



HAL
open science

Étude de la structure, des propriétés de surface et de la réactivité de nanoparticules isolées par spectroscopie de photoélectrons par rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X-mous

Safia Benkoula

► **To cite this version:**

Safia Benkoula. Étude de la structure, des propriétés de surface et de la réactivité de nanoparticules isolées par spectroscopie de photoélectrons par rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X-mous. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS219 . tel-01315617v2

HAL Id: tel-01315617

<https://theses.hal.science/tel-01315617v2>

Submitted on 14 May 2016

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE "ONDES ET MATIÈRES"
LABORATOIRE SYNCHROTRON SOLEIL

DISCIPLINE : PHYSICO-CHIMIE MOLÉCULAIRE

THÈSE DE DOCTORAT

Étude de la structure, des propriétés de surface et de la réactivité
de nanoparticules isolées par spectroscopie de photoélectrons
par rayonnement synchrotron dans le domaine des rayons X-mous

Soutenue le 7 Décembre par

Safia BENKOULA

Directeur de thèse :	Dr. Catalin MIRON	Conseiller scientifique (Synchrotron SOLEIL, <i>France</i>)
Composition du jury :		
Présidente du jury :	Prof. Dr. Sandrine LACOMBE	Enseignant-chercheur (ISMO, Université Paris-Sud)
Rapporteurs :	Prof. Dr. Eckart RÜHL	Professeur de Chimie-Physique (Freie Universität, <i>Berlin</i>)
	Prof. Dr. M.-N. PIANCASTELLI	Professeur au Département de Physique et d'Astronomie (Université d'Uppsala, <i>Suède</i>)
Examineurs :	Dr. Cécile REYNAUD	Directrice de Recherche (IRAMIS/NIMBE, CEA-Saclay)
	Dr. Paul MORIN	Directeur Scientifique (Synchrotron SOLEIL, <i>France</i>)

*A mes parents, B. Wahiba & Mansour, qui ont tant sacrifié pour notre réussite, et à qui je dois tous mes diplômes et l'ensemble de cette Thèse.
Cette Thèse de doctorat est la concrétisation de tous vos efforts...
A mes grand-pères K. Afif et S. Kaddour dont les lumières m'ont guidée et accompagnée sans cesse durant toutes mes études...*

Remerciements

La liste de remerciements ne peut commencer sans témoigner ma sincère reconnaissance à Paul Morin, qui au-delà de son rôle de directeur scientifique de SOLEIL a montré une grande humilité et disponibilité malgré ses fonctions; ainsi qu'à mon directeur de thèse, Catalin Miron. Tous deux m'ont offert la chance inestimable de réaliser ma thèse dans un haut lieu de science que constitue le monde du synchrotron et de toucher à un monde que tout physicien (et tout scientifique!) rêverait de connaître. Et c'est à ce titre que j'adresse ma gratitude à Catalin, qui m'a offert d'excellentes conditions de travail depuis mon arrivée. Son dynamisme et sa rapidité de réaction et de réponse à une vitesse quasi-relativiste restent encore à ce jour un mystère pour moi!

Et c'est dans la continuité logique que je remercie Minna Patanen, la seule personne capable de travailler 28h/24 en gardant toujours une gentillesse, une patience et une disponibilité sans pareil. Bien plus qu'une excellente physicienne, qu'une collègue et qu'une encadrante, tu es devenue une véritable amie qui m'a soutenue durant les longues nuits et week-ends de "beamtime" et durant toute ma période de rédaction. Et je te remercie d'avoir partagé le même bureau que moi durant 3 ans, sans jamais te plaindre de "l'entropie grandissante" de mon bureau!

Mais l'ambiance de PLEIADES ne serait rien sans la présence de Christophe, qui au-delà de son humour et de la bonne humeur qu'il répand autour de lui, a su garder toute son humilité. Il n'en constitue pas moins un super scientifique et le "Mac Gyver" de l'équipe, qui a sacrifié beaucoup de temps pour aider l'équipe "à la recherche du signal perdu" (si Minna et toi avez tant sacrifié à la science, je vous souhaite à chacun beaucoup d'épanouissement dans votre vie personnelle également, parce que vous le méritez!) L'équipe ne serait pas complète sans Emmanuel et Jean-Marc. Bien plus que leur aide, tout deux m'ont fait partager de très bons moments, discussions ou tenté désespérément de m'enrôler pour faire du sport (et Jean-Marc, tu as failli y arriver!)

Ma définition de PLEIADES englobe également Olivier, qui fait partie intégrante de l'équipe et de ma thèse. J'ai beaucoup appris sur l'aspect technique à tes côtés, et surtout j'ai apprécié ton optimisme à toute épreuve et ta grande disponibilité!

J'adresse toute ma gratitude à l'ensemble des personnes qui m'ont aidée et permis d'accroître mes connaissances à leurs côtés durant mes travaux de thèse : François-Xavier Ouf, Laurent Nahon, Federico Iori, Philippe Roger et Bénédicte Lepoittevin.

Je remercie également l'ensemble de mes amis, qui m'ont apporté du réconfort, des moments de joie et leur soutien dans les périodes les plus difficiles : Karine Chaouchi, Flory-anne Barreda, Kadda Medjoubi, Nicolas Leclercq, Céline Lory, Youri Rousseau et Héloïse Tissot.

Je remercie par-dessus tout David Glijer, l'intelligence personnifiée, un génie au grand cœur, sans qui je n'aurais jamais connu la chance d'effectuer ma thèse dans un haut lieu de science tel que le synchrotron, et qui m'a soutenue dans les moments difficiles. Son savoir universel, sa vivacité d'esprit et sa polyvalence constituent un modèle pour moi.

Enfin, je remercie mes parents, mes sœurs et mon frère qui m'ont soutenue et accompagnée tout au long de mes études, et grâce à qui j'ai pu en arriver jusque-là. J'ai appris grâce à mes aînés et j'ai réussi grâce à mes parents...

Abbreviations

- ADLS : "Aerodynamic Lens system" (Système de Lentilles aérodynamiques)
- AFM : Microscope à Force Atomique
- ARXPS : "Angle Resolved XPS" (XPS résolue en angle)
- BV : Bande de Valence
- ESCA : "Electron Spectroscopy for Chemical Analysis"
- FWHM : "Full Width At Half Maximum" (Largeur à mi-hauteur)
- GlycoNP : Nanoparticule fonctionnalisée avec un dérivé de glucose
- (HR)MET : Microscope Electronique en Transmission (Haute résolution)
- IMFP : "Inelastic Mean Free Path" (Libre parcours moyen inélastique)
- lpm : libre parcours moyen
- MEB : Microscope Electronique à Balayage
- MPSC : "Multi-Purpose Source Chamber" (Source polyvalente de NPs et d'agrégats développée sur la ligne PLEIADES)
- NP(s) : Nanoparticules(s)
- NP-PS : Nanoparticules de polystyrène
- NC(s) : Nanocristaux
- NC-Si : Nanocristaux de Silicium
- OM : Orbitales Moléculaires
- PL : Photoluminescence
- PS : Polystyrène
- RS : Rayonnement Synchrotron
- RX : Rayons-X
- SC : Semi-conducteur
- STM : Microscope à effet tunnel
- XAS : Spectroscopie d'absorption de rayons-X
- XPS : Spectroscopie de photoélectrons de rayons-X

Table des matières

1	Concepts introductifs sur la spectroscopie de photoélectrons	19
1.1	<i>Préambule : évolution des connaissances sur la structure de la matière</i>	19
1.1.1	<i>De la découverte de l'atome à l'étude des solides</i>	19
1.1.2	<i>Du solide aux nanoparticules</i>	21
1.1.2.1	<i>Impact des particules nanométriques sur notre quotidien</i>	21
1.1.2.2	<i>Importance des propriétés de surface des NPs</i>	22
1.2	Contexte de l'étude des nanoparticules et des agrégats par spectroscopie en phase gazeuse avec rayonnement synchrotron	27
1.2.1	La ligne de lumière PLEIADES : des atomes aux nanoparticules, en passant par les agrégats	27
1.2.2	Contexte et intérêt de l'étude des agrégats et des NPs par spectroscopie de photoémission en phase gazeuse	28
1.3	Évolution de la structure électronique avec le nombre d'atomes	30
1.4	Notions "de base" : processus de photoémission dans les atomes et molécules	31
1.5	Cas des nanoparticules : photoémission dans un solide	33
1.5.1	Processus de photoémission dans un solide	34
1.5.2	Profils des pics de photoémission : largeur des pics XPS	34
1.5.2.1	Intensité des pics de photoémission	34
1.5.2.2	Largeur à mi-hauteur (FWHM)	36
1.5.3	Décalage en énergie de liaison : déplacement chimique	37
1.5.3.1	État initial et état final dans le déplacement chimique	37
1.5.3.2	Déplacement chimique atomes de surface/atomes de volume : SCLS	38
1.5.3.3	Adsorbat à la surface d'un substrat	38
1.6	De la matière diluée à la matière condensée en phase gazeuse : enjeux expérimentaux et spectroscopiques	38
1.6.1	Évolution du signal de photoémission	39

