles intensités diffusées aux petits q, ce qui est en parfait accord avec le développement d'une forte corrélation entre les micelles présentes en solution. A 15%, la localisation d'un pic de corrélation aux environs de $q = 0.8nm^{-1}$ devient assez nette. Ce pic augmente en intensité dès lors que nous augmentons la concentration en Brij58 dans la solution. Les courbes SAXS ont été affinées avec le modèle de sphères dures de Percus-Yevick, utilisant une interaction de micelles sphériques coeur-couronne. Nous sommes conscients que ce modèle n'est pas très réaliste puisque les micelles de Brij58

ne sont pas des sphères dures. Toutefois, il permet d'obtenir des résultats correctes car nous jouons sur la polydispersité pour "ramollir" la micelle.

Le Tableau III.2 nous donne les résultats des paramètres affinés avec les barres d'erreurs indiquant le domaine au-delà duquel aucun changement considérable ne peut être observé par l'ajustement des données. Durant nos affinements, la densité électronique du solvant (eau) a été fixée à $334.4e^-/nm^{-3}$ (colonne 2 du Tableau III.2), tandis que les densités électroniques du coeur et de la couronne ont été considérées comme des paramètres libres.

Tableau III.2 – Fraction volumique ($\varphi_{Eau/Brij58}$), Densité de l'eau ρ_{Eau}, Rayon du coeur R_c, Densité du coeur ρ_c, Rayon de la couronne R_s, Densité de la couronne ρ_s, Polydispersité δ, Rayon effectif d'interaction de sphères dures R_{HS}, Fraction volumique obtenue par affinement η, Rayon moyen R_m

			Paramètres de F(q)				**Paramètres de S(q)**		
$\varphi_{Eau/Brij58}$ %	ρ_{Eau} $\pm 0.1e^-/nm^3$	R_c $\pm$0.05nm	ρ_c e^-/nm^3	R_s $\pm$ 0.05nm	ρ_s $\pm 6e^-/nm^3$	δ $\pm$0.001	R_{HS} $\pm$0.1nm	η $\pm$0.01	R_m $\pm$0.1nm
5.10	334.4	1.70	266	2.67	346	0.081	6.6	0.13	4.4
10.20	334.4	1.82	266	2.55	346	0.113	5.4	0.11	4.4
15.28	334.4	1.97	266	2.34	348	0.083	4.4	0.34	4.3
25.42	334.4	1.94	266	2.1	352	0.155	4.4	0.43	4.0

Au début de nos calculs, la densité électronique de l'alcane était maintenue libre et nous avons obtenu de bons affinements quand la valeur de cette densité électronique était proche de $240e^-nm^{-3}$. Ainsi, nous avons fixé cette densité électronique à $240e^-nm^{-3}$ et laissé libres tous les autres paramètres. Les résultats présentés dans le Tableau III.2 donnent un rayon de coeur estimé entre 1.7 et 1.94 nm. Cette valeur est assez proche de la longueur L=2.02 nm de la chaîne alkyle complètement étirée, en considérant que la longueur d'une liaison carbone carbone (C-C) est de 0.126 nm [9]. Cette légère différence peut être expliquée par une faible imbrication des chaînes alkyles dans le coeur. La polydispersité du coeur est assez constante avec un taux de 10% quelque soit la concentration en tensioactif. La longueur de la couronne décroît faiblement quand la concentration du tensioactif augmente et est comprise entre 2.67 nm à 5% et 2.1 nm à 25%. L'évolution du rayon du coeur et de l'épaisseur de la couronne est représentée à la Figure III.6a. Ces valeurs trouvées sont en bon accord avec celles mesurées par Sheffer et al par la technique de la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) [1]. Notons que le paramètre le plus

changeant est le rayon effectif de l'interaction des sphères dures traduisant l'interaction entre les micelles. Ce paramètre noté R_{HS} dans le modèle de Percus Yevick est à rapprocher d'un rayon hydrodynamique. Il décroît de 6.6 nm à 4.4 nm lorsque la concentration varie de 5% à 25% (voir FigureIII.6b). Cela incite à dire que les micelles sont de plus en plus proches les unes des autres, jusqu'à être en contact, quand la concentration de Brij58 augmente.

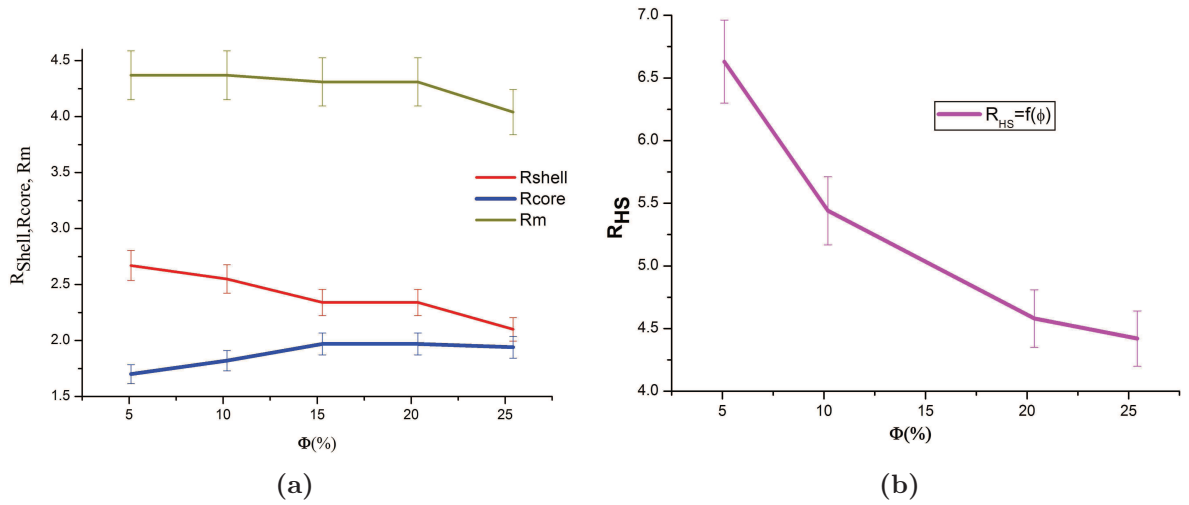


Figure III.6 – (a) Courbes du rayon du coeur, de la couronne et du rayon moyen des micelles en fonction de la concentration en Brij58,(b) Courbe du rayon de sphère dure en fonction de la concentration en Brij58

A 25%, R_{HS} devient presque égal aux rayons des micelles. Ceci est en parfait accord avec le fait qu'à 30% la phase micellaire se transforme en phase cristalline cubique. Notons que $R_{HS} > R_m$, ce qui montre la non imbrication des micelles. Nous constatons aussi que la densité électronique de la couronne est inférieure à celle du fondu avec une valeur typique proche de $350e^-/nm^{-3}$.

5.1 Analyse des phases micellaires

Les valeurs données par le Tableau III.2 provenant de l'affinement de nos courbes SAXS vont nous permettre de comprendre l'influence de l'augmentation de la concentration du tensioactif, du rôle de l'eau sur la couronne de PEO et comment l'eau est distribuée dans le volume de la solution. La connaissance de la densité électronique de la couronne va nous

permettre de trouver directement son degré d'hydratation x grace à la relation suivante :

$$x = \frac{\rho_{PEO} - \rho_{couronne}}{\rho_{PEO} - \rho_{Eau}} \tag{III.1}$$

La différence notable de densité électronique entre la couronne et celle du PEO pur nous permet d'affirmer avec certitude qu'une grande fraction de molécules d'eau n'est plus en phase aqueuse pure mais plutôt liée aux groupements polaires de PEO. En admettant que $\rho_{PEO} = 371e^{-}/nm^3$, nous pouvons conclure que x est égal à 43% à $\varphi = 15.2\%$. Ceci signifie que la couronne est fortement hydratée. L'hydratation de celle-ci tend a diminué quand φ augmente. Le volume d'eau contenu dans la couronne peut être estimé à chaque concentration suivant la relation :

$$V_{Eau-dans-la-couronne} = x\frac{4}{3}\pi[(R_c + R_s)^3 - R_c^3] \tag{III.2}$$

La connaissance de ce volume va nous permettre d'en déduire le nombre de molécules d'eau dans la couronne à partir de la relation :

$$N_{Eau-dans-la-couronne} = \frac{V_{Eau-dans-la-couronne}}{V_{molecule-eau}} \tag{III.3}$$

Le calcul pourra être effectué avec la connaissance de la valeur du volume occupé par une molécule d'eau de l'ordre de $V_{molécule-eau} = 0.030nm^3$. Nous évaluons ainsi le nombre de molécules d'eau par groupement d'oxyde d'éthylène (OE). En effet, le nombre de molécules d'oxyde d'éthylène dans une micelle de Brij58 est le produit du nombre d'agrégations et du nombre de monomères d'OE :

$$N_{OE} = 20N_{ag} \tag{III.4}$$

Le nombre d'agrégations peut être calculé à partir du rapport entre le nombre total d'électrons dans le coeur et du nombre total d'électrons dans une chaîne alkyle (Z=129). Il s'ensuit la relation suivante :

$$N_{ag} = \frac{4}{3}\pi\frac{R_c^3\rho_c}{129} \tag{III.5}$$

qui devient :

$$N_{Eau/OE} = \frac{N_{Eau-dans-la-couronne}}{20\frac{4}{3}\pi\frac{R_c^3\rho_c}{129}} \tag{III.6}$$

Cette information peut être utilisée pour calculer le volume occupé par un monomère d'OE. En effet, le volume occupé par le PEO dans la couronne est la différence entre le volume total de la couronne et le volume occupé par les molécules d'eau liées aux groupements ethoxy suivant la relation :

$$V_{POE-dans-la-couronne} = V_{couronne} - V_{Eau-liée} \tag{III.7}$$

Or nous savons que $V_{Eau-liée} = 0.03 N_{Eau-dans-la-couronne}$

Ainsi le volume d'une molécule d'OE est donnée par :

$$V_{OE} = \frac{V_{POE-dans-la-couronne}}{20 N_{ag}} \tag{III.8}$$

De plus, nous sommes en mesure de calculer le nombre et le volume de molécules d'eau non liées. Ainsi avons nous, dans un premier temps, calculé le rapport des molécules d'eau par unité de molécule de Brij58 en partant de la définition de la fraction massique :

$$\frac{m_{Brij}}{m_{Brij} + m_{Eau}} = \varphi = \frac{1}{1 + \frac{m_{Eau}}{m_{Brij}}} \Rightarrow \frac{m_{Eau}}{m_{Brij}} = \frac{1-\varphi}{\varphi} \tag{III.9}$$

Cette équation se traduit par le rapport molaire :

$$\frac{n_{Eau}}{n_{Brij}} = \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{M_{Brij}}{M_{Eau}} \tag{III.10}$$

Avec M_{Brij} et M_{Eau} les masses molaires respectives de Brij58 et d'eau. Ce rapport traduit le nombre de molécules d'eau par molécule de Brij58. Pour chaque micelle, nous avons donc N_{Eau} molécules d'eau donné par :

$$N_{Eau} = N_{ag} \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{M_{Brij}}{M_{Eau}} \tag{III.11}$$

En considérant qu'une partie de ses molécules se trouve piégée à l'intérieur de la couronne il reste un nombre de molécules d'eau non liées de :

$$N_{Eau-non-liée} = N_{ag} \frac{1-\varphi}{\varphi} \frac{M_{Brij}}{M_{Eau}} - N_{Eau-dans-la-couronne} \tag{III.12}$$

Nous déduisons, de la connaissance de ce nombre de molécules d'eau non liées par micelle, le volume occupé par ces dernières, qui nous permettra de calculer le volume

total occupé par une micelle ainsi que celui occupé par les molécules d'eau non liées.

$$V_t = V_{micelle} + V_{Eau-non-lié} \tag{III.13}$$

La connaissance de ce volume total va nous aider à déterminer la distance moyenne séparant chaque micelle en prenant la racine cubique du volume total.

$$a = (V_t)^{1/3} \tag{III.14}$$

Cette valeur a sera comparée à deux fois le rayon hydrodynamique R_{HS} déduite de l'affinement. De plus le rapport $V_{micelle}/V_t$ pourra être comparé à la valeur de η déduite également de l'affinement. Toutes les données résultant de l'analyse sont assignées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 – Fraction volumique (φ), Degré d'hydratation (x), nombre de molécules d'eau par OE ($N_{Eau/OE}$), Nombre d'agrégation (N_{ag}), Volume d'une molécule d'OE (V_{OE}), Distance moyenne (a) obtenu par calcul, Distance moyenne ($2R_{HS}$)obtenue par affinement, Fraction volumique ($V_{micelle}/V_t$), obtenue par le calcul et la fraction volumique (η) obtenue de l'affinement

$\varphi_{Eau/Brij58}$[%]	x[%]	$N_{Eau/OE}$	N_{ag}	$V_{OE}[nm^3]$	$a[nm]$	$2R_{HS}[nm]$	$V_{micelle}/V_t$	η
5.10	70	9	45	0.109	11.9	15.2	0.21	0.10
10.20	54	3	62	0.080	7.1	13.4	0.21	0.2
15.28	46	2	73	0.066	9.6	9	0.24	0.27
20.36	46	2	73	0.079	8.8	9	0.36	0.38
25.42	43	2	73	0.076	8.1	8.6	0.42	0.44

L'analyse de ce Tableau III.3 permet d'observer le comportement général des blocs de PEO et l'évolution des micelles lors du changement de la quantité d'eau. Notons que le degré d'hydratation diminue quand augmente la concentration de tensioactif allant par exemple de $x = 70\%$ à une fraction volumique $\varphi = 5.1\%$ à $x = 43\%$ pour $\varphi = 25.4\%$. De plus, le nombre d'agrégation augmente assez fortement de 45 à 73% aux fractions volumiques respectives 5.1 et 25.4%. Ces valeurs sont assez proche de celles trouvées par Schefer et al. avec l'étude des solutions de Brij58 par SANS ($N_{ag} = 71$) [1] à fortes concentrations, mais aussi proches de celles trouvées par Moore et al. ($N_{ag} = 49$) [10] par une étude en fluorescence à faible concentration.

L'augmentation du nombre d'agrégation impose que le nombre de molécules d'eau par OE diminue quand le nombre de chaînes de PEO augmente et que la quantité d'eau dans la couronne diminue. Le volume occupé par un bloc de OE est déduit de cette information. Il n'est pas surprenant de voir que ce volume change de $0.1nm^3$ à $0.076nm^3$. Il faut noter que ces valeurs représentent le volume occupé par un bloc d'OE entouré par des molécules d'eau à l'intérieur de la micelle.
Le volume d'une molécule d'OE évalué par Funasaki et al. Stanislava et al. par simulation est $V_{OE-molecule} = 0.0616nm^3$ [11, 12], est assez différent de celui trouvé. Néanmoins si nous supposons que ce volume est correct, nous sommes capables de calculer en retour quelques paramètres et de les comparer aux calculs précédents.

Nous allons commencer avec l'équation (III.14) pour déterminer le nombre de molécules d'eau par OE en supposant que le nombre d'agrégations est juste (cela implique que l'hypothèse faite sur le rayon et la densité électronique est bonne). Sur cette base nous pouvons déduire le volume du PEO dans la couronne, ainsi que le volume d'eau lié dans la couronne. Par conséquent, nous arrivons à déterminer le nombre de molécules et le degré d'hydratation x. Ces valeurs calculées sont listées dans le Tableau III.4

Tableau III.4 – Fraction volumique (φ), Nombre d'agrégation (N_{ag}), Volume de PEO dans la couronne ($V_{PEO-dans-la-couronne}$), Nombre de molécule d'eau par OE ($N_{Eau/OE}$), Degré d'hydratation (x), Densité électronique de la couronne (ρ_s)

φ[%]	N_{ag}	$V_{PEO-dans-la-couronne}[nm^3]$	$N_{Eau-dans-la-couronne}$	$N_{Eau/OE}$	x	$\rho_s[e^-/nm^3]$
5.10	45	55.4	4458	5	83.5	340
10.20	62	76.4	2327	2	34.7	358
15.28	73	89.9	1436	1	50.3	352
20.36	73	89.9	2030	1	41.8	355
25.42	73	89.9	1727	1	45.8	354

La comparaison des résultats listés dans le Tableau III.3 et III.4 révèle que le nombre de molécules d'eau par OE ne diffère pas trop entre les deux hypothèses. Ce qui n'est pas surprenant, car le volume d'eau surpasse celui de OE dans la couronne. Pour cette dernière hypothèse où le groupement OE est supposé être plus petit, nous trouvons logiquement que le degré d'hydratation est un peu plus important. De plus, nous avons calculé la densité électronique de la couronne comme le montre la dernière colonne du Tableau III.4. Nous remarquons que ces valeurs diffèrent de celles montrées dans le Tableau III.2 de moins 6%. Cela montre clairement que l'influence du volume d'OE n'est pas si importante. La

raison principale est que la couronne contient une très forte quantité d'eau.

Finalement, en nous basant sur les résultats montrés dans le Tableau III.3 nous pouvons extraire le volume total occupé par une micelle entourée de molécules d'eau ce qui nous permettra de déterminer le paramètre a. Ce paramètre a est une longueur caractéristique séparant deux micelles dans une solution. Comme déjà vu dans le Tableau III.3, ce paramètre diminue quand la teneur en eau diminue. Les valeurs trouvées pour le paramètre a sont assez proches de celles correspondants au double du rayon hydrodynamique obtenu à partir du facteur de structure. Les résultats obtenus du calcul du rapport du volume micellaire par rapport au volume total ($V_{micelle}/V_t$) sont en parfait accord avec ceux de la fraction volumique (η) obtenus après affinement des données expérimentales. Cependant, notons que la fraction volumique est surestimée de façon significative à faible concentration. Ceci est du probablement à une imperfection du modèle de sphère dure utilisé pour décrire les micelles. En effet, les chaînes de PEO se mélangent facilement avec de l'eau nécessitant une importante approximation pour décrire la micelle. La couronne des micelles constituées de PEO est fortement hydratée rendant ainsi difficile la délimitation entre l'eau et la couronne. Le modèle de Percus Yevick est donc mal adapté pour traiter l'interaction des micelles de Brij58.

5.2 Analyse des phases cristallines

Les phases cristallines sont observées au-delà de 30% jusqu'à une concentration 95% en Brij58 dans la solution, ce qui représente la concentration la plus élevée que nous ayons étudiée. D'intenses pics de Bragg caractéristiques des différentes symétries sont observés à la Figure III.7.

En dessous de 55%, les pics de Bragg se succèdent aux différentes positions $q_{hkl} = \frac{2\pi\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}}{a}$ avec les séquences suivantes :$\sqrt{3}$,2,$\sqrt{8}$,$\sqrt{11}$,$\sqrt{12}$,4,$\sqrt{19}$... typiques de la phase cubique de symétrie Fm3m.

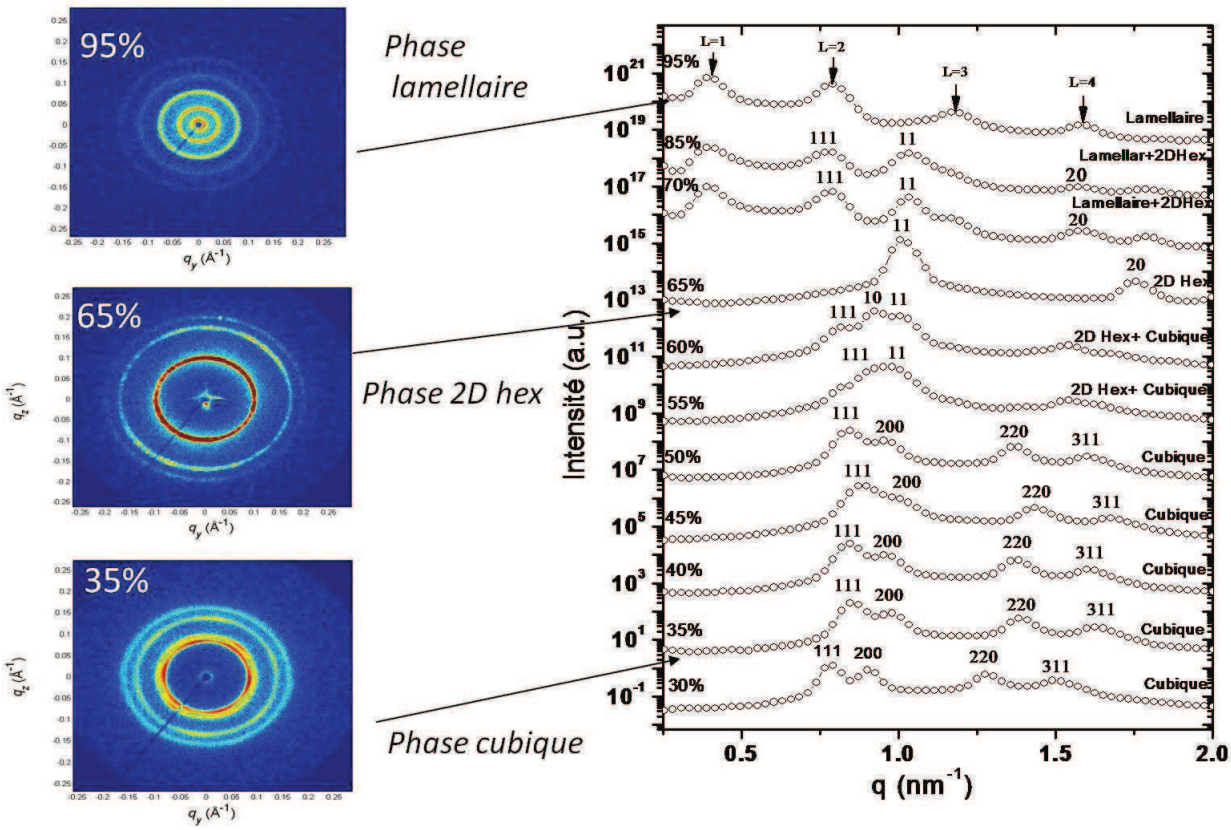


Figure III.7 – Clichés SAXS de structures lamellaire, 2D hexagonale et cubique et les courbes 1D caractéristiques aux différentes phases cristallines du système binaire Eau/Brij58, montrés consécutivement à l'augmentation de la fraction de Brij58. Toutes les courbes sont décalées pour plus de clarté

De 55% à 60% la coexistence entre une phase cubique et 2D hexagonale est très nette. A 65% seule la phase 2D hexagonale de symmétrie $p6m$ est présente avec des pics localisés aux positions $q_{hkl} = \frac{4\pi\sqrt{(h^2+k^2+hk)}}{a\sqrt{3}}$ suivant la séquence :1,$\sqrt{3}$,2, $\sqrt{7}$,3,$\sqrt{12}$,$\sqrt{13}$... Elle se transforme progressivement en une phase lamellaire pure à 95% avec des pics de Bragg localisés aux valeurs multiples de $q = 0.38nm^{-1}$ avec la séquence 1,2,3,4,5,.. Dans la région comprise entre 70 et 85% un mélange de deux phases est observé. Ces observations concordent parfaitement avec celles faites lors de l'analyse visuelle du diagramme de phase reportée à la Figure III.5. Les symétries cristallines typiques rencontrées lors de l'analyse du système Eau/Brij58 sont représentées dans le Tableau III.5 et les paramètres qui dérivent des positions des pics de Bragg listés dans le Tableau III.6.

Tableau III.5 – Morphologie des différentes phases cristallines du Brij58 avec l'indexation des pics de Bragg correspondants

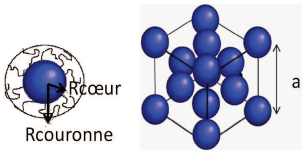
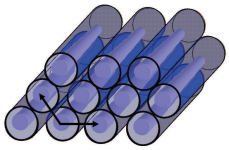
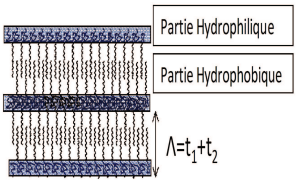
Phases	Morphologies	Indexations pics de Bragg
Cubique Fm3m		111 200 220 311 222
2D Hexagonale p6m		10 11 20 21
Lamellaire		1 2 3 4

Tableau III.6 – Fraction massique (%), Fraction volumique (%), Symétrie de Phase, Paramètre de maille *a(nm)* et Distance *d* entre les micelles

Fraction massique φ[%]	Fraction volumique (%)	Symétrie de Phase	Paramètre de maille a(nm)	distance entre deux micelles voisines d(nm)
30	30.4	Cubique Fm3m	13.6	9.60
35	35.5	Cubique Fm3m	12.8	9.04
40	40.5	Cubique Fm3m	12.9	9.12
45	45.5	Cubique Fm3m	12.3	8.7
50	50.5	Cubique Fm3m	13	8.48
55	55.5	2D Hex+Cubique	7.5	7.5
60	60.5	2D Hex+Cubique	7.1	7.5
65	65.5	2D Hex p6m	7.1	7.1
70	70.4	Lamellaire+2D Hex	17	-
85	85.5	Lamellaire+2D Hex	17	-
95	95.10	Lamellaire	16.5	-

À 30%, en se référant à la position des pics, nous notons que la phase cubique est typique d'une symétrie Fm3m. Cela signifie que les micelles occupent les sommets et le milieu des faces de la maille. Il est assez intéressant de constater qu'il est possible d'extraire, à partir du paramètre de maille, le rayon des micelles en supposant qu'elles sont en contact le long de la diagonale des faces et de les comparer au rayon des micelles dans le sol. Nous montrons que le paramètre de maille a de la symétrie cubique dépend de la distance moyenne d occupée par une micelle et ses voisines (voir FigureIII.8) par la relation suivante :

$$a\sqrt{2} = 2d \tag{III.15}$$

Cela nous donne une distance d/2=4.50nm à 35% assez proche du rayon moyen $R_m = 4.0nm$ obtenu dans le sol qui est en parfait accord avec $R_{HS} = 4.3nm$ pour une fraction volumique de 25%. Rappelons que cette distance d calculée représente la somme du rayon de la micelle plus la couche d'eau entourant la micelle dans une maille. L'observation de la phase cubique Fm3m montre que la compacité des micelles est optimale dès que

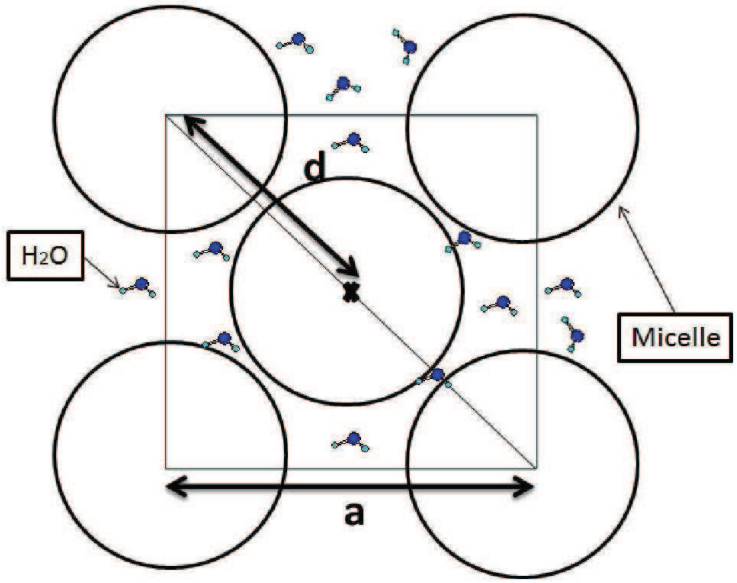


Figure III.8 – Relation entre le paramètre de maille a et rayon des micelles en considérant que les micelles sont en contact le long de la diagonale du cubique Fm3m

nous atteignons une fraction massique de 30%. Le domaine de stabilité de cette phase est assez large jusqu'à ce qu'elle disparaisse à 55%. Comme nous pouvions nous y attendre, la distance entre micelles diminue progressivement quand la quantité d'eau diminue. À la concentration massique de 55%, la réduction de la teneur en eau produit une transformation classique des micelles sphériques en micelles cylindriques. Ce phénomène très connu est lié au changement de courbure des micelles. Cet effet est caractérisé par une faible courbure à faible teneur en eau. Cela peut s'expliquer par le changement du paramètre de compacité. En effet, Israelachvili, Mitchell et Ninham avaient proposé un paramètre de compacité p permettant de prévoir les structures moléculaires auto-organisées [13, 14].

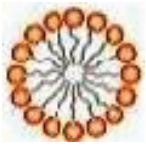
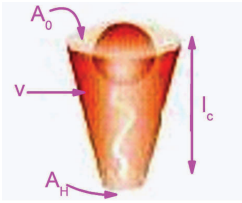
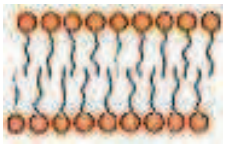
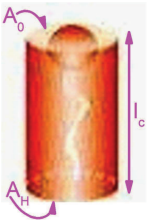
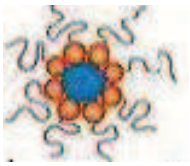
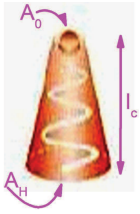
La Table III.7 montre toutes les illustrations des divers modèles d'assemblages moléculaires de structures colloïdales autoassociées, en fonction de la géométrie des molécules amphiphiles considérées individuellement. Le paramètre de compacité est défini par la relation :

$$p = \frac{v}{l_c A_0} \tag{III.16}$$

Avec v le volume de la portion hydrophobe de la molécule, l_c la longueur de la chaîne hydrocarbonée totalement étirée et A_0 la surface occupée par la tête polaire.

En considérant que le volume de la tête polaire d'une molécule amphiphile à chaîne

Tableau III.7 – Formes caractéristiques de lipides membranaires avec A_0 la surface de l'interface hydrophile, A_H celle de l'interface hydrophobe, l_c la longueur de la molécule, v le volume et p le facteur de compacité

Phases	Formes de la molécule	Facteurs de compacités	Nomenclatures
 Micellaire		p<1/3	Cône inversé
 Bicouche		$p \approx 1$	Cylindre
 Micelle inversée		p>1	Cône

unique est plus important que celui de sa portion hydrophobe alors le paramètre p est inférieur à 1/2 et suggère la formation de micelles. Un paramètre de compacité proche de 1 favorise la formation de structure lamellaire et un paramètre p compris entre 1/2 et 1 provoque celle de vésicules. Cependant, ce modèle très simplifié présente quelques faiblesses, car il ne prend pas en compte la force ionique, le pH, et la température.

De 55% à 60% nous avons le mélange d'une phase 2D hexagonale $p6m$ et d'une phase

cubique Fm3m. Dans cet intervalle de concentration, le paramètre de maille a_{Hex} est égal à deux fois la distance moyenne occupée par une micelle (voir Figure III.9) en se basant sur la relation suivante :

$$a_{Hex} = d \tag{III.17}$$

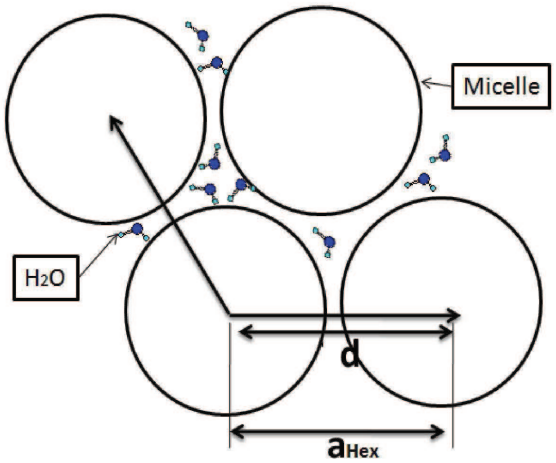


Figure III.9 – Relation entre le paramètre de maille a et rayon des micelles pour une structure 2D hexagonale.

Il est remarquable que pour la phase 2D hexagonale le paramètre de maille a_{Hex} (voir Figure III.9)comparé à celui de la phase cubique Fm3m diminue consécutivement à la diminution de la quantité d'eau. Une faible quantité d'eau reste localisée entre les micelles et les couronnes de PEO. Cela se traduit par une forte diminution de la distance d.

Finalement c'est à la concentration de 95% que nous observons la vraie phase lamellaire avec un paramètre de maille de l'ordre de c=16.5nm. Cela signifie que la longueur d'une seule molécule dans la phase lamellaire est de l'ordre de 8.2nm. Comme la longueur d'une liaison carbone carbone est de 0.126nm dans la chaîne alkyle [15, 16], la longueur de la chaîne alkyle ($C_{16}H_{33}$) est estimée à 2nm et celle de la partie hydrophile ($-(O-CH_2-CH_2)_{20}OH$) à 7nm.

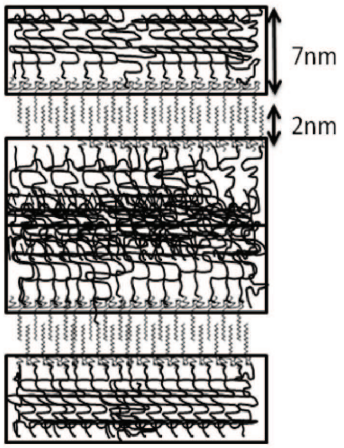


Figure III.10 – Détermination du paramètre de maille a en considérant la longueur de la partie hydrophobe et hydrophile dans la phase lamellaire.

Le calcul du paramètre de maille pour une chaîne complètement étendue est alors estimé à 18 nm. Avec une mesure égale à 16.5 nm, nous pouvons conclure que la partie hydrophile et hydrophobe sont légèrement imbriquées dans la phase lamellaire. La phase lamellaire est turbide ce qui témoigne de la faible quantité d'eau.

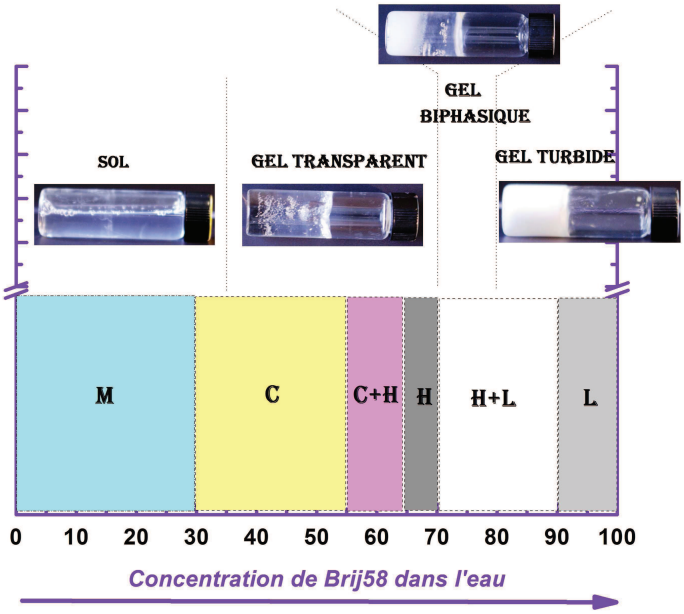


Figure III.11 – Diagramme de phase du système binaire eau/Brij58 à température ambiante. Avec une phase Micellaire M, une phase Cubique C, un mélange de phase Cubique et 2D Hexagonale C+H, une phase 2D Hexagonale pure H, un mélange de phase 2D Hexagonale et Lamellaire H+L, et enfin une phase Lamellaire L.

6 Mise en évidence de la transition solide liquide par la rhéologie

Afin de compléter l'étude faite sur le diagramme de phase binaire Eau/Brij58 par diffusion centrale des rayons X, à température ambiante, nous avons étudié la transition solide-liquide de ce mélange binaire à différentes concentrations, entre 10 et 90°C, par la rhéologie. Grâce à cette dernière technique nous avons pu accéder à une grandeur physique propre au matériau (suspensions denses de micelles) : l'élasticité, ce résultat est obtenu par des mesures en dynamique. Pour réaliser de telles mesures, l'échantillon est soumis à une contrainte sinusoïdale définie par :

$$\sigma(t) = \sigma_0 sin(\omega t) \tag{III.18}$$

avec $\omega/2\pi$ la fréquence des oscillations. La réponse $\gamma(t)$ à la contrainte $\sigma(t)$ s'écrit sous la forme :

$$\gamma(t) = \gamma_0 sin(\omega t)cos(\delta) + \gamma_0 cos(\omega t)sin(\delta) \tag{III.19}$$

avec δ déphasage ou angle de perte.

Le premier terme est lié au module de conservation (ou élastique) G' par la relation :

$$G' = \frac{\sigma_0 cos(\delta)}{\gamma_0} \tag{III.20}$$

et le second terme, en déphasage de $\pi/2$ avec la sollicitation, est lié au module de perte (ou visqueux) G" par la relation :

$$G'' = \frac{\sigma_0 sin(\delta)}{\gamma_0} \tag{III.21}$$

Nous avons réalisé nos expériences grâce à un rhéomètre à contrainte imposée AR2000 de TA instrument à une fréquence de 0.1Hz. Il dispose d'un système de régulation de température à effet Peltier.

La Figure III.12 montre des balayages en température pour différentes concentrations du mélange Eau/Brij58. Le module de conservation est tracé en fonction de la température. Nous remarquons, pour les systèmes très concentrés (supérieur à 30%), une divergence brutale du module de conservation à une certaine température. Ce phénomène est la signature de la transition solide liquide de notre système. Cette transition solide-liquide

découle du coincement des micelles les unes avec les autres [17, 18]. Les rampes obtenues lors du chauffage et du refroidissement présentent un écart inférieur à 3°C aux environs de la zone de transition, mais présente un hystérésis assez important à basse température. La réversibilité des rampes découle du caractère thermo-réversible du Brij58. Notons que la température de transition est fonction de la concentration [19].

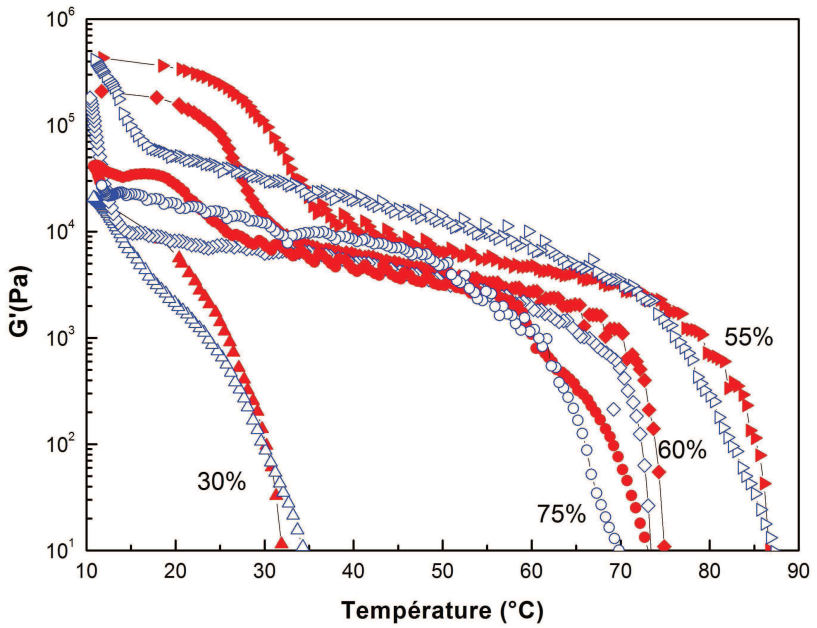


Figure III.12 – Quelques Rampes en température du mélange Eau/Brij58 à différentes concentrations pour le module de conservation. Symboles pleins : chauffage et symboles vides : refroidissement

Grâce aux rampes obtenues lors du chauffage et du refroidissement de notre système nous avons pu établir le diagramme d'état de la transition solide-liquide du mélange Eau/Brij58 en fonction de la concentration. En prenant G'=10 Pa comme référence de la transition solide-liquide pour toutes les concentrations, nous avons pu tracer la température de transition T_c en fonction des pourcentages massiques de Brij58 dans l'eau pure (voir Figure III.13).

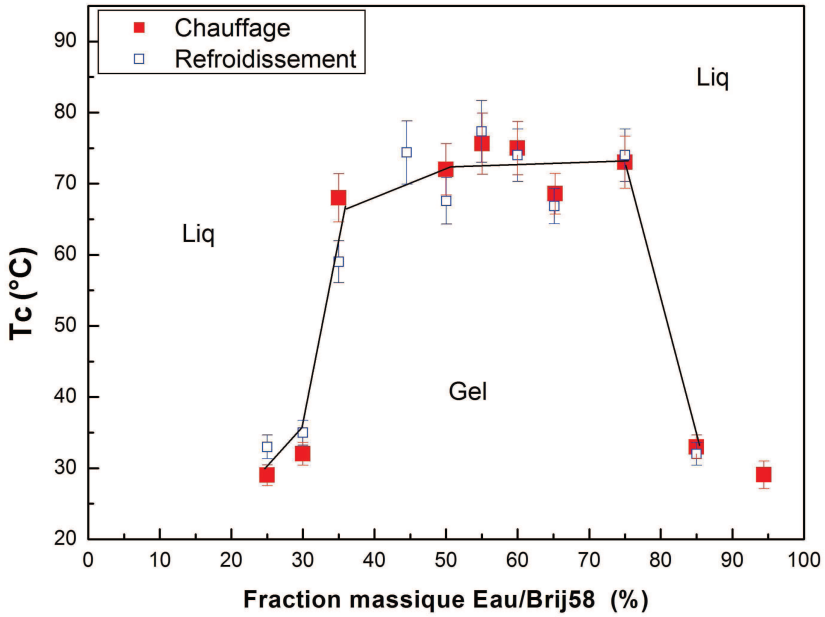


Figure III.13 – Diagramme d'état solide-liquide du mélange binaire Eau/Brij58 en fonction de la concentration. La ligne continue est un guide pour les yeux.

L'analyse de la Figure III.13 montre une augmentation de la température de transition lorsque le pourcentage massique de Brij58 augmente jusqu'à 50%. Entre 50 et 80% la température de transition semble se stabiliser autour de 80 et 90°C. Elle commence à diminuer à partir de 80% dû à un manque d'eau.

En définitive, nous pouvons dire que ce système de gel se particularise par le "jamming" qui est une transition solide-liquide se produisant très rapidement et réversible par dilution.

Conclusion

Dans ce chapitre, le diagramme de phase du mélange binaire eau/Brij58 a fait l'objet d'une étude par observation visuelle, par des mesures de diffusion centrale des rayons X et par rhéologie. Nous avons tout d'abord identifié la limite des différentes phases existantes grâce à une observation visuelle. Nous avons ensuite utilisé les données SAXS afin de déterminer la nature exacte de chacune de ces phases et leurs paramètres caractéristiques. La phase diluée a été analysée suivant le modèle polydisperse coeur-couronne (core-shell en anglais) de micelles sphériques. Pour les phases plus concentrées, l'interaction des micelles considérées comme des sphères dures a été étudiée dans le cadre du modèle de Percus-

Yevick. Les paramètres obtenus après affinement des données par Matlab nous ont permis de mieux connaître la morphologie des micelles et leurs interactions. En particulier les paramètres comme la densité électronique de la couronne, le rayon du coeur, l'épaisseur de la couronne, la polydispersité du coeur et le rayon de la sphère dure ont été trouvés. Nous avons pu en déduire le nombre d'agrégations et le degré d'hydratation des blocs de PEO. Un calcul spécifique a été effectué pour déterminer le volume d'eau non lié aux blocs de PEO puis la distance spécifique séparant deux micelles consécutives a été comparé au rayon de la sphère dure.

En définitive, nous avons réussi à identifier les phases cristallines présentes dans le système binaire eau/Brij58. Nous avons trouvé une phase cubique avec une symétrie Fm3m entre 30% et 50%, un mélange d'une phase 2D hexagonale et cubique dans l'intervalle 55 à 60%. La phase 2D hexagonale a été clairement identifiée à 65% et un mélange d'une phase 2D Hex et lamellaire est observable jusqu'à 85% où une phase lamellaire pure apparaît. À partir des paramètres de maille obtenus pour chaque phase, nous avons pu déterminer la distance moyenne d occupée par une micelle dans une phase cubique et 2D hexagonale. Nous pouvons également noter que ce diagramme de phase binaire du Brij58 (voir Figure III.11) est assez proche de celui du $C_{16}EO_{12}$ établi par Mitchell [2] par microscopie optique sauf que ce dernier ne permet pas d'identifier les mélanges de phases comme le fait si bien le SAXS. Par ailleurs, la stabilité des phases cristallines a été étudiée par rhéologie.

Bibliographie

[1] Schefer J., McDaniel R. et Schoenborn B. P. : *J. Phys. Chem .*, 92:729–732, 1988. 50, 57, 61

[2] Mitchell J. et AL. : *J. Chem. Soc.*, 79:975–1000, 1983. Faraday Trans. 1. 50, 74

[3] Jacques S., Rocca E., Stebe M.-J. et Steinmetz J. : *Surface and Coatings Technology*, 202:3878–3885, 2008. 50

[4] Soni S. S., Brotons G., Bellour M. et Narayanan T.and Gibaud A. : *J. Phys. Chem. B*, 31:15157–15165, 2006. 50

[5] Tanford C. : Theory of micelle formation, in aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 78:2469–2479, 1974.

[6] Reiss-Husson F. et Vittorio LUZZATI : *Journal of Physical Chemistry*, 12:3504–3511, 1964.

[7] Shinoda K.and Nakagawa T., Tamamushi B.-I. et Isemura T. : *Colloidal surfactants, physicochemical properties.* Academic Press, London, 1963. 52, 241

[8] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 2nd edition édition, 1997. 52

[9] BAPTISTE, Bulou A., Bardeau J.-F., Nouet V, Gibaud A., Wen K., Hoeppener S., Maoz R. et Sagiv J. : *Langmuir*, 20:6232–6237, 2004. 57

[10] Moore S. A., Harris M. ADAM A. et RAMA : *Fluid Phase Equilibria*, 251:110–113, 2007. 61

[11] Funasaki N., Hada S. et Neya S. : *J. Phys. Chem.*, 88:1243, 1984. 62

[12] Stanislava K. et Cveto K. : *Fluid Phase Equilibria*, 149:233–247, 1998. 62

[13] Israelachivili J.N., Mitchell J. et Ninham B.W. : Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Biophys. Acta*, 470:185–201, 1977. 67

[14] Israelachvili J. : *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press London, 2nd edition édition, 1992. 67

[15] Pauling L. : *The Nature of the Chemical Bond*. Cornell univ. press, ny, édition, 1960. 69

[16] Dewar M. J. S. et Schmeising H. N. : *Tetrahedron*, 11:96 – 120, 1960. 69

[17] Frédéric Renou : *Transition liquide-solide de micelles polymères en solutions denses*. Thèse de doctorat, Université du Maine, 2008. 72

[18] Hamley I.W. : *The Physics of block polymers*, 1998. 72

[19] Yamazaki R., Inomata K. et Nose T. : *Macromol. Chem. Phys.*, 203:2322–2328, 2002. 72

Chapitre IV

Analyse par rayons X des films minces mésoporeux de silice structurés par le Brij58

Introduction

Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet d'une étude intensive durant ces deux dernières décennies. Cet engouement a été suscité par de nombreuses applications techniques telles que la catalyse [1], la nano fluidique [2], l'encapsulation de matériaux et la fabrication de capteurs [3]. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) a classifié les matériaux poreux en trois catégories : les matériaux microporeux dont les diamètres de pores sont inférieurs à 2 nm, les matériaux mésoporeux avec des diamètres de pores compris entre 2 et 50 nm et enfin les matériaux macroporeux ayant des tailles de pores supérieurs à 50 nm [4]. Les matériaux mésoporeux ont été synthétisés pour la première fois en 1969 par Chiola et al.[5]. Cependant, par défaut d'analyse, le produit n'a pas été reconnu comme tel. C'est en 1992 que des chercheurs de la compagnie pétrolière américaine Mobil Oil Corporation ont pu reproduire des matériaux à base de silice identiques avec une forte porosité et des tailles de pores qui n'excèdent pas 2 nm [6, 7]. Les matériaux mésoporeux sont obtenus en mélangeant un tensioactif organique avec un précurseur de silice. Cela a été rendu possible grâce à la chimie du sol-gel, avec la formation d'une matrice de silice structurée par des micelles provenant de l'auto assemblage des molécules de tensioactifs en solution. Par la suite, de nombreux groupes ont cherché à fabriquer ces matériaux en films minces en utilisant la méthode d'auto-assemblage par évaporation induite du solvant développée par J. Brinker.

La Figure IV.1 montre des images de Microscopie Électronique à Balayage à haute résolution faites par Sandrine Dourdain au CEA, de quatre matrices de silice mésoporeuse de structure 2D hexagonale obtenue avec du F127 à différentes épaisseurs avec des pores

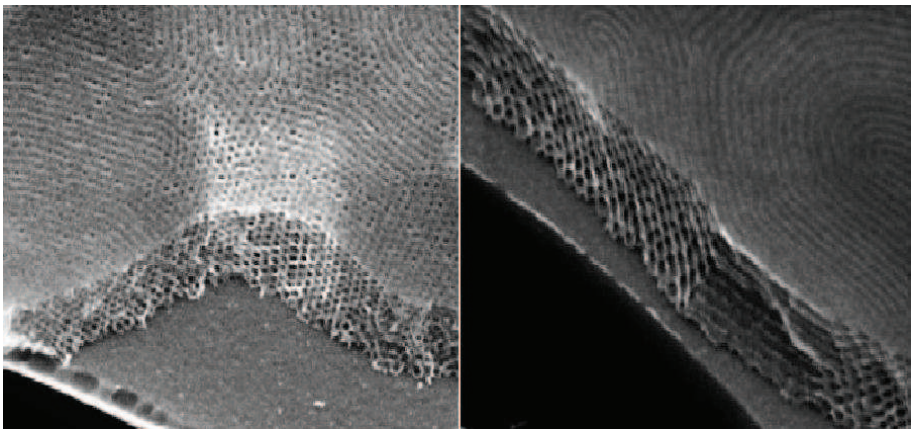


Figure IV.1 – Images MEB de films minces mésoporeux de silice structurés par du F127.

de 5.3 nm de diamètre. Ces images mettent en évidence, qu'il est possible d'obtenir des films minces hautement organisés de silice structurés par des tensioactifs.

Le tensioactif utilisé dans notre travail est le Brij58. Il est constitué de molécules amphiphiles composées d'une tête hydrophile et d'une queue hydrophobe. Le mélange du Brij58 avec de l'eau, au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), donne naissance à des micelles de forme et de taille régulières. Les micelles peuvent alors être utilisées pour servir de gabarit à la matrice de silice. Les techniques clés pour fabriquer des films minces mésoporeux sont le trempage ou "dip coating" et l'étalement ou " spin coating ". Dans les deux techniques, les films sont obtenus par le procédé d'auto-assemblage (EISA), qui consiste à l'auto- assemblage des micelles sur le substrat dû à l'évaporation du solvant très volatile comme l'éthanol. Ce procédé a été développé par le groupe de J. Brinker et celui d'Ozin, il y a une décennie [8–10].

La solution initiale, pour la technique EISA, contient tous les précurseurs tels que le tensioactif, l'eau acidulée, la silice et l'éthanol. L'évaporation rapide du solvant durant le retrait du substrat de la solution donne lieu à la formation d'une phase de cristal liquide fortement organisée scellée par la silice. Un traitement thermique de l'échantillon à 80 °C pendant 48heures dans une étuve va permettre la condensation du gel. Un recuit à 400 °C pendant une demi-heure ou un lavage à l'éthanol dans une étuve à 80 °C pendant une durée de 1h30 permet d'enlever le tensioactif pour n'avoir plus que le film mésoporeux de silice. Les films deviennent très poreux après extraction du tensioactif avec une porosité pouvant dépasser 40%. La détermination de la porosité des films minces est très difficile et jusqu'ici les deux techniques couramment utilisées sont l'analyse quantitative des films par réflectivité de rayons X et l'éllipsométrie. La taille des pores dépend fortement de

la nature du tensioactif utilisé pour servir de gabarit à la matrice d'oxyde. Une grande partie de la littérature est consacrée aux films minces structurés par du CTAB, du P123 ou du F127 [11–16].

Dans ce chapitre, nous avons étudié la formation des films minces mésoporeux de silice avec l'utilisation d'un tensioactif non ionique qui est le Brij58. Nous présentons l'analyse de tels films par réflectométrie de rayons X et par diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS : Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering). Le GISAXS est, sans conteste, la meilleure technique pour déterminer la mésostructure de tels matériaux [11, 17, 18]. En effet, les films minces sont généralement bien orientés dans la direction perpendiculaire au substrat et par conséquent le balayage conventionnel $\theta - 2\theta$ ne peut fournir que des informations dans la direction normale au substrat. Le GISAXS, mesurant la diffusion dans le plan et en dehors du plan du substrat apporte par conséquent l'information clé sur l'organisation de tels matériaux dans la direction parallèle au substrat. Ainsi, c'est une technique très importante, car elle nous permet de connaître la mésostructure finale de nos matériaux. Les paramètres importants pour fabriquer des mésostructures de bonne qualité, et qui seront étudiés dans ce chapitre, sont la composition de base de la solution, mais aussi l'influence de l'humidité relative du milieu. Nous ne manquerons pas également d'étudier la porosité de nos films. En effet, la porosité de la silice mésoporeuse joue un rôle crucial pour les applications utilisant des poudres ou la morphologie des films minces [19].

1 Processus de fabrication de films minces mésoporeux

1.1 Préparation de la solution initiale

L'autoassemblage induit par évaporation du solvant ou "Evaporation-Induced Self Assembly (EISA)" est un procédé décrit par Brinker et al. [20]. C'est une technique très connue pour fabriquer des films minces mésoporeux par voie sol-gel. Elle consiste à préparer une solution homogène très diluée de TétraEthylOrtoSilicate (TEOS) et du tensioactif dissout dans un mélange Eau/éthanol. Le dépôt du sol sur un substrat s'accompagne d'une évaporation du solvant qui entraine une augmentation de la concentration rapide et progressive de la concentration des précurseurs. Ainsi, la silice se condense autour des micelles qui ont fini de s'organiser. C'est ainsi qu'il a été conclu que l'auto assemblage

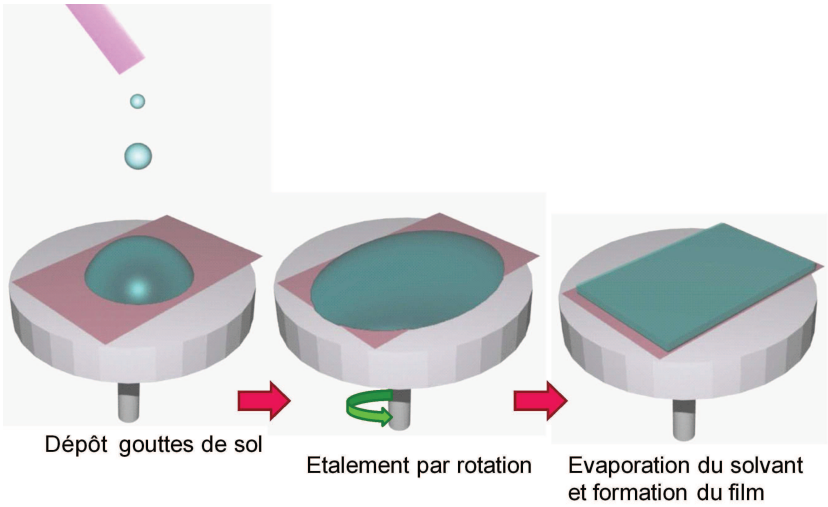
des tensioactifs, la polycondensation de la silice et donc la structuration des films sont donc induits par l'évaporation des solvants [20]. Les films que nous avons conçus ont été tous structurés par le Brij58. Rappelons que le Brij58, de formule brute $C_{56}H_{114}O_{21}$ est un polymère dibloc non ionique et se compose d'une queue alkyle hydrophobe $C_{16}H_{33}$ et une tête hydrophile, le polyoxyethylene $(O{-}CH_2{-}CH_2)_{20}OH$. La concentration micellaire critique (CMC) du Brij58 dans de l'eau pure est de 0.08 mM à 25 °C. Les films sont fabriqués à partir des solutions initiales préparées en deux étapes. Premièrement, une masse donnée de Brij58 est dissoute dans 36,79 g d'éthanol pur. Afin que la solution soit parfaitement homogène, nous l'agitons pendant une dizaine de minutes. À la solution, nous ajoutons 0.8g d'eau pure, 0.21 g d'Acide chlorhydrique (HCl) et 2.5 g de Tétraethylorthosilicate (TEOS). La solution résultante est vieillie pendant un certains temps sous agitation magnétique à température ambiante. La solution finale (solution stock) correspond aux fractions molaires : TEOS :1 ; Brij58 :n_{Brij58} ; EtOH :66.7 ; H_2O :3.3 ; HCl :0.47.