1.6.2	Évolution de la résolution	39
1.7	Conclusion	42
2	Ligne de lumière et instrumentation	43
2.1	Ligne de lumière et instrumentation	43
2.2	Instrumentation pour l'étude des NPs et des agrégats	44
2.2.1	La chaîne d'aérosolisation	44
2.2.1.1	Atomisation des NPs en phase gazeuse	44
2.2.1.2	Détermination de la distribution de taille des NPs	45
2.2.2	La source de nanoparticules et d'agrégats : la MPSC ("Multipurpose source chamber")	45
2.2.3	Focalisation des nanoparticules : la lentille aérodynamique	47
2.2.3.1	Géométrie et concept de la lentille aérodynamique	48
2.2.3.2	Optimisation des conditions de focalisation	49
2.3	Conclusion	51
3	Section efficace différentielle de photoionisation : un outil pour la détermination d'informations structurales d'espèces isolées	53
3.1	Étude de la structure des molécules par spectroscopie de rayons X-mous avec rayonnement synchrotron	54
3.1.1	Introduction : apports de la spectroscopie d'électrons à l'étude structurale des molécules	54
3.1.2	La diffraction intramoléculaire des photoélectrons	55
3.1.2.1	Principe de la diffraction photoélectronique	55
3.1.2.2	Structure vibrationnelle pour l'observation des oscillations	56
3.2	Les agrégats atomiques et moléculaires : le chaînon manquant entre l'atome et le solide	58
3.2.1	Définitions et enjeux	58
3.2.2	De l'atome isolé aux agrégats : processus de désexcitation inter-atomiques	59
3.2.3	La diffraction interatomique d'électrons pour la détermination des propriétés structurales des agrégats	60
3.2.3.1	Déplacement chimique dans un agrégat : les spectres de photoémission de l'Ar 2p	60
3.2.3.2	Section efficace partielle d'ionisation pour la détermination d'informations structurales dans les agrégats de gaz rares	62
3.3	Des agrégats de van der Waals aux nanoparticules : étude des effets structuraux dans les nanoparticules	66
3.3.1	Contexte : rôle de la section efficace de photoionisation	67
3.3.2	Informations sur la diffusion des atomes : ségrégation du Bore à la surface des nanoparticules NaCl/NaBr	67

TABLE DES MATIÈRES

3.3.3	Vers des problématiques en sciences appliquées	69
3.4	Conclusion	71
4	Interaction des nanoparticules avec leur milieu environnant : étude de l'adsorption de l'eau à la surface de nanoparticules de TiO_2	73
4.1	Introduction	74
4.2	Structures cristallines du TiO_2	77
4.3	Du solide cristallin à la nanoparticule : état de l'art sur les études d'adsorption de l'eau à la surface du TiO_2	79
4.4	Spectroscopie à l'interface liquide/NP : limites expérimentales	80
4.4.1	Évolution du rapport signal/bruit avec les conditions expérimentales	80
4.4.2	Influence du libre parcours moyen des électrons en milieu liquide	82
4.5	Étude spectroscopique de la solvatation du TiO_2	84
4.5.1	Protocole expérimental	84
4.5.1.1	Caractérisation préliminaire des nanopoudres de TiO_2	84
4.5.1.2	Montage expérimental pour l'étude synchrotron	85
4.5.2	Les spectres de photoémission en couche interne	87
4.5.2.1	État de surface des NPs de TiO_2 exposées aux conditions ambiantes	87
4.5.2.2	Mise en évidence de l'hydratation in-situ des NPs isolées à travers les spectres O 1s XPS	89
4.5.2.3	Déconvolution des spectres O 1s XPS	90
4.5.2.4	Spectres de photoémission Ti 2p	93
4.5.2.5	Effet de l'énergie des photons sur les spectres O 1s	95
4.5.2.6	Du TiO_2 massif aux NPs : influence de la taille du système	97
4.5.3	Spectres de Valence	101
4.5.3.1	Suspension de NPs en milieu aqueux : spectres de valence des NPs hydratées	101
4.5.3.2	Nanopoudres de TiO_2 séchées par étuvage	103
4.6	Discussion des résultats	105
4.6.1	Influence de l'état de surface et du niveau d'hydratation	106
4.6.2	Proposition d'un mécanisme d'adsorption à partir des études XPS	108
4.7	Conclusion	110
5	De la nanoparticule simple à la particule nanostructurée : les nanocristaux de Silicium	111
5.1	Introduction : du Silicium bulk aux nanocristaux	112
5.2	Structures et propriétés des nanocristaux de Silicium	112
5.2.1	Propriétés optiques et électroniques	112
5.2.2	Structure des NCs de Si	114

5.3	L'oxydation des nanocristaux de Silicium	116
5.3.1	Effet de l'oxydation sur les propriétés du Si : état de l'art	116
5.3.2	Protocole de préparation des échantillons et expérience synchrotron	118
5.3.3	Les spectres de photoémission en couche interne	118
5.3.3.1	Informations sur la dynamique d'oxydation à partir des spectres	119
5.3.3.2	Effet induit par la réduction de la taille des NCs-Si	123
5.3.4	Déconvolution des spectres de photoémission en couche interne	125
5.3.4.1	Hypothèses de fit	125
5.3.4.2	Analyse des spectres après déconvolution	127
5.3.4.3	Existence d'une structure fine pour le pic bulk Si^0	131
5.3.5	Conclusion : étude XPS de l'oxydation de NCs-Si	133
5.4	Le dopage des nanocristaux de Silicium	135
5.4.1	Effet du dopage sur les propriétés du Si : état de l'art	135
5.4.2	Les spectres de photoémission en couche interne	137
5.4.2.1	Preuve indirecte du dopage sur les spectres XPS : effet du dopage sur l'oxydation	137
5.4.2.2	Influence du recuit : effet du dopage de type n et p sur des NCs recuits et non-recuits	140
5.4.2.3	Résumé : effet des dopants sur l'oxydation	140
5.4.3	Analyse des spectres de photoémission en couche interne et des spectres d'absorption .	143
5.4.3.1	Spectres de photoémission Si 2p	143
5.4.3.2	Spectres d'absorption autour du seuil B 1s	144
5.4.4	Discussion des résultats : influence du dopage sur les NCs-Si	146
5.4.4.1	Localisation des hétéroatomes dans les NCs-Si	146
5.4.4.2	Dopants B dans les NC-Si recuits	147
5.4.4.3	Dopants B dans les NC-Si non-recuits	148
5.4.4.4	Dopants P	148
5.4.4.5	Effet du dopage sur l'oxydation	150
5.5	Conclusion	153
6	Les nanoparticules fonctionnalisées	155
6.1	Applications des nanoparticules fonctionnalisées	156
6.2	Étude structurale de NPs de polystyrène fonctionnalisées au lactose	158
6.2.1	Applications des NPs de PS	158
6.2.2	Synthèse et structure	160
6.2.2.1	Protocole de synthèse	160
6.2.2.2	Caractérisation préliminaire	161

TABLE DES MATIÈRES

6.3	Spectres XPS de photoionisation en couche interne	163
6.3.1	Limites expérimentales et difficulté de mise en œuvre des expériences synchrotron . . .	163
6.3.2	Mise en évidence du greffage dans les spectres S 2p et N 1s	164
6.3.2.1	Spectres S 2p des NP $-(SO_3^-)$	164
6.3.2.2	Spectres N 1s des NP $-(NH_3^+)$	168
6.3.3	Spectres C 1s XPS	170
6.3.3.1	Spectres C 1s XPS des NPs de référence	170
6.3.3.2	Spectres C 1s XPS des GlycoNP	170
6.3.4	Déconvolution des spectres XPS C 1s	171
6.3.4.1	Déconvolution spectrale pour les NPs de référence anioniques et cationiques .	171
6.3.4.2	Déconvolution du spectre C 1s du monomère lactose	174
6.3.4.3	Déconvolution du spectre C 1s des GlycoNP	175
6.4	Spectres XPS en bande de Valence (BV)	181
6.5	Spectres VUV en bande de valence	182
6.5.1	Ligne de lumière DESIRS : Instrumentation	182
6.5.2	Informations structurales sur les GlycoNP	183
6.5.2.1	Nature des liaisons NP/molécule greffée	183
6.5.2.2	Interaction des photons UV avec les NPs	184
6.5.2.3	Hypothèses sur l'orientation des molécules	186
6.6	Conclusion	189
7	Conclusion et perspectives	191
	ANNEXES	197
A	Ligne de lumière et instrumentation	199
B	Création et focalisation des agrégats de gaz rares	201
C	Caractérisation de la focalisation des NPs par LIBD : détails techniques	203
D	Protocole de préparation des échantillons et expérience synchrotron	205
E	Méthode de purification des suspensions de GlycoNP	207
F	Ligne de lumière DESIRS : Instrumentation	209
	Bibliographie	211

Introduction générale

En 2008, la norme ISO/TS 27687 de l'AFNOR définit les nanoparticules (NPs), comme étant "un assemblage d'atomes dont au moins une des dimensions se situe à l'échelle nanométrique¹". Le besoin de normaliser le domaine des nanotechnologies reflète une réalité sociétale : les NPs font aujourd'hui partie intégrante de notre quotidien. Si dans les années 90, les NPs suscitaient encore un intérêt purement fondamental, elles sont très rapidement devenues une solution technologique à des besoins concrets. Aujourd'hui, tous les secteurs industriels sont concernés : emballages, matériaux de construction, automobile, pharmaceutique, cosmétiques, textiles.... Mais leur intégration dans des domaines aussi inattendus que l'alimentaire met en évidence l'urgence de mieux comprendre leurs propriétés dans le but de maîtriser le potentiel impact induit aussi bien à court terme qu'à long terme.

Aujourd'hui, les NPs sont connues pour présenter des propriétés physiques et chimiques différentes de celles du matériau macroscopique. L'une d'entre elles est leur **importante surface spécifique**, résultant de la grande proportion d'atomes de surface par rapport aux atomes de volume, lorsque la taille de la particule diminue. L'augmentation de la surface spécifique a pour conséquence une réactivité accrue due à des sites réactionnels potentiels plus nombreux. Les propriétés de surface des NPs et leur réactivité particulière sont aujourd'hui exploitées dans de nombreux domaines (catalyse hétérogène, dépollution, activité biologique *in vivo*) et se manifestent même à l'état naturel (aérosols atmosphériques).

Cependant, l'émergence rapide des activités "nanotechnologiques" implique le développement de méthodes de caractérisation de ces nouveaux types de matériaux, qui sont à présent bel et bien présents dans notre vie, parfois même à notre insu (pollution de l'eau résultant de la production anthropique des NPs).

Parmi les techniques connues de caractérisation des matériaux, la spectroscopie de Rayons X (RX) s'est largement imposée en **science des matériaux**. Plus spécifiquement, en travaillant avec des RX peu énergétiques ("RX-mous", de ~ 100 eV à 1000 eV), la spectroscopie dans cette gamme d'énergies confère une très forte sensibilité de surface. Il est alors possible de sonder des épaisseurs de l'ordre du nm ou de la monocouche atomique. Cette spécificité, qui a favorisé le développement d'une communauté spécialisée en

1. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. La gamme de dimension des nanoparticules communément admise s'étend de 1 nm à plusieurs centaines de nm.

science des surfaces, apparait aujourd'hui comme un avantage évident pour étudier ces "nouveaux matériaux nanométriques", dont les propriétés de surface sont elles-mêmes exaltées. En parallèle, l'utilisation du **rayonnement synchrotron (RS)** comme source de rayonnement accordable en énergie de photons pour sonder les propriétés de la matière, apporte des avantages considérables par rapport aux sources classiques. Il devient alors possible d'exciter sélectivement des orbitales localisées aussi bien que des orbitales de valence et de sonder différentes épaisseurs dans le cas de matériaux solides. Mais, comme toute méthode instrumentale, la spectroscopie RX appliquée à la science des matériaux souffre de quelques inconvénients : sous l'effet de l'irradiation par des photons énergétiques, des effets de charges de l'échantillon peuvent induire des artefacts de mesure (décalages et élargissement des raies spectrales). De plus, à l'échelle nanométrique les propriétés des NPs déposées sur un substrat afin de pouvoir les étudier, sont influencées par la nature et les interactions avec ce substrat. La spécificité de la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL sera de pouvoir appliquer la spectroscopie de photoélectrons à des NPs et agrégats en phase gazeuse, et de s'affranchir de la présence d'un substrat, grâce à une instrumentation spécifique développée sur la ligne. Il sera alors possible d'accéder aux propriétés intrinsèques des NPs en évitant de biaiser l'information par le signal provenant du substrat.

*Les travaux présentés dans cette thèse se sont donc déroulés sur la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL (France). PLEIADES est une ligne à ultra-haute résolution aussi bien en énergie de photons qu'en énergie cinétique des électrons détectés. Ses thématiques de recherche, jusqu'alors centrées sur la spectroscopie haute résolution de la matière diluée (atomes, ions et molécules), se sont récemment élargies à des systèmes plus complexes : les agrégats et les NPs. Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse, qui sont le fruit d'une vaste collaboration inter-laboratoires, permettent de répondre à des problématiques concrètes voire appliquées, plaçant les thématiques principales de la ligne PLEIADES à la jonction entre deux domaines de la physique : la **Physique atomique et moléculaire** et la **Physique des matériaux**. Cette position privilégiée nous conduira à nous intéresser dans le Préambule du **Chapitre 1** à un bref historique sur la structure de la matière à l'échelle atomique, en montrant comment l'évolution des connaissances en physique a permis de s'intéresser à des systèmes de plus en plus complexes jusqu'à aboutir à une meilleure maîtrise de la matière, l'Homme étant désormais capable de "créer volontairement" des systèmes de dimension nanométrique. **Nous verrons également comment des thématiques, jusqu'alors purement fondamentales, ont connu une transition progressive vers des problématiques plus concrètes, connaissant aujourd'hui des applications industrielles largement développées. Enfin, nous tenterons de démontrer comment la spectroscopie d'électrons permet de sonder une large variété de systèmes, comme l'illustre la diversité des projets de recherche de la ligne PLEIADES.***

*L'instrumentation spécifique accessible sur la ligne, sera décrite en détails dans le **Chapitre 2**, dans lequel nous rappellerons également le principe de fonctionnement des deux spectromètres installés sur la ligne. Mais l'accès à ces propriétés structurales de nanosystèmes isolés se fera au détriment de la résolution des*

spectres de photoélectrons. En effet, la résolution ultime pouvant être obtenue sur la ligne, dans les spectres de photoémission des atomes et molécules, sera altérée par la structure électronique plus complexe des NPs, résultant en une densité d'états plus importante. La résolution sera également affectée par la spécificité de notre approche expérimentale appliquée à des particules "aléatoirement orientées". Ainsi, aux causes d'élargissement typiques des solides, s'ajouteront les inhomogénéités structurales et la variété d'environnements atomiques sondés, conduisant à un élargissement conséquent des raies spectrales. Cette limitation nécessitera d'adopter une autre approche d'analyse que celle utilisée pour les atomes mais n'altère en rien, comme nous le montrerons dans cette thèse, la richesse des informations structurales que nous pouvons tirer.

Nous verrons par conséquent comment obtenir des informations structurales sur la surface des NPs et des agrégats, voire sur leur réactivité. Dans le **Chapitre 3** nous verrons comment la section efficace de photoionisation peut être reliée à ces informations structurales, mais surtout comment la notion de section efficace évolue en fonction de la taille du système concerné, avec une évolution subséquente du type d'information que l'on peut en extraire. Après avoir défini les fondements de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) appliquée à des NPs isolées, nous présenterons plus en détails trois nanosystèmes étudiés sur la ligne PLEIADES avec cette méthode innovante.

Dans le **Chapitre 4** nous nous intéresserons à un cas en apparence "simple" : la réactivité de NPs de dioxyde de titane (TiO_2) commerciales avec leur environnement, et plus spécifiquement à l'adsorption de l'eau à leur surface, pour des enjeux en photocatalyse.

Dans le **Chapitre 5** nous augmentons le niveau de complexité en nous intéressant en premier lieu à l'oxydation ex-situ à la surface de NPs de Silicium (Si), synthétisées par pyrolyse Laser au CEA-Saclay, et dont les dimensions sont bien inférieures à la centaine de nm. Dans ce même chapitre, nous étudierons également le cas de NPs de Si dopées avec des hétéroatomes de Bore (B) et de Phosphore (P) en essayant de comprendre l'effet de l'insertion d'hétéroatomes sur la dynamique d'oxydation. Ces expériences répondent à une problématique concrète pour des applications en photovoltaïque. Enfin, dans le **Chapitre 6**, nous étudierons des systèmes aux enjeux biomédicaux : les NPs fonctionnalisées avec des molécules d'intérêt biologique. Nous verrons que la synthèse par voie chimique aussi bien que l'étude par XPS expliquent la position "ultime" de ces expériences dans l'échelle de complexité, puisque la stabilité en phase gazeuse de ces systèmes plus "élaborés" et les conditions de focalisation nécessitent une plus grande précaution.