1.2 Les techniques de dépôt

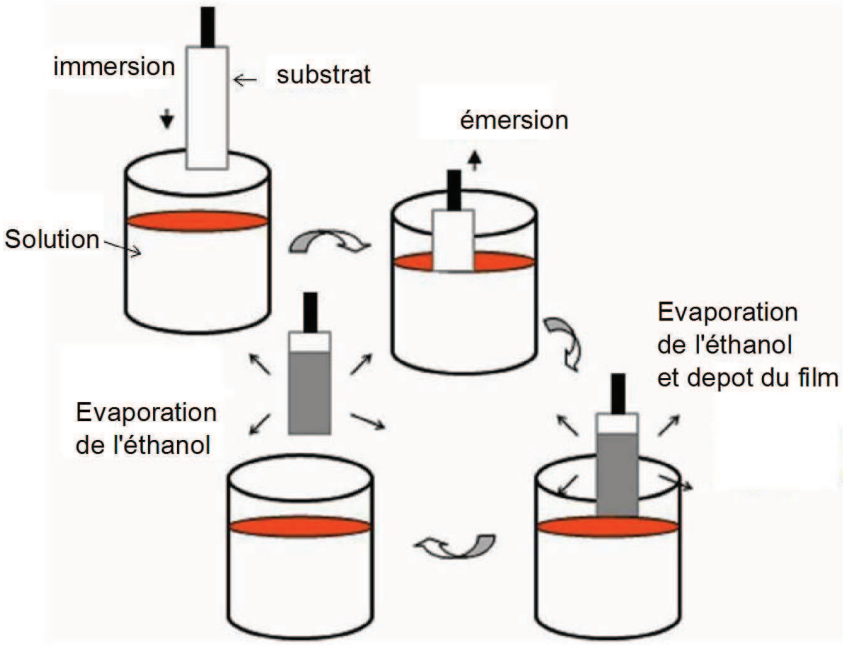
Les deux techniques les plus connues pour fabriquer des couches minces sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating). L'intérêt majeur de ces techniques réside dans la possibilité de contrôler les épaisseurs des films déposés, en faisant varier la vitesse de dépôt à pression ambiante et à température contrôlée. Pour les dépôts à la tournette (spin-coating), le sol n'étant pas très visqueux, il est possible d'obtenir des dépôts fins et uniformes. Ce procédé est illustré à la Figure IV.2a.

Dans ce travail, les films minces mésoporeux de silice ont été fabriqués par la technique du trempage-retrait avec des substrats de verre ou de silicium, à vitesse constante dans une solution contenant les précurseurs initiaux. Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces. Le trempage peut être subdivisé en cinq phases : immersion, émersion, déposition, évaporation et drainage. Toutes ces étapes peuvent être observées sur la Figure IV.2b [21, 22].

La vitesse de dépôt et l'environnement à savoir la température et l'humidité sont minutieusement contrôlés en vue de la reproductibilité. L'épaisseur du dépôt augmente généralement avec la vitesse de retrait du substrat trempé dans la solution. En effet, davantage de fluide est arraché par la surface du substrat avant que les forces de gravité ne



(a)



(b)

Figure IV.2 – (a) Illustration schématique du procédé de spin-coating(b)Illustration schématique de différentes phases importantes dans le processus du dip-coating.

refoulent ce dernier dans la solution. L'épaisseur de notre film est grandement influencée par la viscosité, la densité et la tension de surface de la solution, d'où la nécessité de diluer la solution initiale avec de l'éthanol pour obtenir des solutions moins visqueuses et par conséquent des films moins épais. Nos films sont fabriqués à différents temps de

vieillissement de la solution, le dépôt pouvant se faire juste après la préparation de la solution ou plusieurs heures après. Les conditions dans lesquelles les meilleurs films sont obtenus sont étudiées en fonction de l'humidité relative afin d'estimer l'influence de ce paramètre. Nos films sont par la suite caractérisés aussi bien par la réflectivité des rayons X que par la diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Les expériences de réflectivités de rayon X sont menées sur le réflectomètre Panalytical du laboratoire de Physique et de l'État condensé (LPEC). Les mesures sont effectuées à température ambiante dans une cellule d'humidité contrôlée, avec les longueurs d'onde $K_{\alpha 1}$ $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Ces deux techniques sont largement décrites en Annexe 2.

2 Caractérisation de mésostructures

2.1 Réflectivité des rayons X appliquée aux films minces mésoporeux

La réflectivité de rayons X (XRR) est une technique non destructive. Elle permet de mesurer les propriétés des films minces telles que l'épaisseur, la distribution latérale de la densité électronique moyenne normale à la surface et la rugosité interfaciale. Dans le cas des films mésostructurés, la réflectivité est plus complexe comparée à ce que nous pouvons observer dans le cas d'un film mince. La principale raison est que le film n'est pas homogène et peut être divisé en plusieurs strates décrivant les régions de densités électroniques constantes comme montré à la Figure IV.3.

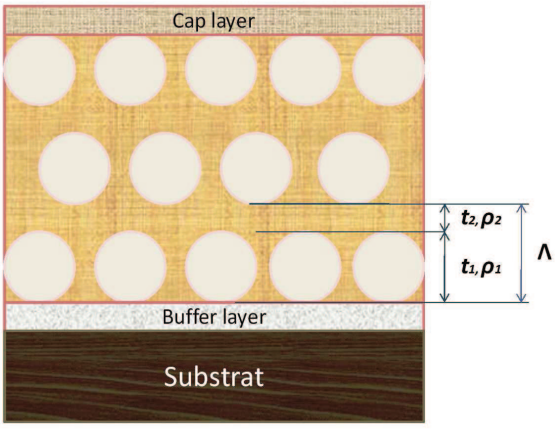


Figure IV.3 – Illustration du modèle de films minces mésoporeux ayant une symétrie 2D hexagonale.

Ainsi, ces différentes régions présentent une certaine périodicité, définie par une répétition de séquence de couches de silice et de tensioactif (épaisseur t_1, densité électronique ρ_1) suivie d'une couche de silice (épaisseur t_2, densité électronique ρ_2) répétée N fois. La réflectivité des rayons X permet de voir les pics de Bragg caractéristiques de cette période $\Lambda = t_1 + t_2$ et les franges de Kiessig caractéristiques de l'épaisseur totale du film (voir Figure IV.4). La distance entre deux pics de Bragg dans l'espace des q est inversement proportionnelle à la période des multicouches et celle entre deux franges de Kiessig est inversement proportionnelle à l'épaisseur du film mince (Il faut noter que si nous observons N-2 franges entre deux pics de Bragg, il y a alors N bicouches déposées sur le substrat). Cette méthode approximative permet de déterminer immédiatement N avec une incertitude de 1.

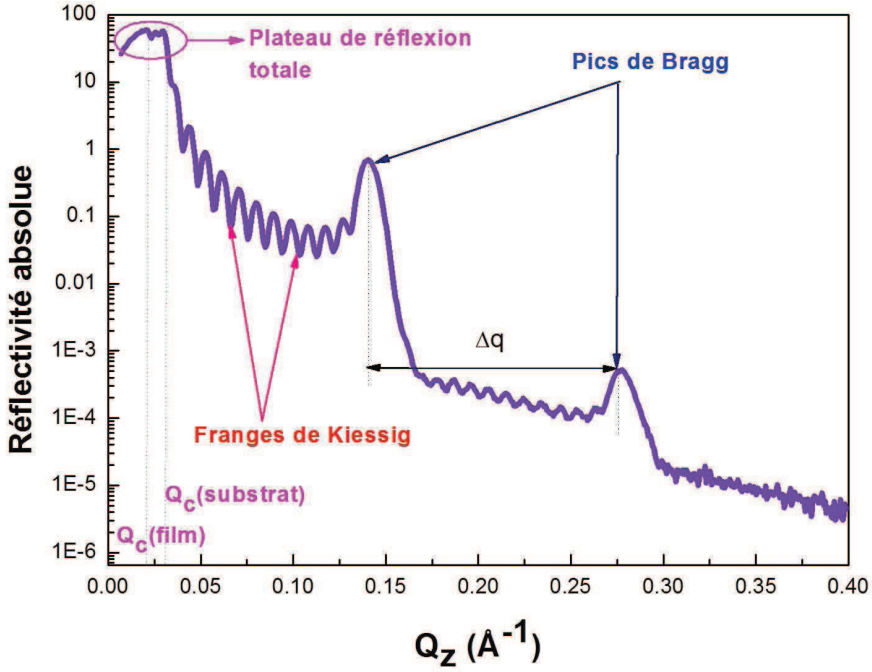


Figure IV.4 – Courbe typique de réflectivité de rayons X d'un film mince structuré par du Brij58 montrant les traits caractéristiques d'un film mince très organisé. La distance entre deux pics de Bragg est de $\Delta q = 0.14\text{Å}^{-1}$ et il y a 11 franges de Kiessig entre deux pics de Bragg indiquant le nombre de bicouches répétées N=13. L'observation de deux q_c critiques est aussi évidente. Le premier se rapporte au substrat en verre et le second q_c au film déposé.

Le calcul des courbes de réflectivité de rayons X se fait via la technique matricielle dans laquelle un profil de densité électronique présumé est introduit comme donnée initiale. Les données des courbes de réflectivités de rayons X sont affinées grâce à ce formalisme

matriciel. Ce dernier est bien décrit en annexe [23, 24]. Une des meilleures méthodes pour affiner une telle courbe est de déterminer la densité électronique moyenne du film définie par :

$$<\rho>=\frac{\rho_1 t_1+\rho_2 t_2}{t_1+t_2} \tag{IV.1}$$

Cette valeur peut être déterminée par une méthode impartiale si on considère que l'angle critique du film est donné par la relation :

$$\theta_c^2=\frac{r_e\lambda^2}{\pi}<\rho_e>\Rightarrow q_c=\frac{4\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{r_e\lambda^2}{\pi}<\rho_e>}\Rightarrow<\rho_e>=\frac{q_c^2}{16\pi r_e} \tag{IV.2}$$

avec $r_e=2.8510^{-15}m$ le rayon classique de l'électron. On peut donc mesurer le q_c du film obtenu pour en déduire la densité électronique du film. De plus $\Lambda=t_1+t_2$ est connu à partir de la distance qui sépare deux pics de Bragg consécutifs. Ainsi, la combinaison de t_1, t_2, ρ_1 et ρ_2 doit satisfaire l'équation (IV.1). Les paramètres t_1, t_2, ρ_1 et ρ_2 sont liés par deux équations. L'estimation de ces paramètres n'est donc pas arbitraire. Pour des films minces mésoporeux très bien orientés, la mésoporosité peut être calculée grâce à l'expression suivante :

$$\phi=\frac{\rho_2-<\rho>}{\rho_2} \tag{IV.3}$$

Avec ρ_2 la densité électronique du mur de silice. L'existence de la microporosité explique la différence de densité électronique dans le mur de silice et dans le volume (bulk) de silice. Ce dernier nous permet de déterminer la microporosité suivant la relation :

$$\phi_{micro}=\frac{\rho_{silice}-\rho_2}{\rho_{silice}} \tag{IV.4}$$

2.2 GISAXS appliqué aux films minces mésoporeux

Les mesures GISAXS ont été effectuées sur le diffractomètre Rigaku du LPEC avec un angle d'incidence fixé à α_i=0.2° et un temps d'exposition de 10 000 s. La taille du faisceau incident est de $200\mu m$x$200\mu m$ après avoir été réfléchi et monochromatisé à la longueur d'onde $\lambda=0.154nm$, sur un miroir OSMIC et une série de trois diaphragmes consécutifs. Le faisceau est produit par une anode tournante en cuivre qui opère à 45kV et 50mA. Le faisceau diffusé est enregistré par un détecteur à fils de type Gabriel placé à 83 cm de l'échantillon (voir annexe 2).

Compte tenu de l'étude menée par SAXS, nous nous attendons à retrouver les struc-

tures cristallines telles que la structure 2D hexagonale, Fm3m et lamellaire dans nos films. Un exemple typique de cliché GISAXS d'un film mince mésoporeux de silice structuré par du Brij58 ayant une structure 2D hexagonale est présenté à la Figure IV.5 avec son indexation dans le groupe d'espace p6m.

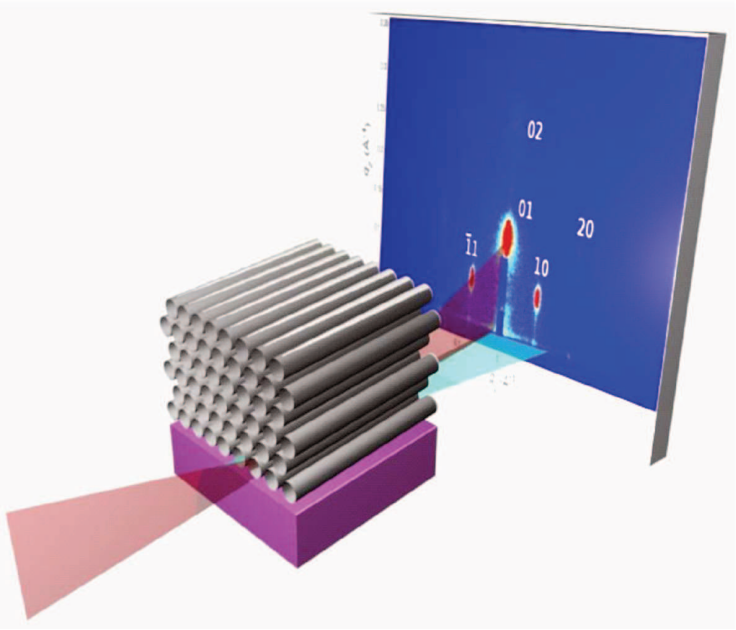


Figure IV.5 – Illustration d'un film mince mésoporeux de structure 2D hexagonale et du Cliché GISAXS correspondant.

Nous allons par la suite discuter des résultats obtenus à partir de la réflectivité des rayons X et du GISAXS sur nos films minces structurés par du Brij58, afin de déterminer les différents aspects structuraux liés à ce tensioactif.

3 Analyse des paramètres pouvant influencer la structure des films minces

3.1 Considérations générales sur la préparation des films minces

De nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la structure finale des films minces, nous citerons entre autres :

- La composition du sol initial, en particulier la fraction massique de Brij58 qui entre dans la préparation de ce dernier.

- La dilution du sol.
- Le lavage des substrats
- Le vieillissement du sol.
- L'humidité relative (RH) dans l'enceinte du dip-coater.
- La procédure de rinçage des films.

Tous ces paramètres ont été analysés et les résultats obtenus en les faisant varier sont décrits dans les paragraphes suivants. Les films ont été déposés à différents temps de vieillissement du sol, allant dès la préparation du sol jusqu'à plusieurs heures après. Les conditions pour l'obtention des meilleurs films ont été étudiées en fonction de l'humidité relative afin de tester l'influence de ce dernier. L'influence de la concentration de Brij58 dans le sol est sans nul doute un paramètre additionnel clé. En effet, la structure des films minces est très sensible à ce paramètre. Pour avoir une idée claire sur son rôle, nous nous sommes basés sur l'étude faite sur le système binaire Eau/Brij58 par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Cette étude nous a fourni des informations concernant le diagramme de phase du système binaire et nous a permis de localiser et d'identifier chaque phase par rapport à la concentration de Brij58 utilisée. Comme montré dans le chapitre 3, le diagramme de phase du système binaire Eau/Brij58 illustre trois phases cristallines pures, obtenues dans les intervalles en fraction massique (30%-55%), (65%-70%) et (90%-100%) correspondant respectivement à la phase cubique (C), 2D hexagonale (H) et lamellaire (L). La limite entre chaque phase n'est pas très clairement définie, ainsi nous pouvons nous attendre à une fluctuation de quelques pour cent.

Les films obtenus après trempage des substrats dans le sol, sont généralement assez stables. En effet, le gel de silice totalement hydraté de formule chimique $Si(OH)_4$ est mécaniquement stabilisé par la présence du tensioactif. Néanmoins, comme le matériau final est un film mésoporeux il est nécessaire de condenser autant que possible le gel de silice qui est assez fragile. Pour ce faire, nous procédons à un traitement thermique, un procédé qui consiste à assécher le film à 80°C pendant une durée pouvant aller de deux jours à plusieurs semaines.

3.1.1 Influence de fraction massique de Brij58

- Étude par GISAXS

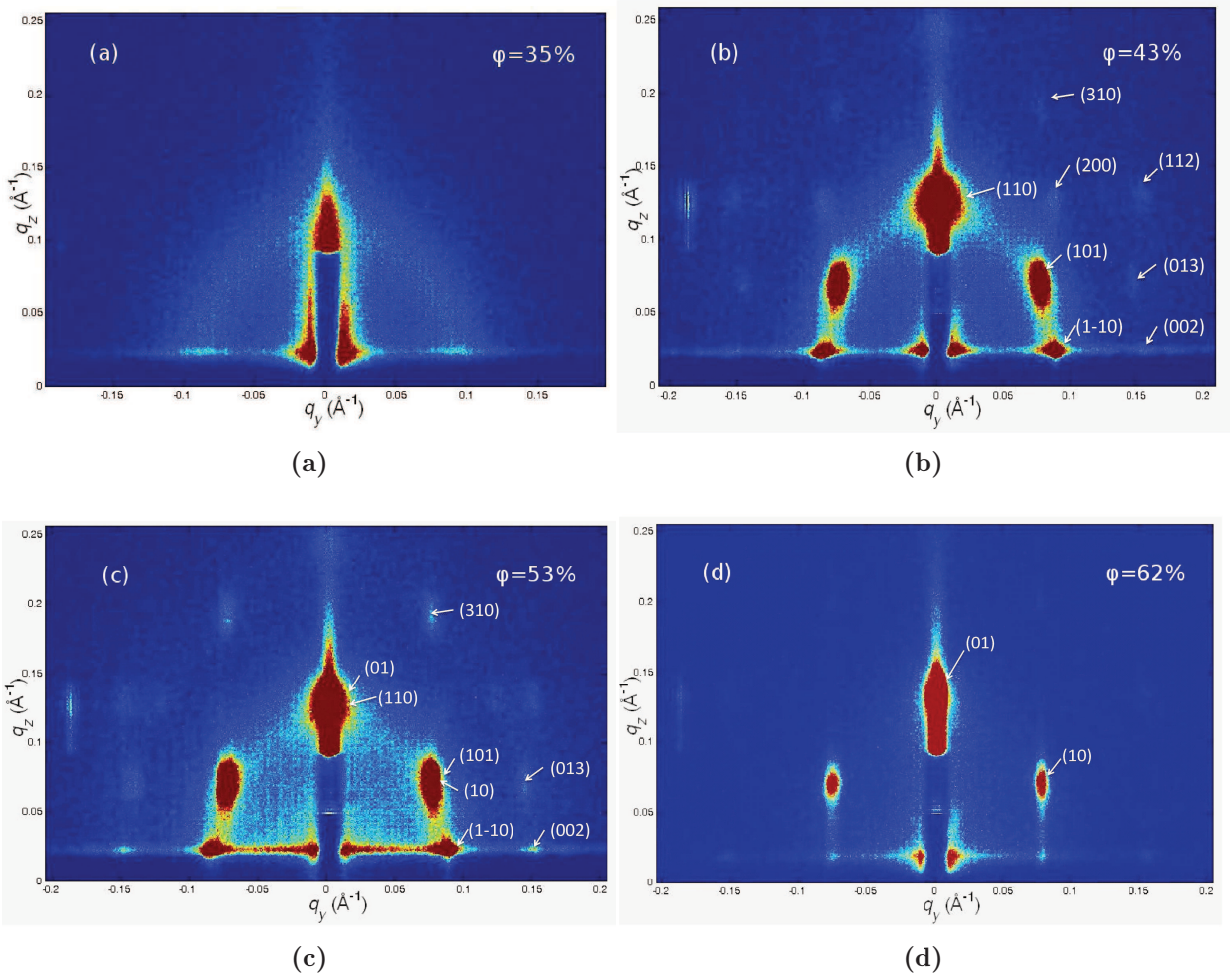
Dans cette partie, nous analysons l'influence de la concentration du tensioactif sur la conception des films minces de silice. Les films ont été fabriqués avec différentes concentrations de Brij58 dans le sol. Pour chaque masse de Brij58, des mesures de GISAXS ont été menées pour étudier la structure du film et le comparer avec le diagramme de phase binaire. Plusieurs hypothèses ont été émises pour calculer la fraction massique de Brij58 à l'intérieur du film. En effet, ce paramètre est difficile à maîtriser du fait de l'existence de nombreuses méthodes de calcul qui dépendent de la façon à laquelle la silice se condense, mais également de la présence ou non de l'eau dans le film. Les solutions de Brij58 suivantes sont préparées en gardant tous les paramètres constants : masse de l'éthanol ($m_{eth} = 36.79g$), masse de l'eau ($m_{\mathrm{H_2O}}$=0.8g), masse de TEOS (m_{TEOS}=2.5g), masse d'acide chlorhydrique (m_{HCl}=0.21g) à l'exception de la masse de Brij58 (m_{Brij58}). Le pourcentage massique du tensioactif (φ [%]) est calculé de quatre façons différentes. Les relations utilisées et les résultats des calculs sont présentés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 – Quatre façons de déterminer la fraction massique de Brij58 dans les films

m_{Brij58}	Formule pour la détermination de φ[%]	φ[%]
0.39		15
0.54		20
0.80	$\frac{m_{Brij}}{m_{Brij}+m_{\mathrm{Si(OH)_4}}+m_{\mathrm{H_2O}}+m_{\mathrm{HCl}}} \times 100$	27
1.15		35
13.6		86
0.39		25
0.54		32
0.80	$\frac{m_{Brij}}{m_{Brij}+m_{\mathrm{Si(OH)_4}}} \times 100$	41
1.15		50
13.6		92
0.39		35
0.54		43
0.80	$\frac{m_{Brij}}{m_{Brij}+m_{\mathrm{SiO_2}}} \times 100$	53
1.15		62
13.6		95
0.39		28
0.54		35
0.80	$\frac{m_{Brij}}{m_{Brij}+m_{\mathrm{H_2O}}+m_{\mathrm{HCl}}} \times 100$	44
1.15		53
13.6		93

La première expression n'est pas appropriée du fait que le calcul prend en compte la silice hydratée et l'eau. La seconde et la troisième expression sont les plus probables et la dernière dépend du mécanisme structurant régi uniquement par le rapport de la masse de Brij58 et celle de l'eau dans la solution initiale. Toutes ces options ont été testées expérimentalement au cours de ce travail. L'analyse de la séquence de clichés GISAXS ci-dessous, nous permet d'affirmer que la troisième expression du Tableau IV.1 est la plus appropriée. En effet, lorsque nous utilisons cette expression, nous remarquons que les clichés GISAXS correspondent parfaitement à la séquence de phase déduite des expériences SAXS. Il est important de noter que seul le GISAXS permet sans ambiguïté

d'avoir ce type d'information. En effet, il sonde la structure des films aussi bien dans la direction parallèle que dans celle perpendiculaire au substrat.



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Figure IV.6 – Clichés GISAXS des films minces structurés par du Brij58 non lavés (a) $\varphi = 35\%$ vermiculaire, (b) $\varphi = 43\%$ cubique, (c) $\varphi = 53\%$, cubique+2D hexagonale and (d) $\varphi = 62\%$ 2D hexagonale

- Étude par Réflectivité

Comme le prouvent les clichés GISAXS, les structures observées sont respectivement : (a) vermiculaire (Figure IV.6a), (b) cubique centré $Im3m$ (Figure IV.6b), (c) un mélange de phase cubique Im3m et 2D hexagonale (Figure IV.6c) et (d) 2D hexagonale (Figure IV.6d). Notons que le film mince de structure cubique Im3m obtenue ne correspond pas à la structure Fm3m obtenue du diagramme de phase du Brij58. D'après Sirota, la transition du réseau cubique à faces centrées (FCC) au réseau cubique centré (BCC) peut être induite par un ajout de sel dans le cas de suspensions de particules chargées [25]. Nous pensons également que le pH devenu plus acide a un effet sur la vitesse de formation de la mésophase et provoque également une diminution de la compacité de la structure cubique [26].

Par ailleurs, comme nous pouvons le voir à la Figure IV.7, les courbes de réflectivité prouvent que les films sont bien structurés pour les concentrations 35, 43, 53 et 62%. Au-delà de ces concentrations les films ne sont pas bien structurés comme le montre l'absence de pics de Bragg, des franges de Kiessig et la disparition du premier des deux angles critiques clairement observé dans les quatre premières courbes. La réflectivité peut s'exprimer après quelques approximations par l'équation suivante [27] :

$$R(q_z) = (\frac{4\pi r_e}{q_z^2})^2(\rho_2-\rho_1)^2 t_1^2 exp(-q_z^2\sigma^2) sinc^2(\frac{q_z t_1}{2}).\frac{sin^2(\frac{q_z N\Lambda}{2})}{sin^2(\frac{q_z\Lambda}{2})} \tag{IV.5}$$

L'intensité du $n^{éme}$ pic de Bragg localisée à $q_{z,n} = 2\pi n/\Lambda$ est modulée à la fois par le contraste de la densité électronique entre la couche 1 et la couche 2, $(\rho_2-\rho_1)^2$, et par le terme du sinus cardinal $sinc^2(\frac{q_z t_1}{2})$. Ce terme peut annihiler le $n^{éme}$ pic de Bragg à condition que $sinc^2(\frac{q_z t_1}{2}) = 0$ ce qui équivaut à avoir $q_{z,n} = 2\pi p/t_1$. En combinant ces deux conditions, le $n^{éme}$ pic de Bragg est éteint si $n = p\Lambda/t_1$ où p représente la $p^{éme}$ extinction. Si nous nous referons à la Figure IV.7, l'absence du second pic de Bragg (p=1) et (n=2) pour les courbes correspondants aux concentrations $\varphi = 35\%$ et $\varphi = 43\%$ peut s'expliquer si $\Lambda = 2t_1$. Cela se traduit par le fait que le mur de silice est aussi épais que le strate contenant le tensioactif. Notons également qu'une autre explication est possible en tenant compte de la rugosité. En effet, si la rugosité est très importante l'intensité du second pic de Bragg peut être négligée. Nous verrons dans la section de l'analyse quantitative que la première explication est la plus plausible.

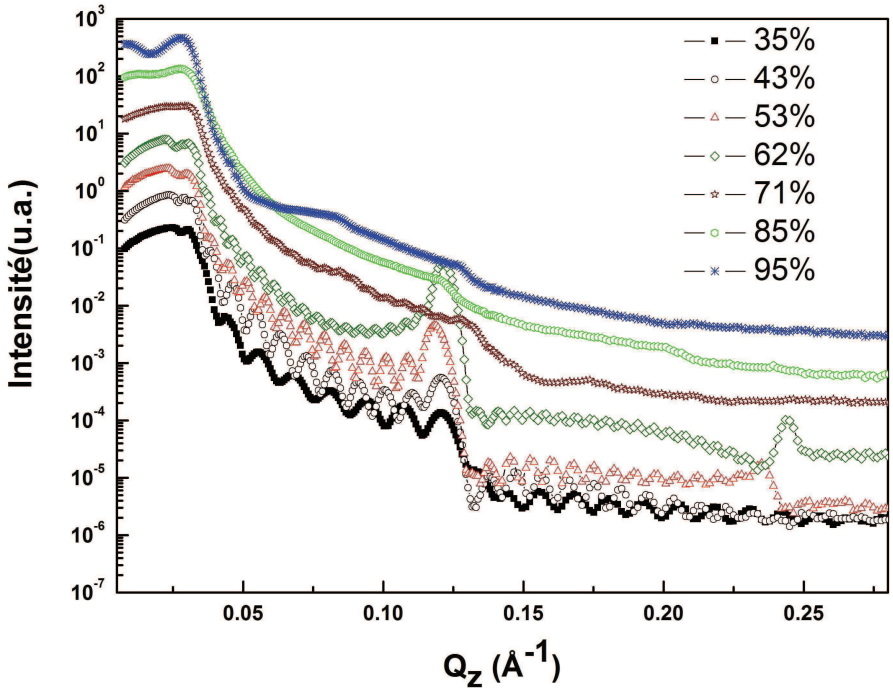


Figure IV.7 – Séquence de courbes de réflectivité de rayons X à différentes concentrations de Brij58.

Il est intéressant de noter que les courbes de réflectivité fournissent des informations précieuses que ne donnent pas les mesures GISAXS. En effet, nous pouvons voir sur chaque courbe la présence ou l'absence de franges de Kiessig et de pics de Bragg mais aussi nous rendre compte de l'existence de deux q_c aux faibles valeurs de vecteurs d'ondes de transfert. Par exemple, il est très visible sur ces courbes que l'augmentation de la concentration de Brij58 s'accompagne d'une augmentation du nombre de franges de Kiessig. Ce phénomène montre que le film devient plus épais suite à l'augmentation de la viscosité de la solution. Notons également que la position du premier pic de Bragg est restée fixe et que l'intensité du pic de Bragg augmente progressivement jusque pour la structure 2D Hexagonale. De tels pics deviennent à peine visibles pour de fortes concentrations pendant que les franges de Kiessig sont invisibles probablement par le fait que la limite de résolution instrumentale est atteinte.

3.1.2 Influence de la dilution

Pour avoir une solution diluée moins visqueuse nous ajoutons 8.21 g d'éthanol pur à 8.56 g de la solution stock. Elle est agitée à nouveau pendant 15 minutes avant le dépôt des films. La Figure IV.8 donne les courbes de réflectivités de films minces mésostructurés

obtenues respectivement d'une solution stock et diluée. Il est évident que la dilution de la solution stock permet d'avoir des films moins épais comme le montre la période des franges de Kiessig. Ce phénomène est prévisible car la dilution de la solution stock (viscosité 1.510^{-3} Pa/s) donne une solution moins visqueuse (viscosité 1.310^{-3} Pa/s). Cette expérience montre qu'il est possible de contrôler l'épaisseur des films en jouant avec la dilution de la solution stock. La solution diluée, donne des films dont l'analyse en réflectivité X nous montre l'existence de treize bicouches (onze franges de Kiessig entre deux pics de Bragg).

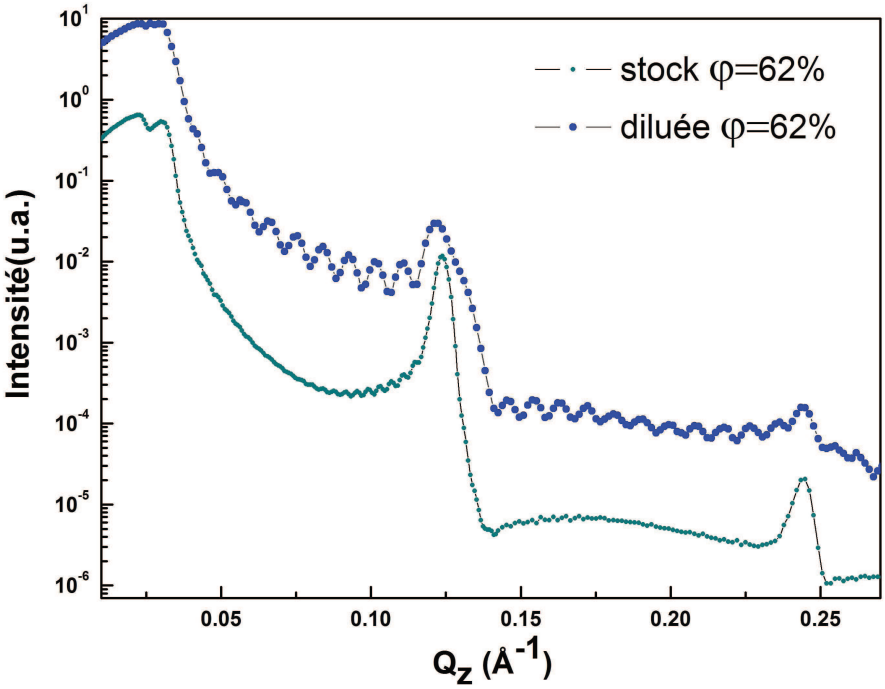


Figure IV.8 – Courbes de réflectivité de films minces mésostructurés obtenus d'une solution stock et d'une solution diluée pour une fraction massique de 62%.

3.1.3 Influence de la préparation initiale des substrats

Nous avons aussi voulu connaître l'influence du processus de lavage des substrats sur la formation des films. Les substrats sont lavés avec de l'éthanol pur dans un bain d'ultrason puis séchés avec de l'air pressurisé. Un des substrats est placé dans l'uv ozone pendant un quart d'heure. La Figure IV.9 met en évidence deux courbes de réflectivités de films minces obtenus avec une même solution de concentration (65%).

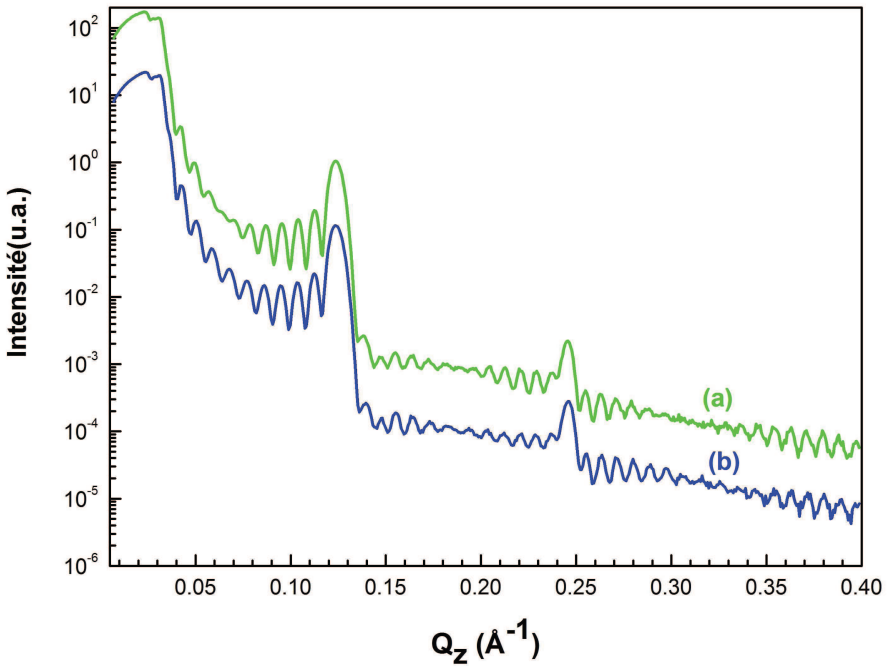


Figure IV.9 – Influence de la méthode de rinçage des substrats :(a) substrat rincé avec de l'éthanol puis placé à l'uv ozone et (b) substrat rincé uniquement avec de l'éthanol.

Nous remarquons que les franges de Kiessig de la courbe obtenue pour le film préparé sur le substrat nettoyé seulement avec l'éthanol sont faiblement plus contrastées que le film obtenu sur le substrat ayant subi un traitement à l'U.V. ozone. Nous pouvons dire que les conditions de rinçage des substrats, ont une faible influence sur la structuration des films de silice structurés par du Brij58.

3.1.4 Influence du vieillissement du sol

Nous avons étudié le vieillissement des sols constitués d'une certaine quantité de Brij58, d'éthanol, d'eau et d'acide chlorhydrique au bout de 24 heures. Pour ce faire, nous avons travaillé avec une concentration de 43% et 62% en Brij58 afin de voir l'influence du vieillissement du sol sur la formation de nos films dans les mêmes conditions d'humidité relative (HR=35%). Pour chaque concentration, nous avons préparé deux solutions en utilisant l'acide chlorhydrique 37% et 1N afin de suivre l'influence de l'acidité sur le vieillissement des sols.

L'observation de la Figure IV.10a et de la Figure IV.10b montre des films de structure 2D hexagonale parfaitement ordonnés entre 15mn et 4 heures de vieillissement du sol sous agitation magnétique à température ambiante. Les films obtenus au bout de 24 heures de

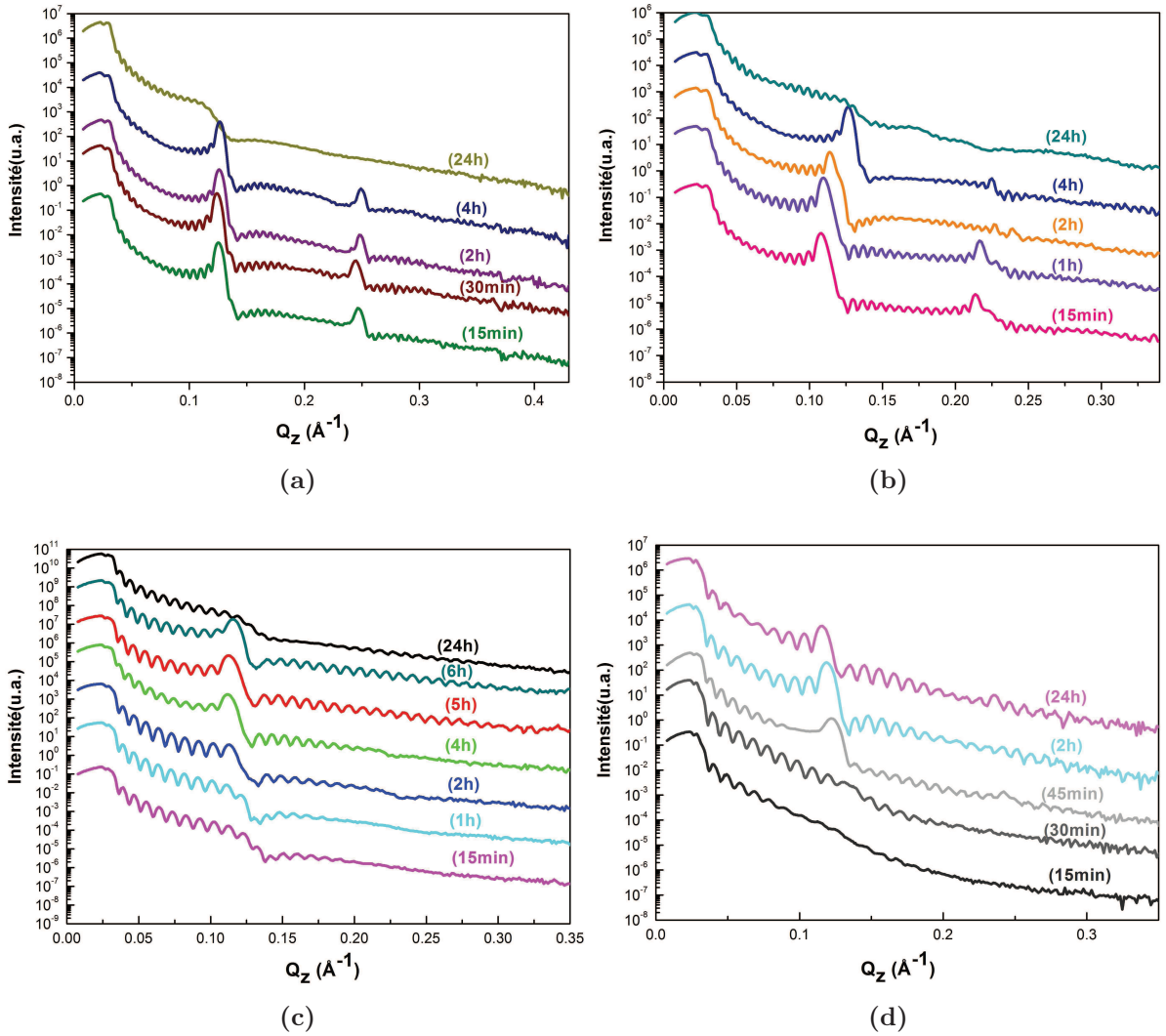


Figure IV.10 – Courbes de réflectivité de rayons X de films mésoporeux de structure 2D hexagonale fabriqués à partir de sols acidifiés avec de l'acide chlorhydrique : (a) 12M et (b) 1M. Courbes de réflectivité de rayons X de films mésoporeux de structure cubique fabriqués à partir de sols acidifiés avec de l'acide chlorhydrique : (c) 12M et (d) 1M.

vieillissement du sol ne sont pas structurés. Cependant, les meilleurs films de structures 2D hexagonales sont ceux obtenus à 15 minutes pour le sol acidifié avec un acide de concentration 12M (Figure IV.10a) et à 1 heure pour le sol avec un acide 1M (Figure IV.10b). En effet, ces films sont obtenus par dip-coating respectivement à partir de sols dans lesquels nous avons mis 0.2g d'acide chlorhydrique 37% (12N) et un autre moins concentrée de normalité 1N. Nous pouvons dire que l'acidité semble alors accélérer le

processus de structuration des films. Notons également que la position du premier de pic de Bragg des courbes de réflectivité des films obtenus avec une concentration de 1M en HCl (Figure IV.10b) semble se déplacer vers les grandes valeurs de q au cours du temps alors que celle des courbes obtenues avec une acidité 12M reste inchangée (Figure IV.10a). Par conséquent, l'acidité a aussi pour effet de consolider la matrice de silice. Elle aussi tendance à augmenter l'épaisseur de film mince déposé.

Par ailleurs, le vieillissement du sol observé à $\varphi = 62\%$ est différent de celui observé à $\varphi = 42\%$. En effet, la Figure IV.10c montre que la structuration des films de structure cubique n'est effective qu'entre 2 heures et 6 heures. Cette structuration est plus précoce avec l'utilisation d'acide chlorhydrique 12M (Figure IV.10c). En effet, dans une solution contenant les précurseurs initiaux, une forte acidité augmente la vitesse d'hydrolyse des molécules de tensioactif, suivie d'une condensation rapide des monomères de silanols libérés et conduit à la formation d'amas polymériques de faibles densités. La forte acidité a pour effet principal, d'accélérer le processus de polycondensation inorganique.

3.1.5 Influence de l'humidité relative

L'humidité relative (HR) joue un rôle crucial dans la structuration des films minces. C'est la raison pour laquelle nous avons étudié son influence sur la structuration des films mésostructurés. Nos films ont été obtenus par dip-coating avec une solution de concentration de 62% en Brij58.

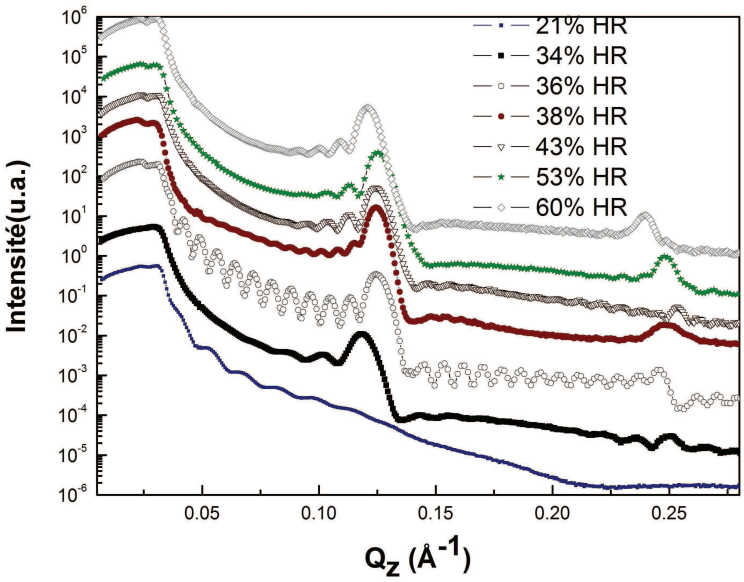


Figure IV.11 – Influence de l'humidité relative sur la structuration des films

Hormis le film obtenu à 21% d'humidité relative, tous les autres sont structurés comme le montre la Figure IV.11. L'analyse visuelle de ces courbes de réflectivité nous permet d'affirmer que la meilleure structure est obtenue pour une humidité relative proche de 36%. En effet, les franges de Kiessig de la courbe de réflectivité du film obtenue à une humidité relative de 36%, sont plus contrastées que celles des autres courbes et le pic de Bragg relativement intense. Pour les films obtenus avec des valeurs d'humidité relative plus importantes, nous notons une diminution du contraste des franges. Nous remarquons également que le nombre de franges augmente en fonction de l'humidité relative. Au delà de 38%, il devient difficile de suivre la variation de l'épaisseur du film en fonction de l'humidité relative à cause de l'inhomogénéité de l'épaisseur des films. Il est aussi possible de voir qu'au delà de 36% d'humidité relative les pics de Bragg des courbes de réflectivités se déplacent vers les petites valeurs du vecteur d'onde de transfert.

3.1.6 Influence de l'extraction du tensioactif

Afin d'optimiser l'extraction des tensioactifs présents dans nos films hybrides, deux procédures ont été étudiées :

- i) Le lavage des films minces dans de l'éthanol à 80°C pendant 2 heures.
- ii) Le frittage à 400°C pendant 30 minutes.

La courbe de réflectivité d'un film mésoporeux obtenu à une concentration de 53% en masse est représentée à la Figure IV.12. Ce film est vidé de son tensioactif grâce au lavage à l'éthanol pur et a subi un traitement thermique préalable. L'observation de la courbe du film hybride permet de voir deux pics de Bragg localisés respectivement à q_z=0.12 et 0.24Å^{-1}.

La présence de 12 franges entre deux pics de Bragg signifie que le film est constitué par la combinaison du même motif répété 14 fois. Cela donne une épaisseur totale de 733Å calculée à partir de la position des franges de Kiessig. Une caractéristique typique à de tels films est l'existence des deux vecteurs d'ondes critiques (q_c), le premier q_c provient du film et le second est celui du substrat (voir l'encart de la Figure IV.12). Le substrat utilisé pour ce dépôt est le silicium avec un q_c de 0,032 Å^{-1}. Pour une meilleure condensation de la matrice de silice nous avons procédé à un traitement thermique de notre échantillon. Les conséquences majeures de ce traitement thermique sont principalement une faible diminution du q_c du film et un déplacement des pics de Bragg vers les grandes valeurs du vecteur d'onde de transfert q_z. La courbe de réflectivité du film obtenu après rinçage avec l'éthanol peut aussi être observée à la Figure IV.12. Comme nous pouvons le constater,

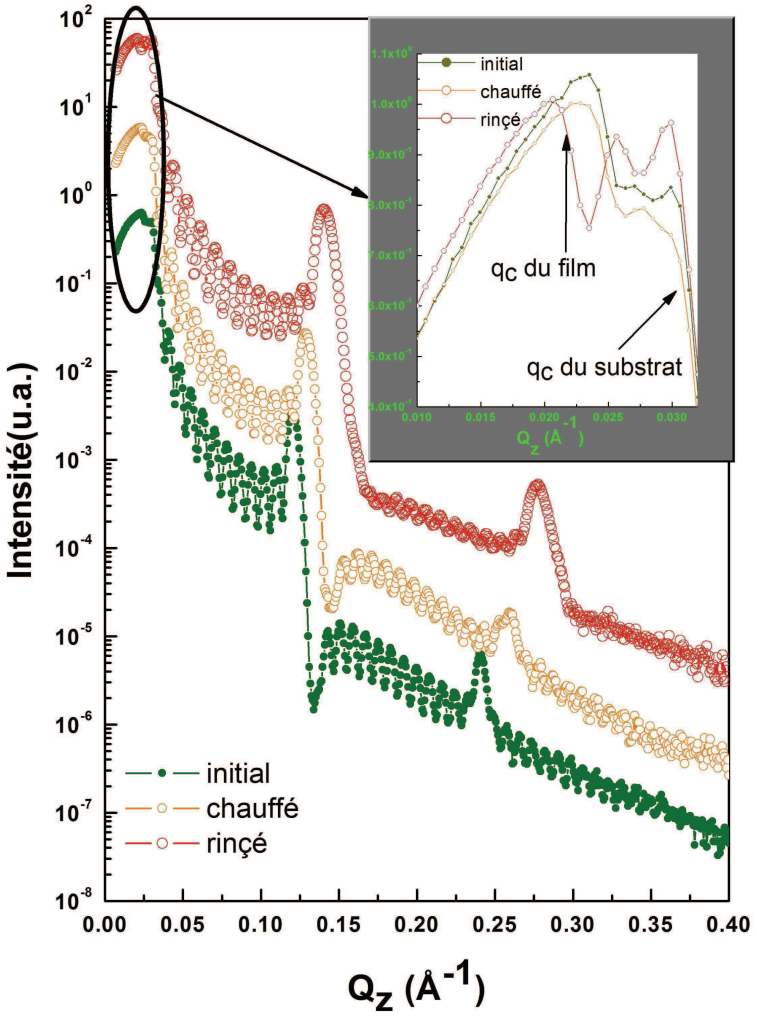


Figure IV.12 – Courbes de réflectivités de rayon X de films minces structurés par du Brij58 à 53% en masse sur un substrat de silicium. Film hybride, film ayant subi un traitement thermique et film vidé de son tensioactif

l'allure générale des courbes avant et après extraction du tensioactif reste inchangée. Ceci montre que la structure organisée de départ est préservée. Cependant, après rinçage la position des deux pics de Bragg s'est déplacée de 0.12 à 0.14Å^{-1} pour le premier pic et de 0.24 à 0.28 Å^{-1} pour le deuxième. Cet changement traduit une diminution de l'épaisseur des motifs de $\Lambda_1 = 52.3$Å à $\Lambda_2 = 44.8$Å avant et après rinçage avec l'éthanol. L'épaisseur totale du film rincé est estimée à 582Å avec 13 motifs répétés. Par conséquent, l'extraction du tensioactif est accompagnée d'une diminution de l'épaisseur du film à cause d'un léger effondrement de ce dernier. La faible intensité des franges de Kiessig entre deux pics de Bragg signifie que la surface supérieure de la couche devient assez rugueuse. De plus,

l'extraction du tensioactif provoque un élargissement des pics de Bragg qui traduit un certain désordre dans la séquence de l'empilement.

Par ailleurs, nous pensons qu'une forte concentration engendre une porosité plus importante. Si tel est le cas, nous pouvons nous attendre à une densité électronique plus faible dans la phase 2D hexagonale que dans la phase cubique. Cela doit se traduire par un déplacement plus important de l'angle critique vers les petites valeurs de q pour la courbe de réflectivité obtenue pour une concentration $\varphi = 62\%$ comparée à celle obtenue pour des concentrations plus faibles.

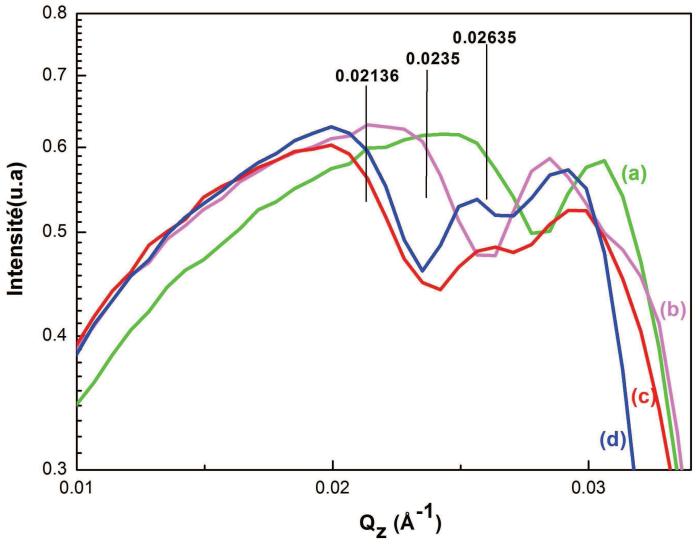


Figure IV.13 – Illustration de la diminution du Q_c par rapport à l'augmentation de la concentration.(a)$\varphi = 35\%$ cubique,(b) $\varphi = 43\%$ cubique, (c) $\varphi = 53\%$ 2D hexagonale+cubique et (d) $\varphi = 62\%$ 2D hexagonale

Notons également que les films minces de silice, ayant une structure cubique avec des pores sphériques, semblent être plus stables que ceux de structure 2D hexagonale avec des pores cylindriques après rinçage à l'éthanol. En effet, la structure poreuse des échantillons de type 2D hexagonal tend à s'effondrer dès lors que le tensioactif est extrait. L'observation de la Figure IV.14d montre un déplacement très important du pic de Bragg vers les grands valeurs de q, accompagné de l'élargissement du pic et de la diminution de l'intensité.