L'ensemble de ces études nous permettra de répondre aux problématiques suivantes : **Est-il possible d'appliquer l'XPS par rayonnement synchrotron, très efficace pour la matière diluée et la matière condensée, au cas de nanosystèmes isolés ?**

Quels types d'information peut-on déduire de ce type de méthode expérimentale ? Quels sont les avantages et les limitations de cette méthode innovante ?

Finalement les perspectives présentées en conclusion décriront de nouvelles idées d'expériences de la ligne, ouvrant la voie à des dynamiques de réactions produites "en temps réel" et à des applications très concrètes aux enjeux sociétaux.

Chapitre 1

Concepts introductifs sur la spectroscopie de photoélectrons

1.1 *Préambule : évolution des connaissances sur la structure de la matière*

1.1.1 *De la découverte de l'atome à l'étude des solides*

Depuis longtemps, les propriétés de la matière ont suscité chez l'Homme un intérêt scientifique aussi bien que philosophique. Dès l'antiquité grecque, Démocrite pose les bases de la conception atomistique, décrivant l'atome comme un grain indivisible (du grec "*atomos*", insécable), plus petit constituant d'un corps simple. Cette théorie va profondément influencer notre conception moderne de l'atome. Au début du XX^{ième} siècle, le modèle atomique de J. J. Thomson du "plum pudding" et le modèle planétaire de Rutherford viennent compléter la compréhension de la constitution de l'atome, celui-ci étant alors perçu comme un noyau central, rassemblant la quasi-totalité de la masse de l'atome, autour duquel gravitent des électrons beaucoup plus légers. Bohr introduit les bases de la mécanique quantique en montrant que les orbitales atomiques ont une énergie quantifiée, multiple de $n\hbar$ où n est un entier positif et \hbar représente la constante de Planck réduite. La dualité "onde-corpuscule" généralisée par Louis De Broglie pour les particules de matière, constitue sans doute un tournant majeur, puisque cette théorie associe à toute particule quantique un caractère ondulatoire, caractérisé par la longueur d'onde λ , dite "longueur d'onde de De Broglie" : $\lambda = h/p$, où p représente la quantité de mouvement de la particule. L'échange d'énergie avec les atomes ne peut donc se faire que par des multiples d'une quantité proportionnelle à la fréquence du rayonnement, $E = h\nu$ qu'Einstein attribuera à l'énergie du photon. Mais il faudra attendre l'émergence de la mécanique quantique, avec les travaux de Pauli, Heisenberg et Schrödinger pour atteindre une conception moderne de l'atome, selon laquelle les

électrons possèdent une probabilité de présence autour du noyau limitée à certaines régions de l'espace appelées "orbitales".

La volonté d'étudier des matériaux de plus en plus complexes, constitués d'un grand nombre d'atomes, et de corréler les propriétés macroscopiques aux propriétés atomiques des matériaux a fait émerger un autre domaine de la physique, celui de la **physique du solide**. Mais la compréhension des interactions souvent très complexes existant dans un solide, a nécessité de développer un nouveau formalisme et de nouveaux modèles pour adapter les outils de la mécanique quantique au cas de la matière condensée, et plus spécifiquement des solides. La cristallographie permet d'établir une classification des solides cristallins en fonction de la périodicité de la distribution atomique, regroupés selon différents réseaux de Bravais. Dans le modèle du cristal parfait infini, Bloch montre que les états quantiques des électrons sont soumis à un potentiel ayant la périodicité du réseau cristallin.

Le développement des idées sur la structure de l'atome s'est fait conjointement avec celui des techniques expérimentales permettant de l'étudier. La mise en évidence expérimentale de **l'effet photoélectrique** par Hertz (1887) et sa formalisation théorique par Einstein (1905), a montré que les électrons peuvent être arrachés de l'atome sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique, posant les bases de la spectroscopie. Dans un système isolé, l'énergie cinétique mesurée (E_c) est reliée à l'énergie de liaison des électrons (E_L) dans les différentes orbitales concernées, par l'équation 1.1, qui représente la loi de l'effet photoélectrique :

$$h\nu = E_c + E_L \quad (1.1)$$

Si les premières expériences de **spectroscopie de rayons X (XPS) ou spectroscopie de photoélectrons** apparaissent dès les années 1910-1920 avec la découverte de l'effet Auger, il faudra véritablement attendre les années 1950 avec la contribution de l'université d'Uppsala (Suède) pour observer un réel essor de la spectroscopie de rayons X [1]. La construction d'un spectromètre à haute résolution à l'Université d'Uppsala par Kai Siegbahn dans les années 1950 a permis de mettre en évidence des variations d'énergie de liaison des photoélectrons avec l'environnement chimique de l'atome émetteur. Cette découverte va poser les fondements de la spectroscopie de photoélectrons, que Siegbahn regroupe sous le nom **d'ESCA** ("*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*") [2]. Le principe de base de cette méthode consiste à irradier l'échantillon par un faisceau de photons X, provoquant l'ionisation des atomes par effet photoélectrique. Les électrons émis sont analysés en nombre et en énergie cinétique (E_c), donnant ainsi le spectre de l'intensité des électrons en fonction de E_c .

Parallèlement, en 1962, Turner et collaborateurs [3,4] contribuent au développement de la spectroscopie de photoémission UV des molécules en phase gazeuse. Ces travaux pionniers seront complétés par les recherches de J. H. D. Eland [5] et K. Kimura [6].

Dans les années 70, l'introduction des systèmes à ultra-vide va permettre de maximiser le libre parcours moyen des électrons [2], et d'étudier aussi bien les atomes et molécules sous forme gazeuse, que la surface

des solides, en plaçant l'XPS au point de convergence entre la **Physique atomique et moléculaire** et la **Physique du solide**.

La spectroscopie va enfin connaître un avancement considérable avec le développement des sources de rayonnement synchrotron (RS). A la fin des années 60, l'utilisation du RS pour une expérience de spectroscopie de photoélectrons se concrétise pour la première fois au Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) à Hambourg (Allemagne) [1]. La possibilité d'accorder l'énergie des photons excitateurs, permet de pallier les limites des sources conventionnelles utilisées jusque-là (lampe à He, tubes à rayons X). L'excitation de certains niveaux de cœur, aussi bien que des niveaux de valence, devient alors possible avec une même source. La haute brillance et la faible émittance permet de focaliser un grand flux de photons sur une faible surface, et le choix de la polarisation offre l'accès à certaines symétries orbitales.

1.1.2 *Du solide aux nanoparticules*

1.1.2.1 *Impact des particules nanométriques sur notre quotidien*

Les **nanoparticules (NPs)** sont définies comme des particules constituées de quelques atomes à plusieurs millions d'atomes, et dont les dimensions caractéristiques peuvent s'étendre de 1 à plusieurs centaines de nm. Pouvant être d'origine naturelle (combustion, foudre, feux de forêts, éruptions volcaniques, sels marins, aérosols atmosphériques) ou synthétisées par l'Homme, les NPs ont toujours fait partie intégrante de notre environnement et existent depuis l'antiquité, comme en témoigne la célèbre coupe de Lycurgue, vase romain datant du IV^{ème} siècle après J.-C. (Fig. 1) dont la composition, élucidée en 1980, révèle la présence de NPs d'Or et d'Argent.

Cette découverte révèle un fait important : bien que les NPs aient toujours existé, il faudra atteindre une connaissance beaucoup plus fine de la structure atomique de la matière, ainsi qu'une évolution suffisante des méthodes expérimentales, pour arriver à une réelle prise de conscience de la possibilité de structurer la matière à l'échelle nanométrique.



FIGURE 1 : Coupe de Lycurgue, datant du IV^{ème} siècle après J.-C. (British Museum, Londres). Sous l'effet de la lumière, la coupe apparaît rouge, du fait de la présence de nanoparticules en alliage d'Or et d'Argent [7].

Le concept de "nanotechnologie" fut introduit pour la première fois en 1974 par le professeur Norio Tanigushi de l'université de Tokyo, dans son article *"On the basic concept of nanotechnology"*, *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering, 1974* pour désigner l'ensemble des techniques ayant pour but de concevoir des structures à l'échelle du nanomètre. Mais l'invention du microscope à effet tunnel (STM) et du microscope à force atomique (AFM) dans les années 80 va offrir pour la première fois la possibilité d'observer des surfaces à l'échelle atomique, ouvrant réellement la voie au "nanomonde" [8]. Ainsi, grâce à l'extrême précision des moyens d'investigation, il devient possible de manipuler les atomes un à un. Dès 1989 Richard Smalley, Robert Curl et Harold Kroto découvrent les « fullerènes » (molécules C_{60}) et en 1990 le chercheur de l'entreprise IBM, D. M. Eigler, réalise la première expérience de nanolithographie en déplaçant 35 atomes de Xénon pour dessiner les initiales d'IBM en utilisant la pointe ultrafine d'un microscope à effet tunnel.