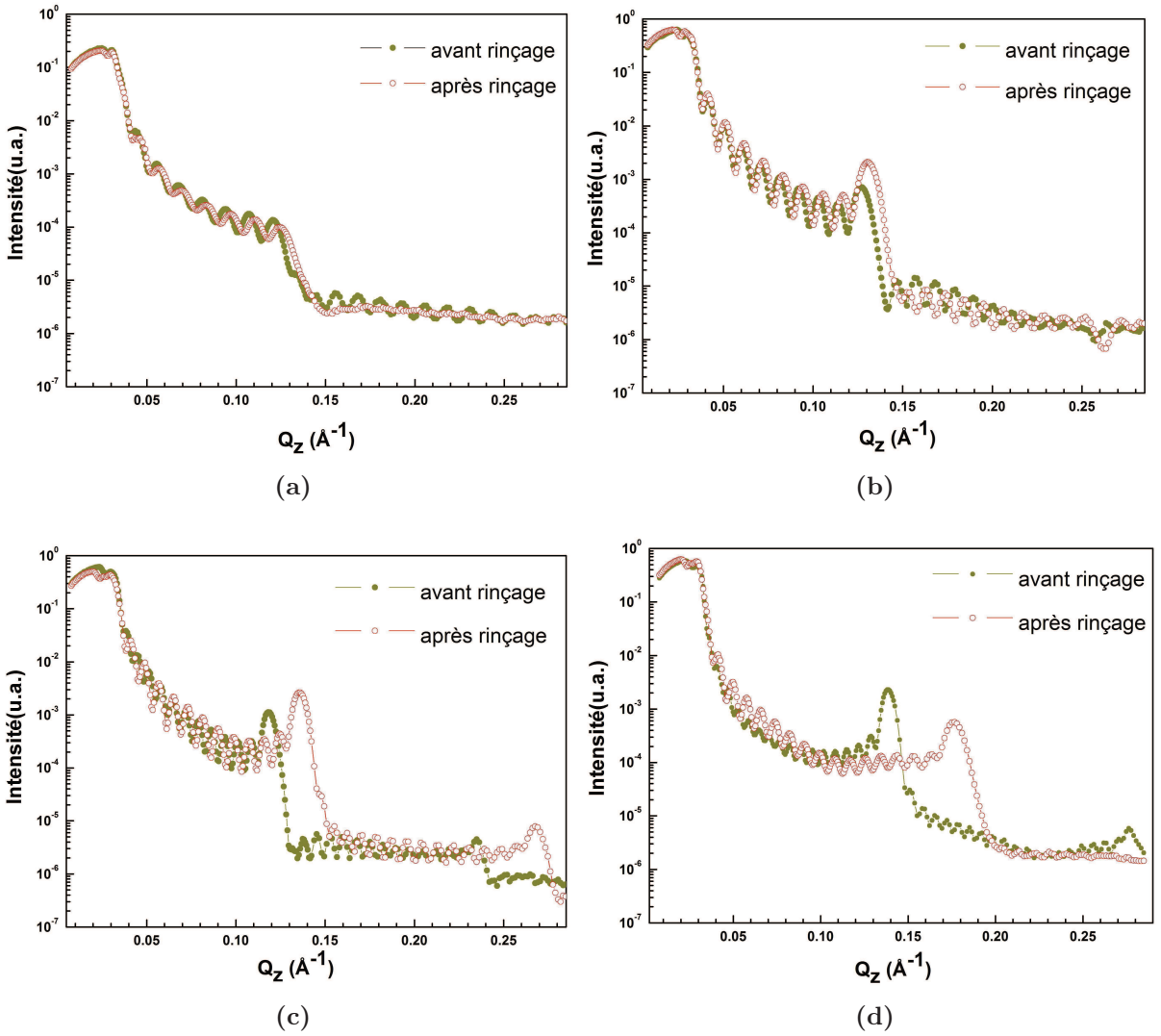


Figure IV.14 – Courbes de réflectivités de rayons X avant et après avoir enlever le tensioactif dans la matrice de silice obtenue pour diffèrent masses de Brij58 :(a) $\varphi = 35\%$ cubique (b) $\varphi = 43\%$ cubique, (c) $\varphi = 53\%$ 2D hexagonale+cubique, (d) $\varphi = 62\%$ 2D hexagonale

Les Figures IV.14a,IV.14b,IV.14c et IV.14d présentent les courbes de réflectivité avant et après l'extraction du tensioactif pour différentes concentrations de Brij58. Pour chaque concentration nous pouvons voir un déplacement caractéristique des pics de Bragg vers les grandes valeurs du vecteur d'onde de transfert après extraction du tensioactif. Cette tendance s'accentue à forte concentration de Brij58 montrant que la structure 2D hexagonale (voir Figure IV.14d) est plus affectée par l'extraction du tensioactif que la structure cubique (voir Figure IV.14a et IV.14b). Pour la structure cubique, le premier pic de Bragg

est déplacé de 0.128Å^{-1} à 0.131Å^{-1}, alors que pour le mélange phase cubique et 2D hexagonale, nous notons un déplacement allant de 0.12Å^{-1} à 0.135Å^{-1}. Pour la structure 2D hexagonale le déplacement passe de 0.14Å^{-1} à 0.178Å^{-1}. Ces valeurs correspondent à une contraction de 28%. Pour la structure cubique et celle du mélange de phase cubique+2D hexagonale, l'intensité des pics de Bragg est plus importante après rinçage avec l'éthanol qu'avant. Pour la structure 2D hexagonale l'élargissement du pic de Bragg aux grandes valeurs de q_z semble traduire un désordre dans l'organisation périodique des couches après traitement.

Par ailleurs, nous avons aussi étudié l'effet du frittage sur nos films. L'analyse de la Figure IV.15 montre un déplacement du pic de Bragg d'environ 0.05Å^{-1} pour chaque élévation de 100°C de la température de recuit jusqu'à 400°C. A 500°C la structuration des films est perdue. Les composés organiques sont détruits à une température de 400°C.

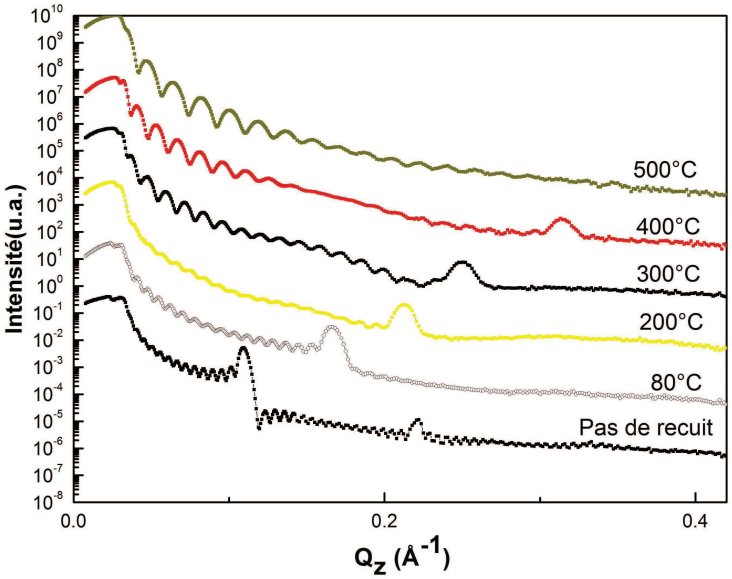


Figure IV.15 – Frittage de film mince mésoporeux de silice de structure de 2D hexagonale déposé sur un substrat de verre.

Nous préférons le lavage par l'éthanol au frittage à 400°C. En effet, le frittage conduit à un effondrement très important de la matrice de la silice contrairement au lavage à l'éthanol. Nous avons remarqué que pour le même type d'échantillon, le déplacement du pic de Bragg dû au recuit à 400 °C, estimé à 0.2Å^{-1}, est nettement plus important que celui dû par le lavage à l'éthanol 0.04Å^{-1}. Cependant, le recuit à l'avantage de mieux densifier les mures de silice. Le lavage à l'éthanol permet d'avoir de très bon matériaux mésoporeux silicès avec peu de défauts structuraux et de surface.

4 Analyse quantitative des films poreux

4.1 Analyse des courbes de réflectivité de la structure cubique ($\varphi = 43\%$)

Les courbes de réflectivité correspondant au film non lavé (Figure IV.17a) et au film lavé avec de l'éthanol (Figure IV.17b), obtenues à une concentration de 43% sont présentées avec les profils de densité électronique correspondants. Les courbes de réflectivité sont analysées grâce à la technique matricielle. L'extraction du tensioactif produit une diminution de la densité électronique moyenne du film qui passe de $0.44e^-/\text{Å}^3$ à $0.34e^-/\text{Å}^3$ avec le déplacement du q_c de 0.025 à 0.022Å^{-1} comme le montre la Figure IV.16. Cette diminution de la densité électronique traduit l'existence de pores dans le film.

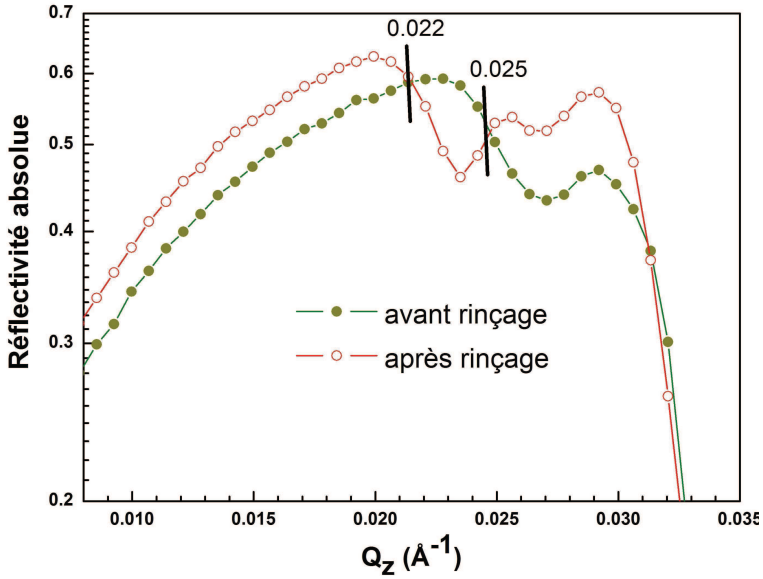
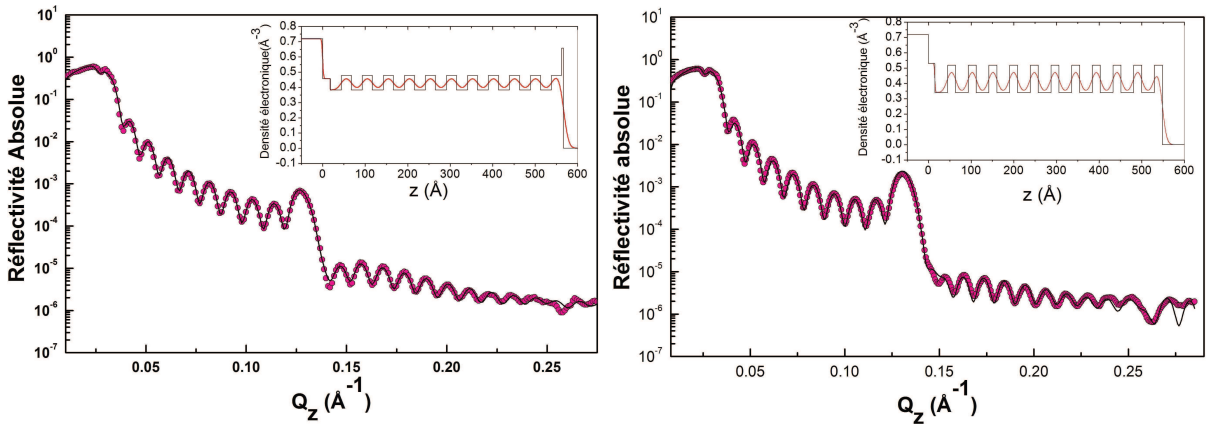


Figure IV.16 – Plateaux de réflexion totale de courbes de réflectivités des films cubiques lavés et non lavés.

Ainsi, la matrice de silice devenue poreuse après extraction du tensioactif a tendance à s'effondrer faiblement. Ce phénomène est perceptible par l'analyse de la position du pic Bragg qui se déplace respectivement de 0.128 à 0.131Å^{-1} avant et après rinçage du film. Cette porosité se manifeste également par l'augmentation de l'intensité du pic de Bragg traduisant une augmentation de contraste de densité électronique dans le film.

L'épaisseur t de la couche 1 représente aussi bien le diamètre des micelles dans le film avant rinçage que le diamètre des pores après rinçage. Q_c est le vecteur d'onde



(a) (b)

Figure IV.17 – (a) Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat en verre avec les données obtenues du calcul matriciel. (b) Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat en verre avec les données obtenues du formalisme matriciel.

critique et σ la rugosité du film. Tous les paramètres obtenus par l'affinement des données expérimentales sont reportés dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 – Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales des films non lavé et lavé pour 43% de concentration de tensioactif déposé sur un substrat en verre.

	q_c[Å^{-1}]	σ[Å^{-1}]	t[Å]
Substrat	0.0318/0.0318	1.9/0.0	-
Buffer 1	0.0254/0.0273	0.1/1.4	17.9/15.0
Couche 1	0.0232/0.0219	9.4/8.7	25.9/29.7
Couche 2	0.0259/0.0270	10.1/8.2	23.6/18.8
Capplayer	0.0304/0.0001	9.6/5.2	4.1/1.6

L'analyse des paramètres contenus dans le Tableau IV.2 nous permet d'estimer le diamètre des micelles du Brij58 à 25.9Å. Par ailleurs, le calcul de la longueur de la chaîne alkyle de notre tensioactif sur la base de la longueur d'une liaison carbone-carbone de 1.26Å devrait donner le rayon d'une micelle. Notons cependant que la longueur de la chaîne alkyle complètement étirée du Brij58 (L=20.2Å) est largement plus importante

que le rayon de la micelle (25.9/2=12.95Å). Ceci est du à l'imbrication des chaînes alkyles dans la micelle.

Après rinçage la taille des pores augmente sensiblement et devient égale à 29.7Å pendant que l'épaisseur du mur de silice diminue de 23.6 à 18.8Å. La période Λ, après extraction du tensioactif diminue faiblement de 49.5 à 48.5Å. L'épaisseur totale du film passe de 544.5Å avant rinçage du film à l'éthanol à 533.5Å après rinçage. Cette épaisseur peut être obtenue en multipliant la période par le nombre de motifs répétés (voir encart des Figure IV.17a et IV.17b). Ce faible abaissement est en parfait accord avec le déplacement du pic de Bragg aux grandes valeurs du vecteur d'onde de transfert q_z.

La densité électronique moyenne de chaque film peut être directement obtenue à partir q_c du film grâce à la relation $\rho_e = 711 q_c^2$. La densité électronique du film non rincé est estimée à $0.44 e^-/\text{Å}^3$ (avec $<q_c>$=0.025Å^{-1}) et celle du film rincé à $0.34 e^-/\text{Å}^3$ (avec $<q_c>$=0.022Å^{-1}). La densité électronique moyenne du film lavé en se référant à l'équation (IV.1) est estimée à $<\rho>$=$0.4024 e^-/\text{Å}^3$, avec la densité électronique de la couche 1 et de la couche 2 du film lavé estimée à $\rho_1 = 0.3349 e^-/\text{Å}^3$ et $\rho_2 = 0.5091 e^-/\text{Å}^3$ obtenues grâce à l'équation 1-2. Par conséquent, la mésoporosité du film lavé est estimée à $21 \pm 1\%$ d'après l'équation 1-3.

Nous rappelons que la matrice de silice est poreuse. Le gel de silice, même parfaitement condensé n'est jamais dense comme la céramique. Dans la porosité totale nous retrouvons la porosité due à la microporosité et à la mésoporosité. Ainsi, la porosité totale de la matrice de silice vidée du tensioactif est de $39 \pm 5\%$ d'après l'équation (IV.6) suivante :

$$\phi_{total} = \frac{\rho_{silice} - <\rho>}{\rho_{silice}} \tag{IV.6}$$

La microporosité, grâce à l'équation (IV.4), est estimée à $23 \pm 1\%$.

4.2 Analyse des courbes de réflectivités de la structure mixte 2D hexagonale+cubique ($\varphi = 53\%$)

Le film mésoporeux de silice de structure mixte 2D hexagonale+cubique est utilisé pour étudier l'influence que peut avoir le substrat sur lequel nous réalisons le dépôt de nos films. L'étude portera principalement sur du verre et du silicium.

4.2.1 Dépôt sur un substrat de verre

Les deux pics de Bragg de la courbe de réflectivité du film mince mésoporeux hybrides localisés aux positions 0.125Å^{-1} et 0.245Å^{-1} se déplacent vers les grandes valeurs de q après lavage à l'éthanol pur aux positions 0.14Å^{-1} et 0.28Å^{-1}. Ce déplacement des pics de Bragg après extraction du tensioactif a pour conséquence la diminution de l'épaisseur Λ du motif qui passe de 5.1 nm à 4.5 nm.

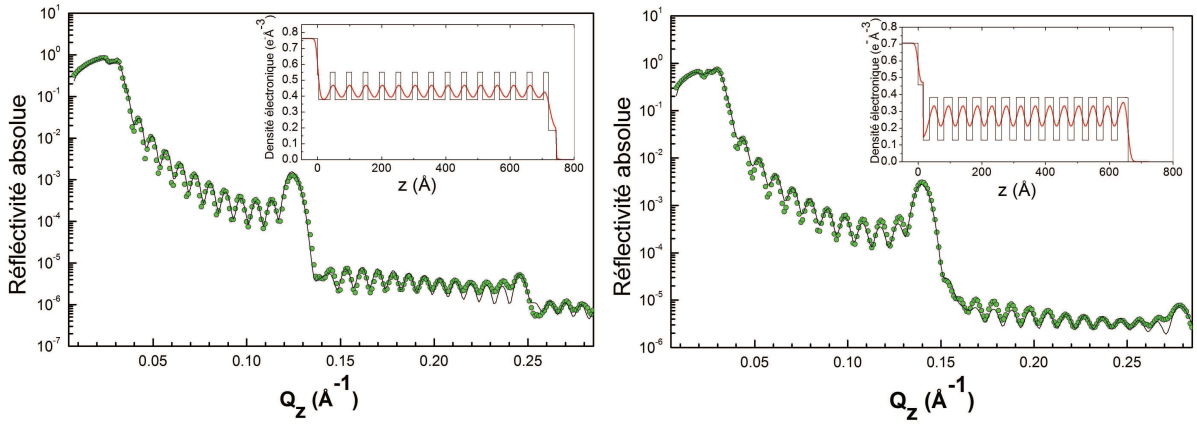


Figure IV.18 – (a)Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du calcul matricielle.(b)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du formalisme matriciel.

Les résultats des courbes de réflectivité avant et après rinçage de la Figure IV.18a et de la Figure IV.18b sont confinés dans le Tableau IV.3. Ceux ci sont en parfait accord avec les valeurs trouvées lors de l'estimation graphique. L'analyse de l'encart des Figures IV.18a et IV.18b montre la diminution de l'épaisseur totale du film après le lavage mais aussi l'augmentation du contraste électronique du film vidé de son tensioactif.

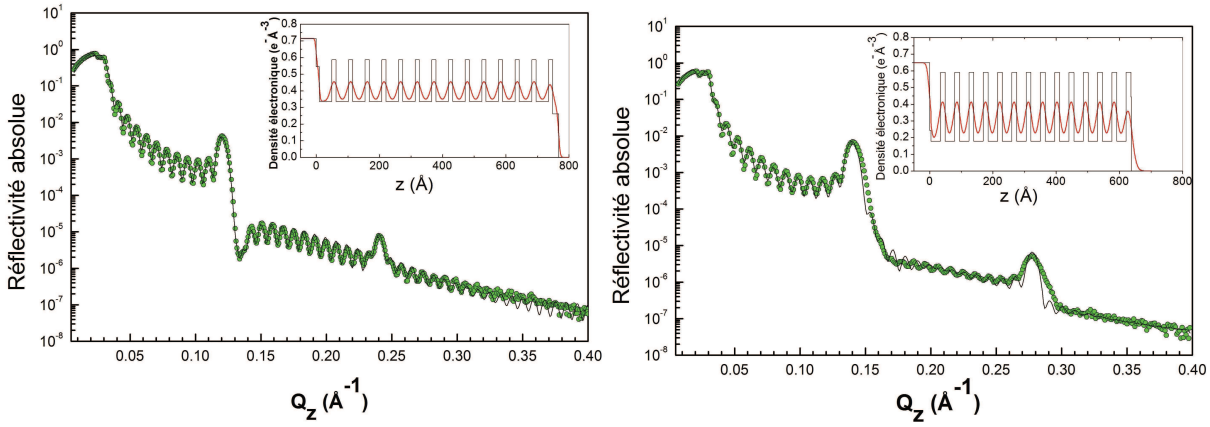
Tableau IV.3 – Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales des films non lavé et lavé pour $\varphi = 53\%$ de concentration de Brij58 déposé sur un substrat de verre.

	$q_c[\text{Å}^{-1}]$	$\sigma[\text{Å}^{-1}]$	$t[\text{Å}]$
Substrat	0.0318/0.0318	5.4/6.1	-
Buffer 1	0.0280/0.0254	6.3/0.2	3.9/16.0
Couche 1	0.0230/0.0314	9.3/12.8	35.6/19.7
Couche 2	0.0270/0.0232	11.0/8.0	15.6/25.7
Capplayer	0.0161/0.0216	1.0/7.6	24.2/7.1

Les résultats du Tableau IV.3 permettent de calculer la densité électronique moyenne du film estimée à $0.44e^-/\text{Å}^3$ pour le film hybride et $0.28e^-/\text{Å}^3$ pour le film mésoporeux. La mésoporosité d'un tel film est estimée à $28 \pm 1\%$ et la porosité totale à $57 \pm 5\%$.

4.2.2 Dépôt sur un substrat de silicium

Le dépôt de film sur un substrat de silicium est motivé pour permettre la comparaison avec celui sur le verre. L'analyse des courbes de réflectivité de la Figure IV.19a et la Figure IV.19b montre le même déplacement du vecteur d'onde critique de 0.025 à 0.02Å^{-1} après rinçage du film à l'éthanol. Ce déplacement traduit la diminution de la densité électronique du film après extraction du tensioactif. Le profil de densité électronique de l'encart de la Figure IV.19b montre une périodicité entre les murs denses séparés par des zones où coexistent les pores et la silice.



(a) (b)

Figure IV.19 – (a)Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat de silicium avec les données obtenues du calcul matriciel.(b)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de silicium avec les données obtenues du formalisme matriciel.

Le tassement du motif après rinçage de notre film mésoporeux déposé sur du silicium, caractérisé par la diminution de la périodicité des multicouches de 5.3 nm à 4.5 nm est comparable à celui du film déposé sur du verre.

Tableau IV.4 – Paramètres obtenus après l'affinement des données expérimentales des films non lavé et lavé pour $\varphi = 53\%$ de concentration de Brij58 déposé sur un substrat de silicium.

	q_c[Å^{-1}]	σ[Å^{-1}]	t[Å]
Substrat	0.0318/0.0318	3.3/6.7	-
Buffer 1	0.0277/0.0185	3.1/0.1	9.8/4.0
Couche 1	0.0218/0.0158	10.2/11.5	39.7/29.9
Couche 2	0.0287/0.0288	10.5/8.3	13.0/15.3
Capplayer	0.0192/0.0250	4.0/12.8	19.4/1.4

La densité électronique moyenne du film lavé et non lavé, calculée sur la base des données du tableau IV.4 est identique à celle trouvée pour le film obtenu avec le verre comme substrat. Cependant, nous trouvons une mésoporosité de $46 \pm 1\%$ et une porosité totale de $57 \pm 5\%$. En définitive, nous dirons que les films obtenus sur du silicium ou sur du

verre comme substrat réagissent de la même façon à l'extraction du tensioactif. Les films présentent la même porosité totale. Nous noterons que la mésoporosité du film obtenue avec le silicium est plus importante que celle obtenue avec le verre.

4.3 Analyse des courbes de réflectivités de la structure 2D hexagonale ($\varphi = 62\%$)

Les Figures IV.20a et IV.20b montrent la comparaison des données expérimentales de réflectivité de rayons X pour un film obtenu à une concentration massique $\varphi = 62\%$ de Brij58 avec les données obtenues par le calcul utilisant le formalisme matriciel. La présence de pics de Bragg séparés par 17 franges de Kiessig indique que le film est composé du même motif global répété 19 fois. Les positions des franges de Kiessig, comme vu précédemment, nous permettent d'estimer l'épaisseur du film à 628nm et les positions des pics de Bragg nous permettent également d'affirmer que l'épaisseur de chaque motif est d'environ 45.5nm.

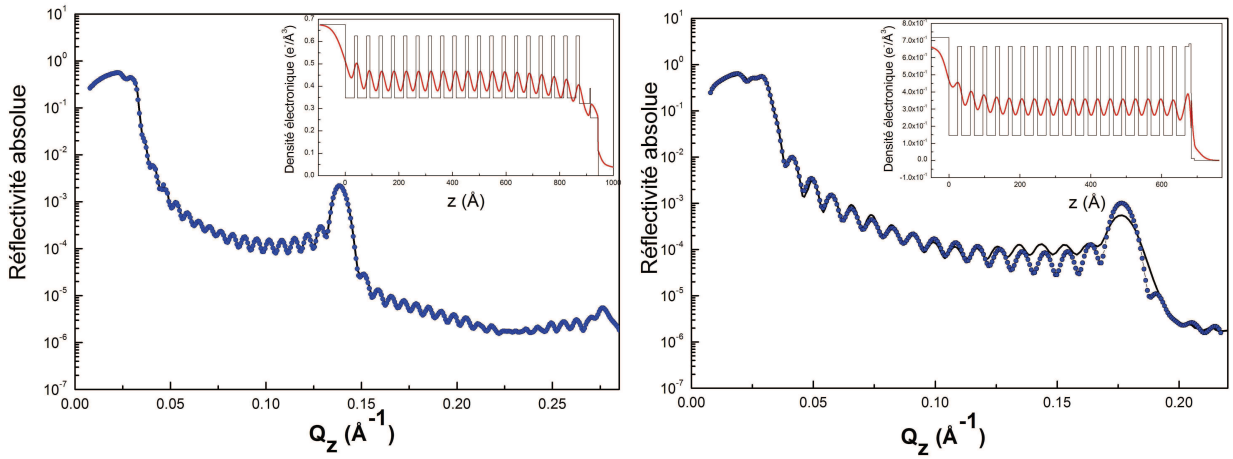


Figure IV.20 – (a)Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du calcul matriciel.(b)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du formalisme matriciel.

L'extraction du tensioactif par le lavage à l'éthanol entraîne un déplacement du pic de Bragg vers les grandes valeurs de q_z. Nous notons également un élargissement du pic de Bragg dû probablement à l'existence d'un certain désordre dans l'organisation périodique des couches après lavage.

Tableau IV.5 – Paramètres obtenus de l'affinement des données expérimentales des films non lavés et lavés pour $\varphi = 62\%$ de concentration de Brij58 déposé sur un substrat de verre.

	$q_c[\text{Å}^{-1}]$	$\sigma[\text{Å}^{-1}]$	$t[\text{Å}]$
Substrat	0.0318/0.0318	3.3/6.7	-
Buffer 1	0.0277/0.0185	3.1/0.1	9.8/4.0
Couche 1	0.0218/0.0158	10.2/11.5	39.7/29.9
Couche 2	0.0287/0.0288	10.5/8.3	13.0/15.3
Capplayer	0.0192/0.0250	4.0/12.8	19.4/1.4

Sur la base des paramètres reportés dans le Tableau IV.5, nous pouvons calculer la densité électronique moyenne du film, le rayon des micelles, l'épaisseur des murs de silice et la périodicité des films hybrides et vidés. Les paramètres d'affinement permettent de trouver la densité électronique du film qui est de $0.44e^-/\text{Å}^3$ avant lavage et $0.28e^-/\text{Å}^3$ après lavage. La mésoporosité du film lavé est égale à $53 \pm 1\%$ avec une faible microporosité d'environ $1.3 \pm 0.3\%$. Nous notons que le film mince le plus mésoporeux est la structure 2D hexagonale. Cette mésoporosité est 3 fois plus importante que celle de la structure cubique et 2 fois plus importante que la structure mixte 2D hexagonale+cubique. Nous remarquerons donc que le mésoporosité augmente en fonction de la quantité de tensioactif en solution.

Conclusion

L'objectif de ce travail était d'étudier la fabrication et la caractérisation des films minces mésoporeux de silice structurés par du Brij58 par la technique EISA. Les meilleures conditions pour obtenir des films minces bien structurés ont été étudiées en fonction de la concentration de tensioactif, de l'humidité relative du milieu et du temps de vieillissement des solutions. Nous avons réussi à établir une formule adéquate pour fabriquer des films minces de silice avec des structures attendues. Les conditions optimales ont été étudiées avec la combinaison des deux techniques importantes que sont la réflectivité de rayons X et la diffusion de rayons X aux petits angles (GISAXS). Dans ce chapitre nous avons montré comment il était possible de fabriquer des films très bien structurés en fonction de la

fraction massique. Avec la technique GISAXS nous avons réussi à identifier clairement la phase cubique et 2D hexagonale. Pour obtenir des films bien structurés, nous avons commencé par mettre en place une expression adéquate afin de calculer la masse exacte de tensioactif nécessaire entrant dans la préparation du sol pour obtenir la structure escomptée. Un temps de vieillissement du sol pendant deux heures, sous agitation magnétique est suffisante. Une humidité relative proche de 36% est nécessaire. Enfin, les films doivent être rincés avec l'éthanol dans une étuve à 80°C. L'analyse des données obtenues par le calcul matriciel montre que la mésoporosité des films minces de silice est fonction de la quantité de Brij58 en solution.

Bibliographie

[1] Akira Taguchi et Ferdi Schuth : Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77:1–45, 2005. 77

[2] Fan H., Lu Y., Stump A., Reed S. T., Baer T., Schunk R., Perez-Luna V., Lopez G. P. et Brinker C. J. : Rapid prototyping of patterned functional nanostructures. *Nature*, 405:56–60, 2000. 77

[3] Domansky K., Liu J., Engelhard M. H. Wang L-Q et Baskaran S. : Chemical sensors based on dielectric response of functionalized mesoporous silica films. *J. Mater. Res*, 16:2810–2816, 2001. 77

[4] IUPAC : Manual of symbols and terminology, appendix 2, pont 1. *Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem.*, 31:578, 1972. 77

[5] Chiola V., Ritsko J. E. et Vanderpool C. D. : *US Patent*, 3:556–725, 1971. 77

[6] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. et Beck J.S. : *Nature*, pages 359–710, 1992. 77

[7] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B. et Schlenker J.L. : *J. Am. Soc.*, page 10834, 1992. 77

[8] Lu Y., Cangull R., Drewlen C.A., Anderson M.T., Brinker C.J., Gong W., Guo Y. Soyez H., Dunn B. Huang et Zing J I : *Nature*, 389:364, 1997. 78

[9] Yang H., Coombs N., Sokolov I. et Ozin G.A. : Freestanding and oriented mesoporous silica films grown at the air-water-interface. *Nature*, 381:589–592, 1996. 78

[10] David Grosso, Florence Cagnol, Galo J. de A. A. Soller-Illia, Eduardo L. Crepaldi, Heinz Amenitsch, Aline Brunet-Bruneau, Alexi Bourgeois et Clément Sanchez : Fundementals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. *Adv. Funct. Mater.*, 14(4):309–322, 2004. 78

[11] Doshi D.A., Gibaud A., Goletto V., Lu M.C., Gerung H., Ocko B., Han S.M. et Brinker C.J. : Peering into the self-assembly of surfactant templated thin-film silica mesophases. *J. Am. Chem. Soc*, 38:11646–11655, 2003. 79

[12] Minhao Y., Dourdain S. et Gibaud A. : Analysis of water condensation in p123 templated 2d hexagonal mesoporous silica films by x-ray reflectivity. *Thin Solid Films*, 516:7955–7961, 2008. 79

[13] Gibaud A., Henderson M.J., Colas M., Dourdain S., Bardeau J.F. et White J. : Comparative study by x-ray reflectivity of mesoporous silica thin films templated by f127 and p123 surfactants. *Azo Open Access Rewards system*, 1:1–7, 2005. 79

[14] Naik S.P., Yamakita S., Ugura M. et Okubo T. : Studies on mesoporous silica films synthesized using f127 a triblock co-polymer. *Microporous and Mesoporous Materials*, 75:51–59., 2004. 79

[15] Matheron M., Bourgeois A.and Brunet-Bruneau A., Albouy P.A., Biteau J., Gacoin T. et Boilot J.P. : Highly ordered ctab-templated organosilicate films. *J. of Mater. Chem.*, 15:4741–4745., 2005. 79

[16] Edler K.J., Brennan T., Roser S.J., Mann S. et Richardson R.M. : Formation of ctab-templated mesophase silicate films from acidic solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 62:165–175, 2003. 79

[17] Gibaud A., Dourdain S., Gang O. et Ocko B.M. : In situ grazing incidence small angle x-ray scattering real-time monitoring of the rule of humidity during the structural formation of templated silica thin films. *Phys. Rev. B*, 70:161403., 2004. 79

[18] Grosso D., Babonneau F., Albouy P.A., Amenitsch H., Balkenende A.R., Brunet-Bruneau A. et Rivory J. : *Chem. Mater.*, 14:931–9, 2002. 79

[19] Miyata H. et Kuroda K. : Alignment of mesostructured silica on a langmuir-blodgett. *film Adv. Mater.*, 17:1448–1452, 1999. 79

[20] C. Jeffrey Brinker, Yunfeng Lu, Alan Sellinger et Hongyou Fan : Evaporation-induced self-assembly :nanostructures made easy. *Adv. Mater.*, 11(7):579–585, 1999. 79, 80

[21] Renaud G., Lazzari R. et Leroy F. : Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle x-ray scattering. *Surface Science reports*, 64:255–380, 2009. 80

[22] Besson S., Ricolleau C., Gacoin T., Jacquiod C. et Boilot J.P. : *J. Phys. Chem. B*, 104:12095–7., 2000. 80

[23] Dourdain S., Bardeau J.F., Colas M., Smarsly B., Mehdi A., Ocko B.M. et Gibaud A. : *Appl. Phys. Letters*, 86:113108, 2005. 84

[24] Gibaud A, Dourdain S. et Vignaud G. : *Appl. Surface Science*, 253:3–11, 2006. 84

[25] Sirota E.B., Ou-Yang H.D., Sinha S.K. et Chaikin P.M. : Complete phase diagram of a charged colloidal system : a synchrotron x-ray scattering study. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1524–1527, 1989. 90

[26] Glen A. McConnell et Alice P. Gast : Melting of ordered arrays and shape transitions in highly concentrated diblock copolymer solutions. *Macromelecules*, 30: 435–444, 1997. 90

[27] Daillant J. et Gibaud A. : *X-ray and Neutron Refelctivity : Principles and Applications*. Springer, 2009. p92 Chapter 3. 90

Chapitre V

Études in-situ de la condensation capillaire d'eau et de dioxyde de carbone dans des films minces mésoporeux de silice

Introduction

Les films mèsoporeux sont des matériaux idéaux pour étudier l'insertion de divers matériaux dans les pores. En particulier, ils nous ont permis d'étudier la condensation de fluides comme l'eau et le CO_2. Nous verrons que cette étude nous a conduit à également nous intéresser à des films de silice structurés par du CTAB.

L'étude des matériaux mésoporeux structurés par du Brij58 du chapitre précédent est donc complétée par une étude in-situ de la condensation capillaire d'eau et de dioxyde de carbone [1]. La condensation capillaire correspond à la transition gaz-liquide induite par confinement. Elle se produit à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante du fluide. Ce phénomène est exacerbé par la petitesse de la taille des pores, plus la taille des pores est petite, plus faible est la pression. L'étude de la condensation capillaire de gaz ou de liquide à partir de sa vapeur en milieu confiné présente un grand intérêt sur le plan appliqué. En particulier, nous pouvons via cette méthode comprendre si des matériaux poreux peuvent présenter un intérêt pour le stockage de CO_2 dans les matériaux poreux.

Dans ce chapitre, l'étude de la condensation capillaire de CO_2 passe par une étude comparative avec l'adsorption et la désorption de l'eau sur le même type de matériau. Pour réaliser une telle expérience, deux techniques sont appropriées : la réflectivité des rayons X et l'éllipsométrie [2–4]. La réflectivité des rayons X, nous a permis de suivre la densité électronique du film mince en fonction de la pression du fluide. Après avoir fait un rappel de la condensation capillaire et l'équation de Kelvin, nous présenterons

l'étude de la porosité des films cubique et 2D hexagonale structurés par du Brij58 par adsorption d'eau. Cela nous amène à poursuivre notre étude avec des films minces de silice structurés par du Cetyl trimethylammonium bromide (CTAB). En effet, le CTAB comparé au Brij58 permet de disposer de films minces mésoporeux présentant des tailles de pores plus uniformes et plus petites, en conséquence plus adaptée à réaliser la condensation capillaire de CO_2 dans les pores.

1 Condensation capillaire et équation de Kelvin

La condensation capillaire de fluides dans des matériaux poreux est gouverné par l'équation de Kelvin. Cette équation est, depuis 70 ans, à la base de toutes procédures de calcul de la distribution de la taille des pores en partant de l'isotherme de type IV. L'apparition de la condensation capillaire est intimement liée à la courbure du ménisque du liquide par l'équation de Young-Laplace.

1.1 Équation de Young-Laplace

Considérons deux surfaces élémentaires à l'interface du liquide α et de la vapeur β avec des rayons de courbures respectives r_1 et r_2. L'équation de Laplace décrit la relation entre la pression d'un liquide α et sa vapeur β par :

$$P^\beta - P^\alpha = \frac{2\gamma}{r_m} \tag{V.1}$$

avec r_m est le rayon moyen de courbure, donné par $\frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}$

1.2 Équation de Kelvin

Considérons le processus de condensation capillaire. L'équilibre mécanique entre un liquide α et sa vapeur β est défini par l'équation de Laplace et l'équilibre physicochimique par : $\mu^\alpha = \mu^\beta$ où μ est le potentiel chimique. Si nous passons d'un équilibre à l'autre à température constante, nous aurons :

$$dP^\beta - dP^\alpha = d(\frac{2\gamma}{r_m}) \tag{V.2}$$

et

$$d\mu^\beta = d\mu^\alpha \tag{V.3}$$

Chaque coexistence de phase sera régie par l'équation de Gibbs-Duhem. Soit :

$$S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP + d\mu^{\alpha} = 0 \tag{V.4}$$

$$S^{\beta}dT + V^{\beta}dP + d\mu^{\beta} = 0 \tag{V.5}$$

Où S^{α}, S^{β}, V^{α} et V^{β} sont respectivement les entropies molaires et les volumes molaires des deux phases. A température constante, les équations (1.8) et (1.9) se résument à une simple relation :

$$V^{\alpha}dP^{\alpha} = V^{\beta}dP^{\beta} \tag{V.6}$$

D'où

$$dP^{\alpha} = \frac{V^{\beta}}{V^{\alpha}}dP^{\beta} \tag{V.7}$$

L'équation (1.6) pourrait s'écrire :

$$d(\frac{2\gamma}{r_m}) = dP^{\beta}(1 - \frac{V^{\beta}}{V^{\alpha}}) \tag{V.8}$$

En considérant que $V^{\alpha} << V^{\beta}$ L'équation (1.12) devient :

$$d(\frac{2\gamma}{r_m}) = -\frac{RT}{V^{\alpha}}\frac{dP^{\beta}}{P^{\beta}} \tag{V.9}$$

ou

$$d(\frac{2\gamma}{r_m}) = -\frac{RT}{V^{\alpha}}dlnP^{\beta} \tag{V.10}$$

En intégrant les limites (r_m,P) $\rightarrow$ (∞,P^0) nous obtenons :

$$\frac{2\gamma}{r_m} = \frac{RT}{V_L}ln(\frac{P^0}{P}) \tag{V.11}$$

ou

$$Ln(\frac{P}{P^0}) = \frac{-2\gamma V_L}{RT}\frac{1}{r_m} \tag{V.12}$$

Où $V_L(= V^{\alpha})$ le volume molaire du liquide et P^0 sa pression de vapeur saturante obtenue pour $r_m = \infty$

Cette équation est conventionnellement appelée équation de Kelvin.

1.3 Relation entre le rayon moyen r_m et la taille des pores

La condensation capillaire dans les pores est précédée par le recouvrement des parois de ces derniers par le liquide adsorbé avec une épaisseur t (voir Figure V.1).

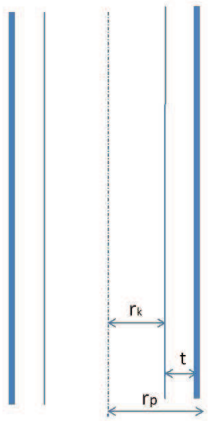


Figure V.1 – Illustration schématique d'une section parallèle d'un pore cylindrique de rayon r_p, le rayon du "noyau interne" r_k et l'épaisseur du film absorbé t

Par conséquent, l'équation de Kelvin va dépendre aussi bien du rayon du coeur r_k que du rayon du pore r_p. L'analyse du ménisque du liquide, de forme sphérique lors du remplissage d'un pore de géométrie cylindrique (Voir Figure V.2), montre que le rayon du coeur est étroitement lié au rayon moyen r_m par la relation $r_k = r_m \cos\theta$

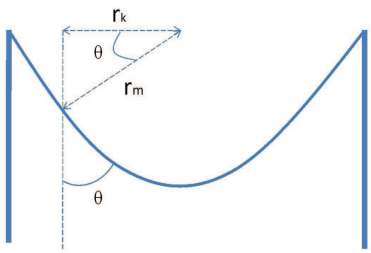


Figure V.2 – Illustration schématique de la relation entre le rayon r_m de l'équation de Kelvin et le rayon du coeur r_k du pore cylindrique avec un ménisque sphérique ; θ est l'angle de contact.

Dans ce cas, considérer l'unique rayon de Kelvin serait sous estimer le calcul du rayon du pore puisque en réalité, le rayon du pore est égal au rayon du coeur auquel nous ajoutons l'épaisseur t du film : $r_p = r_k + t$

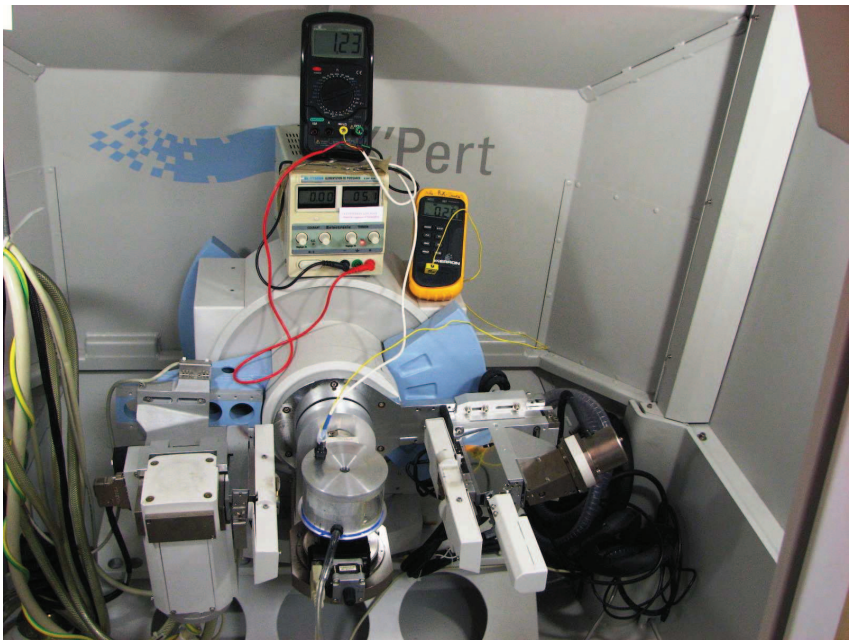
2 Analyse de la porosité par adsorption et désorption d'eau des films minces de silice structurés par du Brij58

Dans l'optique d'optimiser les propriétés physiques des films minces, il est d'un grand intérêt de caractériser leur mésostructure et plus particulièrement, leur porosité. Afin de compléter l'analyse de la mésoporosité de nos films faites dans le chapitre précédent, nous avons exposé à nos films à des cycles d'humidité. De ce fait, nous avons suivi la condensation capillaire de l'eau dans ces films. L'étude a porté principalement sur les films de structures 2D hexagonale et cubique. L'étude de la structure 2D hexagonale a été réalisée au LPEC avec un dispositif expérimental que nous allons présenter, tandis que celle de la structure cubique a été faite sur la ligne BM32 de l'ESRF par diffusion en incidence rasante des rayons X.

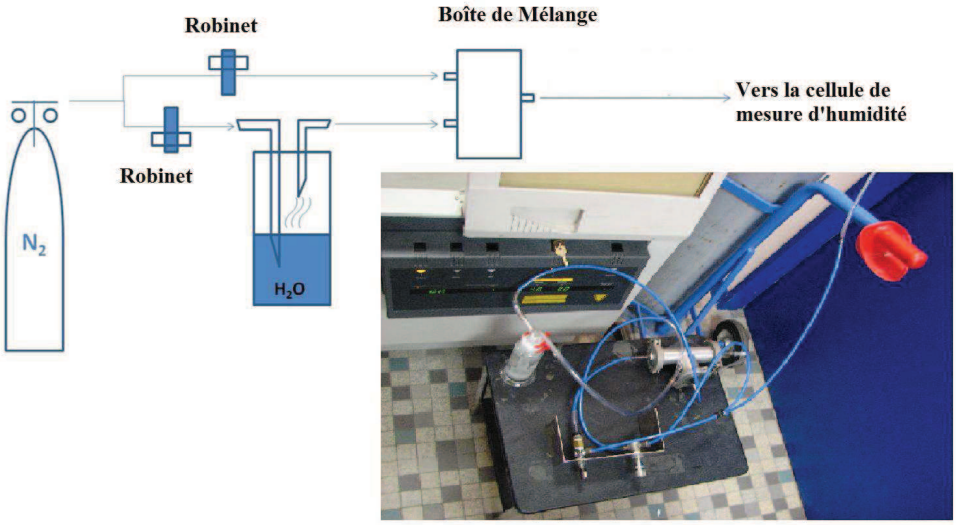
2.1 Dispositif expérimental

Les mesures des cycles d'adsorption d'eau sur les films mésoporeux de structure 2D hexagonale ont été réalisées par la réflectivité de rayons X. A défaut d'un contrôleur d'humidité classique de type SETARAM, ces expériences ont pu être menées grâce à un dispositif expérimental constitué d'une bonbonne de gaz contenant du diazote sous pression. A la sortie de la bouteille, l'azote peut emprunter deux voies : une voie sèche et une voie humide. L'azote est humidifié en bullant dans un bulleur rempli d'eau. Deux robinets à pointeaux permettent de réguler le flux d'azote sec et humide.

La cellule d'humidité est fixée sur le porte échantillon du diffractomètre. Elle comporte deux fenêtres en Kapton, un couvercle pour permettre l'entrée et la sortie de l'échantillon, une entrée du flux d'air permettant la connexion avec la boite de mélange, mais également une entrée sur le couvercle pour les sondes d'humidité et de température.



(a)



(b)

Figure V.3 – Dispositif expérimental pour les expériences en humidité :(a) Cellule d'humidité montée sur le diffractomètre de rayons X du LPEC et (b) Schéma et photographie du dispositif de production de vapeurs d'eau.

2.2 Cycle d'humidité sur la structure mésoporeuse 2D hexagonale ($\varphi = 62\%$)

L'étude de la porosité par adsorption et désorption d'eau dans cette phase est relativement difficile à cause de la stabilité médiocre de la matrice de silice du système 2D hexagonal. Nous présentons dans cette partie l'analyse faite sur un film obtenu au bout d'un mois de thermalisation dans une étuve à 80°C et l'analyse d'un film obtenu au bout d'une semaine dans une étuve à la même température.

Nous commençons d'abord par l'étude faite sur le film mince mésoporeux de structure 2D hexagonale thermalisé pendant un mois dans une étuve à 80°C. L'analyse des données de la courbe de réflectivité obtenue après extraction du tensioactif par la technique matricielle (voir Tableau V.1) permet de déceler la faible mésoporosité de ce film. En effet, nous obtenons une mésoporosité de $14 \pm 1\%$ largement plus faible que celle obtenue pour un film séché au bout d'une semaine ($53 \pm 1\%$). Cette diminution drastique de la mésoporosité s'accompagne d'une forte augmentation de la microporosité passant de $1 \pm 0.3\%$ à $26 \pm 1\%$.

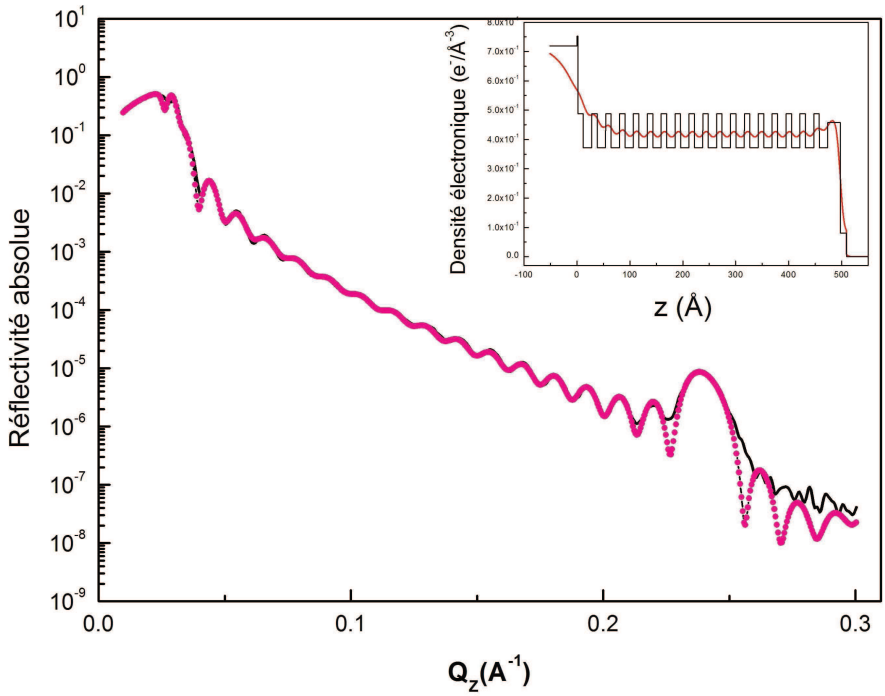


Figure V.4 – Comparaison des données expérimentales du film 2D hexagonal thermalisé pendant un mois à 80°C avec les données obtenues par le calcul matriciel.

Le long séjour du film dans l'étuve contribue à densifier notre film mais également à

Tableau V.1 – Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales du film de structure 2D hexagonale séché à 80°C pendant 1 mois dans une étuve puis rincé à l'éthanol pur

	$q_c[\text{Å}^{-1}]$	$\sigma[\text{Å}^{-1}]$	$t[\text{Å}]$
Substrat	0.0318	6.8	-
Buffer 1	0.032	41	1.8
Couche 1	0.026	22	10.33
Couche 2	0.0228	6.9	15.8è
Capplayer 1	0.0253	5.6	23.9
Capplayer 2	0.01	0.03	11.87

effondrer notre matrice. La taille des pores devient ainsi plus petite et l'épaisseur du film plus faible.

Les courbes de réflectivité du film mince de silice à haute et basse humidité sont présentées à la Figure V.5.

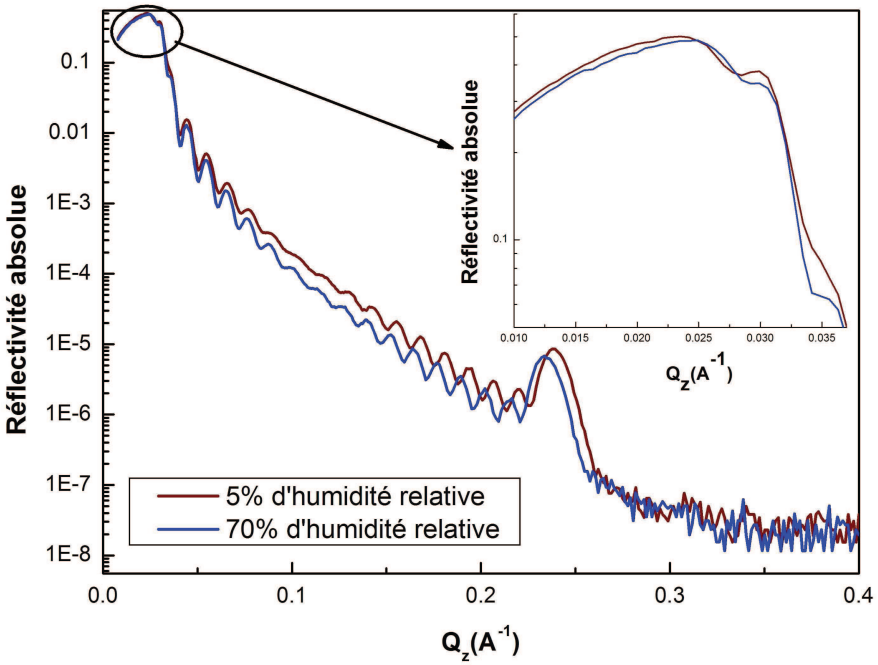


Figure V.5 – Présentation de la structure 2D hexagonale à 10% et 70% d'humidité relative.

Nous pouvons remarquer de faibles variations de la courbe de réflectivité après exposition sous une forte humidité. Notamment, une diminution de l'intensité du pic de Bragg, un faible déplacement de ce dernier vers les petits valeurs du vecteur d'onde et une faible augmentation du vecteur d'onde critique comme le montre l'encart de la Figure V.5.

A une humidité relative de 72%, l'intensité du pic de Bragg chute faiblement comme le montre la courbe d'adsorption de la Figure V.6a. Néanmoins, cette diminution est une signature de la présence d'eau dans les pores. Le déplacement de la position du pic de Bragg aux petits valeurs du vecteur d'onde de transfert q correspond à un gonflement de la matrice de silice et donc nous conforte dans l'idée que les mésopores se sont remplis d'eau.

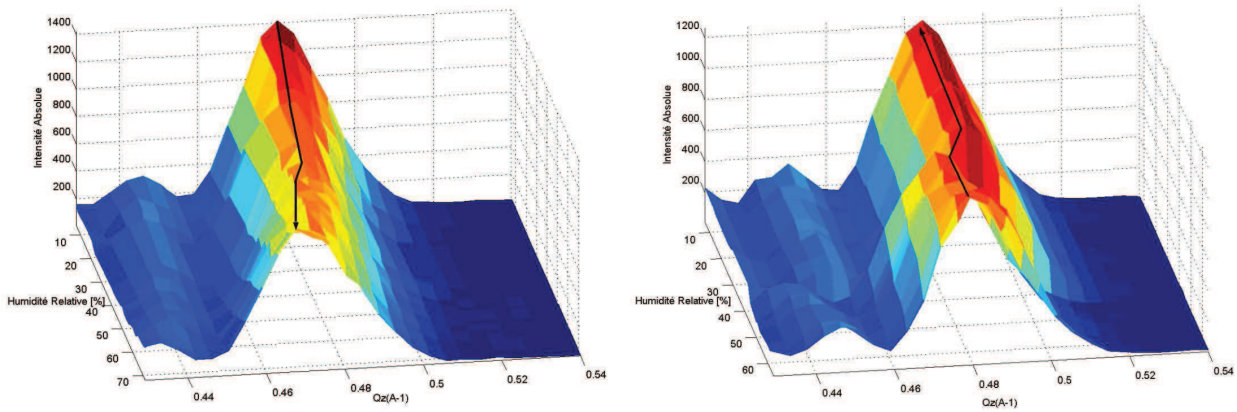
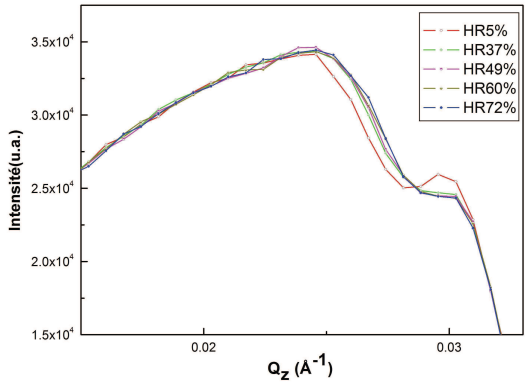
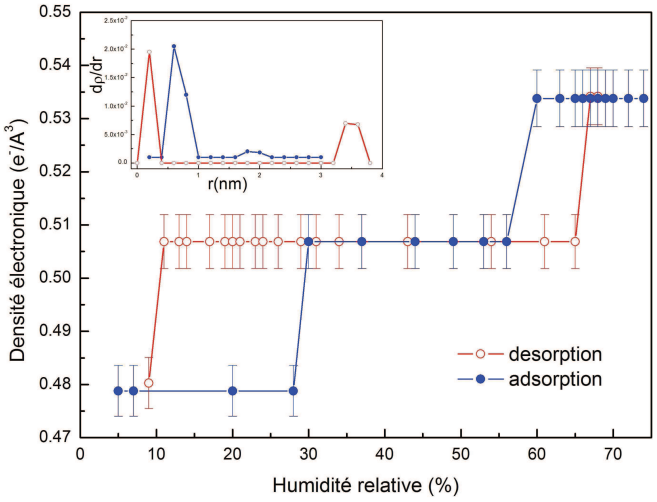


Figure V.6 – Illustration en 3D de l'intensité du premier pic de Bragg en fonction de l'humidité relative et du vecteur d'onde de transfert q_z au cours d'un cycle d'humidité. (a) et (b) l'adsorption et la désorption d'eau sur le film mince de silice de structure 2D hexagonale.