Les recherches ayant trait aux matériaux nanostructurés vont révéler des caractéristiques différentes par rapport aux mêmes matériaux à l'échelle macroscopique ou micrométrique : structure électronique, propriétés optiques, résistance mécanique, transport biologique trans-membranaire.

Dès lors, la science des "nanomatériaux" va connaître un essor considérable, et devenir une discipline de la physique à part entière au centre de nombreux autres domaines scientifiques. Aujourd'hui considérées comme la "nouvelle révolution industrielle", les NPs sont insérées dans notre quotidien : énergies renouvelables, emballages, automobiles, textiles, pharmaceutique, alimentation, cosmétique. Si les NPs sont principalement d'origine naturelle ou manufacturées par l'Homme, la présence de ces particules dans divers secteurs de l'industrie engendre une troisième source de production des NPs : la production "non intentionnelle d'origine anthropique". La pollution atmosphérique, la biomasse, les émissions de moteurs diesel, de tabac ou de gaz radioactifs constituent autant d'exemples qui révèlent l'omniprésence des NPs et la nécessité de comprendre d'autant plus leur réactivité qu'elles sont déjà largement implantées dans notre vie quotidienne.

1.1.2.2 *Importance des propriétés de surface des NPs*

Les propriétés physico-chimiques des NPs sont souvent reliées à leur taille. La modification de la taille d'une NP a des conséquences sur sa structure électronique ainsi que sur sa géométrie de surface, entraînant une modification du nombre relatif d'atomes en surface. Si les propriétés électroniques des NPs sont largement étudiées dans les applications en optoélectronique et nanoélectronique, nous nous intéresserons dans l'ensemble de cette thèse spécifiquement aux propriétés structurales de surface, puisque l'XPS nous permettra de sonder, avec une très bonne sensibilité, la surface des NPs sur plusieurs monocouches. Quelques exemples des enjeux colossaux de la réactivité surfacique des NPs, tant du point de vue fondamental qu'industriel, sont décrits dans cette section.

La catalyse hétérogène

Pour des matériaux nanométriques, la proportion d'atomes de surface d'une particule devient non négligeable (par rapport à ceux de volume) et augmente lorsque la taille de la particule diminue (Fig. 2). Le rapport surface/volume est donc très important pour les petites NPs. Ce critère est principalement exploité en catalyse hétérogène qui définit la **dispersion d'une phase catalytique** comme le rapport du nombre d'atomes accessibles en surface sur le nombre total d'atomes [9]. Pour les NPs constituées de quelques dizaines d'atomes, la dispersion peut dépasser 90 % (Fig. 2) [9,10], offrant potentiellement une surface spécifique très importante pour les réactions catalytiques.

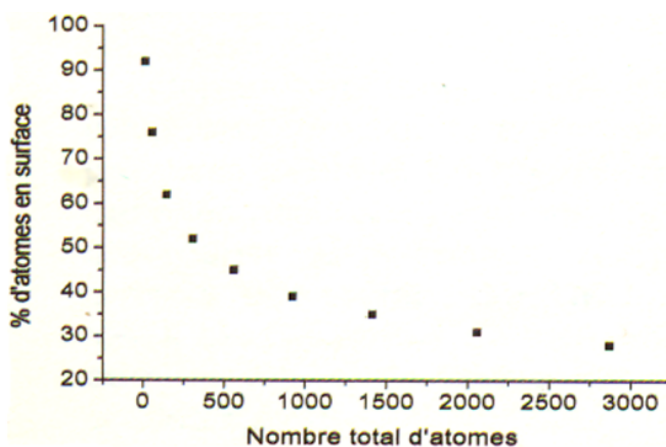


FIGURE 2 : Pourcentage d'atomes en surface en fonction du nombre total d'atomes dans une structure compacte, d'après Ciuculescu [10].

La catalyse hétérogène revêt une importance particulière pour l'industrie chimique, puisque près de 80 % des procédés mis en œuvre dans le secteur font appel à la catalyse hétérogène [11]. Les applications sont très vastes : industrie du raffinage, conversion du gaz naturel, synthèse de l'ammoniac pour la production d'engrais minéraux. Mais le principal enjeu est d'ordre environnemental, avec comme principales applications la séquestration des gaz à effet de serre et la valorisation des ressources renouvelables. L'oxydation du CO ou des hydrocarbures, la réduction des oxydes d'azotes, la production d'hydrogène sont autant d'exemples de réactions catalytiques qui s'appuient aujourd'hui sur les propriétés des NPs.

Mais la taille d'une NP influence également la proportion de faces cristallines présentes en surface. De manière générale les particules ne sont pas sphériques et l'assemblage des atomes dans une NP est régi par la construction de Wulff dans les conditions d'équilibre thermodynamique. Ce critère géométrique donne naissance à des polyèdres caractérisés par des facettes externes où les atomes adoptent un arrangement dense de sorte à maximiser leur coordinence et à minimiser l'énergie de surface de la particule. Les nanocristaux vont alors exhiber des faces cristallines différentes selon la structure adoptée. Ainsi, un octaèdre ou un tétraèdre n'exposent que des domaines d'orientation (111), tandis que le cube expose six faces d'orientation

(100). Le cuboctaèdre présente en surface un mélange de ces deux orientations [12]. Par ailleurs, tous les atomes présents en surface ne sont pas équivalents en terme de coordinence puisque les différentes faces seront également séparées par des arêtes et des coins formés d'atomes de faible coordinence (Fig. 3).

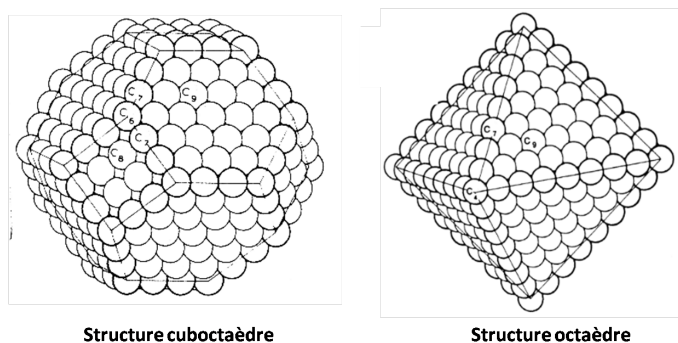


FIGURE 3 : Exemples d'arrangements adoptés par les atomes dans des structures compactes [9].

Cette dépendance complexifie la réactivité de surface puisque la structure superficielle de la NP aura des conséquences sur l'adsorption des réactifs et par extension, sur l'activité catalytique du matériau choisi. Certaines études ont montré que plusieurs facteurs comme l'orientation cristalline ou la présence de défauts de surface peuvent influencer les cinétiques de réaction. A titre d'exemple, Strongin *et al.* ont mis en évidence dès 1987 la différence de vitesse de synthèse de l'ammoniac en fonction des faces cristallines du catalyseur [9,13], comme observé sur la Figure 4.

Pour les applications concrètes, il apparaît d'autant plus important de s'intéresser aux propriétés catalytiques dans les conditions "naturelles" d'utilisation. En effet, les NPs incluses dans les matériaux nanostructurés n'auront pas toujours une orientation préférentielle mais seront aléatoirement orientées dans le matériau. Il est donc nécessaire de comprendre comment l'orientation statistique des NPs va influencer leurs propriétés catalytiques.

La science des aérosols

La science des aérosols, initiée dans les années 1950 avec l'expansion de l'ère industrielle, s'est considérablement développée durant ces vingt dernières années. D'origine naturelle ou anthropique, les aérosols sont aujourd'hui considérés parmi les principaux polluants atmosphériques, impliqués dans le réchauffement climatique et le trou d'ozone [14].

Les origines naturelles sont multiples : formation des nuages, échanges océan-atmosphère, radioactivité atmosphérique. Par ailleurs, les aérosols posent problème dans les domaines nécessitant de minimiser la contamination (salles blanches, filtration, épuration de l'air, climatisation) ainsi que dans les industries de pointe (aérospatial, électronique, agroalimentaire, pharmaceutique). Si jusqu'alors les aérosols étaient considérés seulement dans une gamme de taille micrométrique, le développement des nanosciences à l'échelle

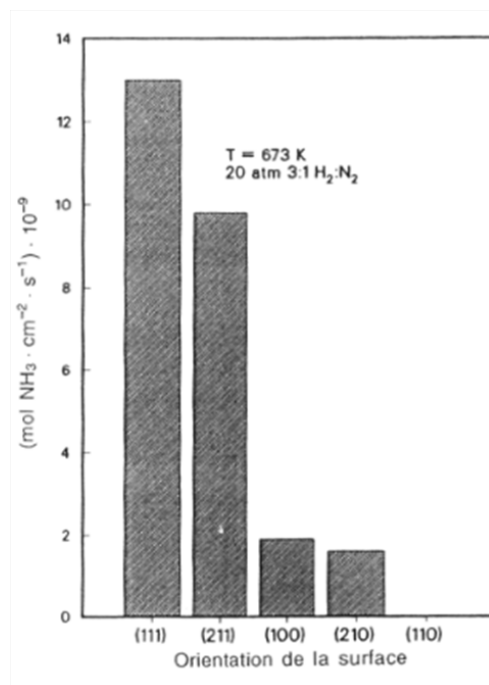


FIGURE 4 : Vitesse de synthèse de l'ammoniac sur cinq surfaces monocristallines de Fer d'orientations différentes, d'après Marceau [9].

industrielle dans les années 90 a fait évoluer la définition des aérosols en s'étendant au domaine du nanomètre [15]. La grande surface spécifique, comme évoqué plus haut, et la forte réactivité qui en découle impliquent une meilleure connaissance de la réactivité de surface des particules nanométriques.

Nanomédecine

Le troisième grand domaine qui semble tirer profit des propriétés de surface des NPs est sans doute le secteur de la nanomédecine/nanopharmaceutique. L'exploitation des nanotechnologies pour le secteur de la santé a permis de concevoir des systèmes avec des fonctions physiques spécifiques qui vont interagir au niveau intracellulaire jusqu'à l'échelle moléculaire. En nanopharmaceutique tout comme en nanomédecine, l'enjeu principal serait de pouvoir minimiser la quantité de principe actif, qui passe entre autre par un meilleur ciblage de la zone d'application de la molécule active. Bien que l'industrie de la nanopharmaceutique couvre un marché colossal, les problématiques soulevées par cette science "jeune" sont encore aujourd'hui en phase de maturation au niveau de la recherche fondamentale.

A titre d'exemple, en 2009, des études en laboratoire ont montré qu'il était possible de contrôler la cristallisation de molécules d'intérêt pharmaceutique de manière localisée [16]. La localisation de la cristallisation est faite grâce à l'utilisation d'électrodes dont la géométrie est identique à celle des pointes à émission de champ nanométriques. La création d'un champ intense localisé au voisinage de la pointe permet une excellente

localisation de la nucléation des molécules d'intérêt biologiques au voisinage de la pointe (voir Fig. 5). Ces résultats sont d'une importance particulière pour la nanopharmaceutique puisqu'ils permettraient de contrôler la synthèse, processus à priori stochastique, en maîtrisant les conditions de cristallisation de molécules bioactives, ainsi que des protéines et virus. Le champ exacerbé fourni par la pointe nanométrique, combiné à la réactivité de surface des NPs est un exemple des effets de surface induits par la nanostructuration de la matière.

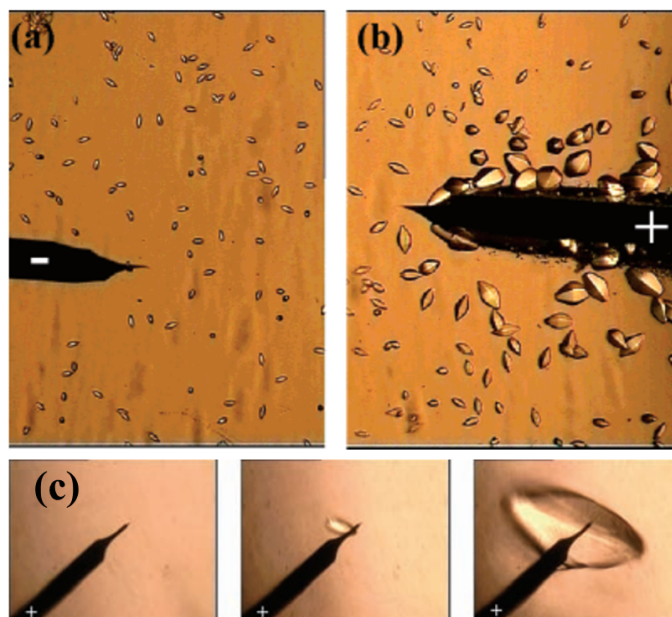


FIGURE 5 : Observations *in-situ* par microscopie optique de la cristallisation localisée des protéines en présence d'une tension appliquée sur la pointe, d'après Hammadi et al. [16,17] (Centre Interdisciplinaire des Nanosciences de Marseille, "CINAM", France). (a) Une pointe nanométrique est utilisée comme électrode - (b) Lorsqu'une tension positive est appliquée sur la pointe, la cristallisation a lieu préférentiellement sur celle-ci - (c) Suivi temporel de la cristallisation localisée à l'extrémité nanométrique de la pointe.

Les propriétés de surface des NPs sont d'autant plus importantes dans les procédés de **fonctionnalisation des NPs**. La fonctionnalisation consiste, comme son nom l'indique, à apporter une fonctionnalité particulière à la NP en y attachant une molécule d'intérêt ciblé, et où la NP jouera le rôle de vecteur entre la molécule et la cible biologique. Ces aspects seront développés dans le dernier chapitre de cette thèse, mais on peut déjà soulever l'importance d'étudier les propriétés de surface de la NP lorsque celle-ci sera en outre liée à des molécules et injectée *in vivo*.

1.2 Contexte de l'étude des nanoparticules et des agrégats par spectroscopie en phase gazeuse avec rayonnement synchrotron

1.2.1 La ligne de lumière PLEIADES : des atomes aux nanoparticules, en passant par les agrégats

La ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL est dédiée à l'étude de la matière dite "dilué" (atomes, ions et molécules en phase gazeuse) par spectroscopie haute résolution sous rayonnement de haute énergie. PLEIADES opère dans le domaine des rayons X-mous (RX-mous), fournis par rayonnement synchrotron (RS), et sa gamme spectrale s'étend de 10 eV à 1000 eV. Dans la gamme des RX, la longueur d'onde typique est de l'ordre de grandeur des distances interatomiques, et permet d'avoir accès aux propriétés structurales des atomes (et des groupes d'atomes). A ces hautes énergies, l'ionisation des atomes en couche interne prédomine et conduit à la formation d'ions instables très excités, voire multiples chargés, donnant lieu le plus souvent à une fragmentation, dans le cas d'un édifice moléculaire. L'interaction du RS avec les atomes ou les molécules permet d'étudier des processus de désexcitation intra-atomique et d'en déduire des informations sur la structure, la dynamique et la réactivité après l'interaction photon/atome.

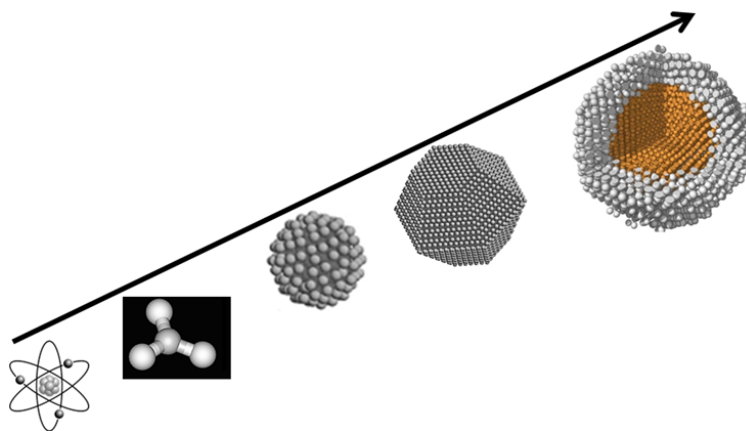


FIGURE 6 : Représentation schématique des espèces en phase gazeuse étudiées sur la ligne PLEIADES par spectroscopie RX sous rayonnement synchrotron.

Parallèlement à l'étude des atomes et des molécules un projet d'étude a été développé sur la ligne PLEIADES, visant à appliquer la méthode de spectroscopie de photoémission en phase gazeuse, qui a largement prouvé son efficacité pour la détermination d'informations structurales d'atomes et de molécules, au cas des agrégats atomiques et moléculaires et des NPs. La Figure 6 présente de manière schématique les différents systèmes d'étude couverts par la ligne PLEIADES.

1.2.2 Contexte et intérêt de l'étude des agrégats et des NPs par spectroscopie de photoémission en phase gazeuse

La distinction entre l'agrégat et la NP est assez floue et les deux concepts semblent souvent se recouvrir dans la littérature. Dans notre cas, nous différencierons les deux entités par leur taille et par le type de liaison impliquée dans la cohésion de l'ensemble, en gardant toutefois à l'esprit que cette distinction, même si elle est communément admise, ne constitue pas une norme. Nous considérerons que les agrégats sont des ensembles d'atomes ou de molécules dont le nombre de constituants peut varier de quelques atomes à quelques milliers d'atomes, liés par des interactions faibles de type van der Waals. Les NPs étudiées ici sont constituées de plusieurs milliers à plusieurs millions d'atomes, dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes ou ioniques, et leur taille est exprimée en nanomètre plutôt qu'en nombre d'atomes.