Par ailleurs, l'analyse du plateau de réflexion totale montre une très faible augmentation du vecteur d'onde critique (voir FigureV.7a). Ceci induit une faible variation de la densité électronique du film qui passe de 0.47 à $0.53e^-/\text{Å}^3$. Nous obtenons une mésoporosité de $18 \pm 1\%$, relativement faible pour une telle structure. L'encart de la Figure V.7b montre un faible remplissage des mésopores et un fort remplissage des micropores.



(a)



(b)

Figure V.7 – (a)Représentation des plateaux de réflexion totale des courbes de réflectivité mesurées à diverses humidités relatives de la structure 2D hexagonale. (b)Représentation de la densité électronique du film en fonction de l'humidité relative du milieu

Nous pouvons penser que le long séjour de nos films dans l'étuve à rendu les pores inaccessibles. C'est dans ce contexte que nous avons décidé de changer de mode opératoire.

Étudions désormais le cycle d'humidité d'un film ayant séjourné une semaine dans une étuve à 80°C et que nous avons utilisé dès l'extraction du tensioactif à l'éthanol. L'observation du premier pic de Bragg lors de l'adsorption d'eau, pour une humidité relative comprise entre 10% et 80% (voir Figure V.8), permet de voir une diminution considérable de l'intensité, traduisant ainsi la présence d'eau dans les pores par la diminution du contraste électronique. Cette diminution de l'intensité du pic de Bragg s'accompagne d'un déplacement de ce dernier vers les grandes valeurs de q, typique à une destruction de

notre système. En effet, au delà d'une humidité relative supérieure à 77%, nous perdons complètement le pic de Bragg. Cette destruction de la matrice poreuse est irréversible.

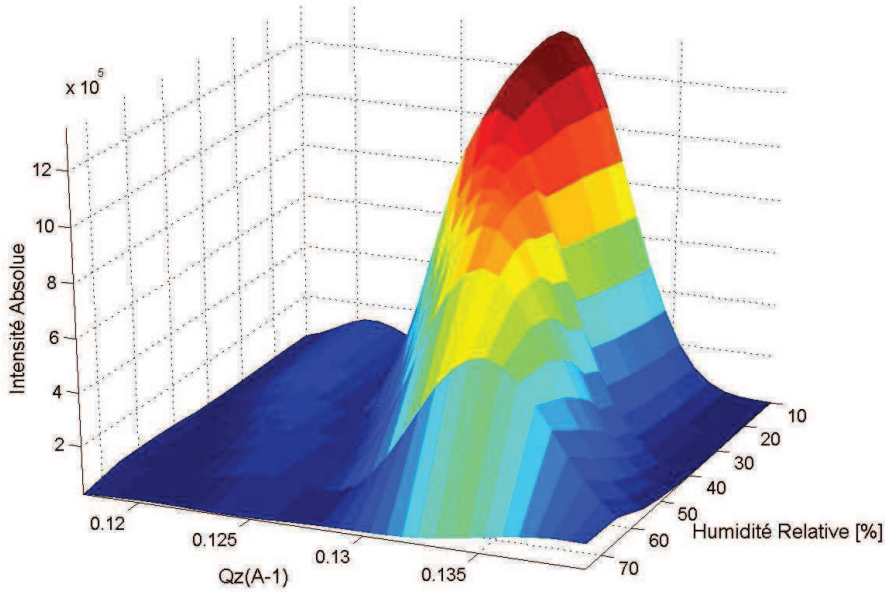
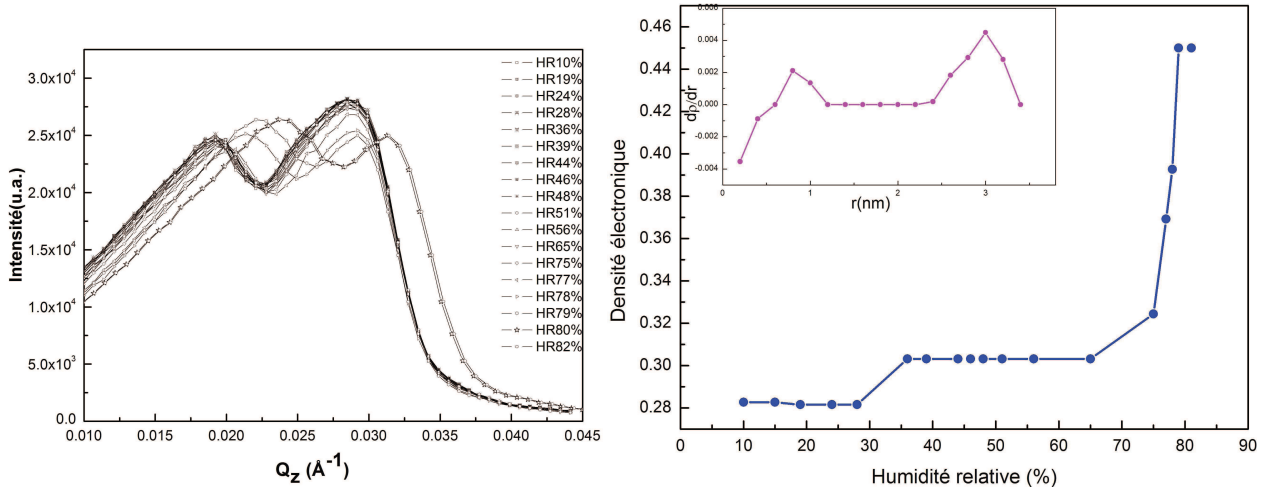


Figure V.8 – Représentation de l'évolution de l'intensité du pic de Bragg des courbes de réflectivité pour la structure 2D hexagonale lors de l'adsorption d'eau

Cependant, nous avons pu suivre l'évolution du plateau de réflexion totale (voir Figure V.9a). La Figure V.9b, montrant l'évolution de la densité électronique en fonction de l'humidité relative, permet de voir une faible adsorption entre 30 et 60% d'humidité. Une pente de premier degré est observée aux environs de 77%, ce qui atteste la présence d'un nombre très important de pores de même tailles. La distribution de la taille des pores présentée dans l'encart de la Figure V.9b montre une distribution majoritaire autour de 3nm.



(a) (b)

Figure V.9 – (a)Représentation des plateaux de réflexion totale des courbes de réflectivités mesurées à diverses humidités relatives de la structure 2D hexagonale. (b)Représentation de la densité électronique du film en fonction de l'humidité relative du milieu

Nous avons aussi calculé la porosité de notre film à partir de la densité électronique en faisant le rapport du contraste électronique entre le film sec et humide (10% et 77% d'humidité) par rapport à la densité électronique de l'eau (0.45-0.28/0.33). Nous trouvons une porosité de 52% en parfait accord avec celle trouvée lors de l'analyse du film mésoporeux de structure 2D hexagonale vidé de son tensioactif.

En définitive, les films minces de silice de structure 2D hexagonale sont relativement instables. Ceci s'explique par une forte porosité et une faible épaisseur des murs de silice.

2.2.1 Cycle d'humidité sur la structure mésoporeuse cubique ($\varphi = 43\%$)

Le cycle d'humidité sur le film mésoporeux de silice de structure cubique a été réalisé à l'ESRF sur la ligne BM32. L'utilisation de la ligne synchrotron est motivée par l'alignement GISAXS dont elle dispose mais principalement par l'importance du faisceau qui nous a permis de gagner en temps d'acquisition des données. L'adsorption d'eau sur le film cubique a été régulée grâce à un générateur d'humidité contrôlée WETSYS de la société SETARAM. Les clichés GISAXS ont été mesurés à chaque variation de 2% d'humidité pour un temps de comptage de 5min. Ainsi, à partir des clichés GISAXS, nous avons pu suivre l'évolution de l'intensité du pic de Bragg en fonction de l'humidité relative. La Figure V.10 illustre quelques images GISAXS prises à des valeurs d'humidités relatives

singulières. A 14% d'humidité nous constatons des pics très intenses propres à la structure cubique. L'intensité des pics de Bragg diminue progressivement jusqu'à 83% d'humidité pour ne plus changer. Le cycle est tout fait réversible et l'hystéresis est quasi inexistant.

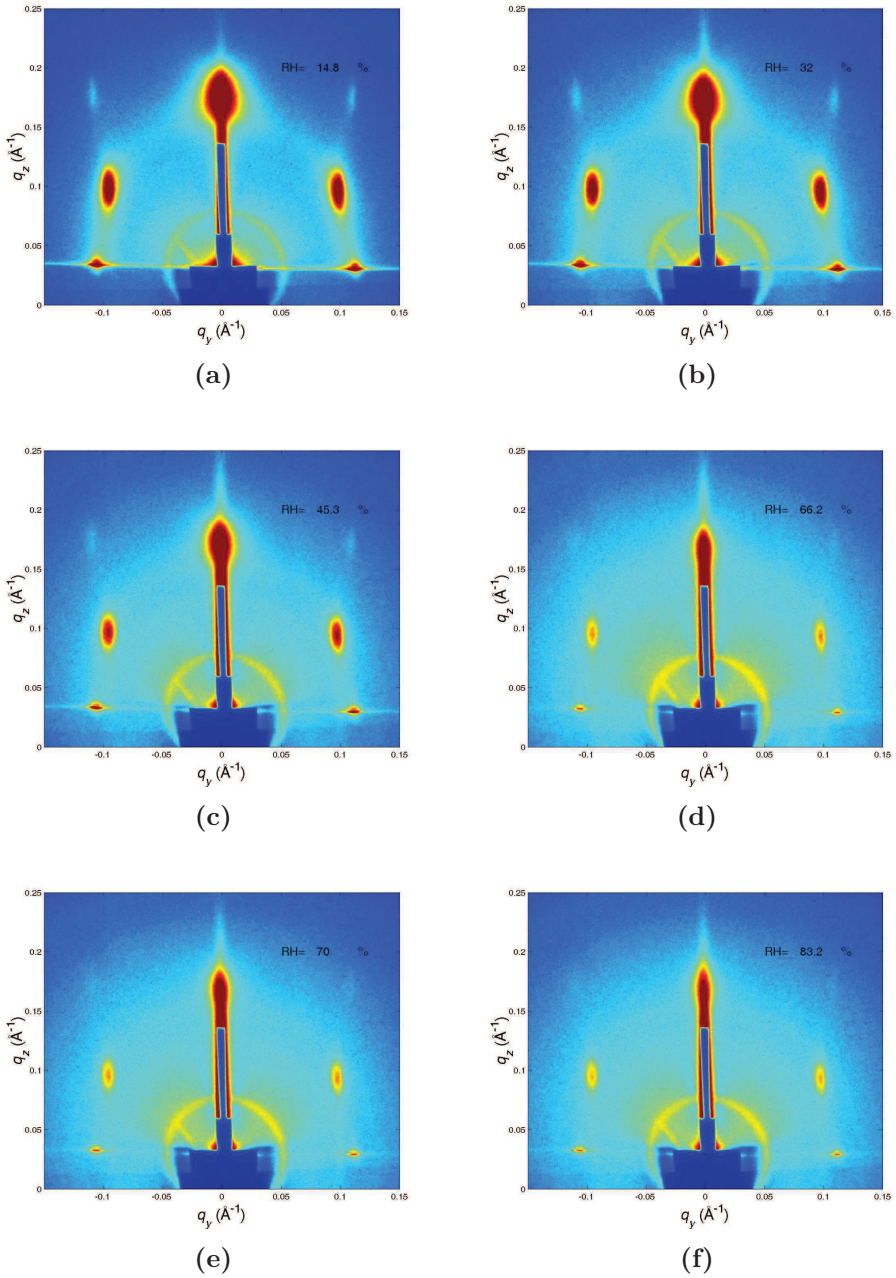


Figure V.10 – Quelques clichés GISAXS du film mince mésoporeux cubique à différentes valeurs d'humidité relative :(a)14.8%, 32%, 45.3%, 66.2%, 70% et 83.2% obtenus sur la ligne BM32 de l'ESRF.

Afin de suivre la distribution de la porosité dans notre film, nous avons calculé et tracé l'intensité intégrée des pics de Bragg en fonction de l'humidité relative du milieu. La FigureV.11 montre une distribution de tailles de pores très large. En effet, entre 14% et 83% d'humidité relative la diminution de l'intensité du pic est très régulière et atteste la présence de pores de tailles diverses.

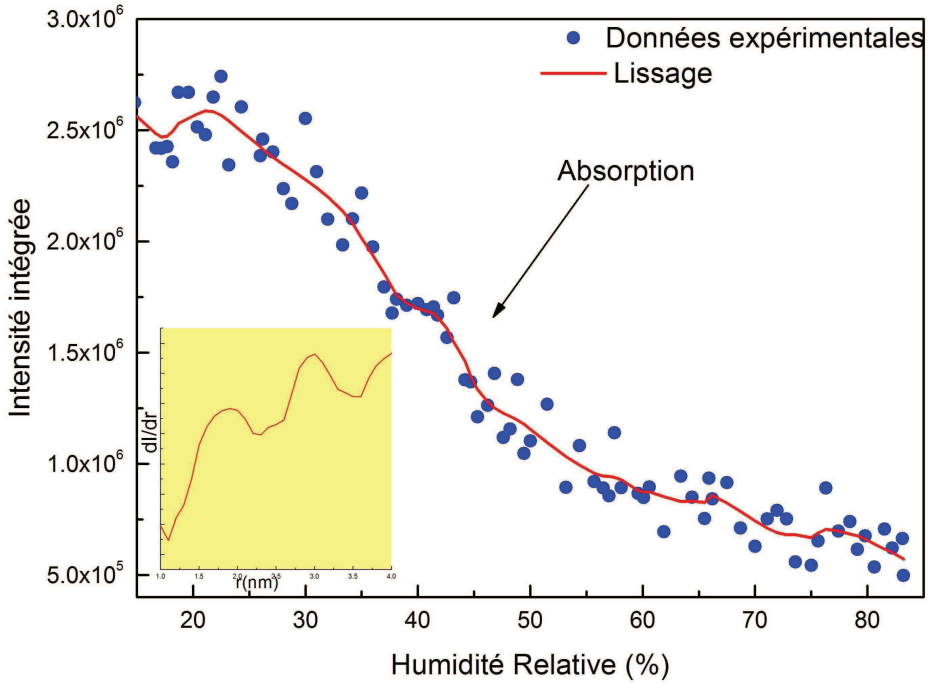


Figure V.11 – L'intensité intégrée du pic de Bragg de la structure cubique en fonction de l'humidité relative

L'encart de la Figure V.11 montre effectivement une distribution très large des pores avec une forte microporosité, des tailles de pores centrés autour de 3 nm et 4 nm. Cependant, il est important de noter que les films cubiques sont relativement plus stables que les films de structure 2D hexagonale. En effet, nous remarquons qu'au delà de 80% d'humidité relative dans la cellule les réflexions des films observées sur les clichés GISAXS sont très faibles mais restent visibles. Cependant, malgré la solidité de la matrice de silice mésoporeuse cubique, la large distribution de taille des pores reste un obstacle majeur pour réaliser la condensation capillaire de CO_2. C'est ainsi que nous avons orienté notre étude sur les films minces de silice structurés par du CTAB. Ces films sont susceptibles de disposer des pores monodisperses et de petites tailles.

3 Fabrication et caractérisation de films minces de silice 3D Hexagonale structurés par du CTAB

3.1 Préparation du sol et fabrication du film

La fabrication de films minces de silice structurés par des tensioactifs est décrite dans le chapitre précèdent. Le principe de fabrication est basé sur l'auto-assemblage de micelles de tensioactifs induit par l'évaporation d'un solvant volatile tel que l'éthanol. Cette méthode a été parfaitement décrite par J. Brinker [5] et reprise par la suite par de nombreux groupes qui s'en sont inspirés [1, 6–12]. La fabrication de films minces mésoporeux passe nécessairement par la préparation d'un sol. Elle est relativement simple et consiste tout d'abord à préparer une solution stock constituée de 10.416g TEOS, dissous dans 6.9g d'éthanol et 1.1g H_2O/HCl à $0.0027M$. Nous laissons cette solution agitée pendant une bonne heure à température ambiante. Pendant ce temps nous commençons à préparer la solution micellaire. Nous dissolvons 0.911g CTAB dans 19.75g d'éthanol et 1.8g d'eau acidifiée (H_2O/HCl) à une concentration de 0.055M. Enfin, nous rajoutons 9.108g de la stock. Nous laissons cette dernière solution vieillir pendant 4 à 5 jours sous agitation à température ambiante. Le film est ensuite fabriqué par dip-coating. La dilution de la solution initiale et la vitesse d'évaporation du solvant permettent d'ajuster l'épaisseur du film. Ainsi nous rajoutons une masse de 21g d'éthanol avant dépôt du film. Après dépôt, les films vont séjourner pendant 5 jours dans une étuve à 50 °C afin de consolider la structure de notre matériau hybride. Enfin, ceux-ci sont séparés du tensioactif après un rinçage dans de l'éthanol pure à 80 °C pendant une durée d'une heure et demie pour être caractérisés.

3.2 Caractérisation et analyse des films minces de silice structurés par du CTAB

La structure de nos films est déterminée grâce à la réflectivité et à la diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS). Ces deux techniques ont été largement décrites en annexe dans la partie technique expérimentale. La courbe de réflectivité du film mince de silice structuré par du CTAB, après extraction de ce dernier est présentée à la Figure V.12. Les deux pics de Bragg illustrent une bonne organisation de la structure avec une périodicité des bicouches constitués d'une couche poreuse et d'une couche de silice dense

estimée à $\Lambda = 32$Å. Le calcul de cette courbe sous matlab permet d'avoir le profil de la densité électronique (voir l'encart de la Figure V.12), dont l'observation permet d'estimer l'épaisseur du film mince à 90nm.

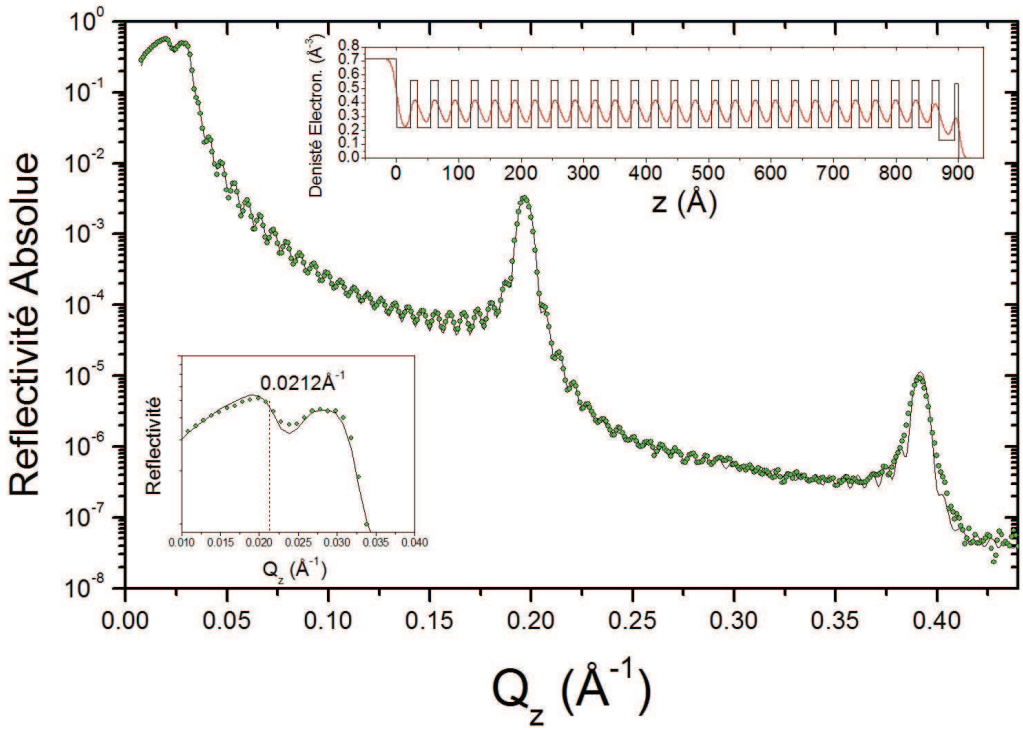


Figure V.12 – Présentation de la courbe de réflectivité des rayons X de film minces de silice structurés par du CTAB après extraction de ce dernier.

L'analyse de la réflectivité des rayons X est complétée par la diffusion des rayons X en incidence rasante. Le spectre GISAXS (Cf Figure V.13), permet de se rendre compte de la structure du film ayant une symétrie 3D hexagonale avec comme groupe d'espace $P6_3mmc$.

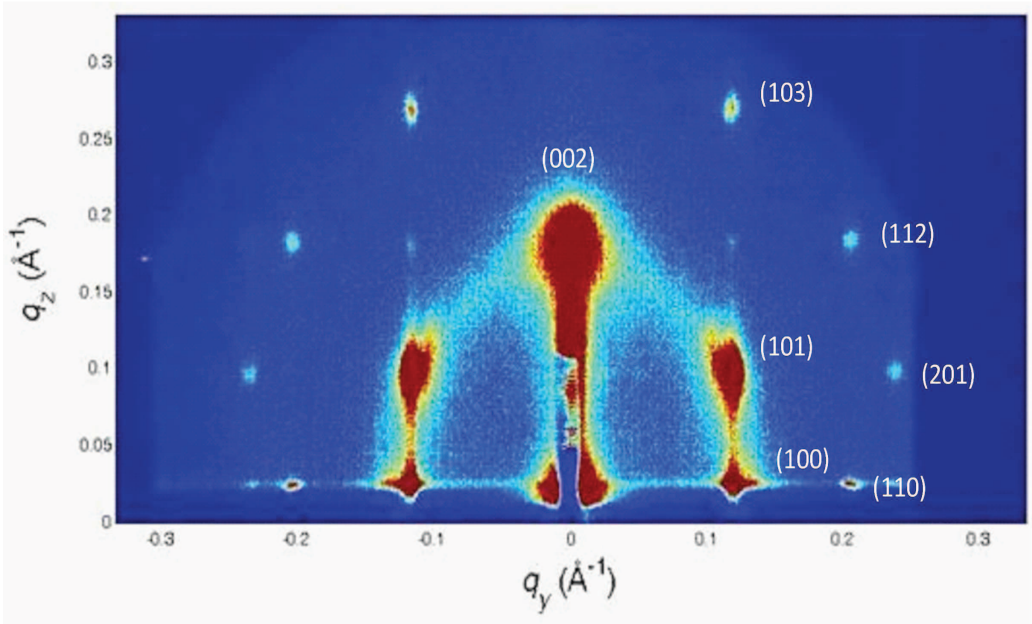


Figure V.13 – Cliché de GISAXS illustrant la structure 3D hex de ce film.

Après avoir déterminé la nature de la structure de notre film poreux, il est important de connaître la nature de la porosité. Pour ce faire, nous avons recueilli les données utiles à une telle estimation après affinement de la courbe de réflectivité sous Matlab par la méthode matricielle. La densité électronique des murs de silice et celle des pores sont respectivement $\rho_{murs} = 0.56e^-/\text{Å}^3$ et $\rho_{pores} = 0.22e^-/\text{Å}^3$. Les épaisseurs correspondantes sont respectivement $t_{murs} = 11.3\text{Å}$ et $t_{pores} = 20.8\text{Å}$. Ces valeurs obtenues par le calcul sont en parfait accord avec l'estimation de la périodicité à partir de la position des pics de Bragg, ainsi nous avons $t_{murs} + t_{pores} = \Lambda$.

La valeur du vecteur d'onde critique du film donnée par l'encart en bas à gauche de la Figure V.12 permet de calculer la densité électronique moyenne du film estimée à $0.32e^-/\text{Å}$. Cette densité peut aussi être calculée en utilisant la relation :

$$< \rho >= \frac{\rho_{murs} t_{murs} + \rho_{pores} t_{pores}}{t_{murs} + t_{pores}} \tag{V.13}$$

Cette valeur trouvée sera utilisée pour estimer la mésoporosité du film à partir de la relation :

$$\Phi_{méso} = \frac{\rho_{murs} - < \rho >}{\rho_{murs}} \tag{V.14}$$

Ainsi, nous trouvons une mésoporosité de 43% pour notre film mince de silice. Nous

avons aussi calculé la microporosité de ce film qui est de 14% grâce à la relation :

$$\Phi_{micro} = \frac{\rho_{silice} - \rho_{murs}}{\rho_{silice}} \tag{V.15}$$

4 Condensation Capillaire de fluides dans les pores des films minces de silice structurés par du CTAB

Après analyse du film mince mésoporeux de silice par la réflectivité des rayons X et par GISAXS, nous allons réaliser la condensation capillaire d'eau et de dioxyde de carbone dans les pores de la matrice de silice.

4.1 Application à la condensation capillaire de l'eau

Le cycle d'humidité est réalisé sur le film mince mésoporeux à l'aide d'un montage spécial présenté dans le chapitre précédent. Cette étude est réalisée grâce à la réflectivité des rayons X. Nous avons suivi l'évolution du plateau de réflexion totale et du premier pic de Bragg en fonction de l'humidité relative qui varie entre 2 et 70%. La Figure V.14 montre deux courbes de réflectivité X mesurées à 2 et 70% d'humidité relative. Nous observons qu'à forte humidité, l'intensité du premier pic de Bragg diminue d'un facteur 3. Ce phénomène est dû à la diminution du contraste de la densité électronique entre les murs de silice et les pores. En effet, l'eau a une densité électronique plus importante que celle des pores, ainsi son intrusion dans les pores aura pour effet de diminuer le contraste électronique ($\rho_{murs} - \rho_{pores}$). L'encart en haut à droite de la Figure V.14 montre un déplacement du pic de Bragg vers les petites valeurs du vecteur d'onde de diffusion, caractéristique au remplissage des pores et qui se traduit par le gonflement de ces derniers.

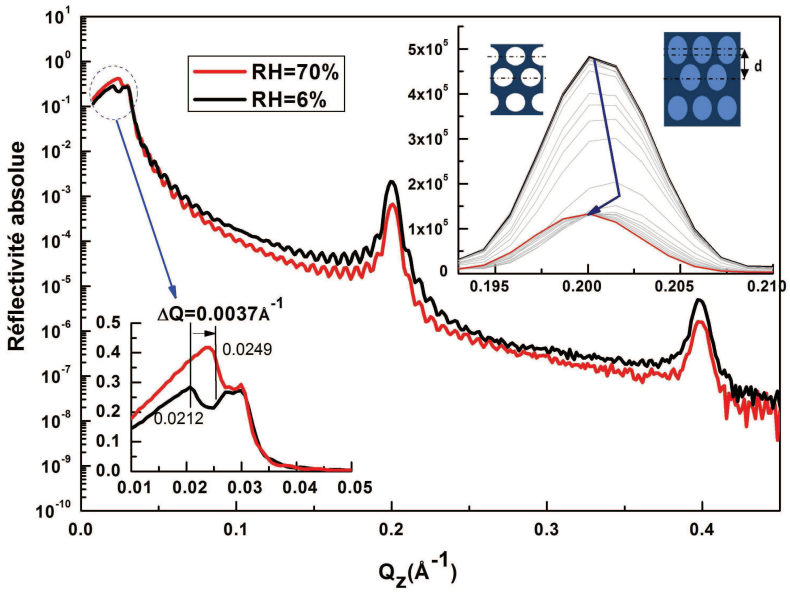


Figure V.14 – Illustration de l'évolution des courbes de réflectivité de films minces mésoporeux de silice structurés par du CTAB après élimination du tensioactif en fonction de l'humidité relative (2% et 70%).

Nous pouvons aussi observer l'encart de la Figure V.14 en bas à gauche qui montre un décalage entre deux plateaux de réflexion totale mesurés à 2% et 70%. Le déplacement du vecteur d'onde de diffusion critique du film à 70% d'humidité vers les grandes valeurs de q montre une augmentation densité électronique du film.

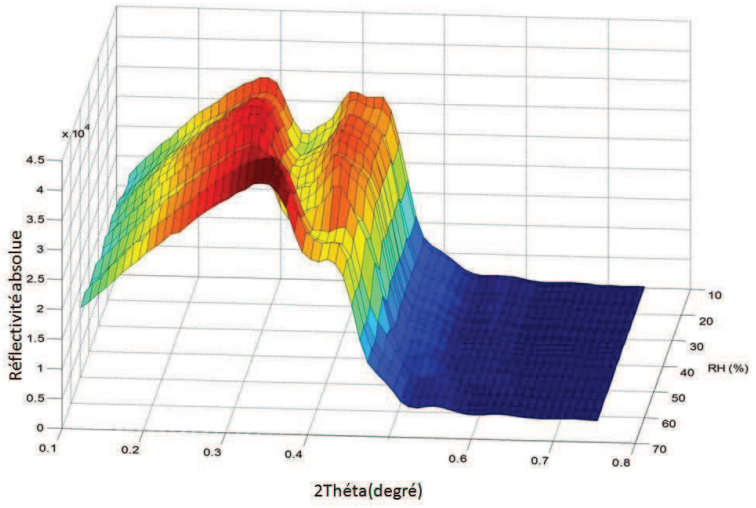
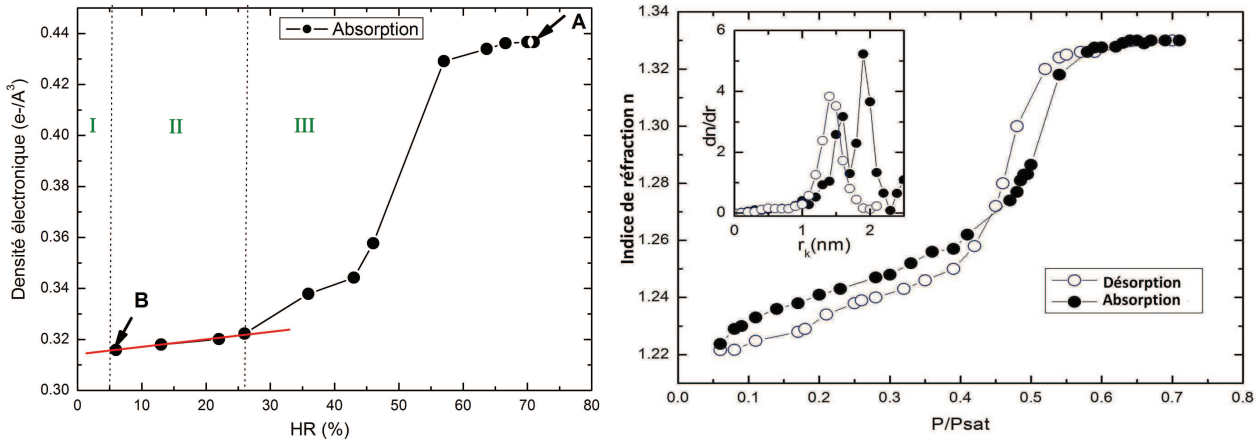


Figure V.15 – Déplacement du plateau de réflexion totale du film mésoporeux de silice en fonction de l'humidité croissante.

Le déplacement du plateau de réflexion totale en fonction de l'humidité relative entre 2% et 70% est illustré à la Figure V.15. Le calcul de la densité électronique moyenne correspondant à chaque humidité avec la détermination du q_c du film, nous a permis de tracer son évolution en fonction de l'humidité relative (voir FigureV.16a). Cette densité croît au fur et à mesure que l'eau rentre dans le film. Elle augmente de façon significative lors de la condensation capillaire (RH=50%). La pente non verticale témoigne de la dispersion de la taille des pores. L'hystérésis observée à la désorption de l'eau démontre bien une transition de phase gaz/liquide de premier ordre.

La taille des pores déterminée par l'analyse de réflectivité X est typiquement de 2.1nm de diamètre. Celle-ci est en parfait accord avec l'isotherme d'adsorption pour laquelle nous constatons une transition relativement diffuse aux alentours de 45% d'humidité relative. En effet comme la tension de surface eau/silice est de $70.10^{-3} N/m$, l'application de l'équation de Kelvin conduit à une condensation capillaire au voisinage d'une humidité relative de 48% comme nous pouvons le voir à la Figure V.16a.



(a) (b)

Figure V.16 – (a) Évolution de la densité électronique du film au cours du cycle d'adsorption de l'eau ; (b) Boucle d'hystérésis de l'indice de réfraction n en fonction de la pression partielle ; et (encart de gauche) Distribution de taille des pores d'après la loi de Kelvin

L'étude par réflectivité des rayons X de la condensation capillaire de l'eau est donc très cohérente puisque la taille des pores prédite par l'analyse des courbes de réflectivité est corroborée par le saut de densité électronique observé à 48%. Comme montré à l'encart de la Figure V.16b, l'application de la loi de Kelvin pour les pores sphériques, donne une distribution de tailles de pores centrée autour de $1.9 \pm 0.1nm$ à l'adsorption et autour

de $1.4 \pm 0.1nm$ à la désorption. Nous pouvons également constater la faible variation de l'indice de réfraction de la silice en contact avec la vapeur d'eau variant de 1.22 à 1.33 mesuré à 540 nm. Le domaine présenté correspond à l'adsorption multimoléculaire à la surface des mésopores et la condensation capillaire. La mésoporosité qui se remplie au cours de cette adsorption d'eau est calculée en prenant le rapport de différence de densité électronique du point A et B sur la densité électronique de l'eau qui se traduit par la relation : $(\rho_B - \rho_A)/\rho_{Eau}$. Ce qui se traduit par une mésoporosité de (0.4366 - 0.3158)/0.33 =36.17%. Le remplissage de la microporosité se produisant dans la zone I de la Figure V.16a est très difficile à estimer car il aurait nécessité de créer un vide primaire pour atteindre une humidité quasiment nulle. Félicitons nous de la parfaite concordance entre l'estimation de la mésoporosité par réflectivité X qui est 43% et par le remplissage des pores par l'eau estimé à 36%.

4.2 Application à la condensation capillaire du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est l'un des plus grands polluants responsables en grande partie de l'effet de serre atmosphérique [13]. Il constitue ainsi un problème majeur pour l'environnement. Les matériaux mésoporeux, par leur surface spécifique (supérieure à $1000m^2/g$) et la taille de leurs pores (quelques nanomètres) sont en principe de bons candidats pour la séquestration du CO_2. Nous allons le vérifier lors de cette étude. L'étude de la condensation capillaire du CO_2 passe nécessairement par la connaissance du diagramme de phase établie grâce aux données de NIST [14].

Comme le montre le diagramme de phase, la condensation capillaire nécessite des pressions très élevées. Par exemple, pour une température de 20 °C le transition gaz-liquide se fait à une pression de 57.29 Bars. Cette forte pression rend difficile la réalisation d'une telle expérience. Pour contourner cette difficulté, une cellule haute pression résistant jusqu'à 150 bars a été conçue. Néanmoins, nous avons décidé de réaliser cette expérience à la pression de vapeur la plus basse possible ; soit 40 Bars, laquelle correspond à une température de 6 °C.

Dans ce diagramme il existe un point particulier appelé point supercritique situé à la fin de la courbe d'équilibre entre le liquide et le gaz. La température supercritique T_c et la pression supercritique P_c en ce point sont respectivement 31 °C et 73 Bars. Lorsque la température et la pression dépassent celles du point critique, le fluide se trouve dans un état couramment appelé état supercritique.

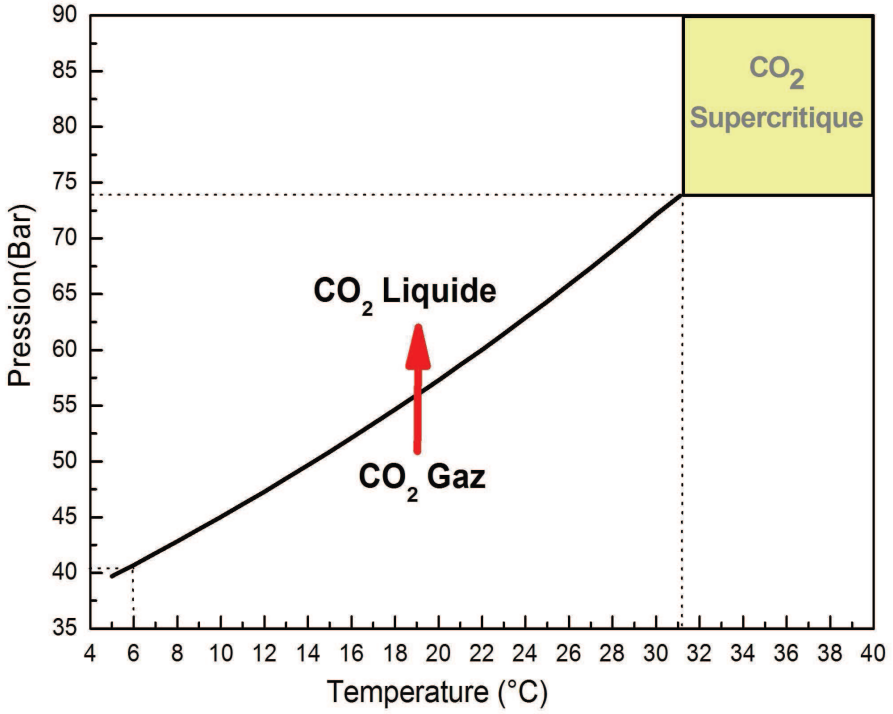
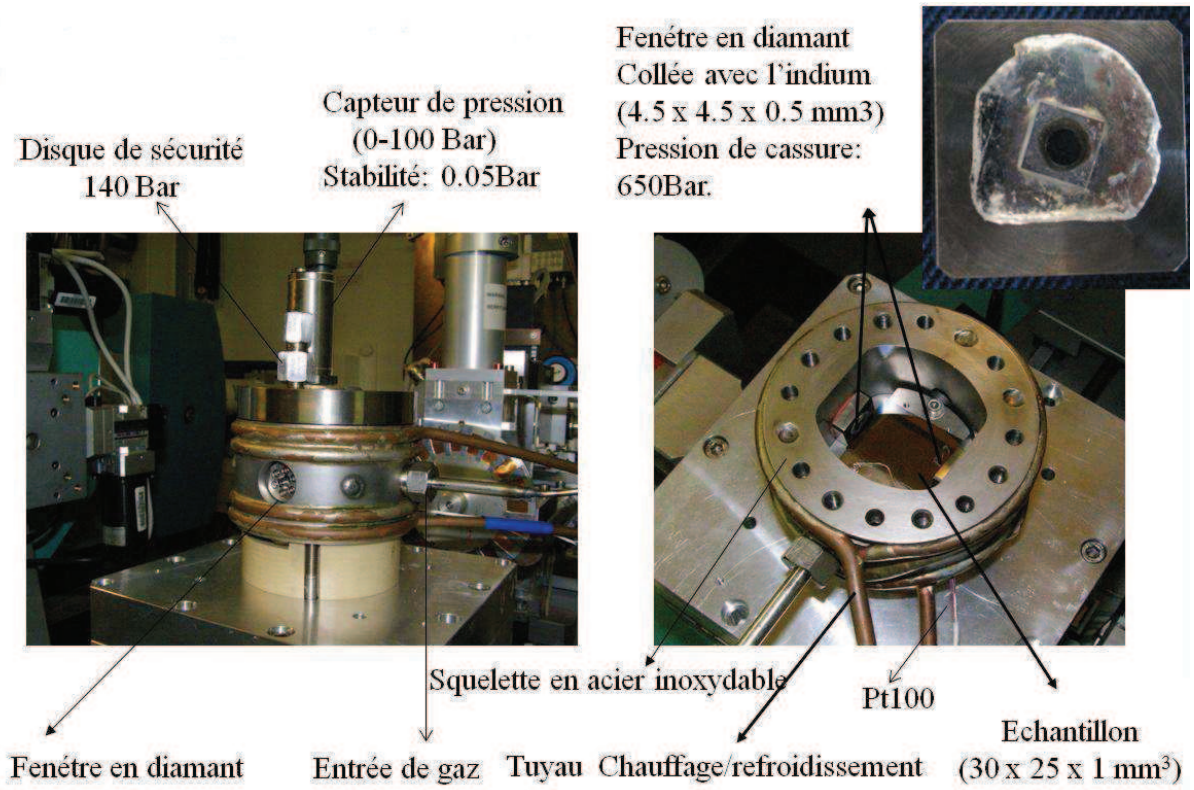


Figure V.17 – Diagramme de phase du dioxyde de carbone.

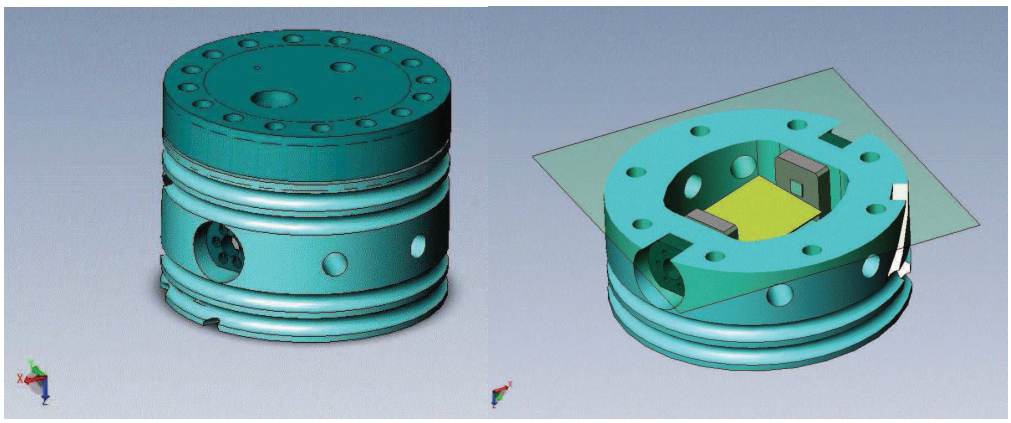
4.2.1 Présentation de la cellule haute pression

Il s'est avéré nécessaire de disposer d'une cellule adéquate pour pouvoir étudier le phénomène de condensation capillaire du CO_2.Celle-ci a été développé à l'ESRF sur la ligne ID10B et présentée au congrès de Melbourne en 2009 par M. Mattenet et al. [15] (Voir Figure V.18a). Elle fonctionne de 0 à 150 bars et de 0°C à 80°C par contrôle informatisé avec des précisions meilleures que 0.1 bars et 0.1°C en pression et en température. La cellule est équipée de fenêtres en diamant pour pouvoir soutenir les fortes pressions. La cellule peut contenir des échantillons de longueur 36mm et présente un volume intérieur de $100cm^3$.

Nos expériences sont effectuées au synchrotron pour disposer d'un faisceau à haute énergie E=22keV, afin de pallier aux problèmes liés à l'adsorption des fenêtres en diamant mais également à l'adsorption par le CO_2 sous pression.



(a)



(b) (c)

Figure V.18 – (a)Photographies de la cellule haute pression montée sur le diffractomètre de la ligne ID10B ; (b) Illustration schématique de la cellule haute pression avec le couvercle monté et (c) Vue de dessus de la cellule ouverte

4.2.2 Étude de l'intensité du premier pic de Bragg

Après avoir placé notre film mince mésoporeux vidé de son tensioactif dans la cellule haute pression nous avons purgé cette dernière avec de l'hélium pour éviter toute réaction parasite. La cellule est fermée puis remplie par du CO_2 jusqu'à une pression de 1 Bar. C'est à cette valeur que la première mesure est effectuée après alignement du système. Nous avons ainsi suivi l'évolution de la première raie de Bragg du film mésoporeux en fonction de la pression de CO_2 dans la cellule. Le tracé des courbes mesurées entre 1 et 41 bars illustre l'évolution du premier pic (voir FigureV.19).

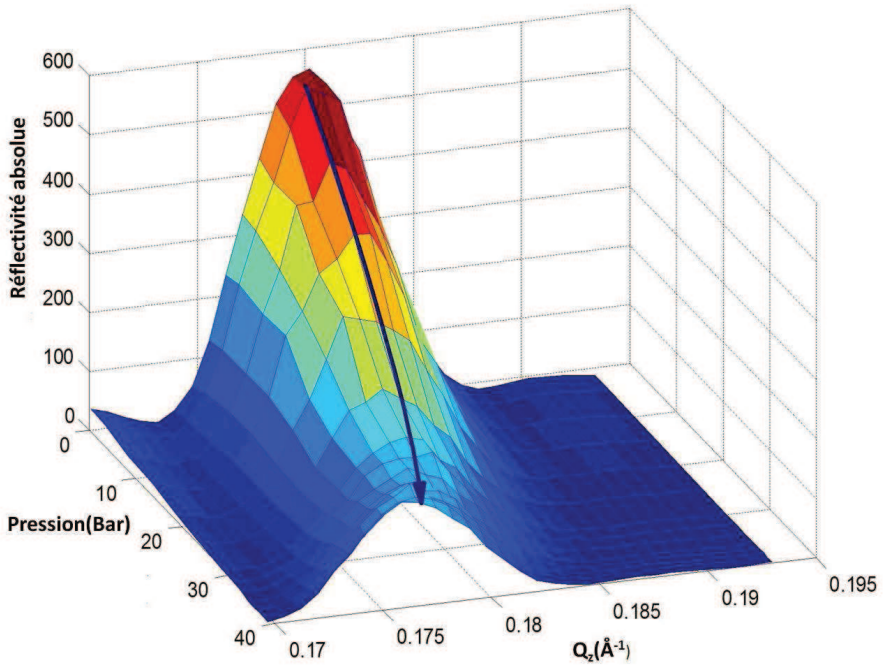


Figure V.19 – Évolution de l'intensité du pic de Bragg en fonction de la pression de CO_2 dans la cellule.

Nous observons une diminution de l'intensité de la raie de Bragg au fur et à mesure que la pression augmente, ce qui est typique d'une diminution du contraste de la densité électronique entre les murs de silice et les pores dû probablement à l'intrusion du CO_2 dans le matériau. Nous notons également un déplacement des pics vers les petites valeurs de q à forte pression qui se traduit par le gonflement de la matrice de silice. L'analyse de la distance inter-réticulaire en fonction de la pression de CO_2 (voir Figure V.20) permet d'estimer le gonflement de la matrice de silice avec une augmentation de la distance inter-réticulaire de 0.4721Å.

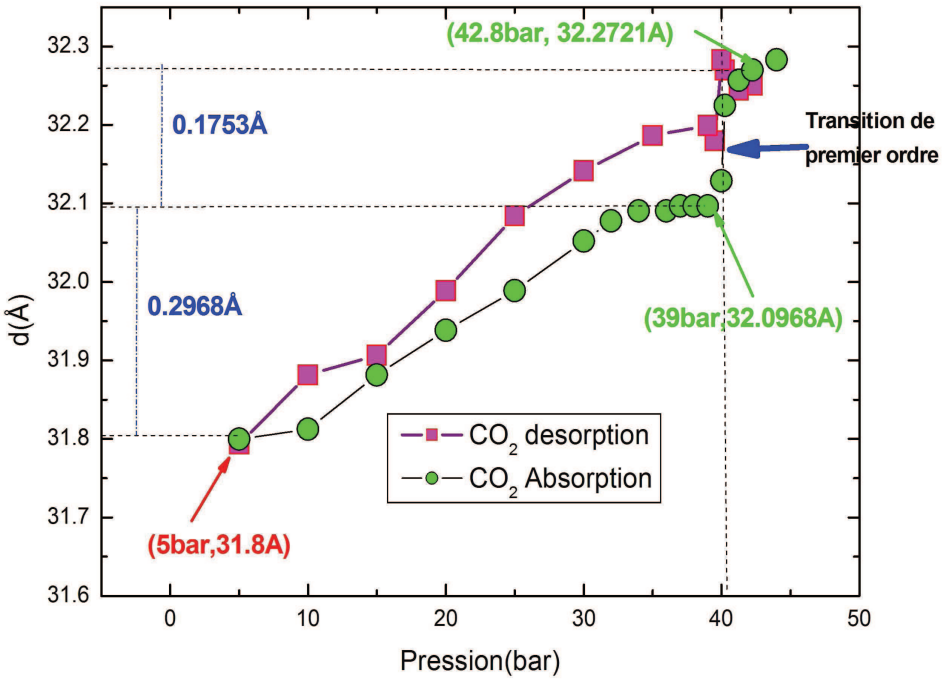


Figure V.20 – Variation de la distance inter-réticulaire en fonction de la pression de CO_2.

Cette observation nous conforte dans l'idée que le CO_2 est bien entré dans les pores. Ainsi, nous somme tentés de penser que les phénomènes de condensation d'eau et de CO_2 dans notre matrice poreuse de silice sont similaires.

Cependant, l'observation de la Figure V.21, qui donne l'évolution de l'intensité normalisée en fonction de la pression réduite P/P_{sat} pour le CO_2 et pour l'eau, semble montrer une différence notable. En effet, nous remarquons que les transitions ne se produisent pas à la même pression réduite. Pour l'eau, l'intensité du pic de Bragg chute brusquement au moment de la condensation capillaire, c'est à dire vers une pression réduite de 48%. Par contre, pour le CO_2 nous observons une diminution progressive de l'intensité du pic jusqu'à la pression réduite 0.8. La variation de l'intensité du pic reste stationnaire puis chute brusquement lors de la présence du CO_2 liquide à la surface de l'échantillon. Cette observation est corroborée par l'évolution de la distance inter-réticulaire avec la pression (voir à la Figure V.20).

Nous pouvons remarquer que la condensation capillaire de l'eau est très visible avec une nette transition à 48%. Par contre, le gaz carbonique ne montre en aucun cas un tel comportement. Il convient alors de s'interroger sur l'origine d'une telle différence compte tenu du fait que les études sont menées sur des films similaires. La connaissance de la zone de transition avec l'eau (notée P_1/P_{1sat}) devrait nous permettre, en faisant le rapport de

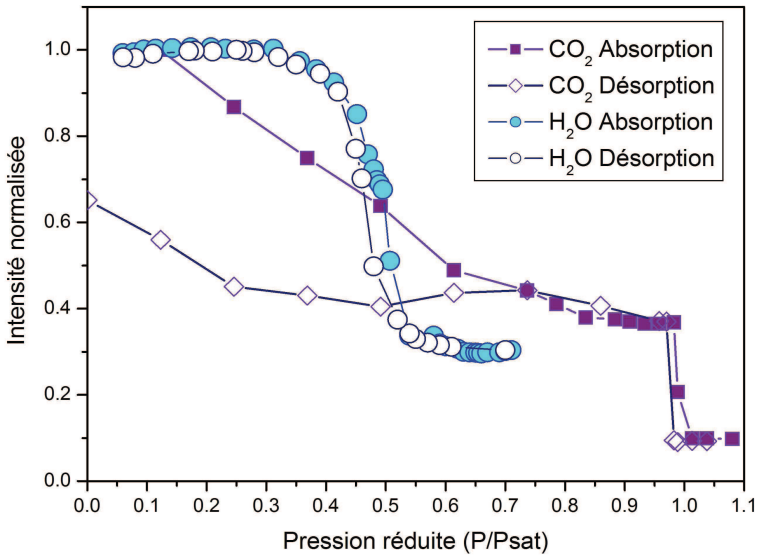


Figure V.21 – Illustration comparative de la variation de l'intensité du premier pic de Bragg en fonction de la pression réduite lors de l'adsorption et la désorption de l'eau et CO_2 par un film mince de silice structuré par du CTAB

l'équation de Kelvin pour l'eau noté (1) et pour le CO_2 notée (2), de prévoir la zone de transition pour le dioxyde de carbone, définie par :

$$\frac{P_2}{P_{2sat}} = exp(\frac{ln(P_1/P_{1sat})}{A}) \tag{V.16}$$

Avec

$$A = \frac{\gamma_1 V_{m1} T_2}{\gamma_2 V_{m2} T_1}$$

γ_1 et γ_2 les tensions de surface respectives de l'eau et du CO_2, V_{m1} et V_{m2} volumes molaire de l'eau et du CO_2 respectivement, P_{1sat} et P_{2sat} pressions de vapeur saturante de l'eau et du CO_2 respectivement.

Il s'ensuit qu'en prenant à 25°C une tension superficielle de $72.6.10^{-3} N/m$ pour l'eau pour un volume molaire de $18cm^3/mol$ et une tension de vapeur de $3.10^{-3} N/m$ pour le CO_2 avec un volume molaire de $49.49cm^3/mol$ à t=6 °C [14], la grandeur A trouvée est proche de 10. Nous nous attendons donc à ce que la condensation capillaire du gaz carbonique dans un film de silice mésoporeux présentant des pores sphériques de diamètre 3nm ne se produise qu'à partir de $P/P_{sat} = 92\%$. Cette estimation de la pression à laquelle doit se faire la condensation capillaire n'est pas conforme à nos résultats expérimentaux qui mettent en évidence que l'intensité du pic de Bragg décroît de façon monotone jusqu'à $P/P_{sat} = 0.8$ avant de saturer puis finalement de s'effondrer lors de la transformation du

gaz au liquide dans la cellule. Nous noterons que l'effondrement est dû à la présence d'une couche d'épaisseur millimétrique de CO_2 liquide sur la surface du matériau poreux. Cette couche induit une forte adsorption du faisceau à la traversée de la cellule.

Par ailleurs, la diminution de l'intensité du pic de Bragg due à l'intrusion du CO_2 a été estimée grâce à une relation établie par A. Gibaud :

$$C = [\frac{\rho_{murs} - \rho_{pores}}{\rho_{murs} - (\rho_{pores} + \Phi_{méso}\rho_{\mathrm{CO_2}})}]^2 \tag{V.17}$$

Le calcul du facteur C, en prenant une densité électronique de $0.24e^-/\text{Å}^3$ pour le CO_2, donne une valeur proche de 2. Ce résultat est corroboré par les données expérimentales qui montrent une chute de l'intensité du pic de Bragg d'un facteur 2.33. Laquelle prouve sans ambiguïté que les pores se remplissent bien de CO_2. Toutefois le mécanisme est différent de celui rencontré avec l'eau. En effet il n'y a pas de saut de observé lors de la condensation capillaire mais une intrusion quasi progressive du CO_2 dans le pore comme en témoignent à la fois l'évolution de l'intensité du pic de Bragg et son déplacement. Cette évolution lente semble montrer que le CO_2 ne se condense pas à l'état liquide dans le pore mais reste dans un état métastable.

La théorie d'Evans [16, 17] prédit que le saut dans l'adsorption associé avec la condensation capillaire devrait diminuer quand la température augmente et devrait disparaître à la température critique des pores (T_{cp}), qui dépend de la taille moyenne des pores, mais se situe sensiblement en dessous de la température critique (Tc) du fluide. Parallèlement, la boucle d'hystérésis se réduit avec l'augmentation de la température et finit par disparaître à la température critique hystérésis (T_{ch}). Pour les matériaux mésoporeux T_{ch} est sensiblement égale à T_{cp}. En se référant aux travaux de Morishige and Shikimi[18] nous avons pu calculer la température critique des pores grâce à la relation :

$$\frac{T_c - T_{cp}}{T_c} \approx \frac{d}{r_p} \tag{V.18}$$

Pour d=0.41nm et $T_c = 304.21K$, nous avons une température critique d'environ 200 K. Nous remarquons que T_c est très largement supérieur T_{cp}, ce qui pourrait expliquer la non apparition de l'hystérésis.

Par ailleurs, l'absence de boucle d'hystérésis observée avec le CO_2 dans notre matériau poreux peut être considérée comme la signature de la coexistence d'une bulle de gaz qui reste piégée par le liquide mouillant les pores [19]. Cet effet a également été simulé dans une étude menée sur le comportement du CO_2 entre 2 parois [18].

Nous noterons également sur la Figure V.21 que le dioxyde de carbone n'est pas complètement relargué lors de la désorption. Ce phénomène peut être décrit par le modèle de Mason [20], lequel tient compte de la connectivité des pores et prédit un retard de l'évaporation du fluide dû à la lenteur de la désorption des petits pores comparé aux gros pores. En effet, les matériaux mésoporeux ont toujours dans une certaine mesure une distribution de taille des pores plus ou moins large, par conséquent le saut associé à la condensation est non vertical rendant ainsi difficile la détermination de la température critique des pores.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons appréhendé principalement, en in-situ, la condensation capillaire de CO_2 au sein des films minces mésoporeux grâce à la réflectivité des rayons X [8, 21]. La faisabilité de cette expérience est d'abord présentée par une étude de la condensation capillaire de l'eau. Nous avons montré ensuite comment avec l'aide d'une cellule automatisée en pression et température [15], on peut faire l'étude in-situ de la condensation de gaz carbonique en surface et dans le volume de matériaux poreux. L'étude comparative de la condensation capillaire de l'eau et du gaz carbonique réalisée sur des films identiques a montrée à une différence notable. En effet, l'effet escompté de la condensation capillaire du CO_2 dans les pores à savoir la chute brutale de l'intensité du pic de Bragg à la pression réduite de 80% n'a pas pu être observé. Cependant, l'étude de la condensation capillaire de CO_2 dans des matrices offrant des pores de plus petites tailles comme les zéolites ouvre des perspectives pour le futur. L'utilisation de matériaux poreux pour le stockage du CO_2 par physisorption est tout a fait plausible malgré les difficultés que présentent les expériences sous pression.

Bibliographie

[1] Fall S., Kulij M. et Gibaud A. : X-ray analysis of mesoporous silica thin films templated by brij58 surfactant. *Journal of Physics : Condensed Matter.*, 22, 2010. 115, 129

[2] Dourdain S., Bardeau J.F., Colas M., Mehdi A., Smarsly B., Ocko B. et Gibaud A. : Determination by x-ray reflectivity and small angle x-ray scattering of the porous properties of mesoporous silica thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 86:113108, 2005. 115

[3] Boissière C., Grosso D.and Lepoutre S., Nicole L., Brunet-Bruneau A. et Sanchez C. : Porosity and mechanical properties of mesoporous thin films assessed by environmental ellipsometric porosimetry. *Langmuir*, 21:12362–12371, 2005. 115

[4] Dourdain S., Britton D. T., Reichert H. et Gibaud A. : Determination of the elastic modulus of mesoporous silica thin films by x-ray reflectivity via the capillary condensation of water. *Appl. Phys. Lett.*, 93:183108, 2008. 115

[5] Brinker C.J. : Current opinion in colloid and interface sci. 3:166–173, 1998. 129

[6] Sanchez C., Boissière C., Grosso D., Laberty C. et Nicole L. : Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mater.*, 20:682–737, 2008. 129

[7] Nicole L., Boissiére C., Grosso D., Quach A. et Sanchez C. : Mesostructured hybrid organic-inorganic thin films. *J. Mater. Chem.*, 15:3598–3627, 2005. 129

[8] Gibaud A., Dourdain S. et Vignaud G. : Analysis of mesoporous thin films by x-ray reflectivity, optical reflectivity and grazing incidence small angle x-ray scattering. *Applied Surface Science*, 253:3–11, 2006. 129, 142

[9] Yamauchi Y., Ohsuna T. et Kuroda K. : Synthesis and structural characterization of a highly ordered mesoporous pt-ru alloy via evaporation-mediated direct templating. *Chemistry of Materials*, 19:1335–1342, 2007. 129

[10] Doshi D.A., Gibaud A., Goletto V., Lu M.C., Gerung H., Ocko B., Han S.M. et Brinker C.J. : Peering into the self-assembly of surfactant templated thin-film silica mesophases. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(38):11646–11655, 2003. 129

[11] Eder F. et Husing N. : Mesoporous silica layers with controllable porosity and pore size. *Applied Surface Science*, 256S:S18–S21, 2009. 129

[12] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et AL : Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397):710–712, 1992. 129

[13] Macario A., Katovic A., Giordano G., Iucolano F. et Caputo D. : Synthesis of mesoporous materials for carbon dioxide sequestration. *Microporous and Mesoporous Materials*, 81:139–147, 2005. 135

[14] http ://webbook.nist.gov/chemistry. 135, 140

[15] Muriel MATTENET, Karim LHOSTE, Oleg KONOVALOV, Safall FALL, Bruno PATTIER et Alain GIBAUD : An x-ray thermo-pressure cell for carbon dioxide. *SRI-2009 Proceedings*, 2009. 136, 142

[16] Evans R., Marini U. et Tarazona P. : *J. Chem. Phys.*, 84:2376, 1986. 141

[17] Evans R., Marini U. et Tarazona P. : *J. Chem. Soc.*, 82:1763, 1986. 141

[18] Morishige K. et Tateishi N. : Adsorption hysteresis in ink-bottle pore. *J. Chem. Phys.*, 119(4):22, July 2003. 141

[19] Burgess C.G.V., Everett D. H. et Nuttall S. : Adsorption hysteresis in porous materials. *Pure and Appl. Chem.*, 61(11):1845–1852, 1989. 141

[20] Mason G. : The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms. *Journal of Colloid Interface*, pages 36–46. 142

[21] Dourdain S. et Gibaud A. : On the capillary condensation of water in mesoporous silica films measured by x-ray reflectivity. *Appl. Phys. Lett.*, 87:223105, 2005. 142

Chapitre VI

Croissance d'oxyde de zinc dans la matrice mésoporeuse de silice en milieu aqueux

Introduction

L'objectif de cette partie est d'étudier comment croissent des nanoparticules de ZnO dans les pores des matériaux mésoporeux de silice structurés par du Brij58. La matrice de silice mésoporeuse, par la taille de ses pores compris entre 2 et 10 nm, est très adaptée pour limiter la taille des nanoparticules de ZnO durant leur croissance par voie aqueuse [1]. Dans ce travail nous avons utilisé deux films minces mésoporeux de silice de structure cubique. Un des films a subi un recuit à 400°C pendant 30mn et l'autre un lavage à l'éthanol afin de les vider de leurs tensioactifs. La réflectivité et la diffraction des rayons X vont nous permettre de mettre en évidence la présence des cristallites de ZnO dans la matrice de silice. Nous complétons cette étude par l'adsorption de la lumière par le ZnO confiné dans la matrice. En effet, le ZnO fait partie des rares oxydes qui montrent un effet de confinement quantique avec des tailles de particules expérimentalement accessibles [2]. L'adsorption est déplacée vers les courtes longueurs d'ondes avec la diminution de la taille des pores [3, 4]

1 Processus expérimental

Une solution équimolaire de nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2{;}_6H_2O$) et d'hexamethylènetetramine ($C_6H_{12}N_4$) dans de l'eau dé-ionisée (MilliQ) de concentration 10^{-3}M est préparée à température ambiante. Nous avons choisi de travailler avec une très faible concentration afin d'éviter la formation rapide et massive de cristaux sur le film. Le film mésoporeux de silice préalablement vidé de son tensioactif est déposé dans un tube en té-

flon. Ce dernier rempli par la solution équimolaire est placé dans un autoclave, elle même installée dans une étuve à 95°C. Au bout d'une heure ou deux, l'échantillon est sorti de l'autoclave puis lavé convenablement à l'eau pure avant de retourner dans l'étuve pour y être séché.

2 Analyse des résultats obtenus par :

2.1 Réflectivité des rayons X

La Figure VI.1 montre les courbes de réflectivité de rayons X du film mince avant et après imprégnation dans une solution de nitrate de zinc et de méthanamine. Au bout d'une heure dans l'autoclave, le film de silice reste structuré comme le montre la présence d'un pic de Bragg. Nous notons la disparition des franges de Kiessig due à une augmentation de la rugosité au niveau des interfaces. La faible intensité du pic Bragg traduit soit une destruction du film soit une diminution du contraste de densité électronique dans le film due à la présence d'impuretés dans la matrice de silice.

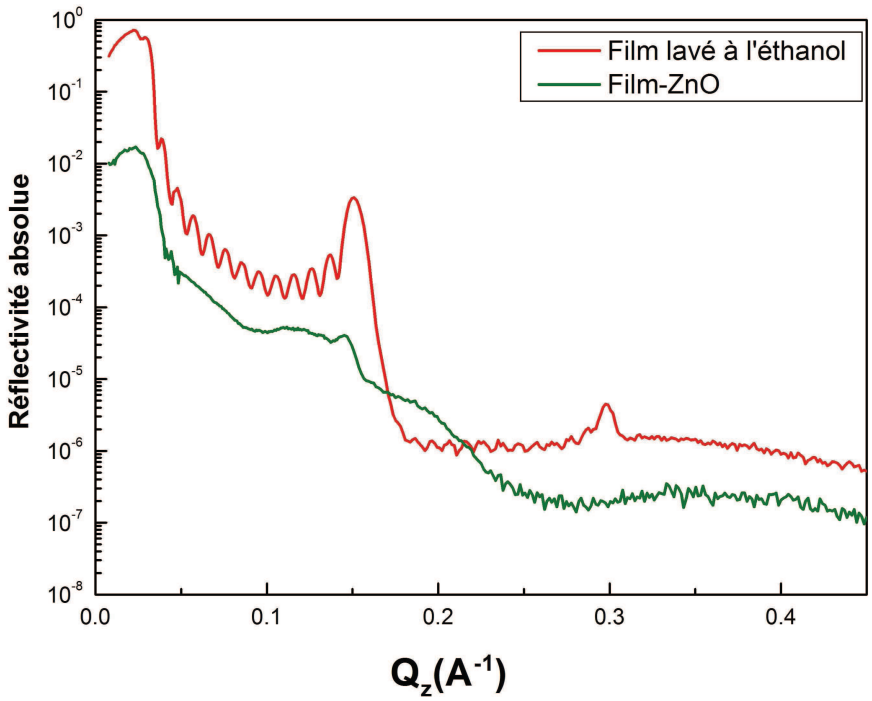
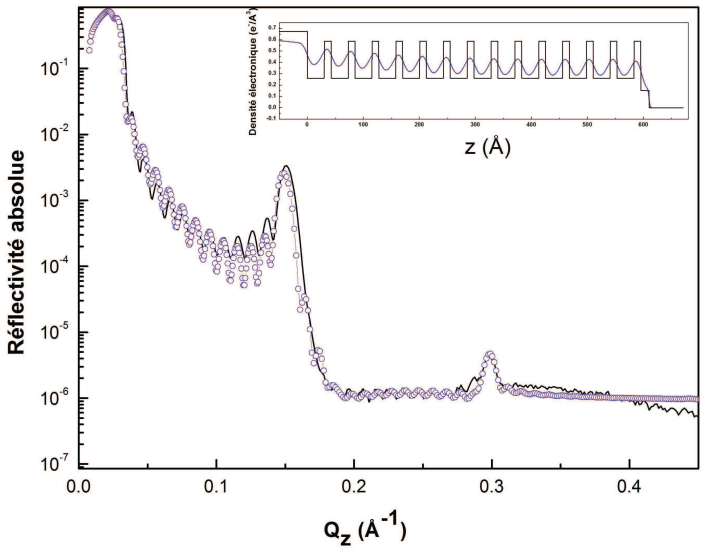


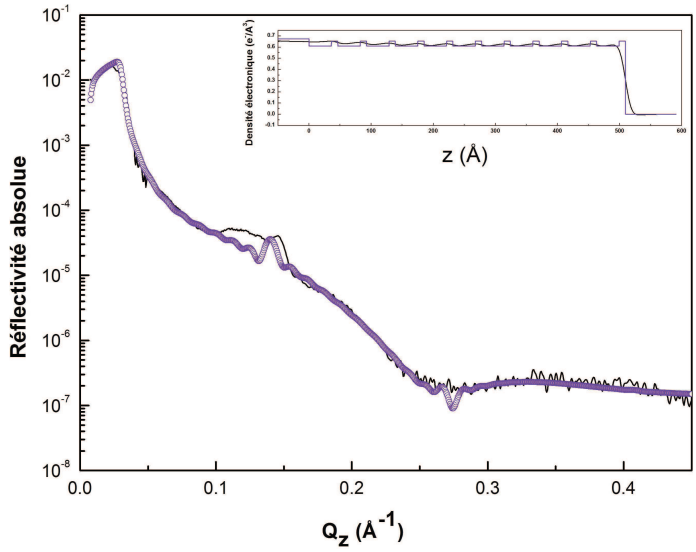
Figure VI.1 – Courbes de réflectivité de rayons X du film mince mésoporeux de silice cubique lavé à l'éthanol et celui imprégné dans du ZnO

Afin de déterminer la présence de l'oxyde de zinc dans les pores, nous avons réalisé

une analyse quantitative des courbes de réflectivité. Les résultats du calcul des courbes de réflectivité par la méthode matricielle sont confinés dans le Tableau VI.1.



(a)



(b)

Figure VI.2 – (a)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du calcul matriciel.(b)Comparaison des données expérimentales de film imprégné de ZnO déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du formalisme matriciel.

Le film de départ de silice préalablement vidé de son tensioactif est constitué d'une couche 1 composée de pores et de silice et d'une couche 2 composée de silice. Ces bicouches

sont répétées 13 fois. L'épaisseur totale du film devient moins importante après avoir séjourné une heure dans la solution de nitrate de zinc et de méthanamine et passe de 60 nm à près de 50nm. Ceci traduit un faible effondrement et une destructuration de la matrice dû à la longue interaction de la silice avec l'eau bouillante [5].

Tableau VI.1 – Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales du film lavé et du film imprégné de ZnO déposé sur un substrat de verre.

	q_c[Å^{-1}]	σ[Å^{-1}]	t[Å]
Substrat	0.0308/0.0308	18/12	-
Buffer 1	0.0255/0.0294	6.4/4.6	1/1
Couche 1 (pores+silice)	0.019/0.029	10.6/29.4	30.5/36.1
Couche 2 (mur de silice)	0.028/0.03	7.0/7.5	12.0/10.2
Capplayer	0.014/0.0002	1.41/0.009	14.76/27

L'augmentation de la taille et de la rugosité des pores du film imprégné de ZnO est remarquable. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation de la densité électronique du film qui passe de 0.33 à 0.6 e^-/Å^3 (voir Tableau VI.2).

Tableau VI.2 – Résumé des paramètres de l'analyse des données obtenus à l'issue de l'affinement des courbes de réflectivité du film mésoporeux lavé avec de l'éthanol pur et du film imprégné de ZnO.

	$<\rho_{film}>$ (e^-/Å^3)	ρ_{murs}(e^-/Å^3)	ρ_{pores}(e^-/Å^3)	t_{pores}(Å)	t_{murs}(Å)
Film lavé	**0.33**	**0.56**	**0.25**	**30.5**	**12.0**
Film-ZnO	**0.6**	**0.64**	**0.59**	**36.1**	**10.2**

L'analyse du profil de densité électronique de l'encart de la Figure VI.2b montre une forte diminution du contraste électronique comparé à celui de la Figure VI.2b. Nous pouvons soit considérer qu'il s'agit de la séquestration de l'oxyde de zinc dans les pores soit constater que la structure s'est effondrée. Afin de connaître la proportion de pores occupée par le ZnO incorporé, nous avons comparé la mésoporosité du film lavé et celle du film exposé à l'oxyde de zinc grâce à la relation suivante :

$$<\phi_{méso}>=(\frac{\rho_2-\rho_1}{\rho_2})(\frac{t_1}{(t_1+t_2)}) \quad \text{(VI.1)}$$

Nous trouvons une mésoporosité de 39% pour le film lavé. Ce qui est relativement plus important que celle du film exposé au ZnO qui est de 6%. Nous pouvons émettre deux

hypothèses à savoir : i) la quasi totalité des pores s'est remplie d'oxyde de zinc avec près de 30% des pores ou ii) notre matrice de silice s'est fortement effondrée. Connaissant la densité électronique du ZnO qui est d'environ 1.53 $e^-/\text{Å}^3$, nous avons voulu vérifier ces hypothèses en calculant la fraction volumique de ZnO dans les pores. La relation suivante :

$$< \phi_{ZnO} >= (\frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_{ZnO} - \rho_2})(\frac{t_1}{(t_1 + t_2)}) \tag{VI.2}$$

nous permet d'estimer la fraction volumique du ZnO dans les pores à 4%. La mésoporosité totale du film est alors de 10%. Seulement 25% de notre mésoporosité est préservée après avoir séjourné notre film pendant 1h dans la solution de nitrate de zinc et de méthanamine à 95°C dans une autoclave. Ce qui vérifie l'hypothèse ii).

2.2 Diffraction des rayons X

La confirmation de la présence de l'oxyde de zinc dans notre matrice a été obtenue grâce à la diffraction des rayons X. En effet, l'analyse des courbes de diffractions de rayons X de deux films mésoporeux de silice obtenus au bout de 1h et 2h dans la solution à 95°C, montre des pics caractéristiques au ZnO (voir Figure VI.3).

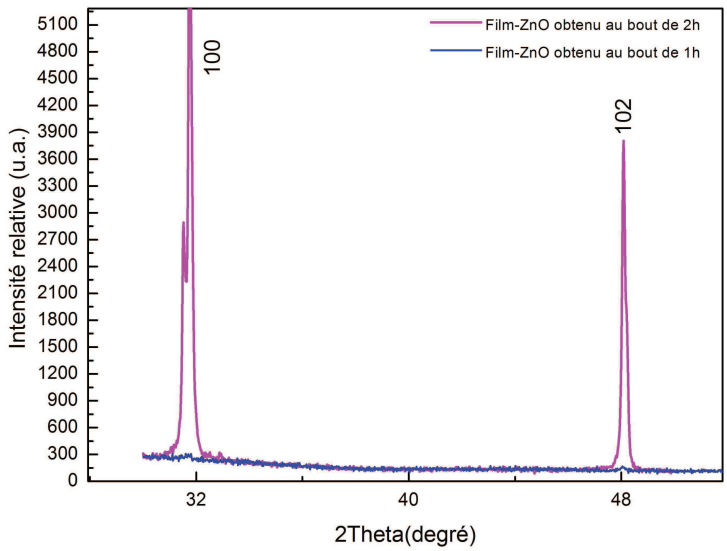


Figure VI.3 – Diffraction de rayons X de deux films minces mésoporeux de silice exposés à la croissance de ZnO en milieu aqueux pendant 1h et 2h.

L'échantillon obtenu au bout de 2 heures de dépôt montre des pics relativement plus intenses que ceux obtenus à 1 heure, ce qui illustre la présence de cristaux en grande

quantité et tend à augmenter la rugosité de surface, rendant ainsi difficile une mesure aux petits angles par la réflectivité de rayons X.

Afin de vérifier la présence de ZnO dans la matrice de silice, nous avons gratté le film mince de silice exposé au bout de 2 heures dans une solution de nitrate de zinc et de méthanamine avec une lame de rasoir. Après avoir enlevé une bonne partie des couches supérieures, nous avons observé, grâce à la diffraction des rayons X, des pics caractéristiques à la présence de l'oxyde de zinc (voir Figure VI.4).

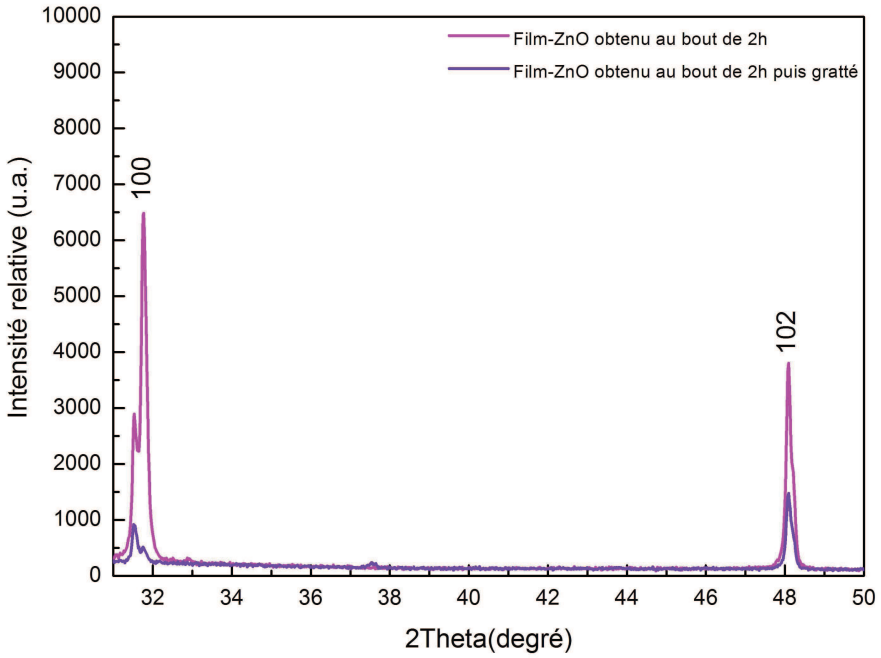


Figure VI.4 – Comparaison des courbes de diffraction de rayons X de deux films minces mésoporeux de silice exposés à la croissance de ZnO en milieu aqueux pendant 2h puis gratté à la lame de rasoir.

La réflectivité des rayons X sur cet échantillon gratté nous a permis de vérifier que la matrice est toujours structurée, mais montre également la disparition de la couche supérieure par l'apparition du plateau de réflexion totale. La disparition des franges de Kiessig est relative à la diminution des strates par le grattage (voir Figure VI.5).

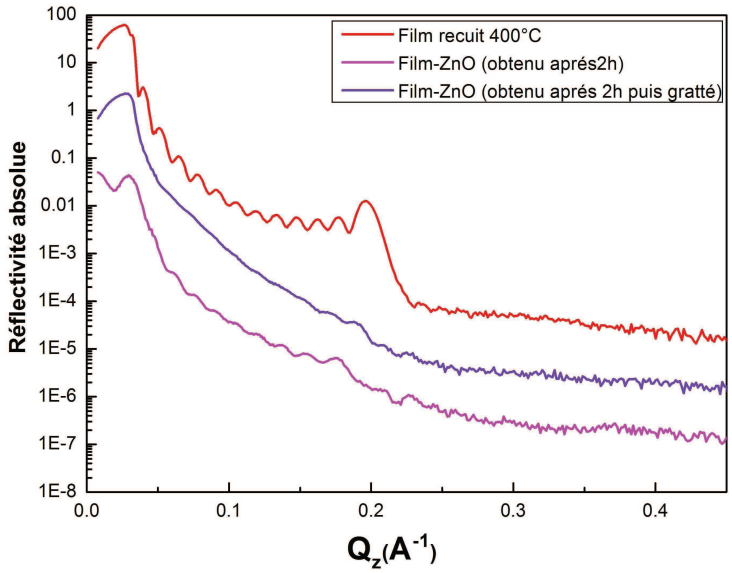


Figure VI.5 – Comparaison des courbes des réflectivité rayons X de films minces mésoporeux de silice recuit à 400°C puis exposés à la croissance de ZnO en milieu aqueux pendant 2h et enfin gratté à la lame de rasoir.

En définitive, nous avons réussi à faire croître des nano cristaux de ZnO avec des tailles inférieures ou égales à 3.6 nm dans la matrice de silice. Notons que la matrice mésoporeuse de silice à tendance à se déstructurer pendant un long séjour dans le milieu aqueux.

2.3 Absorption de la lumière

Dans cette partie nous présentons l'étude par spectroscopie UV-visible des particules de ZnO incorporées dans la matrice de silice par l'influence de leur taille sur la bande interdite. En effet, l'élargissement de la bande interdite est associée à la diminution de la taille des particules de ZnO et peut être mesuré grâce au "blue-shift" de l'absorbance de la lumière [2]. Dans cette étude nous avons mesuré directement l'absorbance de chaque échantillon. Les spectres de réflection diffuse par ultraviolet-visible présentés à la Figure VI.6a ont été réalisés sur un spectromètre HR4000 d'ocean optics. La poudre de ZnO (spectre (a)) et le dépôt de ZnO sur un substrat de verre obtenu par la technique ACG avec une solution équimolaire de nitrate de zinc et de méthanamine au bout de 2 heures dans une étuve à 95°C (spectre (b)), absorbent à 378 nm. Le film mince de silice/ZnO montre une absorption aux environs de 325 nm. Un tel déplacement est attribué à un effet de confinement quantique [6–8].

Diverses méthodes permettent de calculer la taille des particules. L'une d'elles, établie

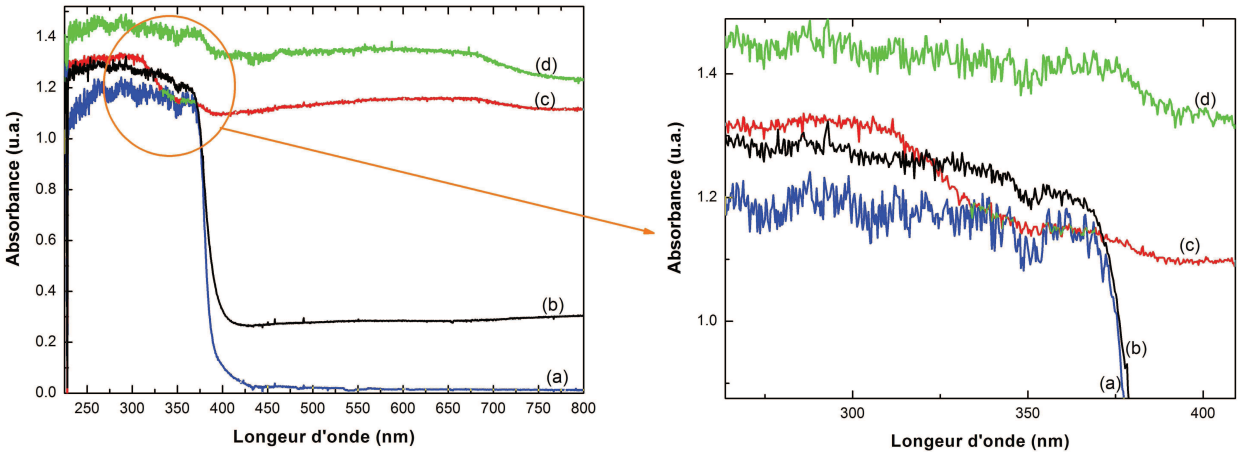


Figure VI.6 – Spectres UV-visible de : (a) Poudre de ZnO ; (b) dépôt de ZnO par la méthode ACG pour une solution de 0.1M pendant 2 heures sur un substrat de verre ; (c)Film mince/ZnO ; (d) Film mince de silice.

par Meulenkamp [9], très pratique, consiste à assimiler l'énergie de la bande interdite E_g à la longueur d'onde correspondant à 50% d'absorption du pic excitonique, notée $\lambda_{1/2}(nm)$. Le diamètre des particules D(Å) est obtenu par la relation :

$$\frac{1240}{\lambda_{1/2}} = a + \frac{b}{D^2} + \frac{c}{D} \tag{VI.3}$$

Avec a=3.301, b=294 et c=-1.09 ; constantes obtenues de l'affinement des données expérimentales de la dépendance de la taille des particules à la bande interdite optique définie par $\lambda_{1/2}(nm)$. En utilisant cette formule, nous estimons le diamètre des cristallites de ZnO dans notre matrice à environ 2.6 nm obtenu avec $\lambda_{1/2} = 325nm$.

Conclusion

L'incorporation de ZnO dans des systèmes mésostructurés de silice 3D a été réalisée par la croissance chimique par voie chimique (ACG). L'analyse quantitative des courbes de réflectivité, montrant une diminution du contraste de densité électronique entre les murs de silice et les pores, nous laisse penser que le ZnO est présent dans la matrice de silice. La diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la présence de l'oxyde de zinc avec l'apparition de pics typiques. L'effet de confinement des cristallites a été confirmé par des mesures optiques. En effet, le spectre UV-visible du film mince de silice imprégné de ZnO montre clairement un "blue-shift" qui illustre le caractère nanométrique des particules de ZnO.

Bibliographie

[1] Claire Bouvy, Wladimir Marine et Bao-Lian Su : Zno/mesoporous silica nanocomposites prepared by the reverse micelle and the colloidal methods : Photoluminescent properties and quantum size effect. *Chemical Physics Letters*, 438:67–71, 2007. 147

[2] Koch U., Fojtik A., Weller H. et Henglein A. : *Chem. Phys. Letter*, 122:507, 1985. 147, 153

[3] Fojtik A. : Quantum state of small semiconductor clusters exciton radiation chemistry of q-state particles. *Radiat. Phys. Chem.*, 28(5/6):463–465, 1986. 147

[4] Fojtik A., Weller H., Koch U., Henglein A. et Bunsenges Ber. : *Phys. Chem.*, 88:969, 1984. 147

[5] Alexandre Léonard, Aurélien Vantomme, Claire Bouvy, Nicolas Moniotte, Pascal Mariaulle et Bao-Lian Su : Highly ordered mesoporous and hierarchically nanostructured meso- macroporous materials for nanotechnology,biotechnology, information technology and medical applications. *Nanopages 1*, 1:1–44, 2006. 150

[6] Chen H.G., Shi J.L., Chen H.R., Yan J.N., Li Y.S., Hua Z.L., Yang Y. et Yan D.S. : The preparation and photoluminescence properties of zno-mcm-41. *Optical Materials*, 25:79–84, 2004. 153

[7] Vaishnavi T.S., Prathap Haridoss et Vijayan C. : Optical properties of zinc oxide nanocrystals embedded in mesoporous silica. *Materials Letters*, 62:1649–1651, 2008. 153

[8] Dapurkar S.E., Badamali S.K. et Selvam P. : Nanosized metal oxides in the mesopores of mcm-41 and mcm-48 silicates. *Catalysis Today*, 68:63–68, 2001. 153

[9] Eric A. Meulenkamp : Synthesis and growth of zno nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 102:5566–5572, 1998. 154

Conclusion générale et perspectives

Nos travaux ont consisté tout d'abord à étudier la cinétique de croissance de l'oxyde de zinc en milieu aqueux. L'objectif était de suivre le processus de formation des cristaux de ZnO, mais également d'analyser leur nature. Cela passe par une étude ex-situ et une étude in-situ. L'étude ex-situ a montré que la taille des cristaux de ZnO formés et le taux de couverture sur le substrat en verre dépendent de la concentration de la solution réactionnelle constituée d'Hexamethylenetetramine (HMT), de nitrate de zinc et de l'eau dé-ionisée comme solvant. Nous avons montré qu'il n'était pas possible de vérifier l'existence du ZnO Wurzite dans la solution par diffusion Raman en raison d'une forte luminescence. Cependant, la diffraction des rayons X en incidence rasante (GID) a permis de mettre en évidence l'existence du ZnO dans la solution réactionnelle. Ainsi nous avons pu suivre la cinétique de croissance du ZnO en milieu aqueux à une concentration critique de 0.05M et une température de 55°C avec l'aide d'une cellule spéciale conçu à cet effet à l'ESRF.

Pour des expériences similaires futures, il nous faudra disposer d'une cellule de plus petite taille afin de pallier à la forte adsorption de l'eau. Un Stop-flow devrait nous permettre de suivre la cinétique de croissance du ZnO au tout début de la réaction.

L'étude du diagramme de phase binaire eau/Brij58 faite par une analyse visuelle et par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), puis complétée par une étude en température par rhéologie a permis de déterminer les zones d'existences des différentes.

Il reste à faire une étude en température, dans le futur, le diagramme de phase binaire eau/Brij58 par le SAXS.

Nous avons réalisé une étude détaillée des films minces mésoporeux de silice structurés par du Brij58. Les films ont été obtenus par dip-coating selon la méthode d'auto assemblage induite par évaporation (ESIA) développée par Brinker. L'effet de la concentration de Brij58 dans la solution, du vieillissement de la solution et de l'humidité relative dans l'enceinte du dip-coater sur la structuration des films ont été étudiés.

L'étude de la condensation capillaire d'eau dans les pores de la matrice de silice mésostructurée avec le Brij58 a permis de mettre en évidence la faible stabilité de la structure 2D hexagonale due à sa forte porosité, mais également une forte distribution de la taille des pores pour la structure cubique.

L'utilisation de film mince mésoporeux de silice structuré par un tensioactif ionique, le CTAB (Bromure de céthyltrimethylammonium) a permis d'avoir des tailles de pores plus petites et plus uniformes, pour la condensation capillaire de CO_2 dans les pores, ne nous a pas permis d'observer la transition attendue. cela est due principalement à la réaction entre l'eau contenue dans les murs de silice et le CO_2. Ce qui laisse penser qu'une prochaine étude sur des systèmes ne renferment pas d'eau et qui disposent de pores de petites tailles comme les zéolites serait intéressantes.

Pour finir, nous avons réussit à faire croître des nanocristaux de ZnO dans les pores de la matrice de silice cubique structuré par du Brij58 grâce à la méthode ACG (croissance chimique par voie aqueuse), malgré une déstructuration plus ou moins importante de la matrice. L'analyse par réflectivité et par diffraction des rayons X sur le film mince mésoporeux exposé à la solution réactionnelle est complétée par celle faite par UV-visible qui montre l'existence de cristallites de diamètre 2.6 nm dans les pores.

Annexe 1

Diffusion et réflexion des rayons X

Dans cette annexe nous rappellerons l'interaction rayonnement matière, décrirons également les techniques d'analyses basées sur la réflectivité des rayons X ainsi que la diffusion de rayonnement aux petits angles (SAXS) et aux petits angles en incidence rasante (GISAXS). Pour finir, nous reverrons les principes de la spectrométrie Raman.

1 Interaction rayonnement matière

Le rayonnement électromagnétique est décrit par une onde propageant de l'énergie grâce aux variations périodiques de fréquence ν d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B dans la direction du vecteur d'onde k. Selon la mécanique quantique, le rayonnement électromagnétique est de nature corpusculaire, puisqu'il est considéré comme un flux de particules, les photons, de masse au repos nulle, et d'énergie $E = h\nu$ où h est la constante de Planck. D'une manière générale, le rayonnement électromagnétique est caractérisé par sa périodicité spatiale λ (longueur d'onde), sa périodicité temporelle ν (fréquence), ou par l'énergie des photons qui lui sont associés :

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \tag{1}$$

Une radiation qui rencontre la matière (voir Figure A.1) peut engendrer trois phénomènes à l'origine de méthodes expérimentales pour étudier la matière condensée par un rayonnement : la réflexion(réfraction), l'absorption et la diffusion du rayonnement incident.

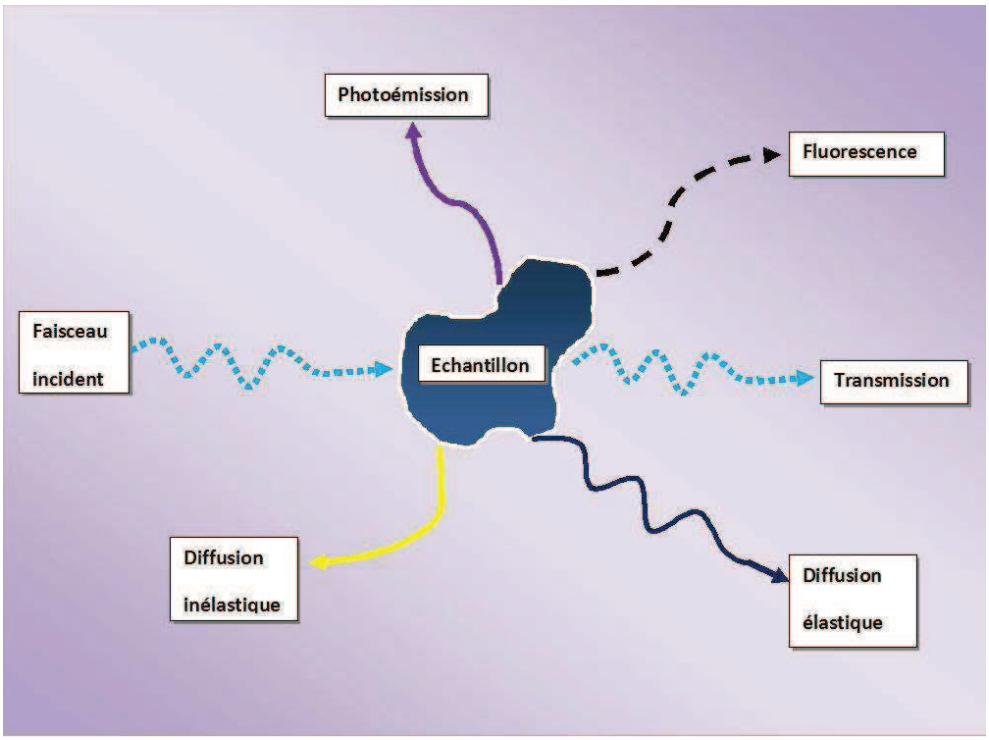


Figure A.1 – Illustration des différents phénomènes pouvant découler de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière.

1.1 L'absorption

L'absorption du photon modifie la configuration électronique de l'atome. Un électron du cortège électronique change de niveau d'énergie. On parle de transition électronique. Le niveau d'énergie final de l'électron est généralement celui d'une couche périphérique car ces niveaux sont vacants. Par conséquent, l'énergie du photon absorbé doit être plus importante quand l'électron est situé initialement sur un niveau profond de l'atome. On constate en effet que l'absorption des rayonnements peu énergétiques (les rayonnements de l'infrarouge, du visible, les rayonnements ultra-violets "mous") a lieu sur les électrons périphériques, et que celle des rayonnements énergétiques (les rayonnements ultra-violets "durs" et les photons X "mous"), sur les électrons des couches profondes.

1.2 La diffusion

La diffusion d'une onde est le phénomène par lequel le rayonnement est dévié dans de multiples directions. Le processus de diffusion est le plus souvent élastique, c'est-à-

dire qu'il a lieu sans changement d'énergie du photon incident ou de la fréquence du rayonnement, c'est la diffusion Rayleigh. Il peut aussi être inélastique donnant lieu à la diffusion Compton si le rayonnement incident est suffisamment intense pour exciter un électron de la matière. L'énergie du photon incident s'en trouve alors modifiée. Dans ce cas, la diffusion se combine au phénomène d'absorption.

2 Les rayons X

2.1 Découverte et propriétés des rayons X

Découverts en 1895 par le physicien allemand Wilhelm Röntgen qui a reçu pour cela le Prix Nobel de Physique, ils sont devenus incontournables pour déterminer la structure de la matière. A l'époque, Röntgen observe par hasard qu'un rayonnement provenant d'un tube cathodique rend fluorescent un carton recouvert de Platinocyanure de Baryum qu'il avait alors utilisé pour protéger son expérience de la lumière. Ce phénomène se reproduit lorsqu'il interpose une feuille de papier, de carton, d'aluminium, du bois ou du verre, alors qu'une mince feuille de Plomb ou de Platine fait disparaître complètement la fluorescence. Ne sachant comment baptiser ces rayons invisibles et pénétrants, Röntgen les nomme "rayons X", du nom de l'inconnu algébrique habituel. Les rayons X correspondent à une radiation électromagnétique, comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infrarouge, mais sont caractérisés par une longueur d'onde allant de 0.1Å pour les rayons X durs à 100Å pour les rayons X mous. En véhiculant une énergie comprise entre 0.124 et 124.946 keV, les rayons X sont, après les rayons γ, les rayons les plus énergétiques du spectre électromagnétique. Ces propriétés font des rayons X un outil essentiel dans la caractérisation des matériaux.

2.2 Production des rayons X

Les rayons X peuvent être produits par radioactivité, par des changements d'orbites d'électrons provenant des couches électroniques internes d'un atome ou par accélération de particules. Ce dernier type de production est le plus couramment exploité. Il repose sur les équations de Maxwell qui décrivent que toute particule chargée se déplaçant de façon non-uniforme émet un rayonnement électromagnétique. Nous distinguons cependant deux modes d'accélération de particules pour produire des rayons X :

– le freinage des électrons sur une cible. C'est le principe des tubes à rayons X, la source la plus répandue dans les laboratoires.
– la courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particules, c'est le rayonnement dit «synchrotron ».

Les rayons X sont généralement produits en laboratoire par des tubes à rayons X, usuellement appelés anticathodes. Le principe est illustré à la Figure A.2. Une haute tension électrique de l'ordre de 20 à 100 kV, est établie entre deux électrodes. Il se produit un courant d'électrons de la cathode vers l'anode, plus couramment appelée anticathode ou cible. Les électrons sont alors freinés par les atomes de la cible, en provoquant un rayonnement continu de freinage ou Bremsstrahlung, dont une partie du spectre est dans le domaine des rayons X. Ces rayons X excitent les atomes de la cible, et ceux-ci réémettent un rayonnement X par le phénomène de fluorescence X. Le spectre sortant du tube, représenté à la Figure A.2, est donc la superposition du rayonnement de freinage et des raies de fluorescence X caractéristiques de la cible.

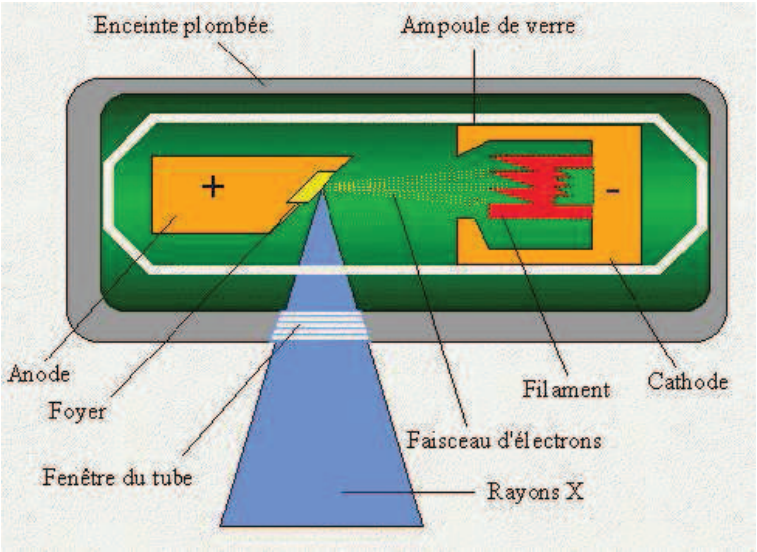


Figure A.2 – Dispositif expérimental de production de rayons X.

En laboratoire, les rayons X sont classiquement produits par des anticathodes de cuivre dont nous utilisons la raie de fluorescence Kα pour produire un rayonnement monochromatique de longueur d'onde λ=1.54Å. La production de rayons X par le synchrotron sera détaillée à l'annexe 2.

2.3 Interaction des rayons X avec la matière

Le rayonnement électromagnétique X interagit principalement avec les électrons des atomes. L'interaction essentielle a lieu entre le champ électrique de la radiation et les charges de la matière. Comme les autres rayonnements, il peut engendrer les phénomènes de réflexion/réfraction, d'absorption et de diffusion avec des particularités détaillées dans la suite.

2.3.1 La réflexion des rayons X

Les phénomènes de réflexion et de réfraction des rayons X par un matériau sont essentiels pour la suite de cette étude. Il faut considérer dans ce cas, que même si la longueur d'onde du rayonnement est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, la diffusion des rayons X par les atomes du matériau peut être appréhendée comme un phénomène de réfraction par un milieu homogène dont l'indice $\mathrm{n}(\lambda)$ est à exprimer.

La réflexion des rayons X présente la particularité de pouvoir être totale lors d'une interaction air-matière. En effet, il sera montré que l'indice de réfraction d'un matériau dans la gamme des rayons X est légèrement inférieur à 1. Cette faible valeur implique que, contrairement à ce qui se passe généralement à une interface air-matière, le faisceau incident s'écarte de la normale en pénétrant dans la matière. Il est donc possible de réfléchir totalement le faisceau en arrivant en incidence rasante. C'est le phénomène de réflexion totale externe, propre aux rayons X, qui permet dans des expériences en réflexion de relier l'angle critique θ_c de réflexion totale à certaines propriétés intrinsèques du matériau.

La réflexion d'un rayonnement est régie par les lois de Snell-Descartes. Comme le montre la figure A.3, tout faisceau rencontrant une interface avec un angle d'incidence θ_i entre deux milieux d'indices n_1 et n_2, peut être réfléchi et transmis (réfracté), avec des angles de réflexion et de transmission θ_r et θ_t.

Ces angles vérifient les deux premières loi de Snell-Descartes :

$$\theta_i = \theta_r$$

$$n_1 \cos\theta_i = n_2 \cos\theta_t$$

La réfraction peut aussi être considéré comme un cas particulier de la diffusion d'un rayonnement. En général, nous parlons de réfraction tant que la longueur d'onde du rayonnement est grande devant les distances interatomiques du matériau, mais dans tous

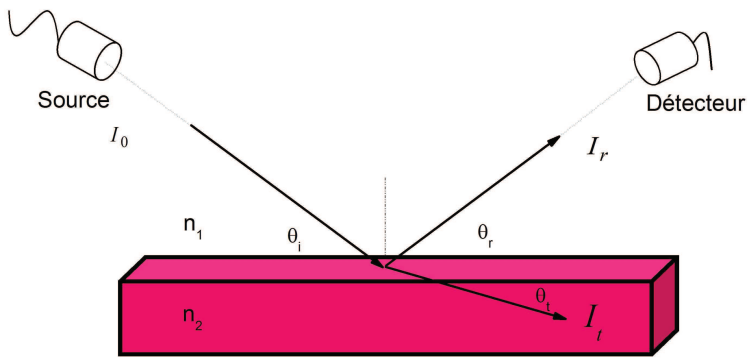


Figure A.3 – Loi de Snell-Descartes entre deux milieux d'indices n_1 et n_2.

les cas, la réfraction s'exprime par les lois de Snell-Descartes, où la notion de longueur d'onde est portée par l'indice de réfraction n(λ).

La réflexion à elle seule n'offre pas d'information directement exploitable quant à l'étude des matériaux condensés. Cependant, le phénomène de réfraction associé à la 2ème loi de Descartes implique qu'il peut exister un angle critique de réflexion totale θ_c à l'interface entre deux milieux.

La réflexion totale, illustrée à la Figure A.4, intervient quand en diminuant l'angle d'incidence θ_i, l'angle de réfraction devient nul ; le rayon incident n'est alors plus transmis et est seulement réfléchi.

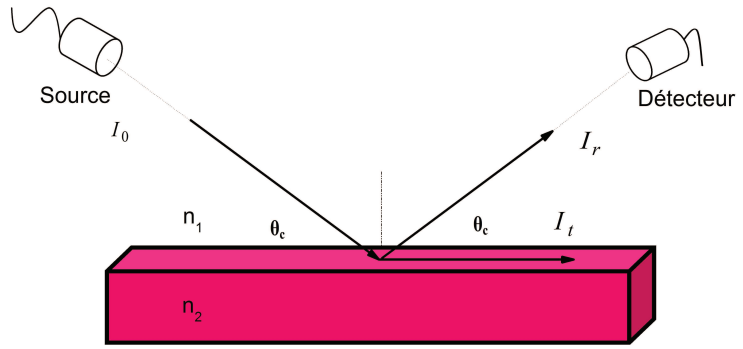


Figure A.4 – Illustration de l'angle de critique de réflexion totale d'une interface.

La réflexion totale, la deuxième loi de Descartes s'écrit :

$$\cos\theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

Effectivement, à la réflexion totale entre l'air et un matériau d'indice n, la deuxième

loi de Snell-Descartes devient :

$$n = \cos\theta_c$$

La mesure de l'angle critique permet donc de déterminer l'indice de réfraction qui peut, à son tour, être exprimé en fonction de la densité électronique du matériau.

-Indice de réfraction pour les rayons X

Le calcul de l'indice de réfraction d'un matériau dans la gamme des longueurs d'onde des rayons X se fait en utilisant le modèle de l'électron élastiquement lié. Ce modèle consiste à considérer que les électrons sont liés au noyau par un ressort de raideur k et que leur mouvement est freiné de manière visqueuse. Les électrons, ayant une masse très faible par rapport aux noyaux, sont les seuls à subir l'influence du champ électromagnétique.

L'équation fondamentale de la dynamique appliquée à un électron s'écrit :

$$\overrightarrow{F}_{frottement} + \overrightarrow{F}_{électrique} + \overrightarrow{F}_{tension} = m\overrightarrow{a}$$

En considérant, que la position de l'électron s'écrit $r = r_m e^{j(wt+\varphi)}$, l'équation précédente devient :

$$m\frac{d^2r}{dt^2} + h\frac{dr}{dt} + kr = -eE$$

Où E est le champ local vu par l'électron au sein du matériau, h une constante de friction et k la constante de raideur.

La position r de l'électron au cours du temps est donc :

$$r = \frac{-e}{m({w_0}^2 - w^2) + jw\frac{h}{m}} E e^{jwt}$$

Où $w_0 = \frac{k}{m}$ représente la pulsation propre des électrons dans leur mouvement. Cette valeur est infiniment plus petite que la pulsation w des ondes électromagnétiques X. En effet, $w_0 \approx 10^{15}\ rad.s^{-1}$ et w=1.21.$10^{19}\ rad.s^{-1}$. Le déplacement de l'électron peut donc s'écrire :

$$r \approx \frac{eE}{mw^2}$$

Or rappelons que la polarisation du matériau s'écrit en fonction de la position soit :

$$P = \varepsilon_0 \chi E = -er\rho_e = -\frac{\rho_e e^2 E}{mw^2}$$

Dans cette expression ρ_e représente le nombre d'électrons par unité de volume et χ la susceptibilité diélectrique du milieu pouvant être écrit en fonction de la permittivité relative ε_r par la relation :

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = -\frac{\rho_e e^2}{\varepsilon_0 m w^2}$$

Il en découle que l'indice de réfraction d'un matériau s'écrit :

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} = \sqrt{1 - \frac{\rho_e e^2}{\varepsilon_0 m w^2}}$$

Soit puisque χ est petit devant 1 :

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2\varepsilon_0 m w^2}$$

En faisant apparaître le rayon classique r_e de l'électron

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m c^2} = 2.81.10^{-15} m$$

L'indice de réfraction devient :

$$n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$$

L'expression précédente exprime donc que l'indice de réfraction dans la gamme des rayons X, légèrement inférieur à 1, est caractéristique de la longueur d'onde λ de la radiation et de la densité électronique ρ_e du matériau.

-L'angle critique de réflexion totale externe

Ce dernier peut être exprimé directement en fonction de ces quantités.

$$\cos\theta_c = n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$$

où la quantité $\frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$, est très inférieure à 1. L'angle critique est donc logiquement très proche de 0, ce qui permet d'utiliser le développement de Taylor à l'ordre 2 de $\cos\theta_c \simeq 1 - {\theta_c}^2/2$. Ce qui conduit à l'expression suivante de l'angle critique de réflexion totale :

$$\theta_c = \sqrt{\frac{r_e \rho_e \lambda^2}{\pi}}$$

Nous retiendrons que pour une longueur d'onde λ de 1.54Å, la densité électronique peut s'écrire :

$$\rho_e(e^-/\mathring{A}^3) = 14.41{\theta_c}^2$$

Une simple mesure de l'angle critique de réflexion totale d'un matériau peut donc conduire à la détermination de sa densité électronique. Cette méthode découle du phénomène de réflexion totale qui a lieu en surface, elle est donc tout à fait adaptée au cas des couches minces.

2.3.2 L'absorption des rayons X

Des électrons des couches internes peuvent être arrachés. La spectroscopie de Photoélectrons consiste à collecter et analyser l'énergie de ces électrons. Nous distinguons l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), la XPS (X ray Photoelectron Spectroscopy) et la spectroscopie Auger. Ces spectrocopies permettent des analyses qualitatives puisque l'énergie des électrons est reliée aux transitions énergétiques permises spécifiques d'un élément chimique. L'excitation d'électrons des couches profondes peut aussi impliquer une transition vers un autre niveau électronique. La désexcitation radiative produit alors un rayonnement de fluorescence. La spectrocopie de Fluorescence X permet donc aussi une analyse qualitative des éléments constituant un matériau.

2.3.3 Diffusion et diffraction des rayons X

En optique visible, les lois supposent que les longueurs d'onde soient bien supérieures aux distances interatomiques. Le milieu excité peut alors être considéré comme un milieu continu. Pour les longueurs d'onde des rayons X, cette approximation n'est plus valable.Leur longueur d'onde est de l'ordre de quelques Angström, soit de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. La diffusion des rayons X par un matériau organisé peut alors conduire au phénomène de diffraction.

La diffraction résultera de l'interférence constructive des ondes diffusées par un matériau organisé, soumis à un rayonnement d'incidence θ. Un cristal, qui par définition est la répétition d'un motif d'atome par translation tridimensionnelle, peut être décrit par

l'empilement d'une infinité de plans réticulaires parallèles et équidistants représentés à la Figure A.5.

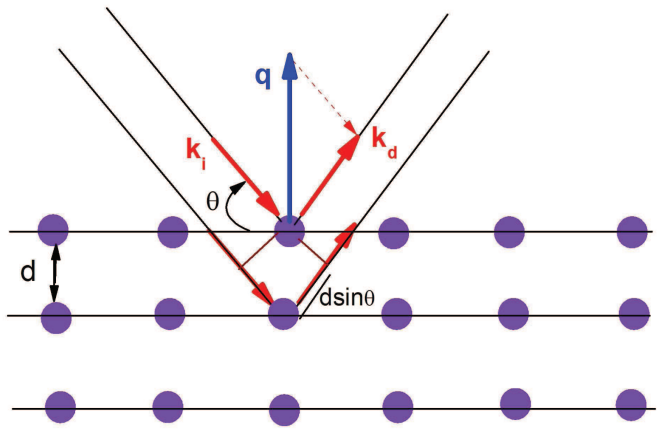


Figure A.5 – Représentation schématique des plans réticulaires d'un cristal et du vecteur de transfert lors d'une diffusion de Bragg.

Dans le cas des cristaux, les atomes porteurs des électrons auxquels sont sensibles les rayons X sont les centres diffuseurs. Soumis à des rayons X, les atomes du cristal diffusent le faisceau dans toutes les directions de l'espace. Il y aura alors diffraction dans une direction donnée si les ondes diffusées par chaque atome sont en phase dans cette direction, soit si les différences de marche δ pour ces ondes sont multiples de la longueur d'onde de l'onde incidente.

Ainsi, en notant d la distance inter-réticulaires, la condition de diffraction s'énonce sous la forme de la loi de Bragg : $\delta = 2d\sin\theta = n\lambda$ où n est un nombre entier représentant l'ordre de diffraction.

En utilisant le vecteur de transfert $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i}$, la relation de Bragg est vérifiée lorsque le module de $\overrightarrow{q}$ est un multiple de $\frac{2\pi}{d}$:

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda} = n\frac{2\pi}{d}$$

Certaines directions privilégiées θ vont ainsi correspondre à des maxima d'intensité lumineuse reliées pour une longueur d'onde et une incidence fixe aux distances inter-réticulaires, ici caractéristiques de la périodicité du matériau organisé.

L'interaction d'un rayonnement avec la matière peut engendrer différents phénomènes. Selon l'énergie du rayonnement incident et la grandeur mesurée après interaction, de

nombreuses informations concernant le matériau peuvent être tirées.

Les caractéristiques des matériaux en couches minces mésostructurées impliqueront des techniques de caractérisation adaptées.

3 Caractérisation des couches minces mésostructurées

3.1 Matériaux en couche mince

La caractérisation des couches minces par un rayonnement nécessite des techniques adaptées à la géométrie de ces matériaux. Une couche mince possède une épaisseur infiniment petite (de 1 à 1000nm) devant ses dimensions latérales généralement macroscopiques. Dans le cas d'une caractérisation par un rayonnement, cette très faible épaisseur offre une quantité de matière par unité de surface sondée très faible. Certaines techniques d'analyse courantes dans l'étude des matériaux massifs, en poudre ou en liquide, ne seront pas suffisamment sensibles pour interpréter des informations dispensées par de si faibles quantités de matière.