L'intérêt, d'un point de vue fondamental, d'étudier des agrégats en phase gazeuse remonte aux années 80. Les agrégats, "petites NPs" constituées de quelques atomes à quelques milliers d'atomes apparaissent comme le "chaînon manquant" entre l'atome isolé et le solide. L'étude des processus de photoionisation et/ou photoexcitation permettrait de comprendre comment le passage de l'atome isolé à l'atome inséré dans une structure condensée peut influencer ses différentes voies de relaxation, autrement dit comment la réactivité se trouve modifiée lorsque l'atome est inséré dans un solide.

Les premières expériences de spectroscopie à temps de vol (TOF), de photoionisation et de photoabsorption menées par E. Rühl et collaborateurs ont permis d'étudier les propriétés thermodynamiques [18], et les processus de désexcitation interatomiques des agrégats de van der Waals [18–21]. Plus tard, au début des années 90, la spectroscopie de photoélectrons en couche interne par rayonnement synchrotron a été utilisée par Björneholm [22], Tchapyguine [23] et Rühl [24]. Grâce à ces avancées, des systèmes de plus en plus complexes ont pu être étudiés. Lundwall *et al.* [25] ont mis en évidence la ségrégation de l'Ar en surface d'agrégats mixtes Ar/Kr. Plus récemment, Bergersen *et al.* [26] ont pu résoudre la structure vibrationnelle d'agrégats moléculaires de méthane.

- Vers des matériaux plus complexes : études des interactions rayonnement/NPs

Des recherches centrées sur la compréhension des interactions rayonnement électromagnétique/NPs en phase gazeuse, ont également été menées ces dernières années [27–30]. Les travaux rapportés par le groupe de E. Rühl et par le groupe de Ahmed & Leone à l'*Advanced Light Source* (ALS, Berkeley) sont des références dans le domaine. Shu *et al.* s'intéressent aux effets de diffusion de photons UV avec des NPs de SiO_2 , traité dans le formalisme de la théorie de Mie. Wilson et collaborateurs [28] ont mis en évidence l'existence d'une asymétrie dans la distribution angulaire des photoélectrons émis d'une NP, lorsque les dimensions de cette dernière sont du même ordre de grandeur que la profondeur de pénétration des photons et que la profondeur d'échappement des électrons. Cet effet, initialement étudié sur des NPs de NaCl [28,29], est aujourd'hui connu sous le terme "**d'effet shadowing**", et a été mis en évidence expérimentalement sur de nombreux autres

matériaux. L'utilisation de sources laser intenses est également une voie de plus en plus prisée pour étudier des dynamiques ultra-rapides dans les NPs isolées (Zherebtsov *et al.* [30]). Plus récemment, Antonsson *et al.* ont étudié la dynamique d'ionisation grâce à des expériences pompe-sonde sur des NPs de NaCl [31].

Mais il faudra attendre quelques années pour voir émerger un intérêt encore plus appliqué à l'étude des NPs en phase gazeuse. Les enjeux soulevés par ces expériences ont été mis en évidence par les groupes de recherche de E. Rühl et de L. Bluhm [32] qui apparaissent comme les principaux contributeurs dans le domaine. Initiées dans les années 2008-2010 par ces deux groupes, les premières études d'XPS par rayonnement synchrotron appliquée aux NPs en phase gazeuse ont été rapportées par Meinen *et al.* [33] ainsi que Mysak *et al.* [34].

Les auteurs décrivent la mise au point d'un montage expérimental pour créer un faisceau de NPs focalisées grâce à une lentille aérodynamique, jusqu'à la région d'interaction avec le RS, ayant permis d'acquérir les premiers spectres XPS de NPs de SiO_2 isolées. Tandis que les travaux de Meinen *et al.* s'appuient sur la production *in-situ* de NPs et sur l'utilisation d'un piège à ions permettant de maximiser la densité de NPs au moment du processus de photoionisation, les résultats de Mysak *et al.* mettent en évidence la possibilité d'étudier des NPs produites *ex-situ*, par XPS proche de la pression atmosphérique. Cette technique est aujourd'hui connue sous le nom de "NAP-XPS" (*Near Ambient Pressure-XPS*).

En 2010, le groupe de Nahon et collaborateurs a également fait avancer les techniques de spectroscopie de bioaérosols grâce aux travaux réalisés sur la ligne de lumière DESIRS du synchrotron SOLEIL. Dans ce contexte, Gaie-Levrel *et al.* [35] rapportent la mise au point d'une source d'aérosols couplée à un spectromètre de coïncidence photoélectrons/photoions sur la ligne DESIRS, opérant dans le domaine VUV. L'ensemble expérimental a permis d'acquérir les spectres TOF et les spectres de photoélectrons de nano-biomolécules thermodésorbées de phénylalanine et de tryptophane.

- Vers des problématiques appliquées...

Une revue très exhaustive publiée par Antonsson *et al.* en 2012 [36], rassemble les principaux résultats expérimentaux obtenus sur des faisceaux de NPs isolées. Grâce aux développements techniques récents des lentilles aérodynamiques, les expériences d'interactions RX/NPs isolées permettent de déduire la taille, les propriétés de surface, les constantes optiques et la structure électronique locale des NPs. Dans cet article, les spectres d'absorption NEXAFS ("*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*") obtenus sur des NPs isolées de sulfate de sodium hydraté (sel de Glauber) et sur des NPs d'or fonctionnalisées permettent de tirer des informations sur la structure des nanocristaux ou sur l'interface entre le ligand et la NP. La distributions de taille et les propriétés optiques de NPs de dioxyde de silicium (SiO_2) ont également été obtenues par diffusion élastique des RX.

Enfin en 2013, les articles de Brown et collaborateurs [37] et de Sarma *et al.* [38] constituent les études les plus récentes décrivant l'apport de l'XPS pour répondre à des problématiques appliquées sur les NPs. Brown *et al.* montrent pour la première fois, comment la spectroscopie de photoémission appliquée sur des NPs non

supportées et produites par la technique de microjet liquide peut permettre de sonder l'interface NP/liquide. Sarma *et al.*, ainsi que Mukherjee *et al.* [39], s'intéressent plutôt à la spectroscopie de photoémission de NPs déposées, en montrant toutefois l'intérêt de cette technique pour étudier des structures cœur/coquille [38,39]. Les auteurs soulignent les problèmes de charges et le recouvrement des NPs lorsqu'elles sont déposées sur un substrat [38].

Ces expériences pionnières ont ouvert la voie à un nouveau champ d'investigation, avec des applications émergentes dans de multiples domaines, notamment en science des aérosols, en catalyse hétérogène, en photovoltaïque et en nanomédecine. Dans ce nouveau contexte visant à répondre à des problématiques appliquées, on peut citer l'expérience de Tchapyguine *et al.* [40], permettant de contrôler et suivre l'oxydation de NPs d' Ag_2O isolées, par spectroscopie en bande de valence, et l'expérience de Sublemontier *et al.* [41] qui s'intéressent à l'oxydation de NPs de Si par spectroscopie en couche interne. Cette étude a d'ailleurs été menée sur la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL.

Ainsi, il devient possible de sonder la surface des NPs, en s'affranchissant des effets induits par la présence d'un substrat. Les techniques de caractérisation des NPs déposées sur un substrat telles que l'AFM, le STM ou la spectroscopie appliquée aux solides, bien que puissantes, souffrent souvent des effets induits par la présence d'un substrat. En effet, il est connu que les techniques de microscopie à sonde locale telle que l'AFM fournit une image qui n'est autre que la convolution de la pointe, de l'échantillon et de la topographie de surface, tandis que la technique STM ne peut s'appliquer qu'à des matériaux conducteurs. La spectroscopie appliquée à des solides ou des NPs déposées souffre des effets de charge, induisant dans la plupart des cas un élargissement et un décalage des raies spectrales.

Dans la continuité de ces études de référence, le but des travaux présentés dans cette thèse sera de mettre en évidence l'intérêt, la faisabilité, les domaines d'applications, les apports et parfois les limites de la technique de spectroscopie de photoémission de NPs en phase gazeuse. Ces travaux de thèse suivent les développements instrumentaux réalisés dans le cadre d'un projet ANR reposant sur une collaboration entre les équipes de la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL, de la Freie Universität de Berlin, de l'université de Rennes et du CEA-Saclay.