Par ailleurs, la présence du substrat supportant la couche ne permettra pas l'utilisation des méthodes en transmission. Pour les analyses chimiques comme structurales, le signal émanent d'un substrat quelconque recouvrirait les informations dues au matériau déposé.

Ces raisons mènent à appliquer un rayonnement en réflexion sur la couche. Nous verrons aussi que certaines techniques de caractérisation utilisent la réflexion en incidence rasante, permettant de sonder différentes profondeurs de la couche, tout en traversant une plus grande quantité de matière qu'en transmission.

3.2 Structure mésoscopique

L'analyse structurale des matériaux organisés est généralement obtenue par diffusion des rayons X. Dans le cas de structures mésoscopiques, les périodicités caractéristiques de l'organisation sont comprises entre 2 et 50nm. Or, d'après la loi de diffusion de Bragg, il y a diffraction si, sous l'application d'un rayonnement d'incidence θ de longueur d'onde λ, la périodicité d du système vérifie :

$$2d\sin\theta = n\lambda \text{ où n est un nombre entier.}$$

Cette équation implique que contrairement aux périodicités cristallines (de l'ordre de 0.1nm), la diffraction des structures mésoscopiques a lieu aux petits angles. La caractérisation structurale des couches minces mésostructurées se fera par la diffusion d'un rayon X réfléchi et détecté aux petits angles. On parle des méthodes de diffusion en rayons X en incidence rasante.

3.3 Analyse structurale

La caractérisation structurale des couches minces mésostructurées est étudiée par diffusion des rayons X aux petits angles. Ainsi, deux méthodes en réflexion sont utilisées dans ce travail : le Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) qui donnera une information bidimensionnelle de la structure, et la réflectivité des rayons X, exploitant la diffusion spéculaire, qui apportera des informations quantitatives de la structure dans la direction perpendiculaire au substrat.

3.4 Analyse chimique

L'analyse chimique des matériaux en couches minces ne peut être traitée comme les poudres et les liquides, par la résonance magnétique nucléaire. En effet, la quantité de matière contenue sur une couche mince (même grattée) ne peut suffire à analyser qualitativement le matériaux. Nous verrons que la micro spectrometrie Raman et la spectroscopie infra rouge peuvent en focalisant le rayonnement incident, apporter des réponses qualitatives et semi quantitatives sur les espèces chimiques présentes dans les couches minces.

4 Théorie de la diffusion

4.1 Section efficace de diffusion

Lors d'une expérience de diffusion, la radiation interagit avec l'échantillon et reçoit un moment de transfert $\hbar$q. De ce processus la radiation subit un changement de direction

accompagné d'un changement d'énergie. Ce phénomène est décrit à l'aide de la section efficace de diffusion de la Figure A.6.

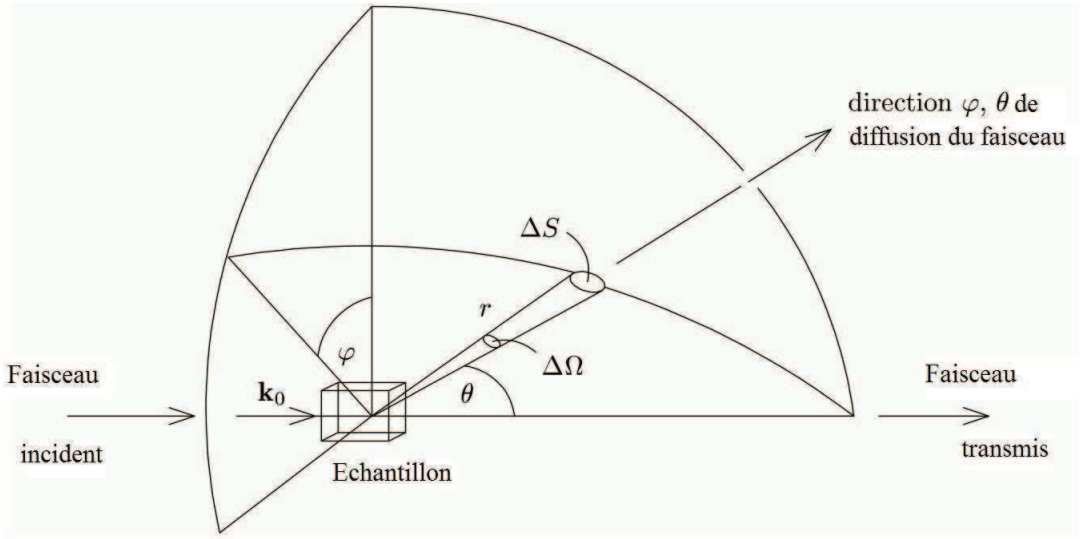


Figure A.6 – Représentation schématique du processus de diffusion [1].

4.2 Diffusion par un électron ou un noyau

Dans le cadre de la première approximation de Born (théorie cinématique), la section efficace différentielle de diffusion d'un électron isolé pour une onde électromagnétique est donnée par

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 P \left|\chi(\omega)\right|^2 \tag{2}$$

avec

$$\chi(\omega) = \frac{\omega^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\kappa}$$

où κ est une constante phénoménologique de frottement.

Pour les rayons X, la fréquence propre de l'électron est très inférieure à la fréquence de la radiation incidente ($\Longrightarrow \omega >> \omega_0$) et nous pouvons légitiment écrire que la section efficace de diffusion se ramène à la section efficace de diffusion Thomson.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 P \tag{3}$$

Dans le cas des neutrons un raisonnement analogue conduit à :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = b^2 \tag{4}$$

où b représente la longueur de diffusion de l'élément. La section efficace est donc homogène au carré d'une longueur. Elle représente la surface effective qui diffuse.

4.3 Diffusion par un atome

Pour un atome, dans le cas des rayons X, il faut tenir compte de tous les électrons qui diffusent. Nous avons alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 P \left| f(\overrightarrow{q}) \right|^2 \tag{5}$$

avec

$$f(\overrightarrow{q}) = T.F.\left[\rho(\overrightarrow{r})\right] = \int_{V_{at}} \rho_{at}(\overrightarrow{r}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d\tau \tag{6}$$

où V_{at} représente le volume de l'atome et ρ_{at} la densité d'électrons dans l'atome. La section efficace de diffusion reste homogène au carré d'une longueur.

Pour les neutrons l'expression 4 reste valable car le neutron interagit avec le noyau (si l'on fait abstraction de l'interaction magnétique).

4.4 Diffusion par un milieu

Dans un milieu quelconque, le formalisme précédent reste valable à condition de remplacer la densité électronique de l'atome ρ_{at} par la densité électronique du milieu $\rho(\overrightarrow{r})$, et la longueur de diffusion de l'élément b par une longueur de diffusion $b_i(\overrightarrow{r}_i)$ dépendant de la nature de l'élément i localisé en $\overrightarrow{r}_i$. Il s'ensuit que

– pour les rayons X, l'intégrale porte sur le volume du milieu et s'écrit :

$$\frac{1}{r_e^2 P}\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \int\int_V d^3r' d^3r \rho(\overrightarrow{r})\rho(\overrightarrow{r}')e^{i\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r}-\overrightarrow{r}')} \tag{7}$$

– pour les neutrons

$$\frac{1}{r_e^2 P}\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega} \right\rangle = \sum_i \sum_j b_i(\overrightarrow{r}) b_j(\overrightarrow{r}')e^{i\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r}_j-\overrightarrow{r}_i)} \tag{8}$$

En diffusion centrale, afin de s'affranchir du volume diffusant nous normalisons la section efficace de diffusion par le volume diffusant ce qui conduit à l'intensité absolue mesurée $I(\overrightarrow{q})$

$$I(\overrightarrow{q}) = \frac{1}{r_e^2 PV}\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}\right\rangle = \frac{1}{V}\int\int_V d^3r' d^3r \rho(\overrightarrow{r})\rho(\overrightarrow{r}')e^{i\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r}-\overrightarrow{r}')}$$

En faisant le changement de variable, $\overrightarrow{R} = \overrightarrow{r}' - \overrightarrow{r}$, nous constatons que

$$I(\overrightarrow{q}) = \frac{1}{V}\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}\right\rangle = \frac{r_e^2 P}{V}\int\int_V d^3R d^3r \rho(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})\rho(\overrightarrow{r})e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}}$$

Pour le rayonnement électromagnétique, il est possible de généraliser ce résultat en utilisant le pouvoir diffusant de l'élément pour le rayonnement considéré noté $b(\overrightarrow{r})$. Selon cette approche nous avons alors

$$I(\overrightarrow{q}) = \frac{1}{V}\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}\right\rangle = \frac{1}{V}\int\int_V d^3R d^3r b(\overrightarrow{r})b(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}}$$

avec

- pour les rayons X : $b(\overrightarrow{r}) = r_e\,(\overrightarrow{e}_{in}.\overrightarrow{e}_{sc})\,\rho(\overrightarrow{r})$ (qui s'exprime en m^{-2})
- pour la lumière visible : $b(\overrightarrow{r}) = \frac{4\pi^2}{\lambda^2}\,(\overrightarrow{e}_{in}.\overrightarrow{e}_{sc})\,\alpha(\overrightarrow{r})$ ou $\alpha(\overrightarrow{r})$ désigne la polarisabilité du milieu.

  Nous notons que comme b s'exprime en m^{-2}, l'intensité$I(\overrightarrow{q})$ est homogène à $\left[L^{-3}\right]\left[L^{6}\right]\left[L^{-4}\right] = \left[L^{-1}\right]$ et s'exprime donc en m^{-1}.
- Pour les neutrons :

$$I(\overrightarrow{q}) = \frac{1}{V}\left\langle \frac{d\sigma}{d\Omega}\right\rangle = \frac{1}{V}\sum_i\sum_j b_i(\overrightarrow{r})b_j(\overrightarrow{r})e^{-i\overrightarrow{q}.(\overrightarrow{r}_i-\overrightarrow{r}_j)}$$

5 Fonction d'autocorrélation

Par définition, nous pouvons introduire la fonction d'autocorrélation du pouvoir diffusant $\gamma(\overrightarrow{R}) = b(\overrightarrow{r})\otimes b(\overrightarrow{r})$ donnée par

$$\gamma(\overrightarrow{R}) = b(\overrightarrow{r})\otimes b(\overrightarrow{r}) = \frac{1}{V}\int_V b(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})b(\overrightarrow{r})d^3r = \left\langle b(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})b(\overrightarrow{r})\right\rangle$$

qui est connue en cristallographie sous le nom de **fonction de Patterson**, et donc en

déduire que l'intensité est donnée par

$$I(\overrightarrow{q}) = \int_V \gamma(\overrightarrow{R}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3\overrightarrow{R} = T.F.\left[\gamma(\overrightarrow{R})\right] \tag{9}$$

L'intensité mesurée est donc la transformée de Fourier de la fonction de corrélation spatiale du pouvoir diffusant.

Si nous avons un système diffusant suffisamment grand alors l'origine des $\overrightarrow{r}$ importe peu dans le calcul et nous avons également :

$$\gamma(\overrightarrow{R}) = \frac{1}{V}\int_V b(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})b(\overrightarrow{r})d^3r = \frac{1}{V}\int_V b(\overrightarrow{R})b(0)d^3r = \left\langle b(\overrightarrow{R})b(0)\right\rangle$$

Pour les rayons X le pouvoir diffusant est lié à la densité électronique. Il s'ensuit que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \int_V C_{\rho\rho}(\overrightarrow{R})^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3R = r_e^2 P T.F.\left[C_{\rho\rho}(\overrightarrow{R})\right] \tag{10}$$

L'intensité mesurée est donc proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation $C_{\rho\rho}(\overrightarrow{R})$ de la densité électronique.

6 Statistique des fluctuations

Considérons une petite partie d'un corps macroscopique contenant néanmoins un grand nombre de particules. Soit b une grandeur mesurable caractéristique de cette partie (par exemple le pouvoir diffusant). Dans un milieu fluide (polymère, liquide...), cette grandeur varie au cours du temps en oscillant autour de sa valeur moyenne $\langle\rho\rangle$ car des particules entrent et sortent de l'élément de volume considéré. Pour un système ergodique il est possible de remplacer la moyenne temporelle par une moyenne spatiale.

La fluctuation de densité $\eta(\overrightarrow{r})$ se définit par :

$$\eta(\overrightarrow{r}) = \delta b(\overrightarrow{r}) = b(\overrightarrow{r}) - \langle b(\overrightarrow{r})\rangle$$

Pour un échantillon suffisamment grand $\langle b(\overrightarrow{r})\rangle$ ne dépend pas de $\overrightarrow{r}$ et sera notée $\bar{b}$.

Par définition la valeur moyenne de cette quantité est nulle

$$\langle\eta(\overrightarrow{r})\rangle = 0$$

Pour caractériser les écarts à la moyenne, il faut utiliser la variance (écart quadratique moyen) :

$$\left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle = \left\langle \left(b(\overrightarrow{r}) - \bar{b} \right)^2 \right\rangle$$

En développant le carré nous constatons que

$$\eta^2(\overrightarrow{r}) = b^2(\overrightarrow{r}) + \bar{b}^2 - 2b(\overrightarrow{r})\bar{b}$$

Si nous prenons la valeur moyenne de cette expression nous obtenons :

$$\left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle = \left\langle b^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle - \bar{b}^2 = \overline{b^2} - \bar{b}^2 = Cste$$

Par introduction de la fonction de corrélation normalisée définie par :

$$\gamma_0(\overrightarrow{R}) = \frac{\gamma(\overrightarrow{R}) - \bar{b}^2}{\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \rangle}$$

Nous aboutissons à :

$$I(\overrightarrow{q}) = \int_V \gamma(\overrightarrow{R}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3R = \left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle \int_V \gamma_0(\overrightarrow{R}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3R + \bar{b}^2 \delta(\overrightarrow{q}) \tag{11}$$

Si nous oubliions le terme localisé à l'origine, nous voyons que :

$$I(q) = \left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle \int_V \gamma_0(\overrightarrow{R}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3R \tag{12}$$

Les fluctuations du pouvoir diffusant sont à l'origine de l'intensité diffusée. Pour les rayons X :

$$I(q) = r_e^2 P \left\langle \rho^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle \int_V \gamma_0(\overrightarrow{R}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3R \tag{13}$$

Par transformation de Fourier inverse, il s'ensuit que

$$\left\langle \rho^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle \gamma_0(\overrightarrow{R}) = \frac{1}{(2\pi)^3 r_e^2 P} \int I(\overrightarrow{q}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3q \tag{14}$$

Il est ainsi possible de remonter à la fonction d'autocorrélation des fluctuations du pouvoir diffusant.

Si nous nous plaçons en $\overrightarrow{R} = 0$, $\gamma_0(\overrightarrow{R}) \to 1$. Nous constatons alors que l'intégrale de

l'intensité diffusée est constante

$$\int I(\overrightarrow{q})d^3q = (2\pi)^3 r_e^2 P \left\langle \rho^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle = Cste \tag{15}$$

La constante est appelée un **invariant fondamental**.

7 Systèmes biphasés

7.1 Valeur moyenne du carré des fluctuations

Nous allons considérer le cas particulier d'un système composé de 2 phases 1 et 2 de pouvoirs diffusants b_1 et b_2 (par exemple 1=particules 2=solvant). Dans ce cas la fraction volumique de 1 dans 2 peut se définir comme étant

$$\Phi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

Nous pouvons considérer que cette quantité représente la probabilité de trouver 1 dans le volume total.

La fraction volumique de 2 (solvant) est évidemment

$$\Phi_2 = 1 - \Phi_1$$

Le pouvoir diffusant moyen est

$$\overline{b} = b_1\Phi_1 + b_2\Phi_2 = b_1\Phi_1 + b_2(1-\Phi_1)$$

De même il apparaît que

$$\overline{b^2} = b_1^2\Phi_1 + b_2^2(1-\Phi_1)$$

Il s'ensuit que

$$\left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle = \overline{b^2} - \overline{b}^2 = b_1^2\Phi_1 + b_2^2(1-\Phi_1) - (b_1\Phi_1 + b_2(1-\Phi_1))^2$$

soit

$$\begin{aligned}
\left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle &= b_1^2(\Phi_1 - \Phi_1^2) + b_2^2\left[(1-\Phi_1) - (1-\Phi_1)^2\right] - 2b_1b_2\Phi_1(1-\Phi_1) \\
&= b_1^2\Phi_1(1-\Phi_1) + b_2^2(1-\Phi_1)\left[1-(1-\Phi_1)\right] - 2b_1b_2\Phi_1(1-\Phi_1) \\
&= (1-\Phi_1)\left(b_1^2\Phi_1 + b_2^2\Phi_1 - 2b_1b_2\Phi_1\right) \\
&= (1-\Phi_1)\Phi_1\left(b_1 - b_2\right)^2
\end{aligned}$$

7.2 Invariants du système biphasé

Nous voyons que

$$\int I(\overrightarrow{q})d^3q = (2\pi)^3\left\langle \eta^2(\overrightarrow{r}) \right\rangle = (2\pi)^3(1-\Phi_1)\Phi_1\left(b_1 - b_2\right)^2 \tag{16}$$

L'intégrale de l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du contraste et dépend de la fraction volumique ϕ.

Dans le cas ou l'intensité ne dépend que du module de q , ce qui signifie que la diffusion est isotrope, nous pouvons passer des coordonnée cartésiennes aux coordonnées sphériques et écrire que :

$$d^3q = 4\pi q^2 dq$$

ce qui conduit à un autre invariant fondamental noté Q

$$Q = \int I(q)q^2dq = 2\pi^2(1-\Phi_1)\Phi_1\left(b_1 - b_2\right)^2 \tag{17}$$

Cet invariant permet de remonter à la fraction volumique étant entendu que le contraste est connu et réciproquement. Q est appelé un invariant car cette quantité ne dépend pas de la structure mais seulement du contraste et de la fraction volumique.

Pour les rayons X :

$$Q = \int I(q)q^2dq = r_e^2P2\pi^2(1-\Phi_1)\Phi_1\left(\rho_1 - \rho_2\right)^2 \tag{18}$$

8 Fonction de corrélation de paires

8.1 Définition

Nous allons considérer que le pouvoir diffusant est lié à des fluctuations de concentration atomique et spécifier la forme que va prendre la fonction d'autocorrélation. Pour cela considérons des particules identiques enfermées dans une boite de volume V. Choisissons l'origine sur une particule quelconque et posons nous la question de savoir quelle distance sépare cette particule de toute autre particule voisine ainsi que le nombre de particules voisines dans un volume dv se trouvant à cette distance. Nous introduisons à cet effet la **fonction de corrélation de paires** $g(\overrightarrow{r})$ définie par :

$$g(\overrightarrow{r}) = \frac{\text{Probabilité de trouver une particule à la distance } \overrightarrow{r} \text{ dans le volume dV}}{\text{Probabilité de trouver une particule dans dV si les particules sont réparties uniformément}}$$

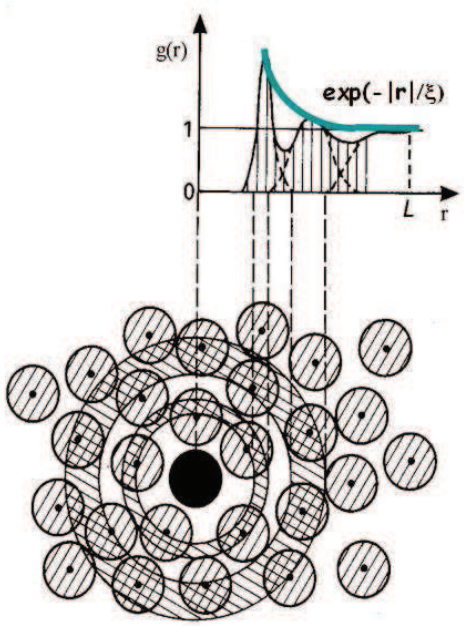


Figure A.7 – Représentation de la fonction de corrélation de paires.

Si nous appelons N le nombre de particules dans le volume V et dN le nombre de particules dans dV nous voyons que :

$$g(\overrightarrow{r}) = \frac{dN(\overrightarrow{r})/N}{dV/V}$$

En effet, si les particules sont réparties uniformément la probabilité de trouver une particule dans dV est dV/V.

Nous en déduisons que :

$$g(\overrightarrow{r}) = \frac{c(\overrightarrow{r})}{\overline{c}}$$

où $c(\overrightarrow{r})$ est la densité particulaire locale en $\overrightarrow{r}$ et $\overline{c}$ est la densité particulaire moyenne.

8.2 Propriétés

Dans un volume dV, le nombre élémentaire $dN(r)$ d'atomes à une distance r d'un atome origine est

$$dN(\overrightarrow{r}) = g(\overrightarrow{r})\overline{c}dV$$

Nous pouvons en déduire que :

$$N = \int_V g(\overrightarrow{r})\overline{c}dV$$

et que, comme $\overline{c} = N/V$,

$$\int_V g(\overrightarrow{r})dV = V$$

L'atome qui se trouve à l'origine induit une distribution de Dirac dans la fonction de corrélation de sorte que nous pouvons introduire une fonction $g'(\overrightarrow{r})$ vérifiant

$$\overline{c}g(\overrightarrow{r}) = \frac{N}{V}g(\overrightarrow{r}) = \delta(\overrightarrow{r}) + \frac{(N-1)}{V}g'(\overrightarrow{r})$$

Ainsi,

$$g(\overrightarrow{r}) = \frac{V}{N}\delta(\overrightarrow{r}) + \frac{(N-1)}{N}g'(\overrightarrow{r})$$

$$g(\overrightarrow{r}) \simeq \frac{V}{N}\delta(\overrightarrow{r}) + g'(\overrightarrow{r}) = \frac{V}{N}\delta(\overrightarrow{r}) + \frac{(N-1)}{N}(g'(\overrightarrow{r}) - 1) + \frac{(N-1)}{N}$$

La fonction de corrélation de paires est donc centrée sur 1 (si N»1) et contient un terme oscillant $\frac{(N-1)}{N}(g'(\overrightarrow{r})-1)$ et un terme au centre $\frac{V}{N}\delta(\overrightarrow{r})$.

9 Intensité diffusée

Nous avons vu que l'intensité diffusée peut s'exprimer comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \int_V \gamma(\overrightarrow{R}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{R}} d^3R = r_e^2 PT.F.(\gamma(\overrightarrow{R})) \tag{19}$$

l'intégrale portant sur tout le volume diffusant. Pour la diffusion des rayons X, la fonction $\gamma(\overrightarrow{R}) = \frac{1}{V}\int_V d^3r\rho(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})\rho(\overrightarrow{r})$ est la fonction d'autocorrélation de la densité électronique. Afin de pouvoir déterminer $I(\overrightarrow{q})$ il faut pouvoir exprimer la fonction $\gamma(\overrightarrow{R})$ ou, de façon équivalente, pouvoir représenter mathématiquement la densité électronique $\rho(\overrightarrow{r})$. Un modèle très utile consiste à considérer des particules identiques localisées en différentes positions de l'échantillon. Dans ce cas la densité électronique est le produit de convolution de la densité électronique de la particule qui diffuse par la fonction décrivant la position des particules.

$$\rho(\overrightarrow{r}) = \rho_{par}(\overrightarrow{r}) * c(\overrightarrow{r})$$

Par $\rho_{par}(\overrightarrow{r})$ nous entendons la différence de densité entre la particule et celle du solvant dans laquelle elle baigne ($\rho_{par}(\overrightarrow{r}) = \rho_2(\overrightarrow{r}) - \rho_1$).

Nous avons alors

$$\gamma(\overrightarrow{R}) = \rho(\overrightarrow{r}) \otimes \rho(\overrightarrow{r}) = (\rho_{par}(\overrightarrow{r}) * c(\overrightarrow{r})) \otimes (\rho_{par}(\overrightarrow{r}) * c(\overrightarrow{r}))$$

En utilisant le fait que $\rho(\overrightarrow{r}) \otimes \rho(\overrightarrow{r}) = \rho(\overrightarrow{r}) * \rho^*(-\overrightarrow{r})$, on aboutit à en invoquant la commutatitivité de l'opération de convolution à

$$\gamma(\overrightarrow{R}) = \left(\rho_{par}(\overrightarrow{r}) * \rho^*_{par}(-\overrightarrow{r})\right) * (c(\overrightarrow{r}) * c^*(-\overrightarrow{r}))$$

ce qui permet d'écrire que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \left|T.F.\left(\rho_{par}(\overrightarrow{r})\right)\right|^2 c^2 T.F.(g(\overrightarrow{r})) \tag{20}$$

Le module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique d'une particule s'appelle le facteur de forme de la particule $F(\overrightarrow{q})$ de sorte que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P c^2 F(\overrightarrow{q}) T.F.(g(\overrightarrow{r})) \tag{21}$$

Il s'ensuit que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P c^2 F(\overrightarrow{q}) \int_V \left[\frac{V}{N} \delta(\overrightarrow{r}) + \frac{(N-1)}{N} (g'(\overrightarrow{r}) - 1) + \frac{(N-1)}{N} \right] e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r \tag{22}$$

soit

$$I(\overrightarrow{q}) = c r_e^2 P F(\overrightarrow{q}) \left(\int_V \delta(\overrightarrow{r}) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r + c\frac{(N-1)}{N} \int_V (g'(\overrightarrow{r}) - 1) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r + c\frac{(N-1)}{N} \int_V e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r \right) \tag{23}$$

En dehors de l'origine nous obtenons :

$$I(\overrightarrow{q}) = c\ r_e^2 P F(\overrightarrow{q}) \left[1 + \frac{(N-1)}{V} \int_V (g'(\overrightarrow{r}) - 1) e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r \right] \tag{24}$$

Le terme entre crochet est noté de façon quasi universelle $S(\overrightarrow{q})$ de sorte que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P c\ F(\overrightarrow{q}) S(\overrightarrow{q}) \tag{25}$$

Nous pouvons en introduisant la fraction volumique de particules $\phi = NV_p/V = cV_p$ (avec V_p volume d'une particule, N nombre de particules, V volume diffusant) exprimer l'intensité diffusée par

$$I(\overrightarrow{q}) = \frac{r_e^2 P \phi F(\overrightarrow{q})}{V_p} S(\overrightarrow{q}) \tag{26}$$

Si nous utilisons le facteur de forme normalisé
$P(\overrightarrow{q}) = \frac{1}{V_p^2} \frac{F(\overrightarrow{q})}{(\rho_2 - \rho_1)^2}$ alors,

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \phi (\rho_2 - \rho_1)^2 V_p\ P(\overrightarrow{q}) S(\overrightarrow{q}) \tag{27}$$

Dans cette expression la fonction $S(\overrightarrow{q})$ traduit l'interférence entre les particules alors que le terme $P(\overrightarrow{q})$ décrit la forme de l'objet diffusant.

Nous pouvons en posant

$$\gamma_{par}(\overrightarrow{R}) = \frac{1}{V_p}\int_{V_p} \rho_{par}(\overrightarrow{r}+\overrightarrow{R})\rho_{par}(\overrightarrow{r})d^3r \Longrightarrow F(\overrightarrow{q}) = V_p T.F.(\gamma_{par}(\overrightarrow{r}))$$

constater que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P\phi T.F.(\gamma_{par}(\overrightarrow{r}))\, S(\overrightarrow{q}) \tag{28}$$

10 Système dilué de particules

10.1 Particule isolée

Pour une particule isolée $S(q) = 1$ et le résultat précédent conduit à

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P\phi\,(\rho_2-\rho_1)^2\, V_p\ P(\overrightarrow{q}) \tag{29}$$

soit

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P\frac{(\rho_2-\rho_1)^2}{V} V_p^2\ P(\overrightarrow{q}) \tag{30}$$

Le calcul peut aussi se faire facilement en considérant une particule unique diffusante placée dans un solvant homogène. L'amplitude diffusée est donc la somme de l'amplitude diffusée par un milieu homogène augmentée de l'amplitude diffusée par la particule

$$A(\overrightarrow{q}) = \int_{\text{Volume solution}} \rho_1 e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r + \int_{\text{Volume particule}} (\rho_2-\rho_1)\, e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r$$

Le premier terme est une distribution de Dirac car le volume de la solution est de taille quasi infinie. Il s'ensuit que

$$A(\overrightarrow{q}) = \int_{\text{Volume particule}} (\rho_2-\rho_1)\, e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r$$

L'intensité diffusée par la particule est donc

$$I(\overrightarrow{q}) = \frac{r_e^2 P}{V}\left|\int_{\text{Volume particule}} (\rho_2-\rho_1)\, e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r\right|^2$$

soit

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \frac{(\rho_2 - \rho_1)^2}{V} V_p^2 P(\overrightarrow{q})$$

avec $P(\overrightarrow{q})$ défini par

$$P(\overrightarrow{q}) = \frac{1}{V_p^2} \left| \int_{\text{Volume particule}} e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r \right|^2 = \frac{1}{V_p^2} \frac{F(\overrightarrow{q})}{(\rho_2 - \rho_1)^2} \tag{31}$$

et $F(\overrightarrow{q})$ appelé le **facteur de forme de la particule**. Il est essentiellement lié à la forme géométrique de la particule. Le facteur de forme normalisé $P(\overrightarrow{q})$ tend vers 1 quand $\overrightarrow{q}$ tend vers 0. Son évolution en fonction du vecteur d'onde q est déterminée par la forme des particules.

10.2 Particules indépendantes

Si nous considérons N particules indépendantes entre elles (milieu très dilué) alors les intensités issues de chaque particule s'ajoutent. Nous avons alors

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \frac{N(\rho_2 - \rho_1)^2}{V} V_p^2 P(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P c (\rho_2 - \rho_1)^2 V_p^2 P(\overrightarrow{q}) \tag{32}$$

Pour des particules indépendantes l'intensité diffusée est porportionnelle au contraste au carré, à la concentration moyenne de particules, au facteur de forme des particules et au carré du volume particulaire. Il s'ensuit que les particules les plus grosses sont celles qui diffusent le plus. C'est pourquoi quand les particules ne sont pas monodisperses, la contribution de grosses particules, même en faible nombre, ne peut être négligée.

Il est utile de faire apparaître dans cette expression la fraction volumique $\phi = NV_p/V = cV_p$ ce qui conduit à

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 P \phi (\rho_2 - \rho_1)^2 V_p P(\overrightarrow{q}) \tag{33}$$

Nous pouvons ainsi constater que l'intensité en $q = 0$ tend vers

$$I(0) = r_e^2 P \phi (\rho_2 - \rho_1)^2 V_p \tag{34}$$

Si nous tenons compte de l'invariant du système biphasé

$$Q = \int I(q) q^2 dq = 2\pi^2 r_e^2 P (1 - \phi) \phi (\rho_2 - \rho_1)^2 \tag{35}$$

Nous voyons que

$$V_p = \frac{2\pi^2(1-\phi)I(0)}{Q} \simeq \frac{2\pi^2 I(0)}{\int I(q)q^2 dq} \tag{36}$$

Ce qui permet d'obtenir le volume des particules diffusantes.

10.3 Facteurs de forme de quelques particules.

10.3.1 Particule sphérique

Nous cherchons à calculer pour une sphère de rayon R homogène de densité électronique ρ_2 baignant dans un milieu homogène de densité électronique ρ_1 l'intégrale :

$$f(\overrightarrow{q}) = \int_{\text{Volume particule}} (\rho_2 - \rho_1)\, e^{-i\,\overrightarrow{q}\,.\,\overrightarrow{r}}\, d^3r \tag{37}$$

La symétrie de la sphère incite à faire le calcul en symétrie sphérique en posant $d^3r = r^2 sin\theta d\theta d\phi dr$. Le facteur de forme ne dépend plus de $\overrightarrow{q}$ mais de q. Nous avons alors :

$$f(q) = \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} (\rho_2 - \rho_1)\, e^{-iqr\cos\theta} r^2 sin\theta d\theta d\phi dr \tag{38}$$

soit

$$f(q) = -2\pi \int_0^R \int_0^{\pi} (\rho_2 - \rho_1)\, e^{-iqr\cos\theta} r^2 d\,(qr\cos\theta)\, dr \tag{39}$$

Posons u=$qr\cos\theta$ ce qui conduit à :

$$f(q) = 2\pi\,(\rho_2 - \rho_1) \int_0^R r^2 dr \int_{-qr}^{qr} \frac{e^{-iu}}{qr} du = 2\pi\,(\rho_2 - \rho_1) \int_0^R r^2 dr \frac{e^{-iqr} - e^{iqr}}{-iqr} \tag{40}$$

soit

$$f(q) = 4\pi \int_0^R (\rho_2 - \rho_1)\, r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \tag{41}$$

Pour une particule à symétrie sphérique nous retiendrons donc que l'intensité diffusée

est donnée par la **relation de Debye**

$$I(q) = \frac{r_e^2 P}{V_p} \left| \int_0^R 4\pi \Delta\rho r^2 \frac{\sin qr}{qr} dr \right|^2 = r_e^2 P \frac{F(q)}{V_p} \tag{42}$$

avec $\Delta\rho = \rho_2 - \rho_1$.

En intégrant par partie le calcul conduit à

$$f(q) = 3\left(\rho_2 - \rho_1\right) V_p \frac{\sin qR - qR\cos(qR)}{(qR)^3}$$

avec $\mathrm{V}_p = \frac{4}{3}\pi R^3$. Alors,

$$F(q) = 9\left(\rho_2 - \rho_1\right)^2 V_p^2 \left(\frac{\sin qR - qR\cos(qR)}{(qR)^3}\right)^2$$

Il s'ensuit que

$$P(q) = 9\left(\frac{\sin qR - qR\cos(qR)}{(qR)^3}\right)^2 \tag{43}$$

La Figure A.8 montre le facteur de forme normalisé $P(q)$ d'une particule sphérique de rayon R=5nm. Nous pouvons observer que le facteur de forme présente des oscillations marquées dont le premier minimum est localisé en $0.899\mathrm{nm}^{-1}$. Cette position est donnée par $qR = 0.499$.

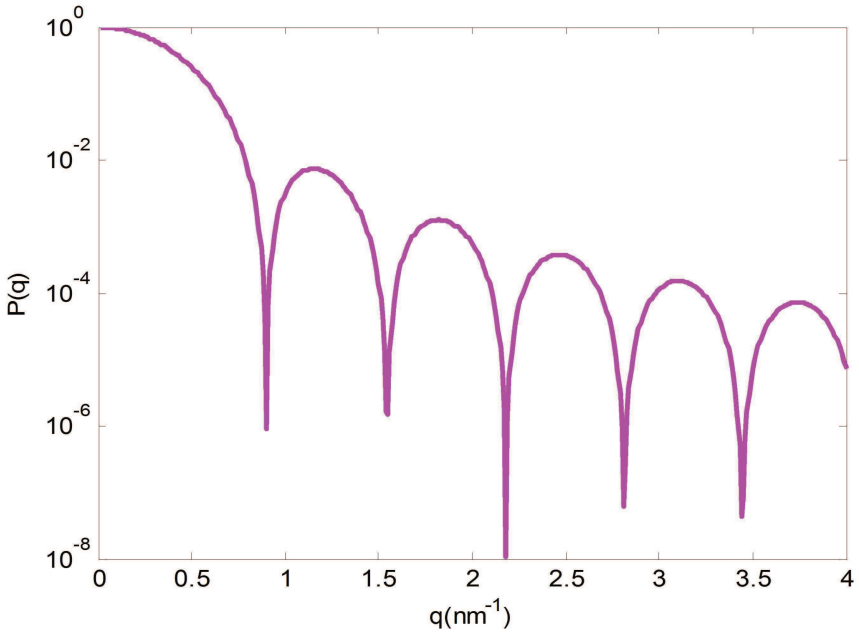


Figure A.8 – Facteur de forme d'une sphère de rayon R=5nm.

10.4 Loi de Porod

Nous remarquons que si qR devient grand devant 1, le terme en cosinus l'emporte. Dans cette hypothèse l'échelle d'observation $\xi = 1/q$ est très petite devant la courbure R ce qui permet d'affirmer que nous regardons à cette échelle des interfaces quasi-planes. Le facteur de forme normalisé de la sphère suit alors le comportement asymptotique suivant :

$$P_{asymp.}(q) = \frac{9 < \cos^2 qR >}{q^4 R^4} = \frac{9}{2q^4 R^4} \tag{44}$$

Le facteur de forme $F(q)$ suit de ce fait la loi asymptotique connue sous le nom de loi de Porod.

$$F_{assymp.}(q) = \frac{9\left(\rho_2 - \rho_1\right)^2 V_p^2 < \cos^2 qR >}{q^4 R^4} = 2\pi\left(\rho_2 - \rho_1\right)^2 \frac{4\pi R^2}{q^4} = \frac{2\pi\left(\rho_2 - \rho_1\right)^2 S}{q^4}$$

La connaissance du contraste permet donc en principe de déterminer la surface S de la particule par interception du comportement asymptotique avec l'axe des abscisses sachant que le tracé est fait en échelle logarithmique.

10.4.1 Particule cylindrique

Cylindre orienté Un calcul similaire mené en coordonnées polaires sur une particule cylindrique de génératrice positionnée selon l'axe des z conduit à

$$f(q) = (\rho_2 - \rho_1) \int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^h e^{-iq_r r\cos\theta} e^{-iq_z z} r dr d\theta dz$$

soit

$$f(q) = (\rho_2 - \rho_1) \int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-iq_r r\cos\theta} r dr d\theta \int_0^h e^{-iq_z z} dz$$

L'intégrale portant sur z s'écrit

$$\int_0^h e^{-iq_z z} dz = \frac{e^{-iq_z h} - 1}{-iq_z} = e^{-i\frac{q_z h}{2}} \frac{e^{+i\frac{q_z h}{2}} - e^{-i\frac{q_z h}{2}}}{iq_z} = h e^{-i\frac{q_z h}{2}} \frac{\sin\frac{q_z h}{2}}{\frac{q_z h}{2}}$$

soit

$$\int_0^h e^{-iq_z z} dz = h e^{-i\frac{q_z h}{2}} \mathrm{sinc}\frac{q_z h}{2}$$

L'intégrale qui porte sur r se calcule en utilisant les fonctions de Bessel d'ordre 0 et 1 définies par

$$J_0(u) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{\pm iu\cos\varphi} d\varphi \tag{45}$$

$$vJ_1(v) = \int_0^v J_0(u) u du \tag{46}$$

de sorte que

$$\int_0^R \int_0^{2\pi} e^{-iq_r r\cos\theta} r dr d\theta = 2\pi \int_0^R J_0(q_r r) r dr \tag{47}$$

En posant $u = q_r r$, on a $dr = du/q_r$ et

$$2\pi \int_0^R J_0(q_r r) r dr = \frac{2\pi}{q_r^2} \int_0^{q_r R} J_0(u) u du = 2\pi R^2 \frac{J_1(q_r R)}{q_r R} \tag{48}$$

soit finalement avec $V_p = \pi R^2 h$

$$f(q_r,q_z) = h\,(\rho_2 - \rho_1)\,e^{-i\frac{q_z h}{2}}\mathrm{sinc}\frac{q_z h}{2}2\pi R^2\frac{J_1\,(q_r R)}{q_r R} = 2V_p\,(\rho_2 - \rho_1)\,e^{-i\frac{q_z h}{2}}\mathrm{sinc}\frac{q_z h}{2}\frac{J_1\,(q_r R)}{q_r R} \tag{49}$$

Il s'ensuit que pour un cylindre dont la génératrice est selon l'axe des z

$$F(q_r,q_z) = 4V_p^2\,(\rho_2 - \rho_1)^2\,\mathrm{sinc}^2\frac{q_z h}{2}\left(\frac{J_1\,(q_r R)}{q_r R}\right)^2 \tag{50}$$

Le facteur de forme normalisé s'écrit alors

$$P(q_r,q_z) = 4\mathrm{sinc}^2\frac{q_z h}{2}\left(\frac{J_1\,(q_r R)}{q_r R}\right)^2 \tag{51}$$

Facteur de forme d'un cylindre dans la direction du vecteur d'onde q_r. Nous pouvons remarquer que, contrairement à la sphère pour un cylindre orienté la décroissance est en q_r^{-1}.

Un cas particulier de cylindre est la tige à section elliptique de demi-grand axe a et b et de hauteur H. Alors,

$$P(\overrightarrow{q}) = 4\mathrm{sinc}^2\frac{q_z H}{2}\left(\frac{J_1\,(u)}{u}\right)^2 \tag{52}$$

avec $u = \sqrt{q_x^2 a^2 + q_y^2 b^2}$ et $\mathrm{V}_p = \pi a b H$.

Cylindres désorientés Si l'axe de la génératrice fait un angle α quelconque avec l'axe des z alors

$$P(q) = 4\int \mathrm{sinc}^2\frac{qh\cos\alpha}{2}\left(\frac{J_1\,(qR\sin\alpha)}{qR\sin\alpha}\right)^2 \sin\alpha d\alpha \tag{53}$$

Pour une boîte de dimension $L_1 L_2 L_3$ il est facile de montrer que

$$f(\overrightarrow{q}) = L_1 L_2 L_3\,(\rho_2 - \rho_1)\,e^{-i\frac{q_x L_1 + q_y L_2 + q_z L_3}{2}}\mathrm{sinc}\frac{q_x L_1}{2}\mathrm{sinc}\frac{q_y L_2}{2}\mathrm{sinc}\frac{q_z L_3}{2} \tag{54}$$

de sorte que

$$P(\overrightarrow{q}) = \mathrm{sinc}^2\frac{q_x L_1}{2}\mathrm{sinc}^2\frac{q_y L_2}{2}\mathrm{sinc}^2\frac{q_z L_3}{2} \tag{55}$$

11 Régime de Guinier

Ce régime correspond au comportement de particules indépendantes aux très petites valeurs de q. Si R est la dimension caractéristique de la particule, le régime de Guinier est valide si $qR << 1$. Nous avons vu pour une particule orientée que

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 Pc(\rho_2 - \rho_1)^2 V_p^2 P(\overrightarrow{q}) = r_e^2 Pc(\rho_2 - \rho_1)^2 V_p^2 \left| \int_{\text{Volume particule}} e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r \right|^2 \quad (56)$$

Si les particules sont d'orientation quelconque il faut alors faire la moyenne de cette quantité sur toutes les orientations soit

$$I(\overrightarrow{q}) = r_e^2 Pc(\rho_2 - \rho_1)^2 V_p^2 \left| \left\langle \int_{\text{V}} e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} d^3r \right\rangle \right|^2 \quad (57)$$

Si $qR << 1$, l'exponentielle peut être développée en série de Taylor

$$e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} = 1 - i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r} - \frac{(\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r})^2}{2} + ... \quad (58)$$

et

$$\left\langle e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} \right\rangle = 1 - i\left\langle \overrightarrow{q}.\overrightarrow{r} \right\rangle - \left\langle \frac{(\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r})^2}{2} \right\rangle + ... \quad (59)$$

Appelons φ l'angle entre q et r, il s'en suit alors :

$$\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r} = qr\cos\varphi \quad (60)$$

puis,

$$\left\langle e^{-i\overrightarrow{q}.\overrightarrow{r}} \right\rangle = 1 - iqr\left\langle \cos\varphi \right\rangle - \frac{q^2r^2}{2}\left\langle \cos^2\varphi \right\rangle + ... \quad (61)$$

Or par définition

$$\left\langle \cos\varphi \right\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} \cos\varphi \sin\varphi d\varphi d\phi = \frac{1}{4}\int_0^{\pi} \sin 2\varphi d\varphi = 0 \quad (62)$$

et

$$\left\langle \cos^2\varphi \right\rangle = \frac{1}{4\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\cos^2\varphi\sin\varphi d\varphi d\phi = -\frac{1}{2}\int_0^{\pi}\cos^2\varphi d\cos\varphi \tag{63}$$

soit

$$\left\langle \cos^2\varphi \right\rangle = -\frac{1}{2}\left[\frac{\cos^3\varphi}{3}\right]_0^{\pi} = \frac{1}{3} \tag{64}$$

Il s'ensuit que

$$I(q) = r_e^2 Pc\left(\rho_2-\rho_1\right)^2 V_p^2 \left|\int_{\mathrm{V}}\left(1-\frac{q^2r^2}{6}+...\right)d^3r\right|^2 \tag{65}$$

Introduisons alors le rayon de giration défini par :

$$R_g^2 = \frac{\int_{V par} r^2 dV}{\int_{V par} dV} \tag{66}$$

de sorte que

$$I(q) = r_e^2 Pc\left(\rho_2-\rho_1\right)^2 V_p^3 \left(1-\frac{q^2R_g^2}{6}+...\right)^2 = I_0 e^{-\frac{q^2R_g^2}{3}} \tag{67}$$

Si nous traçons le log de $I(q)$ en fonction de q^2, nous obtenons une droite de pente $-\frac{R_g^2}{3}$. Ce type de tracé s'appelle une représentation de Guinier (en Anglais "Guinier Plot"). Il permet de remonter au rayon de giration de l'objet diffusant.

12 Analyse quantitative de la structure : Réflectivité des rayons X

La réflectivité des rayons X [2, 3] permet d'obtenir des informations quantitatives très précises sur les films minces mésostructurés. En effet, après analyse, elle permet de remonter au profil de densité électronique de la couche dans la direction normale à la surface de l'échantillon. Ce profil représente l'évolution de la densité électronique en fonction de l'altitude z dans le matériau. Si ce dernier est homogène, la densité électronique est constante et le profil de densité présente un saut au passage de la surface. Pour un film mésostructuré déposé sur un substrat, nous verrons que le profil plus complexe, renferme de nombreuses informations dans cette direction.

12.1 Principe

Une mesure de réflectivité consiste à diriger un faisceau incident de rayons X sur la surface de l'échantillon à un angle d'incidence α et à recueillir l'intensité réfléchie spéculairement, comme l'indique la Figure A.9. Contrairement à la technique GISAXS, l'angle d'incidence α n'est pas fixe et l'intensité diffusée est seulement mesurée dans la direction q_z aux angles réfléchis α_f égaux à l'angle d'incidence α_i.

La réflectivité d'un matériau est alors le rapport de l'intensité réfléchie spéculairement par un matériau plan semi infini sur l'intensité du faisceau incident :

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0}$$

Elle est souvent exprimée en fonction du module du vecteur d'onde de transfert. Nous rappelons que ce vecteur, qui par définition caractérise le changement de vecteur d'onde à la réflexion, est donné par :

$$\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_r} - \overrightarrow{k_{inc}}$$

Dans un processus élastique (sans échange d'énergie) il y a conservation du module des vecteurs d'onde $\left\|\overrightarrow{k_r}\right\| = \left\|\overrightarrow{k_{inc}}\right\| = 2\pi/\lambda$ si bien que le module du vecteur d'onde de transfert s'exprime directement en fonction de l'angle θ :

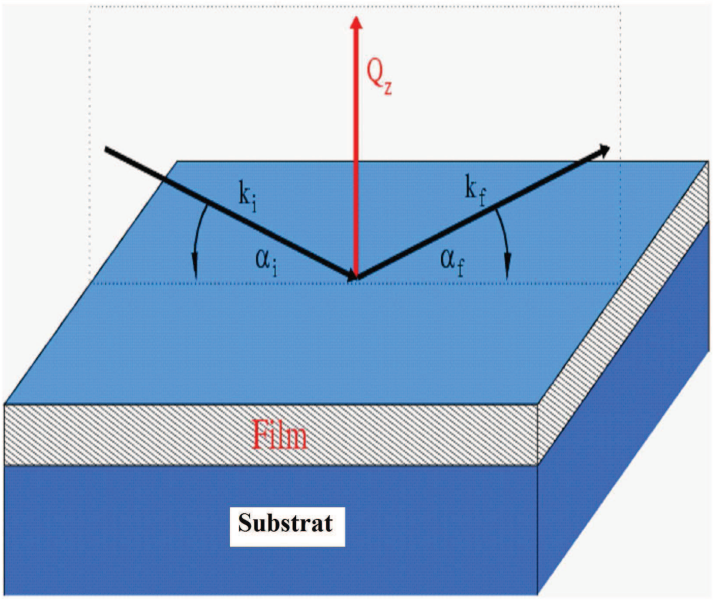


Figure A.9 – Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert.

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

12.2 Expression théorique de la réflectivité

12.2.1 Réflectivité d'une surface Formalisme de Fresnel

La réflectivité d'une surface R(θ) est égale au module au carré de son coefficient de réflexion r. Les relations de Fresnel et de Snell-Descartes nous permettent d'exprimer ce coefficient en fonction de θ et de l'indice de réfraction du matériau étudié.

Nous démontrons que :

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\sin\theta - \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}}{\sin\theta + \sqrt{n^2 - \cos^2\theta}} \right|^2$$

La valeur de la réflectivité dépend donc de l'interaction du matériau avec le rayonnement X incident et de l'indice de réfraction n de celui-ci. Or, à la longueur d'onde λ des rayons X, l'indice de réfraction d'un matériau peut s'écrire sous la forme :

$n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}$ où r_e est le rayon classique de l'électron $r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2}$=2.8 10^{-15}m

Connaissant la formule chimique du matériau sondé, la densité électronique ρ_e peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\rho_e = N\mu \frac{\sum_k n_k Z_k}{\sum_k n_k M_k}$$

où N désigne le nombre d'Avogadro, μ la masse volumique, Z_k et M_k le numéro atomique et la masse molaire de l'atome k, et n_k, le nombre d'atomes k.

En tenant compte de l'absorption éventuelle du matériau, et en rajoutant au numéro atomique Z_k, les parties réelles et imaginaires du facteur de diffusion anomale, $f_k^{'}$ et $f_k^{''}$. Alors, la densité électronique devient :

$$\rho_e = N\mu \frac{\sum_k \frac{n_k(Z_k + f_k^{'} + i f_k^{''})}{M_k}}{\sum_k n_k}$$

L'indice de réfraction est un imaginaire :

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

La réflectivité de la surface peut donc être exprimée en fonction des caractéristiques du matériau sondé, telles que la densité électronique et son absorption. Par ailleurs, nous avons précédemment montré que l'angle critique de réflexion totale θ_c d'une surface s'exprime en fonction de l'indice de réfraction n.

Ainsi, en considérant θ petit

$$\sin\theta = \theta \qquad \cos\theta = 1 + \theta^2/2 \ \text{ et donc } \cos\theta_c = 1 + {\theta_c}^2/2$$

Or,

$$\cos\theta_c = n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi} = 1 - \delta - i\beta \qquad \text{d'où} \qquad \theta_c^2 = 2\delta - 2i\beta$$

En négligeant l'absorption nous obtenons : $\theta_c^2 = 2\delta$ et $n^2 = 1 - 2\delta = 1 - \theta_c^2$

Il est alors possible d'exprimer directement le vecteur de transfert critique q_c en fonction de la densité électronique. Nous retiendrons les expressions suivantes :

$$q_c = 4\sqrt{\pi r_e \rho_e} \quad \text{ou encore} \quad \rho_e = 711 q_c^2$$

$$r(\theta) = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}$$

La réflectivité de Fresnel s'exprime donc directement en fonction du vecteur de transfert q et du vecteur q_c correspondant à la réflexion totale :

$$R_F(q) = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2$$

Il est alors possible de calculer la réflectivité d'une surface, en tenant compte de sa densité électronique et de son absorption.

En tenant compte de l'absorption, l'indice de réfraction devient complexe et la réflectivité s'écrit finalement

$$R(\mathbf{q}) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32 i \pi^2 \beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 + \frac{32 i \pi^2 \beta}{\lambda^2}}} \right|^2 \delta q_x \delta q_y$$

Forme des courbes de réflectivité

Les courbes de réflectivité sont souvent représentées en fonction du vecteur de transfert q_z. Comme le montre la Figure A.10 , elles comportent trois domaines caractéristiques :

- un plateau de réflexion totale : $R = 1$ lorsque $q < q_c$.
- une chute de la réflectivité en $q = q_c$.
- une décroissance en $1/q^4$ quand $q > 3q_c$.

12.2.2 Réflectivité d'une multi couche

Théorie dynamique et formalisme matriciel

Dans le cas d'un matériau stratifié, le matériau n'est plus homogène et présente des densités électroniques différentes. Dans ce cas, l'approche reposant sur les formules de Fresnel ne convient plus.

L'étude de la réflectivité de matériaux déposés en couches, nécessite alors d'utiliser la théorie dynamique de la réflexion qui utilise les équations de Maxwell. A chaque interface de la multi couche, les relations de continuité des champs électriques et magnétiques sont

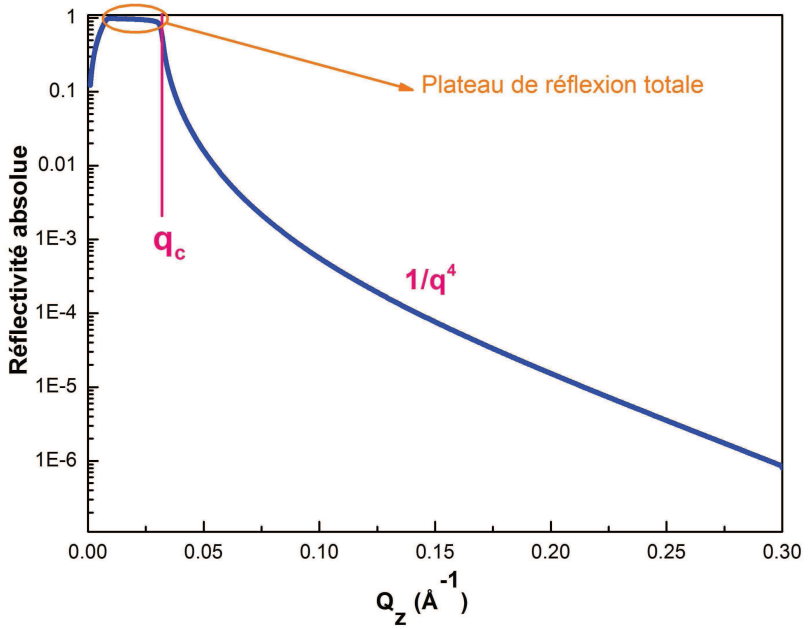


Figure A.10 – Réflectivité de Fresnel spéculaire du silicium et comportement asymptotique.

exprimées en tenant compte des réflexions multiples à chaque interface. Cette théorie consiste à calculer, par méthode matricielle, le vecteur d'onde associé au champ électrique à chaque interface.

Nous considérons dans un premier temps le cas général d'une couche mince constituée de N strates, représentée à la figure A.11.

Appliquer le formalisme matriciel revient à considérer une matrice de transfert M prenant en compte les réflexions et transmissions du champ électrique à chaque interface. Ainsi M sera égale au produit matriciel des matrices de réflexion, de transmission, au passage de chaque strate, de l'interface air-couche vers l'interface couche-substrat.

La matrice de réflexion entre deux strates j et j+1 s'écrit :

$$R_{j,j+1} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix}$$

Avec les notations

$$p_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \quad \text{et} \quad m_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}}$$

La matrice de transmission au sein d'une strate j est :

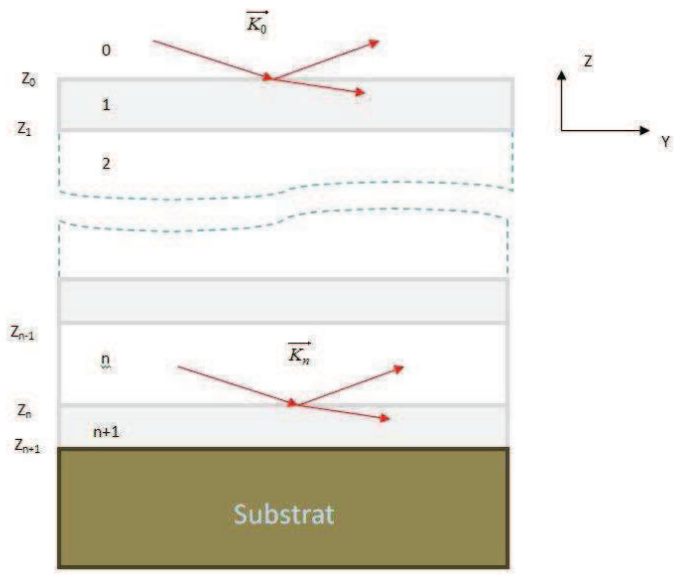


Figure A.11 – Représentation schématique d'une couche mince constituée de N strates.

$$T_j = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix}$$

Dans ces expressions, $k_{z,j}$ désigne la projection selon l'axe z du vecteur d'onde $\overrightarrow{k_j} = \frac{2n_j\pi}{\lambda}\overrightarrow{u}$ dans le milieu j.

La matrice de transfert sera donc une matrice 2*2 :

$$M = R_{01}T_1R_{12}...R_{N,sub} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix}$$

Il est alors possible d'exprimer les coefficients de réflexion et de transmission de la couche en fonction des termes de la matrice de transfert :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} \quad \text{et} \quad t = \frac{1}{M_{22}}$$

La réflectivité de la couche s'obtient alors directement en calculant le module au carré du coefficient de reflexion :

$$R = r.r^*$$

Application à la réflectivité d'un substrat

En considérant qu'aucune couche n'est déposée, nous retrouvons rapidement la réflectivité de Fresnel par la méthode matricielle. Dans ce cas la matrice de transfert est simplement égale à la matrice de réflexion du substrat :$M = R_{01}$

Ainsi, le coefficient de réflexion s'écrit :

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{k_{z,0} - k_{z,1}}{k_{z,0} + k_{z,1}}$$

Or, $\mathrm{k}_{z,j}$, la composante normale du vecteur d'onde s'écrit,

$$k_{z,j} = -k_j \sin\theta_j = -\sqrt{k_j^2 - k_{x,j}^2}$$

et $k_{x,j} = k\cos\theta$ est conservé. De ce fait la composante selon z de k dans le milieu j devient

$$k_{z,j} = -\sqrt{k^2 n_j^2 - k^2 \cos^2\theta}$$

avec k le vecteur d'onde dans l'air. Dans la limite des petits angles et après substitution de l'indice de réfraction pour les rayons X dans cette relation nous aboutissons à :

$$k_{z,j} = -k\sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}$$

$$r = \frac{-k\theta + k\sqrt{\theta^2 - 2\delta}}{-k\theta - k\sqrt{\theta^2 - 2\delta}} = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - 2\delta - 2i\beta}}$$

Exprimée en fonction de transfert, nous retrouvons l'expression de la réflectivité de Fresnel :

$$R_F(q) = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2$$

Application à la réflectivité d'une couche

Considérons le cas d'un matériau constitué d'un substrat (milieu 0) sur lequel est déposée une couche d'épaisseur h (milieu 1). (voir Figure A.12) La matrice de transfert s'écrit

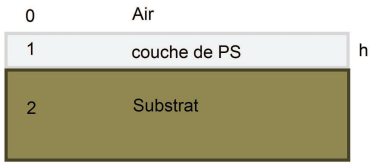


Figure A.12 – Illustration d'une monocouche de polystyrène

$$R_{0,1}T_1R_{1,2} = \begin{bmatrix} p_{0,1} & m_{0,1} \\ m_{0,1} & p_{0,1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,1}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,1}h} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{1,2} & m_{1,2} \\ m_{1,2} & p_{1,2} \end{bmatrix}$$

et le coefficient de réflexion

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{0,1}p_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + m_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}h}}{m_{0,1}m_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + p_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}h}}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par $p_{0,1}p_{1,2}$ et en introduisant les coefficients de réflexion aux interfaces $r_{i-1,i} = m_{i-1,i}/p_{i-1,i}$ entre les milieux i et $i-1$, le coefficient de réflexion en amplitude du champ électrique s'écrit,

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}} \tag{68}$$

Nous remarquons que le dénominateur de cette expression diffère de l'unité par un terme impliquant de multiples réflexions dans la couche comme le montre la présence du produit des coefficients $r_{01}r_{12}$.

Si nous négligeons l'absorption, la réflectivité devient :

$$R = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos 2k_{z,1}h}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos 2k_{z,1}h}$$

La présence de termes en cosinus dans l'équation précédente indique clairement que la courbe de réflectivité doit présenter des oscillations périodiques dont la période est donnée par

$$2k_{z,1}h \approx q_{z,1}h = 2p\pi$$

soit

$$q_{z,1} = \frac{2p\pi}{h}$$

Ces oscillations sont le résultat de l'interférence constructive entre les ondes réfléchies aux interfaces *1* et *2*. La différence de marche entre les rayons est donnée par

$$\delta = 2h \sin\theta_1 = p\lambda$$

ce qui équivaut à :

$$q_{z,1} = \frac{2\pi p}{h}$$

La Figure A.13 montre la courbe de réflectivité d'une couche de 220 nm d'un polymère désordonné déposé sur un substrat de silicium. La courbe expérimentale est présentée par un trait plein et la courbe calculée selon ce formalisme par des symboles circulaires.

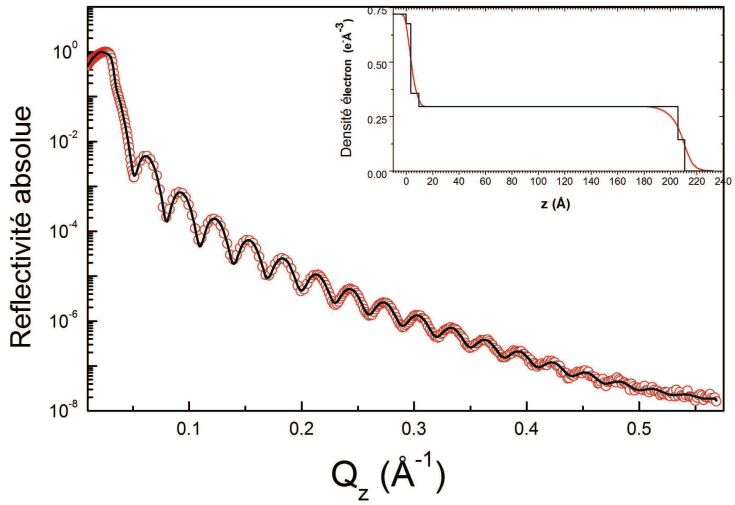


Figure A.13 – Réflectivité mesurée et calculée d'un film mince de polymère de type Polystyrène (PS) déposé sur un wafer de silicium.

Nous montrons ici que la périodicité des oscillations présentes dans le cas d'une couche mince sur un substrat est directement reliée à l'épaisseur de cette couche. Ces oscillations sont appelées franges de Kiessig.

La rugosité des interfaces n'a pas été prise en compte ici. Elle peut être introduite dans les calculs aussi bien dans le formalisme matriciel que dans l'approche cinématique décrite par la suite. Il est alors possible de montrer que la rugosité implique, en général, une diminution de l'intensité réfléchie et de l'amplitude des oscillations caractéristiques de la couche.

Formalisme matriciel et analyse quantitative des courbes de réflectivité

Le formalisme matriciel permet de calculer les courbes de réflectivité des matériaux en multicouches. Nous remarquons que le calcul analytique tel qu'il a été mené précédemment, devient vite long et laborieux si le nombre de couches déposées sur le substrat est augmenté. Cependant, le formalisme matriciel présente l'avantage d'être rigoureux et facilement calculable numériquement. C'est pourquoi il a été utilisé pour créer un programme sur Matlab permettant de calculer les courbes de réflectivité en fixant le nombre de couches, leurs densités électroniques, absorptions, rugosités et épaisseurs. Une fois ces paramètres approximativement donnés le programme permet aussi d'ajuster les courbes ainsi calculées aux courbes expérimentales, par la méthode des moindres carrés.

Nous comprenons alors, que ce programme est un outil très précieux pour la caractérisation des multicouches, même si il nécessite tout de même d'avoir, avant l'ajustement, une idée relativement précise du type de multicouche étudié. Pour cela nous allons voir qu'une étude préliminaire permet d'obtenir de nombreuses informations sur la multicouche déposée en exploitant qualitativement les courbes obtenues.

Cette étude préliminaire nécessite de calculer analytiquement la réflectivité d'une couche constituée de N strates, raison pour laquelle il convient d'introduire la théorie cinématique.

Théorie cinématique et approximation de Born

La théorie cinématique est une théorie moins rigoureuse mais plus pratique de la réflexion. Elle repose en effet sur certaines approximations appelées approximations de Born.

Nous allons montrer les différentes étapes de l'approximation de Born et leurs implications. Nous partons de l'expression du rapport des amplitudes des ondes incidentes et des ondes réfléchies pour un film d'épaisseur h sur un substrat qui s'écrit dans la théorie dynamique

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}h}}{1 + r_{0,1} r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}h}}$$

où $\varphi = 2k_{z,1}h$ est le déphasage entre les ondes réfléchies par le substrat et la couche. Au dénominateur, le terme $r_{0,1} r_{1,2}\, e^{-2ik_{z,1}h}$ représente, l'effet dû aux multiples réflexions dans la couche.

La première étape de l'approximation de Born consiste à négliger les multiples réflexions. En d'autres termes cela équivaut à considérer que les électrons de la couche n'interagissent qu'avec le champ incident. Ceci n'est justifié que si l'amplitude diffusée est négligeable devant l'amplitude incidente, ce qui peut être considéré pour $q_z \gg q_c$, loin de la

réflexion totale.

Dans le cas d'un matériau composé de n couches de densité électroniques différentes, d'épaisseurs d_m le coefficient de réflexion r s'écrit en négligeant les multiples réflexions

$$r = r_{0,1} + r_{1,2}e^{iq_{z,1}d_1} + r_{2,3}e^{i(q_{z,1}d_1+q_{z,2}d_2)} + \quad ... \quad + r_{j,j+1}e^{i\sum_{m=0}^{j} q_{z,k}\, d_m}$$

où le rapport $r_{j,j+1}$ des amplitudes de l'onde incidente et réfléchie à l'interface (j,,j+1) est défini comme suit :

$$r_{j,j+1} = \frac{q_{z,j} - q_{z,j+1}}{q_{z,j} + q_{z,j+1}}$$

et où le module du vecteur d'onde de transfert dans le milieu j s'écrit

$$q_{z,j} = (4\pi/\lambda)\sin\theta_j = \sqrt{q_z^2 - q_{c,j}^2}$$

Cette première approximation n'est pas la raison principale de l'invalidité de l'approximation de Born aux très petites valeurs de q_z. La seconde approximation consiste à négliger la réfraction et l'absorption dans les couches. Nous pouvons montrer qu'avec cette approximation l'écart à la réflectivité réelle est d'autant plus grand que q_z est proche de la réflexion totale. Nous remarquons aussi que cet effet augmente avec les contrastes des densités électroniques aux interfaces et avec l'épaisseur du film.

Si nous négligeons la réfraction dans le terme de phase, nous aboutissons à :

$$r = \sum_{j=0}^{n-1} r_{j,j+1}\, e^{iq_z \sum_{m=0}^{j} d_m}$$

L'ultime approximation consiste à considérer que $q_{z,j}$ ne change pas fondamentalement d'une couche à l'autre de sorte qu'il peut être écrit que :

$$r_{j,j+1} = \frac{q_{z,j}^2 - q_{z,j+1}^2}{(q_{z,j} + q_{z,j+1})^2} = \frac{q_{c,j+1}^2 - q_{c,j}^2}{4q_z^2} = \frac{4\pi r_e(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}$$

avec $q_{c,j} = \sqrt{16\pi r_e \rho_j}$ et r_e le rayon classique de l'électron . Cette approximation implique ici que l'intensité réfléchie par une interface est proportionnelle à la variation de densité électronique à cette interface. Il s'ensuit que

$$r = 4\pi\, r_e \sum_{j=1}^{n} \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}\, e^{iq_z \sum_{m=0}^{j} d_m}$$

Avec l'origine prise pour l'axe des z (milieu *0* à l'altitude Z_1=*0*), la somme sur d_m dans la phase peut être remplacée par l'altitude Z_{j+1} de l'interface *j,j+1* si bien que

$$r = 4\pi r_e \sum_{j=1}^{n} \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}\, e^{iq_z Z_{j+1}} \tag{69}$$

L'étude cinématique permet donc d'écrire la réflectivité d'un matériau constitué de n couches pour les angles loin de la réflexion totale sous la forme :

$$R(q_z) = 4\pi r_e \left| \sum_{j=1}^{n} \frac{(\rho_{j+1} - \rho_j)}{q_z^2}\, e^{iq_z Z_{j+1}} \right|^2$$

Calcul pour N bicouches

Dans ce travail, le matériau le plus couramment rencontré sera modélisé par une couche d'épaisseur totale E constituée de N bicouches c_1 et c_2, représentée à la Figure A.14. Les courbes de réflectivité de ce type de matériau sont ici calculées par la théorie cinématique de manière à extraire analytiquement des comportements caractéristiques.

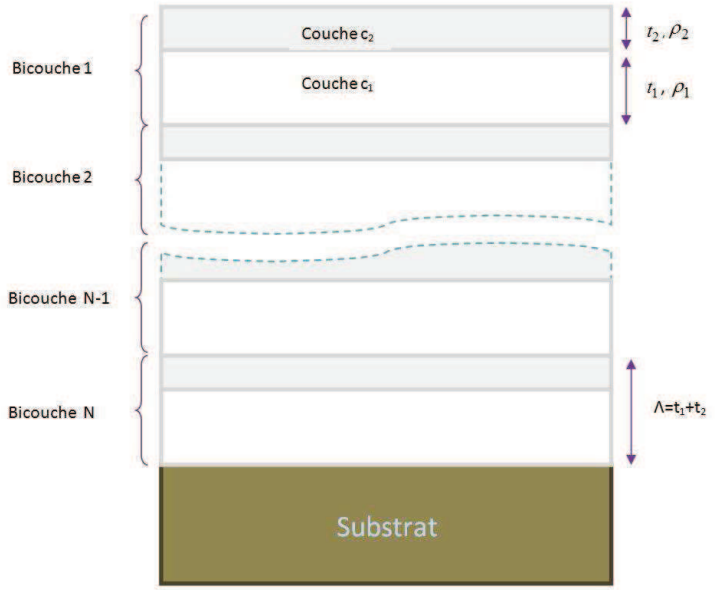


Figure A.14 – Représentation schématique d'une couche mince constituée de N bicouches c_1 et c_2 d'épaisseur respective t_1 et t_2 et de densité électronique ρ_1 et ρ_2 .

Nous reprenons l'équation 69 développée avec les caractéristiques de la couche :

$$r = \frac{4\pi r_e}{{q_z}^2} \left\{ \begin{array}{c} (\rho_1 - \rho_{air}) e^{iq_z Z_O} \\ +(\rho_2 - \rho_1) e^{iq_z t_1} (1 + e^{iq_z \Lambda} + e^{iq_z 2\Lambda} + ... + e^{iq_z (N-1)\Lambda}) \\ +(\rho_1 - \rho_2) e^{iq_z \Lambda} (1 + e^{iq_z \Lambda} + e^{iq_z 2\Lambda} + ... + e^{iq_z (N-1)\Lambda}) \\ +(\rho_S - \rho_1) e^{iq_z (N\Lambda + t_1)} \end{array} \right\}$$

En considérant N suffisamment grand pour négliger les phénomènes d'interfaces avec l'air et avec le substrat, le premier et le dernier terme de l'expression sont négligés. Après quelques réécritures mathématiques, nous obtenons l'expression de la réflectivité suivante :

$$R(q_z) = \left(\frac{4\pi r_e}{{q_z}^2} \right)^2 (\rho_2 - \rho_1)^2 \ \ {t_2}^2 \ \ \sin c^2 \left(\frac{q_z t_2}{2} \right) \ \ \frac{\sin^2 \left(\frac{q_z N \Lambda}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{q_z \Lambda}{2} \right)}$$

Nous allons voir que cette dernière expression, valable pour les q_z»q_c est riche en informations.

⇒ Le terme $\left(\frac{4\pi r_e}{q_z} \right)^2$ montre que, comme pour la réflectivité de Fresnel, nous obtenons une décroissance en $1/q_z^4$ pour q_z » q_c.

⇒ La réflectivité est modulée par un quotient de sinus : $\frac{\sin^2 \left(\frac{q_z N \Lambda}{2} \right)}{\sin^2 \left(\frac{q_z \Lambda}{2} \right)}$. La fonction représentée par cette expression possède des maxima principaux et secondaires :

- les maxima principaux sont appelés pics de Bragg et de périodicité

$$\Delta q_z = \frac{n\pi}{N\Lambda} = \frac{n\pi}{E}$$

- les maxima secondaires moins intenses, sont en fait les franges de Kiessig de périodicité

$$\Delta q_z = \frac{n\pi}{t_1 + t_2}$$

⇒ Nous constatons aussi que l'intensité sur les pics de Bragg est modulée par la différence $(\rho_2 - \rho_1)^2$ entre les densités électroniques des couches c_1 et c_2. L'intensité des pics de Bragg sera d'autant plus grande que le contraste de densité électronique entre ces couches sera grand.

⇒ Enfin, l'intensité des pics de Bragg est modulée par un sinus cardinal $\sin c^2 \left(\frac{q_z t_2}{2} \right)$.Nous montrerons par la suite que ce terme pourra conduire à l'extinction de certains pics de Bragg.

12.3 Exploitation des courbes de réflectivité et analyse quantitative

Comme vu précédemment, l'analyse quantitative des courbes de réflectivité peut être obtenue grâce à un programme de calcul et d'ajustement des courbes, basé sur le formalisme matriciel. Utiliser ce programme nécessite cependant une étude préliminaire consistant à exploiter qualitativement les courbes obtenues. Nous allons ici détailler l'ensemble des informations essentielles pouvant être obtenues sur le matériau en couche par une simple analyse qualitative des courbes expérimentales. Cette analyse sera appliquée sur un exemple de courbe caractéristique des matériaux étudiés dans la suite de ce travail.

12.3.1 Plateaux et angles critiques de réflexion totale

Le plateau de réflexion totale comme nous le montre la courbe de réflectivité à la Figure A.15, présentant un creux d'intensité pouvant permettre de remonter à la densité électronique de la couche déposée.

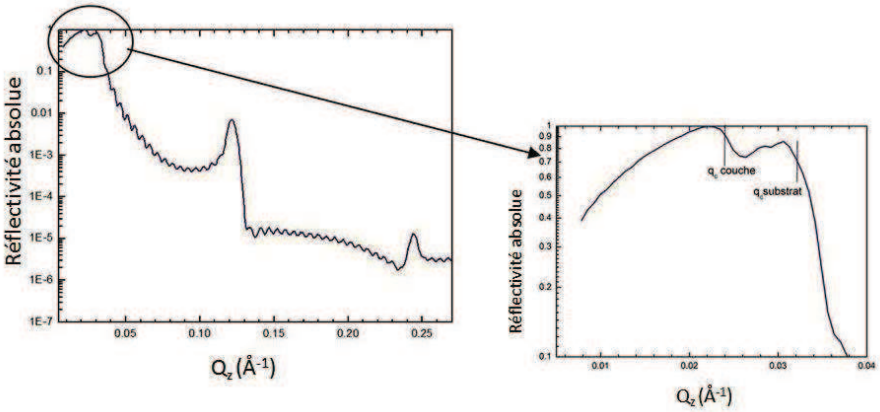


Figure A.15 – Mise en évidence du plateau de réflexion totale de la courbe de réflectivité avec le q_c de la couche déposée et celui du substrat

Le plateau de réflexion totale peut être décomposé en plusieurs domaines :

- une zone de croissance pour les très petits q_z,suivie ou non d'un plateau.
- une chute brutale de la réflectivité précédée ou non d'un creux d'intensité.

La zone de croissance provient du fait que le faisceau incident possède une certaine largeur d. Lorsque l'angle θ est très petit, le faisceau incident éclaire l'échantillon de largeur L sur une surface dont la largeur F (communément appelée empreinte du faisceau

ou footprint) va décroître avec θ. Le schéma présenté à la Figure A.16 illustre chacun de ces paramètres. Nous pouvons montrer que dans cette configuration la réflectivité R croît proportionnellement avec $\frac{\theta L}{d}$.

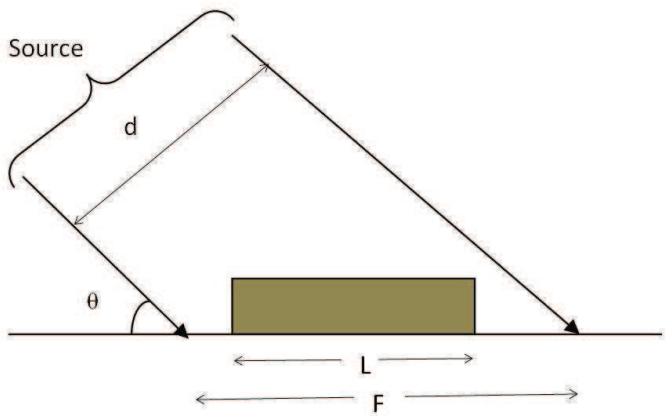


Figure A.16 – Illustration de l'empreinte du faisceau incident ou footprint.

Il est donc simple d'extraire la densité électronique d'un matériau à partir d'une courbe de réflectivité. Dans le cas d'une couche de densité électronique inférieure à celle du substrat sur lequel elle est déposée, il apparaît sur le plateau de réflexion totale une première chute de la réflectivité avant d'atteindre le q_c du substrat (voir Figure A.15). Le plateau de réflexion totale renferme donc plusieurs informations. Il peut renseigner sur les largeurs respectives du faisceau et de l'échantillon, et sur les densités électroniques du substrat et de la couche déposée si celle ci est électroniquement moins dense que le substrat.

12.3.2 Périodicité et épaisseur

Comme démontré précédemment par la théorie cinématique, la réflectivité des couches constituées d'un motif périodique dans la direction z, présentera des maxima principaux et secondaires appelés respectivement pics de Bragg et franges de Kiessig. Ces oscillations sont illustrées à la Figure A.17.

– les pics de Bragg, très intenses, de période T permettent de remonter directement à l'épaisseur Λ des couches répétées périodiquement, par la formule

$$\Lambda = \frac{2\pi}{T}$$

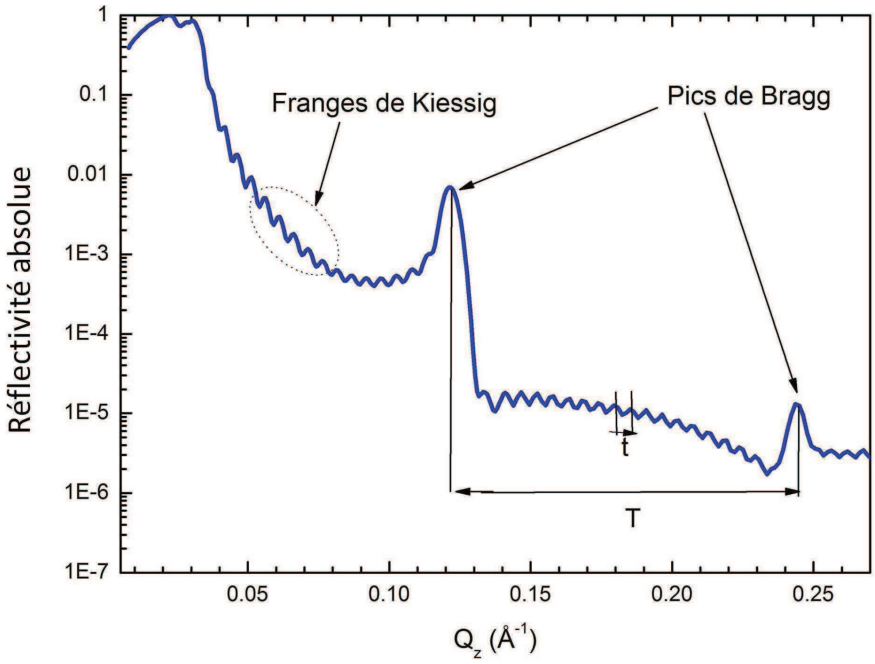


Figure A.17 – Exemple d'une courbe de réflectivité présentant des franges de Kiessig et des pics de Bragg.

– les franges de Kiessig de période t, quant à elles, permettent de remonter directement à l'épaisseur totale E de la couche déposée sur le substrat par

$$E = \frac{2\pi}{t}$$

La réflectivité des rayons X permet donc de mesurer très précisément les épaisseurs de couches minces inférieures à 200 nm. Cette limite est due au fait que pour les grandes épaisseurs, les oscillations de Kiessig sont trop resserrées pour être distinguées selon la résolution de l'instrument.

Nous pouvons aussi estimer le nombre de couches d'épaisseur e présentes dans les film en ajoutant deux au nombre de franges de Kiessig présentes entre deux pics de Bragg.

12.3.3 Analyse quantitative des courbes de réflectivité

Comme cela a été dit précédemment, un programme sur Matlab a été écrit par Guillaume Vignaud et Alain Gibaud permettant à partir du formalisme matriciel de calculer les courbes de réflectivité des matériaux stratifiés. Ce programme nécessite de connaître de manière approchée les caractéristiques du matériau déposé. Nous avons vu qu'une ana-

lyse qualitative des courbes expérimentales permet d'avoir une idée du nombre de couches périodiques présentes, de leurs épaisseurs, et de la densité électronique moyenne du film. Il est alors possible d'effectuer un premier calcul en entrant ces différentes informations, puis d'ajuster ce calcul et donc tous ces paramètres à la courbe expérimentale.

Une analyse quantitative des courbes de réflectivité permettra donc, dans le cas d'un film comprenant N bicouches, d'estimer précisément les épaisseurs t_1 et t_2 des couches c_1 et c_2, le nombre N de bicouches, leurs densités électroniques ρ_1 et ρ_2 et leurs rugosités d'interfaces σ_1 et σ_2. Une fois la réflectivité calculée, il est aussi possible de dresser le profil de densité électronique de la couche.

Bibliographie

[1] Joachim Kohlbrecher : *SASfit : A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*. Paul Scherrer Institute, Laboratory for Neutron Scattering (LNS) CH-5232 Villigen PSI joachim.kohlbrecher@psi.ch, 2009. 173, 246

[2] Rousseau J.J. et Gibaud A. : *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*. Dunod, 3 édition, 10 2006. 193

[3] Gibaud A. et Daillant J. : *X-ray and neutron Reflectivity : Principle and Applications*, volume 87. Springer paris édition, 1999. 193

Annexe 2

Techniques expérimentales

Les principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail ont été la diffusion de rayons X en incidence rasante avec l'utilisation du rayonnement synchrotron et de celui du diffractromètre du laboratoire, la réflectivité des rayons X, la diffusion des rayons X aux petits angles et la micro-spectrométrie Raman. Dans ce chapitre, nous allons décrire chacune des techniques expérimentales utilisées.

13 Le rayonnement synchrotron

13.1 Généralités

Longtemps après la découverte des rayons X par Roentgen en 1895, le rayonnement synchrotron fut observé pour la première fois dans le synchrotron General Electric par Elder al. en 1947. [1] La lumière émise par des particules chargées telles que des électrons ou des positrons accélérés à une vitesse proche de celle de la lumière est à l'origine de celui ci. Le principe de base repose sur la théorie des ondes électromagnétique de Maxwell. Cette théorie permet de calculer le champ électromagnétique rayonné [2–4].

Des méthodes scientifiques nouvelles et spécifiques , ainsi que le gain en intensité par rapport aux sources conventionnelles (10^4 à 10^{14} fois plus brillant) [5] font que le rayonnement synchrotron intéresse pratiquement toutes les disciplines scientifiques : la physique, la chimie, la biologie, les sciences de la terre, l'astrophysique, la métrologie etc.

13.2 Production de rayonnement synchrotron

Une partie de nos expériences de diffraction de rayons X a été effectuée sur la ligne ID10B et ID2 de l'Installation Européenne de rayonnement synchrotron (ESRF) (voir Figure A.1), en raison, principalement, de la forte brillance du rayonnement indisponible au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC).

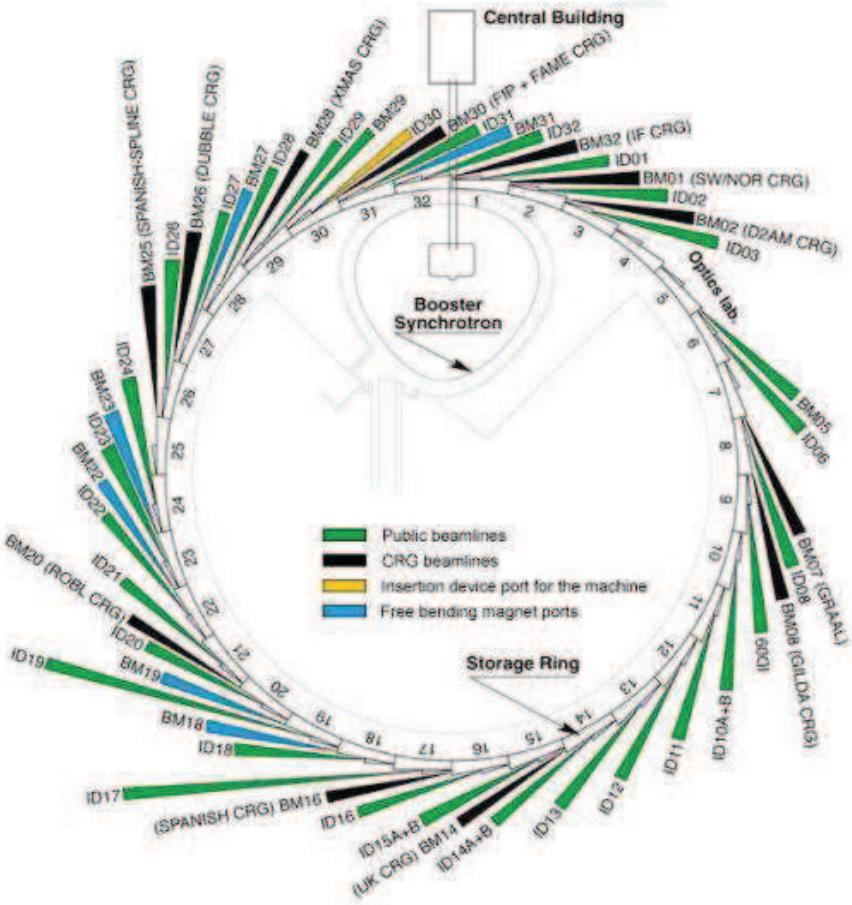


Figure A.1 – Disposition des lignes l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF)

Cette forte brillance provient du fait que les électrons étant émis par un canon à électron (en anglais "Electron gun") (voir Figure A.2) sont accélérés dans un accélérateur linéaire (linac) jusqu'à une énergie de 200 Mev. Ces électrons sont ensuite injectés dans un accélérateur circulaire (Booster) de 300m de circonférence qui les porte à 6 GeV. Ils sont transférés dans l'anneau de stockage ("Storage Ring") de 845m de circonférence où ils circulent à une vitesse proche de celle de la lumière.

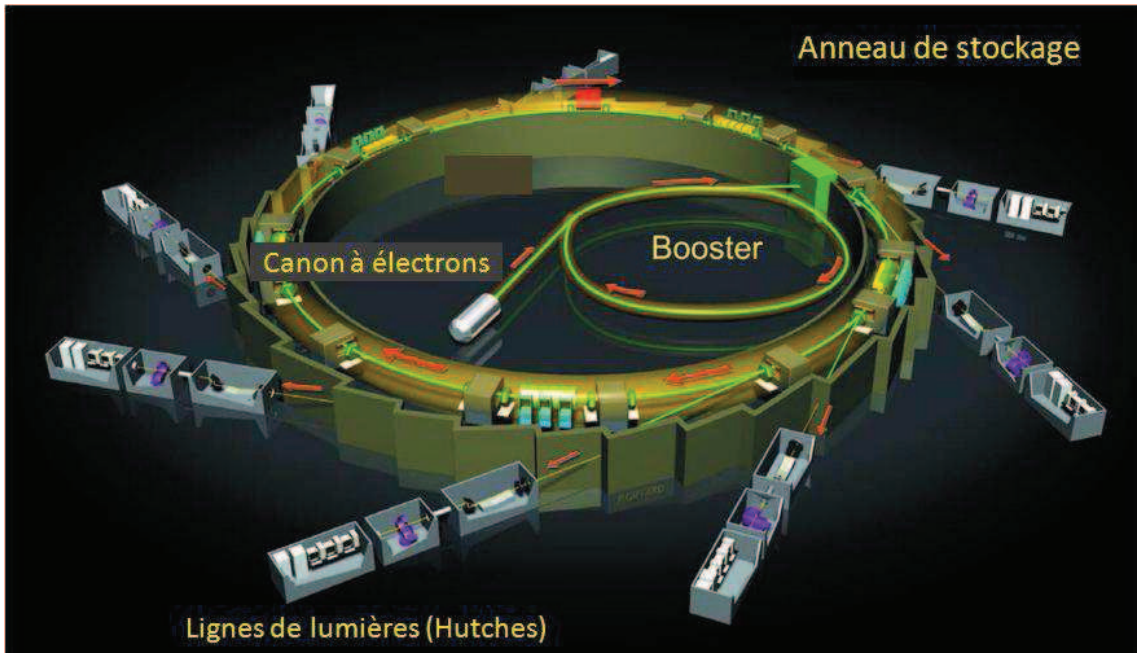


Figure A.2 – Illustration du mode de production du rayonnement à l'ESRF

L'anneau de stockage est composé de (voir Figure A.3) :

- de chambres sous ultra-vide (jusqu'à 10^{-11} mbar) pour éviter la diffusion des particules gazeuses,
- de cavités radio fréquence (RF cavity) qui restaurent l'énergie perdue par les électrons sous forme de rayonnement,
- des aimants de courbure (bending magnet) ayant pour fonction première de forcer les électrons à suivre une trajectoire courbe. C'est précisément en se déviant de leur trajectoire initiale que ceux-ci créent le rayonnement synchrotron collecté et utilisé dans les lignes,
- des aimants de focalisation dont le but est de concentrer les électrons dans un faisceau de très petite taille et de faible divergence, augmentant ainsi la qualité optique du faisceau lumineux,
- des éléments d'insertion composés d'un ensemble d'aimants disposés périodiquement sur une portion droite de l'anneau faisant osciller les électrons pour que la lumière émise soit plus intense que celle obtenue sur les aimants de courbure. L'ESRF est ainsi la première source de "troisième génération".

La durée de vie du faisceau de l'ESRF est d'environ 70h à un courant de 100mA. [6].

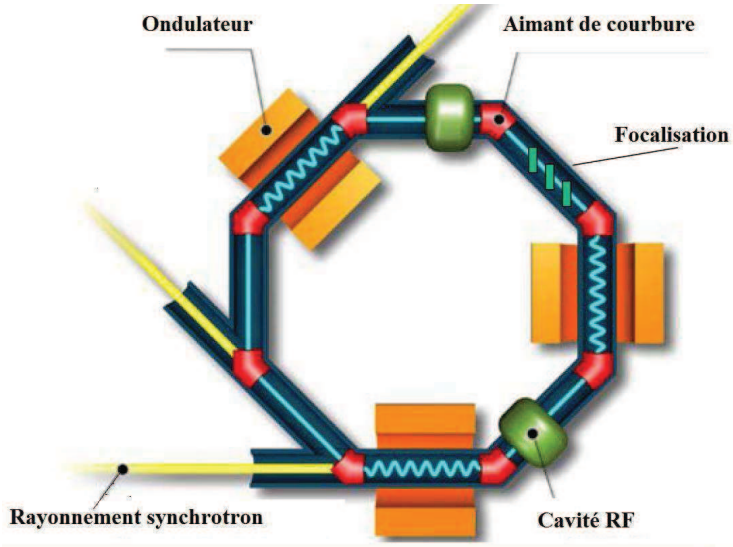


Figure A.3 – Illustration des composants de l'anneau de stockage

13.3 Le diffractomètre de la ligne ID10B

Il a été conçu pour travailler dans le cas d'une diffusion de géométrie horizontale et verticale mais également de disposer d'un espace suffisant pour supporter des échantillons assez volumineux ainsi que les chambres à vide pour les expériences in-situ (voir Figure A.4).

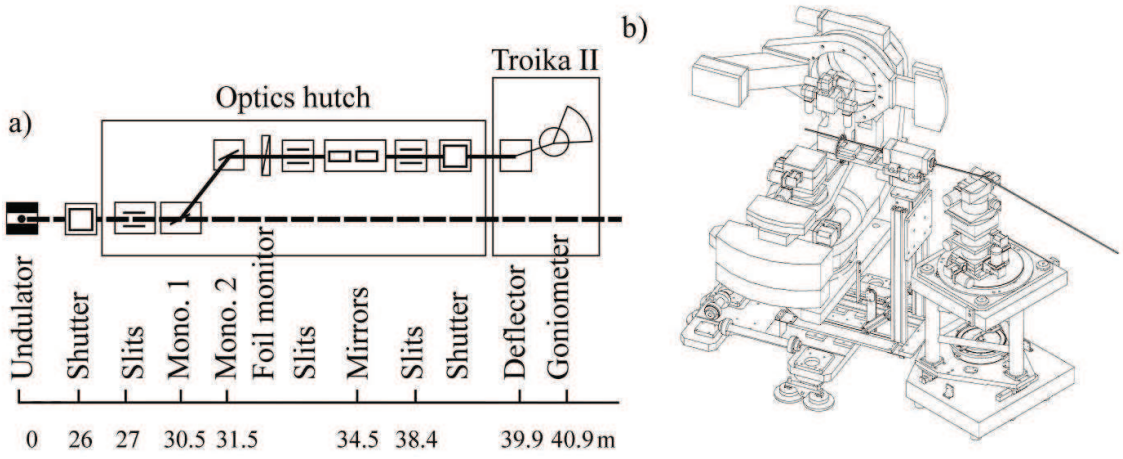


Figure A.4 – a) Dispositif général de la ligne ID10B b) La position du déflecteur et du goniomètre quand le faisceau est dévié dans le plan horizontal.

Le bras du détecteur dispose d'une rotation γ et se repose sur une platine horizontale δ

qui déplace le détecteur dans le plan vertical de diffusion. Le porte échantillon horizontal peut effectuer une translation z_H afin de contrôler la hauteur de l'échantillon dans le faisceau et des arcs ϕ et χ pour aligner la surface normale. Des translations supplémentaires x_H et y_H sont aussi possibles réduisant ainsi la distance entre le faisceau et le sommet de l'échantillon du goniomètre de 170mm à 110mm. Le porte échantillon peut supporter des échantillons de 150 Kg et ayant des dimensions qui peuvent aller jusqu'à 200nm X 800nm.[7] En combinant la déviation en bas du faisceau d'un angle μ, la géométrie de la diffusion horizontale correspond à la géométrie de l'axe z. [8] l'angle d'incidence θ est contrôlé par une plaque tournante, ainsi l'angle θ est capable de varier entre -40° et +40° s'il n'y a pas de restriction imposée à l'échantillon. La diffusion verticale dépend de l'angle tournant w autour de la normale à la surface. L'ensemble de ce dispositif est contrôlé grâce au logiciel SPEC.[9]

14 Le Diffractomètre X'Pert du laboratoire

Le diffractomètre du LPEC "Philips X'pert MPD sytem" comme nous pouvons le voir à la Figure A.5, nous a servi pour réaliser nos spectres de diffraction et de réflectivité rayons X. Il est constitué :

- d'un générateur de rayons X
- d'un goniomètre qui réalise mécaniquement les conditions de Bragg sur l'échantillon
- et de l'informatique de commande.

La source de rayons X est une anticathode de cuivre opérant à 40kV et 30mA. Le faisceau incident traverse la fente d'ouverture (voir Figure A.6) avec une ouverture de 100μm horizontalement. Les fentes du détecteur ajustées à 100μm permettent de collimater le faisceau réfléchi sur un monochromateur de graphite pyrolitique. Le monochromateur sélectionne les raies K_α du cuivre sans être capable de séparer les raies $K_{\alpha 1}$ ($\lambda_{K\alpha 1} = 1.54056$Å) et $K_{\alpha 2}$ ($\lambda_{K\alpha 2} = 1.544$Å). Ce diffractomètre fonctionne avec un détecteur à scintillation PW1964 intégrant l'intensité sur toute la surface de la fenêtre du détecteur.

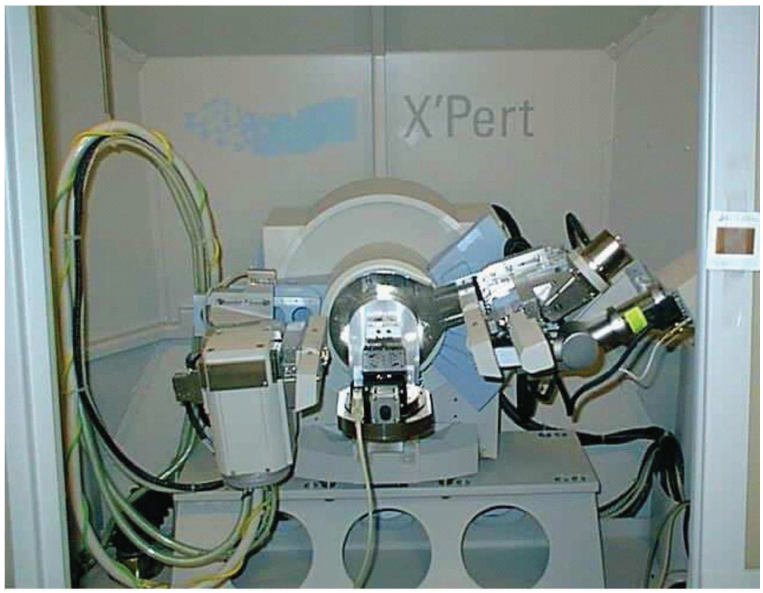


Figure A.5 – Photographie du diffractomètre Xpert du LPEC

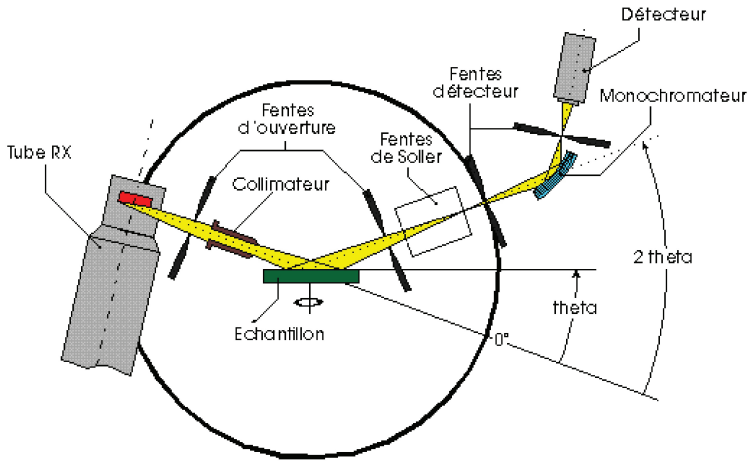


Figure A.6 – Schéma du diffractomètre Xpert du LPEC

15 Diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS)

C'est en 1989 que les premières expériences de diffusion de rayons X en incidence rasante ont vu le jour avec J. Levine et al. sur de l'or déposé sur un substrat de verre. Le GISAXS apparaît ainsi comme étant un outil puissant pour analyser la morphologie et la

distribution aussi bien des objets nanométriques présents à la surface que des nanoparticules enfouies.[10–12] C'est une technique basée sur une distribution angulaire d'intensité cohérente de rayons X et très bien adaptée pour la caractérisation des films minces. Il nous renseigne sur la périodicité, l'orientation et le groupe d'espace des domaines organisés.[13] Le principe de cette technique est très simple comme le montre la Figure A.7

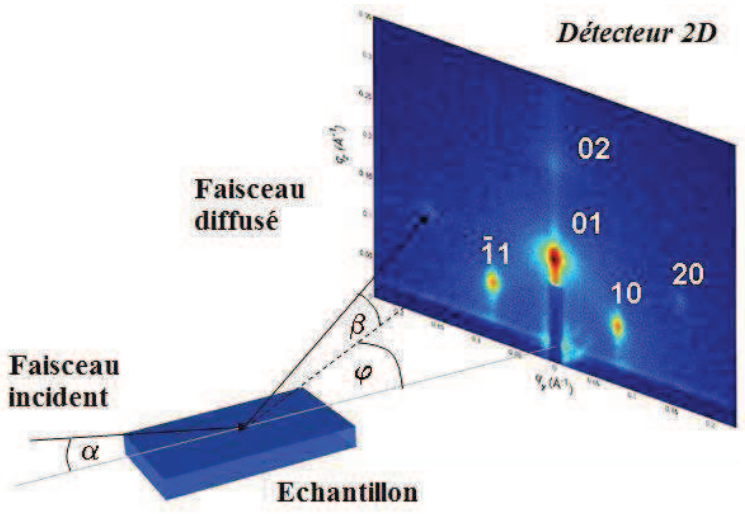


Figure A.7 – Représentation schématique du set-up de GISAXS avec un modèle typique de structure 2D hexagonale. Le faisceau de rayons X empiète en incidence rasante ce qui représente un compromis entre l'angle critique du film et du substrat. Suivant cette méthode, le faisceau ne voit que le film et ne pénètre donc pas le substrat

L'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique à un faible angle d'incidence fixe(α<1°) et un détecteur 2D qui permet de suivre l'intensité diffusée parallèle et perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Un cache (beam stop) est placé le long de la direction spéculaire pour masquer aussi bien le faisceau direct que le faisceau spéculaire réfléchi en vue d'éviter que le détecteur ne se sature [14]. Le cliché GISAXS obtenu après une mesure est une image à deux dimensions (2D) dans laquelle nous pouvons voir la diffusion parallèle à la surface suivant la direction q_y et la diffusion perpendiculaire suivant q_z (il existe une composante q_x suivant le faisceau incident). L'image 2D est, par conséquent, une image peu déformée de l'espace réciproque suivant le plan (q_y,q_z) et dépend du module au carré de la transformée de Fourrier de la densité électronique dans les matériaux.

Comme les matériaux mésoporeux présentent une structure cristalline, leur cliché de diffusion est dominé principalement par des réflexions de Bragg dues à la satisfaction de

la condition de Bragg. Lors des mesures GISAXS, comme l'échantillon est maintenu fixe, nous ne pouvons observer un pic de Bragg sauf accidentellement. Cependant, de telles réflexions sont immédiatement visibles dans les clichés de diffusion parce que les films mésostructurés sont comparables à de la poudre sur le plan du substrat. Cela implique que le cliché de diffusion doit être équivalent à celui d'un cristal tournant avec un axe de rotation perpendiculaire au plan du substrat. Les réflexions de Bragg observables dans un cliché GISAXS sont caractéristiques à une symétrie cristallographique adoptée par la mésostructure à travers laquelle les plus courantes sont les symétries : 2D hexagonale,3D hexagonale P63/mmc, cubique Im3m, cubique Fm3m, cubique Ia3d, Pnma et lamellaire [15, 16].

Une illustration de certaines de ces structures a été réalisée. Nous pouvons distinguer entre autre, la structure cubique Pm3n (Figure A.8a), la structure 3D hexagonale $p6_3/mmc$ (Figure A.8b), 2D hexagonale p6m (Figure A.8c), cubique Fm3m (Figure A.8d), cubique Im3m (FigureA.8e). Deux phases lamellaires (avec faces parallèles et perpendiculaires au substrat) (Figures A.8f et A.8g) et enfin une structure non organisée dite vermiculaire (Figure A.8h)[17–19].

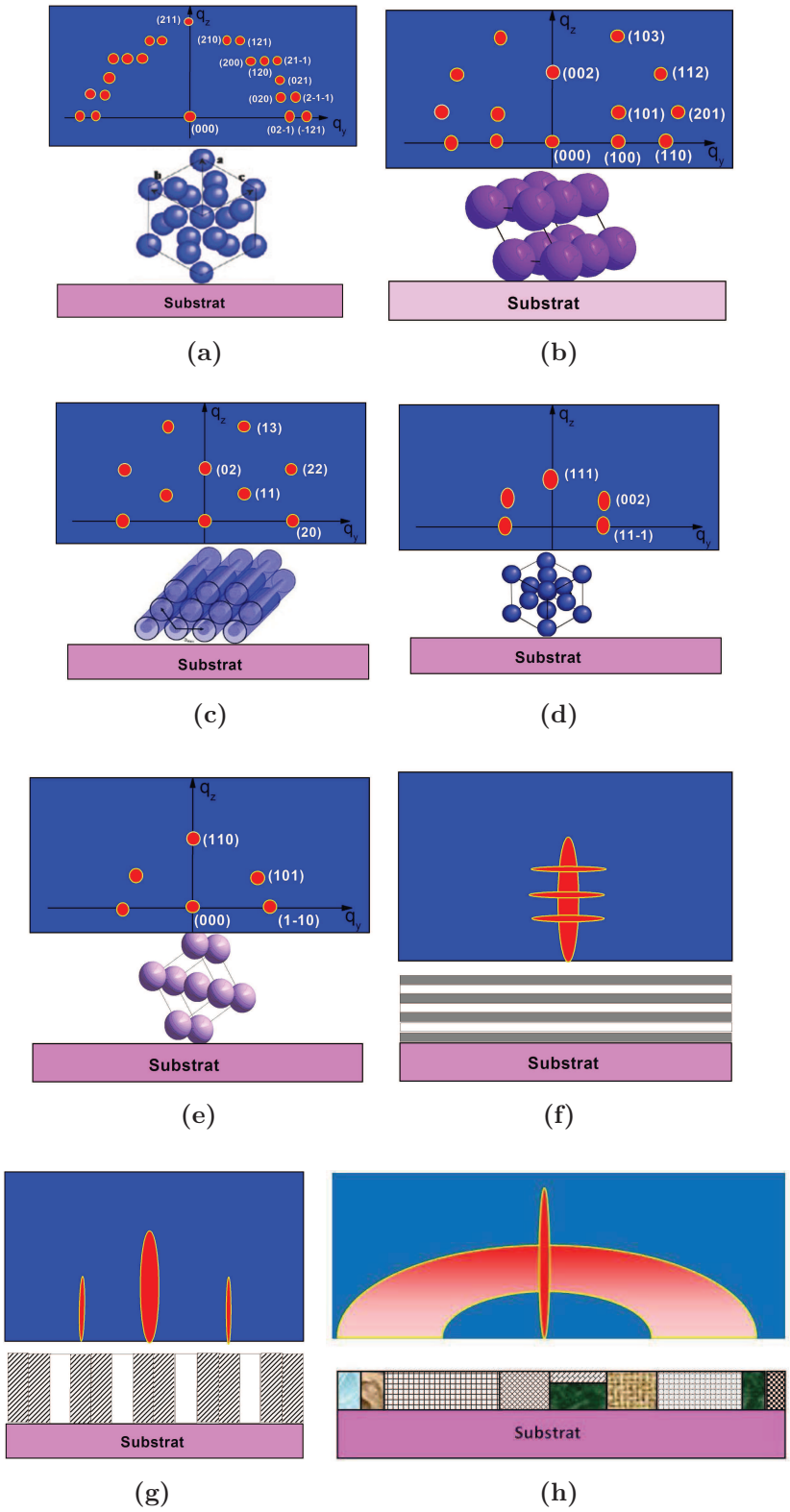


Figure A.8 – Illustration des clichés de GISAXS avec leur indexation qui sont attendus pour les phases :(a) Cubique $Pm3n$, (b) 3D Hexagonale $P6_3mmc$, (c) 2D Hexagonale p6m, (d) Cubique $Fm3m$, (e) Cubique Im3m, (f) Lamellaire parallèle au substrat, (j) Lamellaire perpendiculaire au substrat, (k) Vermiculaire.

16 Diffusion de rayonnements aux petits angles (SAXS)

16.1 Principes de la diffusion centrale

16.1.1 Description du montage expérimental

La diffusion centrale des rayons X ou des neutrons est aussi appelée diffusion aux petits angles. En anglais cette technique est connue sous le vocable SAXS (Small Angle X-ray Scattering). Pour ces deux types de rayonnement, la diffusion centrale est mesurée à des angles de diffusion, 2θ, compris entre quelques centièmes de degrés et quelques degrés tout au plus. La Figure A.9 montre un appareil de diffusion centrale (Rigaku pour le LPEC) peuvent être distingués la source, le système de collimation (sous vide), le porte échantillon ainsi qu'un tube sous vide placé devant le détecteur bidimensionnel.

Figure A.9 – Photographie de l'équipement de diffusion centrale du LPEC (Université du Maine)

Le principe de fonctionnement de cette machine de SAXS est illustré sur la Figure A.10. Nous pouvons notamment observer que le faisceau est transmis directement au travers de l'échantillon diffusant le rayonnement. Les rayons X diffusés sont collectés sur un détecteur bidimensionnel.

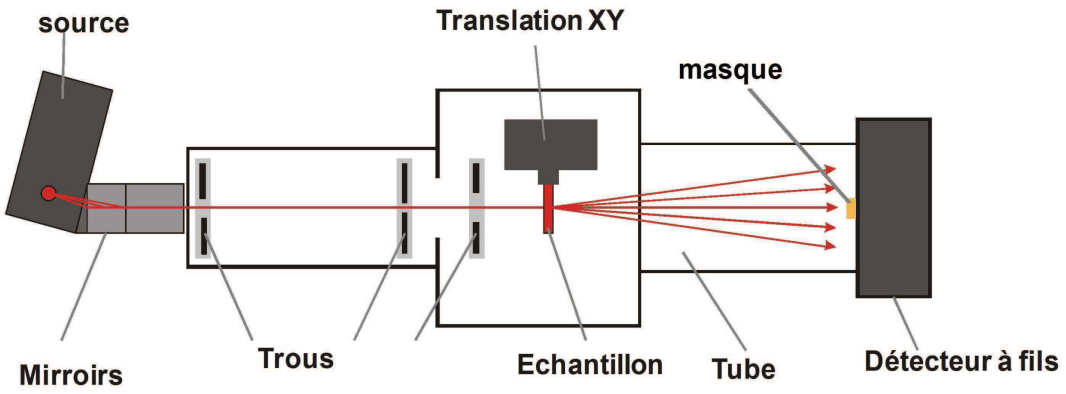


Figure A.10 – Représentation détaillée d'un appareil de diffusion centrale et de ses éléments constitutifs.

Plutôt que de parler d'angle de diffusion, nous utilisons généralement, pour représenter les courbes de diffusion centrale, le vecteur d'onde de transfert dont le module est $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ et qui varie typiquement de 0.001 à 0.5 A^{-1}. Cette gamme de q conduit à des distances caractéristiques $d = 2\pi/q$ allant de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres. Nous concluons que la diffusion centrale permet d'analyser de gros objets tels des agrégats, des micelles ou bien encore des pores.

16.2 Exemple de cliché SAXS

La Figure A.11 montre l'image bidimensionelle d'un cliché de diffusion centrale par une solution micellaire.

La présence d'un anneau très large et la forte diffusion au centre sont caractéristiques d'un milieu non organisé. Notons que les coordonnées de la figure sont en pixels car ce sont les unités de lecture directe sur un détecteur bidimensionnel. La conversion des pixels en q se fait par le biais de la relation

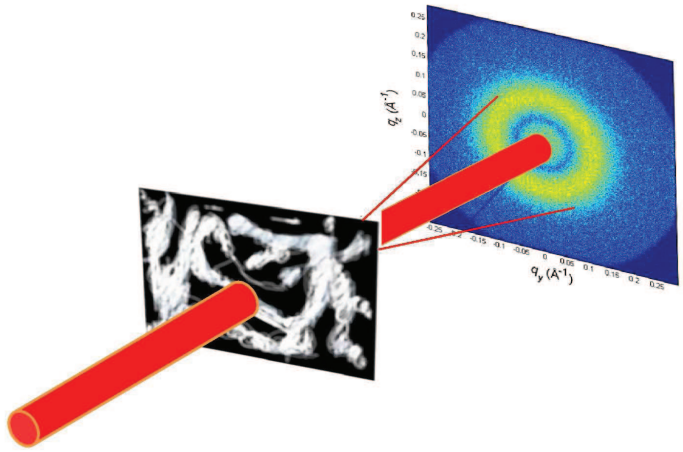


Figure A.11 – Exemple d'un cliché de SAXS d'un échantillon de Brij58 en solution dans l'eau et formant des micelles. Le cliché a été obtenu sur le diffractomètre Rigaku du LPEC (t=1000s et λ=0.154nm)

$$\tan 2\theta = \frac{y}{D} \Rightarrow q = \frac{4\pi \sin(\frac{1}{2}\text{atan}\frac{y}{D})}{\lambda}$$

Généralement l'échantillon est placé dans une cellule qui peut être soit un capillaire pour les liquides ou les poudres soit un porte échantillon muni de fenêtres en kapton pour des gels de polymères. Lors d'une expérience de diffusion centrale il convient, afin d'obtenir des mesures absolues, de mesurer l'intensité du faisceau direct ainsi que la transmission T et l'épaisseur de l'échantillon. Du point de vue pratique nous avons

$$I(q) = \frac{N_{scat}}{N_0}\frac{1}{Te\Delta\Omega}$$

où N_0 représente le nombre de photons incidents, N_{scat} le nombre de photons diffusés, T le facteur de transmission (en direct), e l'épaisseur de l'échantillon et $\Delta\Omega$ qui représente l'angle solide sous lequel un pixel du détecteur est visible. Les techniques modernes permettent d'avoir la valeur de la transmission T par le biais d'une diode localisée au niveau du puits (beam stop). (voir Figure A.12).

En lumière visible la longueur d'onde étant beaucoup plus grande que pour les rayons X, les objets de taille nanométrique diffusent à des angles allant de 0 à 150° et nous ne parlons plus de diffusion centrale mais simplement de diffusion de la lumière.

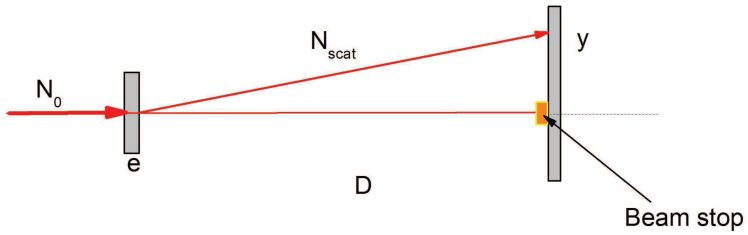


Figure A.12 – Principe de diffusion de rayonnement X aux petits angles

16.3 Présentation du spectromètre SAXS du laboratoire

Les mesures SAXS furent effectuées au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC) (Université du Maine au Mans) sur le spectromètre SAXS Rigaku dont la source est une anode tournante en cuivre opérant à 2.2KeV. Le faisceau incident est réfléchi par une double concentration de miroir monochromatique et collimaté vers un système de 3 trous (pinholes). Ainsi, arrivons nous à produire au niveau de l'échantillon un faisceau de $200\mu m \times 200\mu m$. Toutes les expériences furent réalisées à une longueur d'onde $\lambda =$ 0.154nm et l'intensité diffusée enregistrée par un détecteur Gabriel 2D positionné à 830mm de l'échantillon. La transmission à travers les tubes capillaires est détectée par une diode pin située dans le beam stop. La gamme de mesure de l'intensité diffusée en q est compris dans l'intervalle $0.3 < q < 2.1nm^{-1}$ et le temps d'acquisition des données est d'environ 10 000s.

16.3.1 La calibration

Deux échantillons standards sont fréquemment utilisés pour calibrer les clichés SAXS. Le premier, le Behenate d'argent, un sel d'argent constitué d'une longue chaîne d'acide carboxylique ($AgC_{22}H_{43}O_2$)avec $d_{001} = 58.380$Å est utilisé pour calibrer le domaine des q instrumental. Pour ce faire nous procèdons tout d'abord à une auto calibration consistant à charger le fichier de Behenate d'argent, ensuite démarrer la calibration automatique (q-Calibration → using silver Behenate) et cliquer sur trois points assez distants sur le premier ordre de réflexion pour enfin obtenir sa transformée radiale (voir Figure A.13).

Finalement l'eau nous permet de calibrer l'intensité absolue par la détermination la différentielle de la section efficace par unité volume de l'échantillon. Les images SAXS en 2D sont normalisées par l'intensité de diffusion de l'eau I=$0.0162cm^{-1}$ après avoir

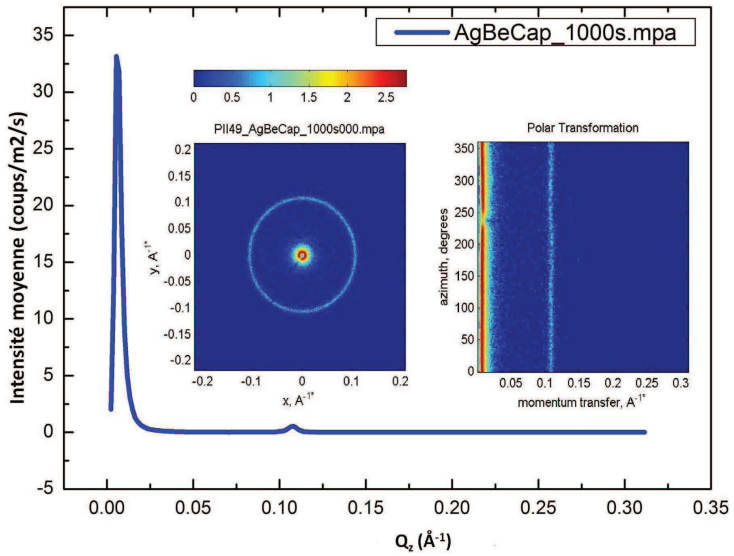


Figure A.13 – Le cliché SAXS du Behenate d'Argent après centrage et sa transformé radiale

soustrait le capillaire vide et fait une transformée radiale à des courbes de diffusions de dimensions 1-D en suivant une procédure standard.

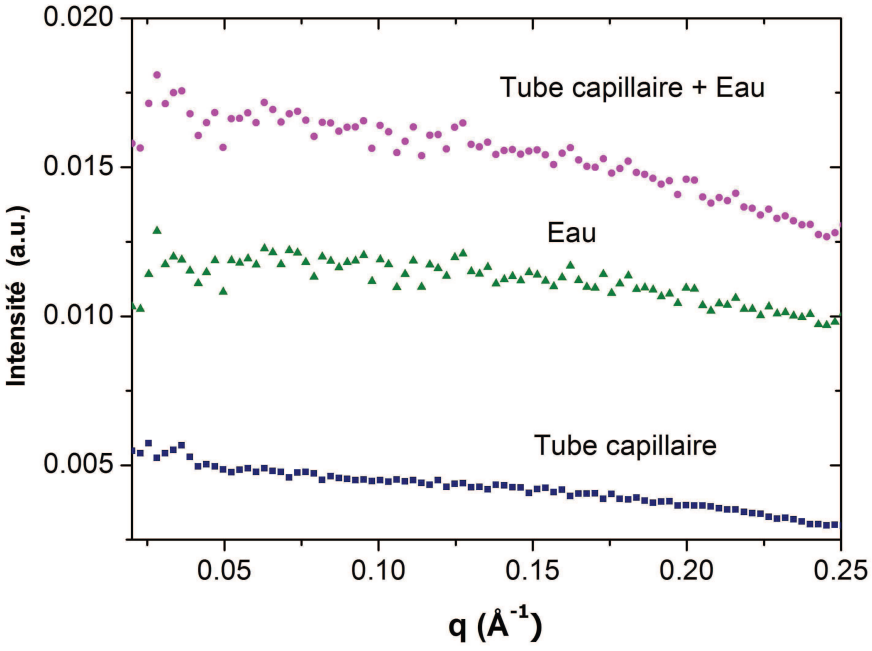


Figure A.14 – Calibration avec l'eau.

Ainsi, les intensités qui en résultèrent furent en absolu. Avant de présenter les résultats

obtenus rappelons de la théorie sur l'analyse des données SAXS.

17 Approche théorique des résultats SAXS

17.1 Phase liquide

Nous considérons que la phase diluée peut être décrite par le modèle core-shell polydisperse de micelles supposées sphériques en interaction. A faible concentration, mais au-delà de la CMC, nous nous attendons à avoir un signal provenant du facteur de forme des micelles. Tandis qu'à forte concentration, l'interaction des micelles permet d'avoir des pics issus du facteur de structure , S(q, R_{HS}), q étant l'intensité du vecteur d'onde de transfert et R_{HS} le rayon hydrodynamique. Il existe plusieurs modèles core-shell, parmi lesquels le modèle Percus-Yevick (PY), Rogers-Young (RY) proche de l'équation d'intégration d'Ornstein-Zernike pour affiner le facteur de structure. Ces deux modèles différent peu l'un de l'autre dans le sens où le modèle PY surestime la corrélation des pics comparée à RY [20]. Comme cette différence est plus petite que l'erreur de la machine, l'approximation de PY fut utilisée pour l'analyse des données [21]. Faisons un rappel sur deux méthodes susceptibles d'être utilisées à savoir le "Decoupling approximation" (DA) et le "Local Monodisperse Approximation" (LMA). Dans le modèle DA, l'intensité de diffusion en unité absolue se présente sous la forme

$$I(q) = r_e^2 n_p < P(q) > S'(qR_{HS},\eta) \tag{1}$$

Avec η la fraction volumique des micelles comme affiné dans le formalisme de PY, $n_p = N_p/V$ le nombre de micelles par unité de volume, N_p le nombre total de micelles, <P(q,R)> est le facteur de forme d'un micelle moyenné au dessus de la distribution f(R) du rayon micellaire, $S'(qR_{HS},\eta)$ est le facteur de structure effectif et $r_e = 2.85 \times 10^{-15} m$ le rayon classique de l'électron. $S'(qR_HS,\eta)$ dépend du facteur de structure $S(qR_{HS},\eta)$ par la relation suivante :

$$S'(qR_{HS},\eta) = 1 + \beta(q,R_{HS})[S(qR_{HS},\eta) - 1] \tag{2}$$

Avec $\beta(q,R) = | < P(q,R) > |^2 / < |P(q,R)|^2 >$.
Le DA n'est valable que pour de faibles fractions volumiques avec une faible polydispersité en présence de particules ayant des positions indépendantes à leurs tailles. Alternativement

nous pouvons considérer que les positions sont totalement corrélées à la taille des particules (où $\beta(q) = 1$) dans le "local monodisperse approximation" (LMA) et cette approximation est plus adaptée aux fortes polydispersités d'autant que ni le LMA ni le DA ne sont adaptés à une forte polysdispersité. Ces deux approximations sont largement décrites dans la référence [22].

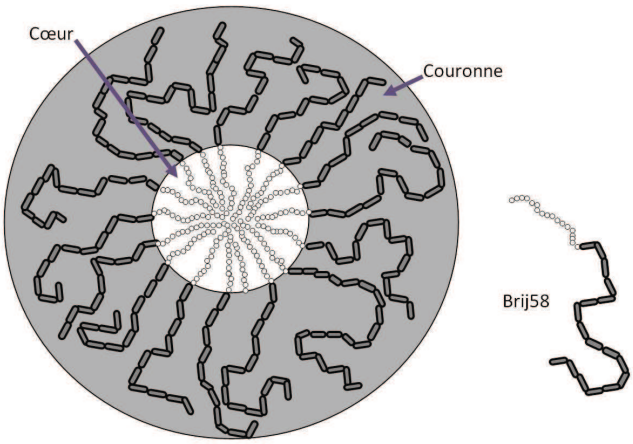


Figure A.15 – Illustration schématique d'une micelle sphérique selon le modèle coeur-couronne et une molécule de Brij58

Pour un simple modèle coeur-couronne où le coeur et la couronne ont une densité électronique uniforme, le facteur de forme prend la forme :

$$P(q,R_C,R_S) = [4\pi/3(\rho_S - \rho_M)(R_C + R_S)^3 + F(q,R_C + R_S)4\pi/3(\rho_C - \rho_S)R_C^3 F(q,R_C)]^2 \tag{3}$$

Avec,

$$F(q,R) = 3(sin(qR) - qRcos(qR))/(qR)^3 \tag{4}$$

F(q,R) représente l'amplitude diffusée normalisée par une sphère, R_C et R_S représentent respectivement le rayon du coeur et l'épaisseur de la couronne et ρ_C, ρ_S, ρ_M les densités électroniques du coeur, de la couronne et du solvant. Dans les analyses qui suivent nous allons utilisé le DA [21] et le LMA [21, 22] dans lesquels nous considérons un coeur polydisperse et une couronne d'épaisseur constante R_S. La distribution de Gauss est utilisée pour décrire la polydispersité des rayons de micelles, elle est décrite par la

relation :

$$f(R) = \exp[-(\frac{(R- < R >)^2}{2\sigma^2})] \tag{5}$$

Avec <R> le rayon moyen des micelles, σ représente l'écart entre la moyenne quadratique. et le rayon moyen et est fonction de la polydispersité δ par $\delta = \sigma / < R >$. Ce modèle,décrit par Pedersen [23] est utilisé pour décrire les courbes obtenues par la diffusion aux petits angles (SAXS) de micelles provenant des blocs de copolymères [24–27] et de vésicules de tensioactifs [28]. Considérant que chaque micelle a un volume moyen $< V_{mic} >$, la fraction volumique définie par $\varphi = N_p V_{mic}/V = n_p < V_{mic} >$ peut être insérée dans l'intensité calculée donnant respectivement pour le DA et le LMA :

$$I_{DA}(q) = \frac{r_e^2 \varphi < P(q) > S'(qR_{HS},\eta)}{< V_{mic} >} \tag{6}$$

$$I_{LMA}(q) = r_e^2 \frac{\varphi < P(q) > S(qR_{HS},\eta)}{< V_{mic} >} \tag{7}$$

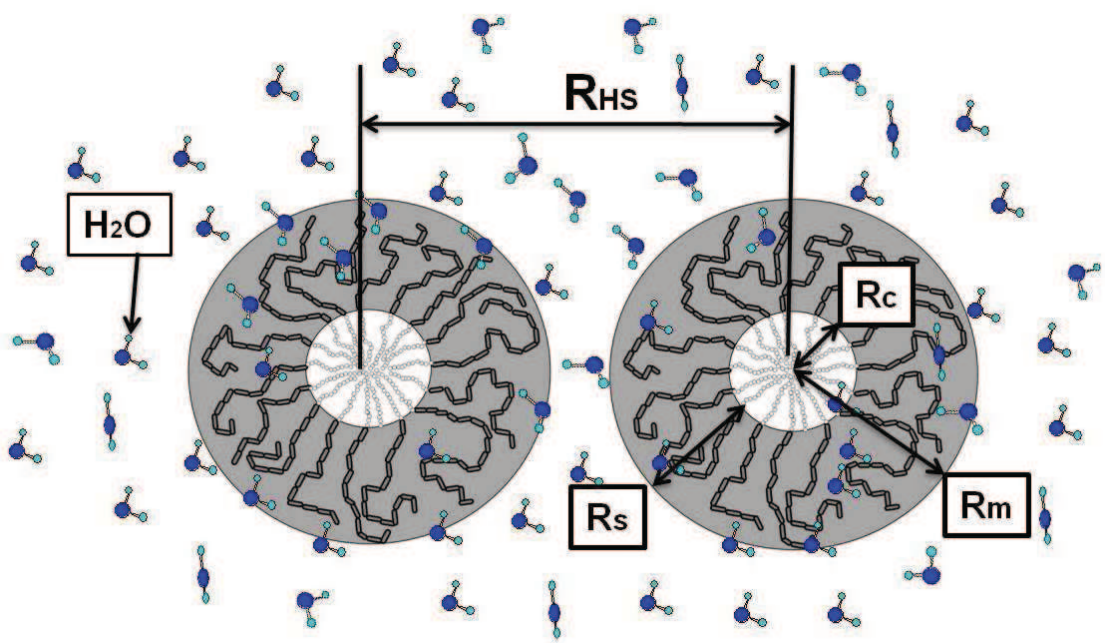


Figure A.16 – Illustration d'une interaction micellaire avec la représentation du rayon hydrodynamique R_{HS}, du rayon moyen R_m de la micelle, de R_c rayon du coeur et de R_s épaisseur de la couronne

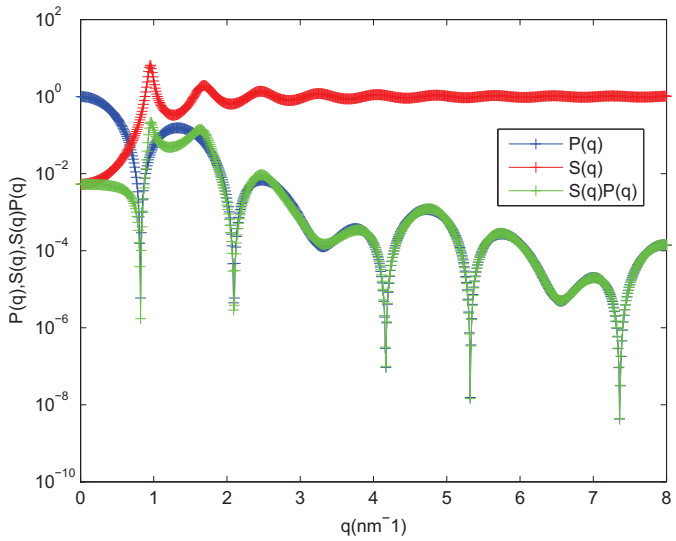


Figure A.17 – Illustration du facteur de forme P(q), du facteur de structure s(q) et de la convolution S(q)P(q) pour un modèle coeur-couronne monodisperse de micelles en interactions

17.2 Phases cristallines

Pour les phases cristallines, les corrélations entre les positions des micelles deviennent assez importantes pour produire des réflexions de Bragg. La largeur des pics de Bragg est en quelque sorte inversement proportionnelle à la taille du domaine de diffusion cohérent. La séquence des réflexions de Bragg définie par leurs indices de Miller hkl est utilisée pour identifier la nature de chaque phase. L'intensité des réflexions de Bragg dépend de la multiplicité, m_{hkl}, des réflexions pour un groupe d'espace donné. Le facteur de Debye-Waller pourra être utilisé pour expliquer les effets de fluctuations de température au niveau de la position des micelles. Pour les micelles monodisperses un échantillon de la diffusion est proportionnel au produit du facteur de forme micellaire, P(q) du facteur de structure,$m_{hkl}|F_{hkl}(q)|^2$ pour une réflexion donnée localisée à $q = G_{hkl}$ et du facteur Debye-Waller

$$I(q) =< P(q) > m_{hkl}|F_{hkl}(q)|^2 exp(-q^2\sigma^2)\delta(q - G_{hkl}) \tag{8}$$

Avec G_{hkl} vecteur d'onde de transfert correspondant à la réflexion de Bragg hkl. L'intensité diffusée calculée est obtenue après convolution de l'intensité de diffusion par la

fonction de résolution instrumentale et par la fonction Laurentzienne avec une largeur de $\frac{2\pi}{\xi}$ dépendant de la cohérence de la longueur ξ du domaine de diffusion. Cette fonction s'étend sur tous les pics

17.3 Programmation

Un programme Matlab (écrit par A. Gibaud) a été développé pour affiner dans une échelle absolue les données observées à partir de la description de dessus. De nombreux paramètres peuvent être fixés et ajustés parmi les 5 décrivant le facteur de forme, un pour la polydispersité des rayons de coeurs des micelles et deux pour le facteur de structure (dépendant du modèle utilisé). Ces paramètres appelés respectivement R_C et R_S le rayon du coeur et l'épaisseur du shell, ρ_C et ρ_S leurs densités électroniques respectives, est la polydispersité, η est la fraction volumique des micelles trouvé dans le facteur de structure $S(qR_{HS},\eta)$, et R_{HS} le rayon hydrodynamique des micelles. Dans la phase cristalline le programme pourra être utilisé pour identifier la position des pics et estimer le degré de corrélation dans les domaines de diffusion.

18 Le Raman

Sir Chandrasekhra Venkata Raman est le premier à observer en 1928 que le rayonnement émis des molécules bombardées contient des photons de même fréquence que ceux du rayonnement incident, mais aussi des photons de fréquences différentes (0.0001%). Ce processus de changement de fréquence fut appelé effet Raman [29, 30].

18.1 Principe de la spectromètrie Raman

L'analyse par spectromètrie Raman consiste à exciter un matériau par un rayonnement laser monochromatique. Le matériau réemet alors une radiation collectée puis analysée par un détecteur adéquat. Cette radiation comporte deux types de signaux. Le premier, très majoritaire, correspond à la diffusion Rayleigh : la radiation incidente est diffusée élastiquement sans changement d'énergie donc de longueur d'onde. Toutefois, des photons dans certains cas peuvent interagir avec la matière, celle-ci absorbe (ou céde) de l'énergie aux photons produisant ainsi les radiations stokes (ou anti-stokes) (voir Figure A.18).

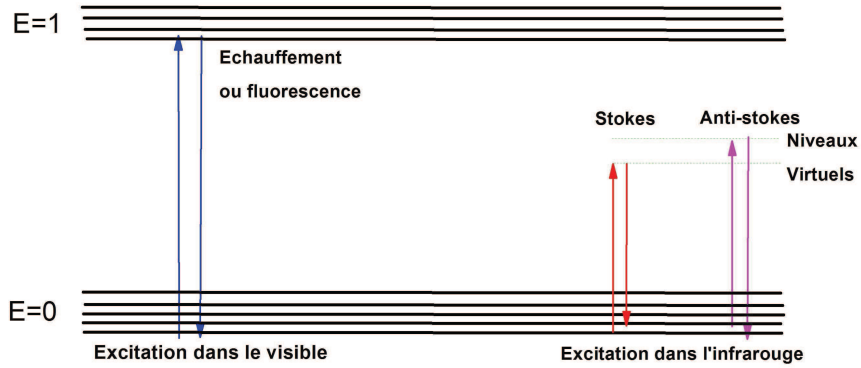


Figure A.18 – Évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser

Cette variation d'énergie des photons nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule.

Un photon d'énergie $h\nu_0$ rencontrant une molécule qui représente 2 niveaux énergétiques E_0 et E_1 ($\Delta E = E_1$ -$E_0 = h\nu$) peut produire 3 phénomènes :

- Soit l'électron repart avec la même énergie (donc la même fréquence), c'est ce qui va engendrer un pic de rayleigh.
- Soit l'électron céde de l'énergie aux molécules pour les porter à un niveau énergétique supérieur (de E_0 à E_1) et repart avec une fréquence (ν_0-ν) (raies Stokes).
- Soit il absorbe de l'énergie des molécules et les portes à un niveau vibrationnel plus faible (E_1 à E_0) et repart avec une fréquence ν_0+ν (raies Anti-Stokes). Les deux derniers cas représentent des chocs inélastiques.

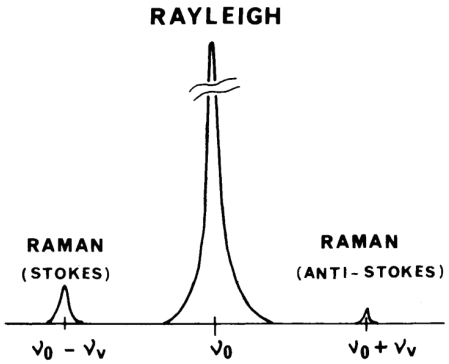


Figure A.19 – Illustration de la position et de l'intensité des pics du Rayleigh, du Stokes et de l'Anti-Stokes [29]

Si nous considérons que le système est en équilibre thermique alors la répartition de ses populations est définie par la loi de Boltzmann qui donne :

$$\frac{N_{E_1}}{N_{E_0}} = exp(-\frac{\Delta E}{kT}) \tag{9}$$

avec N_{E_1} et N_{E_0} populations respectives des mesures d'énergie E_1 et E_0. Nous en déduisons que $N_{E_0}>N_{E_1}$ à température ambiante nous permet de conclure que la transition de Stokes est plus probable que la transition Anti-Stokes. Par conséquent, explique l'intensité des pics correspondants (voir figure A.19). Les raies Raman peuvent s'expliquer par des transitions énergétiques aussi bien vibrationnelles que rotationnelles. A noter que, pour les liquides et les solides, seules les bandes vibrationnelles sont observés alors que pour les gaz ce sont les bandes rotationnelles et vibrationnelles [29].

Bibliographie

[1] Elder F., Gurewitsch A.M., Langmuir R.V. et Pollock H.C. : *Phys. Rev.*, 71:829, 1947. 213

[2] Schwinger J. : *Phys. Rev.*, 75:1912, 1949. 213

[3] Rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons x, ecole d'aussois,cnrs ad11 grenoble. 1986. 213

[4] *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies, Cours HERCULES*. Les editions de physique et springer verlag édition, 1994. 213

[5] Pichon C. et Lynch J. : Synchrotron radiation and oil industry research. *Oil Gas Science and Technology Rev. IFP*, 60(5), 2005. 213

[6] *Annual report ESRF (1995)*. 1995. 215

[7] Ritley K.A., Krause B., Schreiber F. et Dosch H. : *Rev. Sci. Instr.*, 72:1453–1457, 2001. 217

[8] Lohmeier M. et Vlieg E. : *J. Appl. Cryst.*, 26:706–716, 1993. 217

[9] spec on-line manual, http ://www.certif.com (certified scientific software). Rapport technique. 217

[10] Levine J.R., Cohen J.B., Chung Y.W. et Georgopoulos P. : Grazing incidence small angle x-ray scattering a new tool for studying thin film growth. *J. Appl. Crystallogr*, 22:528–532, 1989. 219

[11] Levine J.R., Cohen J.B. et Chung Y.W. : Thin film island growth kinetics a grazing incidence small angle x-ray scattering study of gold on glass. *Surf. Sci.*, 248:215–224, 1991. 219

[12] Levine J.R., Georgopoulos P., Chung Y.W. et Cohen J.B. : Gisaxs glancing incidence small angle x-ray scattering,. *J. Phys. IV*, 3:411–417, 1993. 219

[13] Clément Sanchez, Cédric Boissière, David Grosso, Christel Laberty et Lionel Nicole : Design synthesis and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. *Chem. Mater.*, 20:682–737, 2008. 219

[14] Gilles Renaud, Rémi Lazzari et Frédéric Leroy : Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle x-ray scattering. *Surface Science Reports*, 64:255–380, 2009. 219

[15] Sandrine Dourdain : *Caractérisation structurale, poreuse et mécanique de films minces de silice mésoporeuse. In influence de la fonctionnalisation.* Thèse de doctorat, Ecole Doctorale de l'Université du Maine, 2006. 220

[16] Minhao YAN : *Etude par diffusion des rayons X et microscopie à force atomique de films minces mésoporeux et de l'orientation de leur porosité.* Thèse de doctorat, Ecole Doctorale de l'Université du Maine, 2008. 220

[17] Sophie Besson, Christian Ricolleau, Thierry Gacoin, Catherine Jacquiod et Jean-Pierre Boilot : Highly ordered orthorhombic mesoporous silica films. *Microporous and Mesoporous Materials*, 60:43–49, 2003. 220

[18] David Grosso, Florence Babonneau, Pierre-Antoine Albouy, Heinz Amenitsch, Balkenende A. R., Aline Brunet-Bruneau et Josette Rivory : An in situ study of mesostructured ctab-silica film formation during dip coating using time-resolved saxs and interferometry measurements. *Chem. Mater.*, 14:931–939, 2002. 220

[19] Muriel Matheron, Alexis Bourgeois, Aline Brunet-Bruneau, Pierre-Antoine Albouy, John Biteau, Thierry Gacoin et Jean-Pierre Boilot : Highly ordered ctab-templated organosilicate films. *Journal of Materials Chemistry*, 15:4741–4745, 2005. 220

[20] Klein R. et D'Aguanno B. : *Light Scattering Principles and Development*, volume 30. Brown W., ed. clarendon press : oxford édition, 1996. 227

[21] Percus J. K. et Yevick J. K. : *Phys. Rev.*, 110:1, 1958. 227, 228

[22] Kotlarchyk M. et Chen S. H. : *J. Chem. Phys.*, 79:2461, 1983. 228

[23] Pedersen J. S. : *AdV. Coll. Interface Sci.*, 70:171, 1997. 229

[24] Hamely et V. Castelletto : *Prog. Polym. Sci.*, (29):909, 2004. 229

[25] Svensson B., Olsson U., Alexandridis P. et Mortensen K. : *Macromolecules*, 32:6725, 1999. 229

[26] Goldmints F. K., Von Gottberg K. A., Smith et T. A. Hatton : *Langmuir*, 13:3659–3664, 1997. 229

[27] Goldmints G.-E., Yu C., Booth K. A., Smith et T. A. Hatton : *Langmuir*, 15:1651–1656, 1999. 229

[28] Kiselev M. A., Lesieur P., Kisselev A. M., Lombardo D., Killany M. et Lesieur S. : *J. Alloys Comput.*, 328:71, 2001. 229

[29] *Raman Microscopy Developments and Applications*. George Turrell and Jacques Corset, 1996. 231, 232, 233, 247

[30] John R. Ferraro, Kerzuo Nakamoto et Chris W. Brown : *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic press édition, 2003. 231

Table des figures

I.1 Illustration schématique de l'évolution du nombre et de la taille de particules formées en solution en fonction du temps 2

I.2 Illustration schématique de la maille de ZnO 4

I.3 Illustration schématique d'un cristal de ZnO de type wurtzite 4

I.4 Diagramme spécifique montrant le pourcentage du Zn^{2+} en fonction du pH de la solution [29] 6

I.5 Diagramme de solubilité de l'oxyde de zinc [30] 7

I.6 Évolution du pH d'une solution de 100mL, constitué de $Zn(NO_3)_{2\,6}H_2O$ (16.8 mM) et HMT (25mM) [32] 8

I.7 Illustration schématique du processus de polymérisation sol-gel 12

I.8 La cinétique d'hydrolyse et de condensation du TEOS [42, 43] 13

II.1 Représentation des différentes étapes pour la fabrication de films de ZnO par la méthode ACG 24

II.2 Images MEB de nanocristaux de ZnO obtenues par la croissance chimique par voie aqueuse montrant diverses morphologies obtenues à différentes concentrations, (a,b,c et d) fleurs C=0.1M ; (e) aiguilles C=0.01M ; (f) tiges C=0.001M 25

II.3 Échantillons obtenus par voie hydrothermale à partir d'une solution 0.1M aux temps (a) 2h, (b) 6h, (c) 8h, (d) 10h et (e) 24h. 26

II.4 Échantillons obtenus par voie hydrothermale à partir d'une solution 0.01M aux temps de dépôt (i) 40min, (j) 1h, (k) 2h, (l) 6h, (m) 8h, (n) 10h et (o) 24h 26

II.5 Échantillons obtenus par croissance chimique de ZnO par voie aqueuse à partir d'une solution 0.001M aux temps de dépôt (o) 30min, (p) 40min, (q) 2h, (r) 6h et (s) 8h 27

II.6 Echantillons obtenus par la technique ACG, pour un même temps de dépôt(2h) sur du substrat en verre à différents concentrations : (i) 0.001M, (ii) 0.01M et (iii) 0.1M. 28

II.7 Courbe observée (points) et calculée (trait plein) par le programme MAUD, de la diffusion des rayons X d'un échantillon de ZnO asséché produit par voie hydrothermale sur un substrat en verre et mesuré à E=8keV. 29

II.8 Les modes de vibration optiques du ZnO [8] 30

II.9 Spectres Raman d'échantillons obtenus à 0.1M, 0.01M et 0.001M pendant le même temps de dépôt (2h) sur du verre 31

II.10 (a) Spectres Raman de ZnO obtenus par croissance chimique en voie aqueuse à différents temps de dépôt :1h, 2h, 6h et 8h sur du verre. (b) Spectres Raman d'oxyde de zinc obtenu par ACG sur différents substrats : FTO (F-doped Tin Oxide), ITO (Indium Tin Oxide), silicium et verre. Les pics affectés de l'indice (*) sont typiques au substrat 32

II.11 Évolution de l'intensité de la raie Raman localisée à $436cm^{-1}$ en fonction du temps 33

II.12 Étude comparative des spectres Raman de la solution dite "réactionnelle" (solution constituée d'eau, d'HMT et de nitrate de zinc et qui a séjourné pendant 24h dans une fiole à 95°C), du dépôt formé sur le substrat de verre après 24h dans la solution réactionnelle à 95°C, du dépôt hors de la solution non séché et enfin du dépôt séché non rincé et séché. 34

II.13 Étude comparative des spectres Raman de la solution dite "réactionnelle" (solution constituée d'eau, d'HMT et de nitrate de zinc juste après sa préparation à température ambiante), de l'eau pure, du substrat de verre, de l'HMT en solution et du nitrate de zinc en solution. 35

II.14 Spectre Raman du ZnO obtenu après lavage et séchage à 95°C du dépôt formé sur le substrat en verre. 36

II.15 (a) Schéma du setup expérimental montrant la largeur de l'empreinte du faisceau incident projeté à la surface diffusée vue par le détecteur. (b) La cellule expérimentale sur la ligne ID10 de l'ESRF. (c) Illustration schématique du dispositif expérimental montrant la taille et la position du faisceau incident et du détecteur 37
II.16 Pics obtenus par la mesure en GID de la solution 0.1M. Ils semblent être localisés aux bonnes positions. Le bruit de fond est important et pics sont fins. 39
II.17 Évolution en fonction du temps du pic de Bragg (101) au cours de la croissance du ZnO par voie hydrothermale. 42
II.18 (a)L'intensité de la réflexion de Bragg 101 mesurée en in-situ durant la croissance du ZnO par la technique ACG et (b)la demi-largeur à mi hauteur (HWHM) 43
II.19 Distribution de diamètre en fonction du temps obtenue par la formule de(a) Scherrer, (b) Anantharaman et (c) Warren 45

III.1 Illustration schématique d'une molécule amphiphile 51
III.2 Dépendance de la solubilité du tensioactif à la température dans la région du point de Kraft [7] 52
III.3 Représentation schématique de la molécule de Brij58 53
III.4 Les limites du diagramme de phase binaire eau/Brij58 d'après une observation visuelle. Toutes les fioles sont photographiées horizontalement pour mettre en évidence la phase liquide. 55
III.5 Courbes 1-D de diffusion aux petits angles (SAXS) (en trait plein) et calculée (en point), dans une échelle absolue et leurs clichés 2D correspondants. Chaque courbe est décalée du facteur 10 de son précédent pour plus de clarté 56
III.6 (a) Courbes du rayon du coeur, de la couronne et du rayon moyen des micelles en fonction de la concentration en Brij58,(b) Courbe du rayon de sphère dure en fonction de la concentration en Brij58 58
III.7 Clichés SAXS de structures lamellaire, 2D hexagonale et cubique et les courbes 1D caractéristiques aux différentes phases cristallines du système binaire Eau/Brij58, montrés consécutivement à l'augmentation de la fraction de Brij58. Toutes les courbes sont décalées pour plus de clarté 64
III.8 Relation entre le paramètre de maille a et rayon des micelles en considérant que les micelles sont en contact le long de la diagonale du cubique Fm3m . 67

III.9 Relation entre le paramètre de maille a et rayon des micelles pour une structure 2D hexagonale. 69
III.10 Détermination du paramètre de maille a en considérant la longueur de la partie hydrophobe et hydrophile dans la phase lamellaire. 70
III.11 Diagramme de phase du système binaire eau/Brij58 à température ambiante. Avec une phase Micellaire M, une phase Cubique C, un mélange de phase Cubique et 2D Hexagonale C+H, une phase 2D Hexagonale pure H, un mélange de phase 2D Hexagonale et Lamellaire H+L, et enfin une phase Lamellaire L. 70
III.12 Quelques Rampes en température du mélange Eau/Brij58 à différentes concentrations pour le module de conservation. Symboles pleins : chauffage et symboles vides : refroidissement 72
III.13 Diagramme d'état solide-liquide du mélange binaire Eau/Brij58 en fonction de la concentration. La ligne continue est un guide pour les yeux. 73

IV.1 Images MEB de films minces mésoporeux de silice structurés par du F127. 78
IV.2 (a) Illustration schématique du procédé de spin-coating(b)Illustration schématique de différentes phases importantes dans le processus du dip-coating. 81
IV.3 Illustration du modèle de films minces mésoporeux ayant une symétrie 2D hexagonale. 82
IV.4 Courbe typique de réflectivité de rayons X d'un film mince structuré par du Brij58 montrant les traits caractéristiques d'un film mince très organisé. La distance entre deux pics de Bragg est de $\Delta q = 0.14 \text{Å}^{-1}$ et il y a 11 franges de Kiessig entre deux pics de Bragg indiquant le nombre de bicouches répétées N=13. L'observation de deux q_c critiques est aussi évidente. Le premier se rapporte au substrat en verre et le second q_c au film déposé. 83
IV.5 Illustration d'un film mince mésoporeux de structure 2D hexagonale et du Cliché GISAXS correspondant. 85
IV.6 Clichés GISAXS des films minces structurés par du Brij58 non lavés (a) $\varphi = 35\%$ vermiculaire, (b) $\varphi = 43\%$ cubique, (c) $\varphi = 53\%$, cubique+2D hexagonale and (d) $\varphi = 62\%$ 2D hexagonale 89
IV.7 Séquence de courbes de réflectivité de rayons X à différentes concentrations de Brij58. 91
IV.8 Courbes de réflectivité de films minces mésostructurés obtenus d'une solution stock et d'une solution diluée pour une fraction massique de 62%. . . . 92

IV.9 Influence de la méthode de rinçage des substrats :(a) substrat rincé avec de l'éthanol puis placé à l'uv ozone et (b) substrat rincé uniquement avec de l'éthanol. 93
IV.10 Courbes de réflectivité de rayons X de films mésoporeux de structure 2D hexagonale fabriqués à partir de sols acidifiés avec de l'acide chlorhydrique : (a) 12M et (b) 1M. Courbes de réflectivité de rayons X de films mésoporeux de structure cubique fabriqués à partir de sols acidifiés avec de l'acide chlorhydrique : (c) 12M et (d) 1M. 94
IV.11 Influence de l'humidité relative sur la structuration des films 95
IV.12 Courbes de réflectivités de rayon X de films minces structurés par du Brij58 à 53% en masse sur un substrat de silicium. Film hybride, film ayant subi un traitement thermique et film vidé de son tensioactif 97
IV.13 Illustration de la diminution du Q_c par rapport à l'augmentation de la concentration.(a)$\varphi = 35\%$ cubique,(b) $\varphi = 43\%$ cubique, (c) $\varphi = 53\%$ 2D hexagonale+cubique et (d) $\varphi = 62\%$ 2D hexagonale 98
IV.14 Courbes de réflectivités de rayons X avant et après avoir enlever le tensioactif dans la matrice de silice obtenue pour diffèrent masses de Brij58 :(a) $\varphi = 35\%$ cubique (b) $\varphi = 43\%$ cubique, (c) $\varphi = 53\%$ 2D hexagonale+cubique, (d) $\varphi = 62\%$ 2D hexagonale 99
IV.15 Frittage de film mince mésoporeux de silice de structure de 2D hexagonale déposé sur un substrat de verre. 100
IV.16 Plateaux de réflexion totale de courbes de réflectivités des films cubiques lavés et non lavés. 101
IV.17 (a) Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat en verre avec les données obtenues du calcul matriciel. (b) Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat en verre avec les données obtenues du formalisme matriciel. 102
IV.18 (a)Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du calcul matricielle.(b)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du formalisme matriciel. 104
IV.19 (a)Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat de silicium avec les données obtenues du calcul matriciel.(b)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de silicium avec les données obtenues du formalisme matriciel. 106

IV.20(a)Comparaison des données expérimentales du film non lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du calcul matriciel.(b)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du formalisme matriciel. 107

V.1 Illustration schématique d'une section parallèle d'un pore cylindrique de rayon r_p, le rayon du "noyau interne" r_k et l'épaisseur du film absorbé t . . 118

V.2 Illustration schématique de la relation entre le rayon r_m de l'équation de Kelvin et le rayon du coeur r_k du pore cylindrique avec un ménisque sphérique ; θ est l'angle de contact. 118

V.3 Dispositif expérimental pour les expériences en humidité :(a) Cellule d'humidité montée sur le diffractomètre de rayons X du LPEC et (b) Schéma et photographie du dispositif de production de vapeurs d'eau. 120

V.4 Comparaison des données expérimentales du film 2D hexagonal thermalisé pendant un mois à 80°C avec les données obtenues par le calcul matriciel. . 121

V.5 Présentation de la structure 2D hexagonale à 10% et 70% d'humidité relative.122

V.6 Illustration en 3D de l'intensité du premier pic de Bragg en fonction de l'humidité relative et du vecteur d'onde de transfert q_z au cours d'un cycle d'humidité. (a) et (b) l'adsorption et la désorption d'eau sur le film mince de silice de structure 2D hexagonale. 123

V.7 (a)Représentation des plateaux de réflexion totale des courbes de réflectivité mesurées à diverses humidités relatives de la structure 2D hexagonale. (b)Représentation de la densité électronique du film en fonction de l'humidité relative du milieu 124

V.8 Représentation de l'évolution de l'intensité du pic de Bragg des courbes de réflectivité pour la structure 2D hexagonale lors de l'adsorption d'eau . . . 125

V.9 (a)Représentation des plateaux de réflexion totale des courbes de réflectivités mesurées à diverses humidités relatives de la structure 2D hexagonale. (b)Représentation de la densité électronique du film en fonction de l'humidité relative du milieu 126

V.10 Quelques clichés GISAXS du film mince mésoporeux cubique à différentes valeurs d'humidité relative :(a)14.8%, 32%, 45.3%, 66.2%, 70% et 83.2% obtenus sur la ligne BM32 de l'ESRF. 127

V.11 L'intensité intégrée du pic de Bragg de la structure cubique en fonction de l'humidité relative 128

V.12 Présentation de la courbe de réflectivité des rayons X de film minces de silice structurés par du CTAB après extraction de ce dernier. 130
V.13 Cliché de GISAXS illustrant la structure 3D hex de ce film. 131
V.14 Illustration de l'évolution des courbes de réflectivité de films minces mésoporeux de silice structurés par du CTAB après élimination du tensioactif en fonction de l'humidité relative (2% et 70%). 133
V.15 Déplacement du plateau de réflexion totale du film mésoporeux de silice en fonction de l'humidité croissante. 133
V.16 (a) Évolution de la densité électronique du film au cours du cycle d'adsorption de l'eau ; (b) Boucle d'hystérésis de l'indice de réfraction n en fonction de la pression partielle ; et (encart de gauche) Distribution de taille des pores d'après la loi de Kelvin 134
V.17 Diagramme de phase du dioxyde de carbone. 136
V.18 (a)Photographies de la cellule haute pression montée sur le diffractomètre de la ligne ID10B ; (b) Illustration schématique de la cellule haute pression avec le couvercle monté et (c) Vue de dessus de la cellule ouverte 137
V.19 Évolution de l'intensité du pic de Bragg en fonction de la pression de CO_2 dans la cellule. 138
V.20 Variation de la distance inter-réticulaire en fonction de la pression de CO_2. 139
V.21 Illustration comparative de la variation de l'intensité du premier pic de Bragg en fonction de la pression réduite lors de l'adsorption et la désorption de l'eau et CO_2 par un film mince de silice structuré par du CTAB 140

VI.1 Courbes de réflectivité de rayons X du film mince mésoporeux de silice cubique lavé à l'éthanol et celui imprégné dans du ZnO 148
VI.2 (a)Comparaison des données expérimentales du film lavé déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du calcul matriciel.(b)Comparaison des données expérimentales de film imprégné de ZnO déposé sur un substrat de verre avec les données obtenues du formalisme matriciel. 149
VI.3 Diffraction de rayons X de deux films minces mésoporeux de silice exposés à la croissance de ZnO en milieu aqueux pendant 1h et 2h. 151
VI.4 Comparaison des courbes de diffraction de rayons X de deux films minces mésoporeux de silice exposés à la croissance de ZnO en milieu aqueux pendant 2h puis gratté à la lame de rasoir. 152

VI.5 Comparaison des courbes des réflectivité rayons X de films minces mésoporeux de silice recuit à 400°C puis exposés à la croissance de ZnO en milieu aqueux pendant 2h et enfin gratté à la lame de rasoir. 153
VI.6 Spectres UV-visible de : (a) Poudre de ZnO ; (b) dépôt de ZnO par la méthode ACG pour une solution de 0.1M pendant 2 heures sur un substrat de verre ; (c)Film mince/ZnO ; (d) Film mince de silice. 154

A.1 Illustration des différents phénomènes pouvant découler de l'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec la matière. 162
A.2 Dispositif expérimental de production de rayons X. 164
A.3 Loi de Snell-Descartes entre deux milieux d'indices n_1 et n_2. 166
A.4 Illustration de l'angle de critique de réflexion totale d'une interface. 166
A.5 Représentation schématique des plans réticulaires d'un cristal et du vecteur de transfert lors d'une diffusion de Bragg. 170
A.6 Représentation schématique du processus de diffusion [1]. 173
A.7 Représentation de la fonction de corrélation de paires. 180
A.8 Facteur de forme d'une sphère de rayon R=5nm. 188
A.9 Réflectivité spéculaire et représentation du vecteur de transfert. 194
A.10 Réflectivité de Fresnel spéculaire du silicium et comportement asymptotique. 197
A.11 Représentation schématique d'une couche mince constituée de N strates. . 198
A.12 Illustration d'une monocouche de polystyrène 200
A.13 Réflectivité mesurée et calculée d'un film mince de polymère de type Polystyrène (PS) déposé sur un wafer de silicium. 201
A.14 Représentation schématique d'une couche mince constituée de N bicouches c_1 et c_2 d'épaisseur respective t_1 et t_2 et de densité électronique ρ_1 et ρ_2 . . 204
A.15 Mise en évidence du plateau de réflexion totale de la courbe de réflectivité avec le q_c de la couche déposée et celui du substrat 206
A.16 Illustration de l'empreinte du faisceau incident ou footprint. 207
A.17 Exemple d'une courbe de réflectivité présentant des franges de Kiessig et des pics de Bragg. 208

A.1 Disposition des lignes l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF) 214
A.2 Illustration du mode de production du rayonnement à l'ESRF 215
A.3 Illustration des composants de l'anneau de stockage 216

A.4 a) Dispositif général de la ligne ID10B b) La position du déflecteur et du goniomètre quand le faisceau est dévié dans le plan horizontal. 216
A.5 Photographie du diffractomètre Xpert du LPEC 218
A.6 Schéma du diffractomètre Xpert du LPEC 218
A.7 Représentation schématique du set-up de GISAXS avec un modèle typique de structure 2D hexagonale. Le faisceau de rayons X empiète en incidence rasante ce qui représente un compromis entre l'angle critique du film et du substrat. Suivant cette méthode, le faisceau ne voit que le film et ne pénètre donc pas le substrat 219
A.8 Illustration des clichés de GISAXS avec leur indexation qui sont attendus pour les phases :(a) Cubique $Pm3n$, (b) 3D Hexagonale $P6_3mmc$, (c) 2D Hexagonale p6m, (d) Cubique $Fm3m$, (e) Cubique Im3m, (f) Lamellaire parallèle au substrat, (j) Lamellaire perpendiculaire au substrat, (k) Vermiculaire. 221
A.9 Photographie de l'équipement de diffusion centrale du LPEC (Université du Maine) 222
A.10 Représentation détaillée d'un appareil de diffusion centrale et de ses éléments constitutifs. 223
A.11 Exemple d'un cliché de SAXS d'un échantillon de Brij58 en solution dans l'eau et formant des micelles. Le cliché a été obtenu sur le diffractomètre Rigaku du LPEC (t=1000s et λ=0.154nm) 224
A.12 Principe de diffusion de rayonnement X aux petits angles 225
A.13 Le cliché SAXS du Behenate d'Argent après centrage et sa transformé radiale 226
A.14 Calibration avec l'eau. 226
A.15 Illustration schématique d'une micelle sphérique selon le modèle coeur-couronne et une molécule de Brij58 228
A.16 Illustration d'une interaction micellaire avec la représentation du rayon hydrodynamique R_{HS}, du rayon moyen R_m de la micelle, de R_c rayon du coeur et de R_s épaisseur de la couronne 229
A.17 Illustration du facteur de forme P(q), du facteur de structure s(q) et de la convolution S(q)P(q) pour un modèle coeur-couronne monodisperse de micelles en interactions 230
A.18 Évolution de l'énergie de vibration d'un atome stimulé par un laser 232
A.19 Illustration de la position et de l'intensité des pics du Rayleigh, du Stokes et de l'Anti-Stokes [29] 232

Liste des tableaux

II.1 pH de la solution à différentes concentrations dès la préparation et 2h après à 95°C dans une étuve 23

II.2 Modes de vibrations du ZnO. [9, 10] 31

III.1 Quelques molécules de la famille des Brij de formule générale $C_m(EO)_n$ . . 53

III.2 Fraction volumique ($\varphi_{Eau/Brij58}$), Densité de l'eau ρ_{Eau}, Rayon du coeur R_c, Densité du coeur ρ_c, Rayon de la couronne R_s, Densité de la couronne ρ_s, Polydispersité δ, Rayon effectif d'interaction de sphères dures R_{HS}, Fraction volumique obtenue par affinement η, Rayon moyen R_m 57

III.3 Fraction volumique (φ), Degré d'hydratation (x), nombre de molécules d'eau par OE ($N_{Eau/OE}$), Nombre d'agrégation (N_{ag}), Volume d'une molécule d'OE (V_{OE}), Distance moyenne (a) obtenu par calcul, Distance moyenne ($2R_{HS}$)obtenue par affinement, Fraction volumique ($V_{micelle}/V_t$), obtenue par le calcul et la fraction volumique (η) obtenue de l'affinement 61

III.4 Fraction volumique (φ), Nombre d'agrégation (N_{ag}), Volume de PEO dans la couronne ($V_{PEO-dans-la-couronne}$), Nombre de molécule d'eau par OE ($N_{Eau/OE}$), Degré d'hydratation (x), Densité électronique de la couronne (ρ_s) 62

III.5 Morphologie des différentes phases cristallines du Brij58 avec l'indexation des pics de Bragg correspondants 65

III.6 Fraction massique (%), Fraction volumique (%), Symétrie de Phase, Paramètre de maille *a(nm)* et Distance d entre les micelles 66

III.7 Formes caractéristiques de lipides membranaires avec A_0 la surface de l'interface hydrophile, A_H celle de l'interface hydrophobe, l_c la longueur de la molécule, v le volume et p le facteur de compacité 68

IV.1 Quatre façons de déterminer la fraction massique de Brij58 dans les films . 88
IV.2 Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales des films non lavé et lavé pour 43% de concentration de tensioactif déposé sur un substrat en verre. 102
IV.3 Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales des films non lavé et lavé pour $\varphi = 53\%$ de concentration de Brij58 déposé sur un substrat de verre. 105
IV.4 Paramètres obtenus après l'affinement des données expérimentales des films non lavé et lavé pour $\varphi = 53\%$ de concentration de Brij58 déposé sur un substrat de silicium. 106
IV.5 Paramètres obtenus de l'affinement des données expérimentales des films non lavés et lavés pour $\varphi = 62\%$ de concentration de Brij58 déposé sur un substrat de verre. 108

V.1 Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales du film de structure 2D hexagonale séché à 80°C pendant 1 mois dans une étuve puis rincé à l'éthanol pur 122

VI.1 Paramètres obtenus après affinement des données expérimentales du film lavé et du film imprégné de ZnO déposé sur un substrat de verre. 150
VI.2 Résumé des paramètres de l'analyse des données obtenus à l'issue de l'affinement des courbes de réflectivité du film mésoporeux lavé avec de l'éthanol pur et du film imprégné de ZnO. 150

Résumé

Ce travail de thèse porte sur l'étude d'oxydes (ZnO et SiO_2) fabriqués par voie sol-gel. Dans un premier temps, nous avons étudié la cinétique de croissance des nanoparticules de ZnO en milieu aqueux. L'étude in-situ de la croissance d'oxyde de zinc par la technique de croissance en milieu aqueux (ACG) a été réalisée grâce à la radiation synchrotron de l'ESRF sur la ligne ID10B. Nous avons réalisé la diffraction de rayons X en incidence rasante sur un substrat plongé dans une solution constituée de nitrate de zinc hexahydraté [$Zn(NO_3)_2$,6 H_2O], d'hexamethylenetetramine (HMT) ($C_6H_{12}N_4$) et de l'eau dé-ionisée comme solvant. Nous avons réussi à mettre en évidence l'existence de nanoparticules de ZnO dans la solution et suivre la cinétique de formation.

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'étude des films minces de silice mésoporeux structurés par un tensioactif connu sous l'acronyme Brij58. Nous avons commencé par établir le diagramme de phase du Brij58 par la diffusion centrale des rayons X (SAXS), complété par l'établissement d'un diagramme d'état solide-liquide par la rhéologie.

Grâce à ce diagramme de phase nous avons pu fabriquer des films minces de silice. L'étude de la structuration des films a été réalisée par la diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS) et la réflectivité des rayons X.

Nous avons finalisé ce travail par l'utilisation des films mésoporeux comme matrice hôte à deux fluides : l'eau et le CO_2, et par l'insertion de nanocristaux de ZnO dans les pores de la matrice mésoporeuse.

Mots-clés : oxyde de zinc, cinétique, croissance, sol-gel, film mince, matériaux mésoporeux, GISAXS, réflectivité de rayons X, Raman, SAXS.

Abstract

This thesis presents the study of oxides (ZnO and SiO_2) synthesized by sol-gel method. Firstly, we study the kinectics growth of ZnO nanoparticles in aqueous medium. The aqueous chemical growth of ZnO was done at the ESRF (ID10 beamline) for using the synchrotron radiation (22 Kev). The in-situ monitoring by synchrotron radiation on a substrate placed in solution made up from zinc nitrate hexahydrate [$Zn(NO_3)_2$,6 H_2O, 98%, Acros Organics] and hexamethylenetetramine (HMT, $C_6H_{12}N_4$, 99%, Acros Organics) precursors dissolved in equimolar concentration in deionized water (MilliQ, 18.2 $M\Omega$), allowed us to highlight the presence of ZnO nanoparticles in solution and permit to follow the kinetics of the formation of zinc oxide.

In the second part, we have synthesized and analysed mesoporous silica thin films templated by a non-ionic surfactant, the Brij58. This work required to establish the binary phase diagramm Water/Brij58 by Small Angle X-rays Scattering (SAXS) at room temperature. The SAXS study is complemented by the determination of the liquid-solid transition of binary system Water/Brij58 by rheolgy.

The study of well structured films was carried out by Grazing Incidence Small Angle X-rays Scattering (GISAXS) and by X-rays reflectivity.

Lastly, our aim was then to combine the synthesis of porous thin film with the inclusion of zinc oxide nanocrystals in the pores. We completed this work by using these films as porous host matrix for two fluids, water and CO_2.

Keywords : zinc oxide, Kinetics , growth, sol-gel, thin film, mesoporous materials, GISAXS, X-rays reflectivity, Raman, SAXS.