1.3 Évolution de la structure électronique avec le nombre d'atomes

Nous allons présenter les concepts de base de la spectroscopie de photoélectrons. Puisque les thématiques de recherche de la ligne PLEIADES sont vastes et portent sur la spectroscopie d'électrons de différents systèmes en phase gazeuse (atomes, ions molécules, agrégats, NPs), un bref rappel des processus de base intervenant dans ces systèmes sera fait. Même si les atomes et molécules ne constituent pas le centre d'intérêt de la présente étude, nous verrons comment les informations liées aux processus de photoémission vont évoluer en passant d'un système atomique "simple" à des systèmes pluri-atomiques.

Aux différentes échelles considérées, la densité d'états (DOS) augmente lorsque l'on passe de l'atome isolé aux petits agrégats et aux NPs de plusieurs centaines de nm, approximées à un solide (Fig. 7). Dans les atomes et molécules, les niveaux d'énergie discrets permettront une excitation sélective de certains états électroniques. Lorsque le nombre de constituants augmente, les niveaux discrets donnent lieu à une structure de bande, où les niveaux d'énergie sont plus resserrés. La DOS sera la principale cause de l'élargissement des raies spectrales associées aux nanosystèmes. D'autres effets, que nous discuterons dans les sections suivantes, seront source d'élargissement supplémentaire des pics de photoémission.

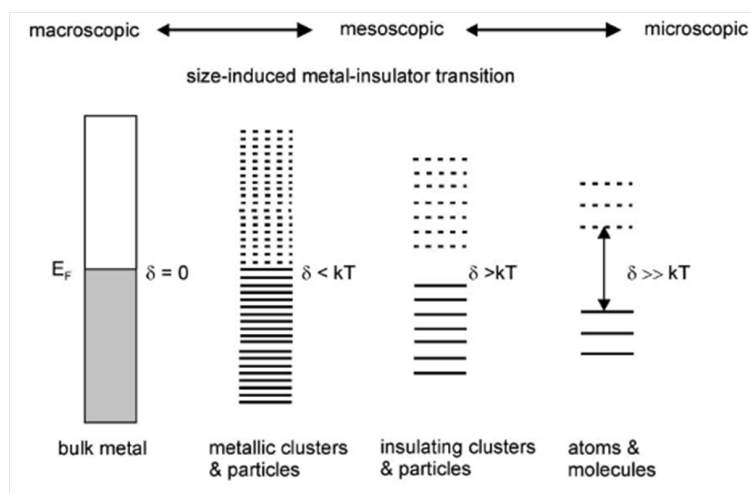


FIGURE 7 : Évolution du gap et de la densité d'états, lorsque le nombre d'atomes dans un système augmente (de droite à gauche). δ représente l'énergie du gap, kT est l'énergie thermique avec k constante de Boltzmann, et E_F est l'énergie de Fermi (en eV), d'après Edwards [42].

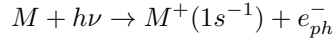
1.4 Notions "de base" : processus de photoémission dans les atomes et molécules

Lors de l'interaction photon/électron, deux cas peuvent se produire :

- si le photon a une énergie inférieure au seuil d'ionisation, l'électron sera promu d'un niveau de cœur vers une orbitale non-occupée, l'atome est dans un état excité
- si à l'inverse le photon a une énergie supérieure au seuil d'ionisation, l'électron sera promu vers un niveau du continuum (on parle dans ce cas de "photoélectron") et laissera l'atome dans un état ionisé

Les processus d'excitation ou d'ionisation en couche K d'une molécule M interagissant avec un photon X d'énergie $h\nu$ (excitation non résonante) ou $h\nu_{res}$ (excitation résonante) peuvent être décrits par les schémas réactionnels suivants [43] :





où V représente une orbitale de valence inoccupée et e_{ph}^- le photoélectron éjecté. Son énergie cinétique E_c est liée à l'énergie du photon $h\nu$ par le principe de l'effet photoélectrique, comme définit dans l'équation 1.1. Ces processus mènent à des espèces instables avec une lacune en couche interne dont le temps de vie est de l'ordre de la femtoseconde (fs), soit 10^{-15} s. Ce temps de vie (τ) est lié à l'incertitude sur l'énergie du niveau électronique (Γ) par le principe d'incertitude d'Heisenberg, comme indiqué dans l'équation 1.3 :

$$\Gamma \cdot \tau > \hbar \tag{1.3}$$

Les espèces instables peuvent se désexciter par mouvement nucléaire (vibration moléculaire ou dissociation) et par relaxation électronique. Dans la majorité des cas, la relaxation électronique précède la relaxation nucléaire, mais dans certains cas, les deux processus peuvent être en compétition comme nous le verrons au **Chapitre 3**. La relaxation électronique peut se faire de manière radiative, mais pour les éléments légers ($Z < 35$), la désexcitation non-radiative (ou effet Auger) est la plus probable. Les processus de désexcitation survenant dans les molécules polyatomiques ainsi que les effets accessibles grâce à la spectroscopie à haute résolution sont décrits dans la Ref. [44]. Ces mécanismes sont schématisés sur la Figure 8, issue de la Ref. [44].

- Après photoionisation en couche interne (excitation du photoélectron vers un état du continuum, Fig. 8a), l'effet Auger normal est la voie de désexcitation la plus probable pour les éléments légers (Fig. 8b). Dans ce cas, un électron d'une couche plus externe vient combler la lacune en couche interne et un autre électron est éjecté dans le continuum.

Plus rarement, une désexcitation radiative, au cours de laquelle un photon $h\nu_{fluo}$ est émis, peut survenir dans les éléments lourds (Fig. 8c).

- Après excitation résonante d'un électron en-dessous du seuil d'ionisation vers une orbitale moléculaire (Fig. 8d), des processus de type Auger résonant *participateur* et *spectateur* peuvent avoir lieu. Dans l'effet Auger résonant *participateur* (Fig. 8e), l'électron promu vers l'orbitale moléculaire participe au processus de relaxation. Au contraire, dans l'effet Auger résonant *spectateur* (Fig. 8f), l'électron excité reste sur l'orbitale, tandis que deux autres électrons participent à la relaxation Auger.

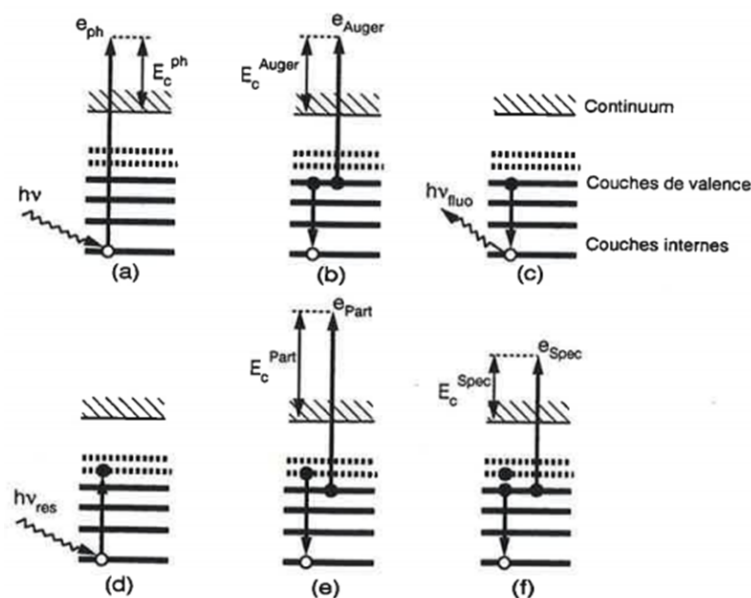


FIGURE 8 : Schéma des processus de relaxation électronique survenant après photoionisation en couche interne (a) et après photoexcitation résonante (d). Les processus de désexcitation Auger et radiatifs sont représentés dans les schémas (b), (c), (e), (f), d'après Miron [44].

1.5 Cas des nanoparticules : photoémission dans un solide

Dans la gamme de taille des systèmes que nous considérerons dans cette étude, les processus de photoémission dans les nanoparticules peuvent être assimilés à ceux se produisant dans un solide. Contrairement au cas des molécules, les électrons émis d'une particule devront parcourir une distance plus grande pour être émis du solide.

Lorsqu'un photon X d'énergie supérieure au seuil d'ionisation interagit avec les atomes d'un solide, un électron est éjecté du fait de l'effet photoélectrique. Mais dans le cas du solide, une énergie supplémentaire sera nécessaire pour arracher l'électron de la surface. Cette énergie, communément appelée "travail de sortie" est noté ϕ . L'énergie du photoélectron émis est donnée par l'équation 1.4 où E_c représente l'énergie du photoélectron et E_L l'énergie de liaison.

$$E_c = h\nu - E_L - \phi \quad (1.4)$$

Il est important de préciser que dans la majorité des résultats portant sur les spectres de photoélectrons de solides, l'énergie est référencée par rapport à la position du niveau de Fermi. Dans ce cas, le niveau de Fermi de l'échantillon s'aligne avec le niveau de Fermi du spectromètre (les deux étant en contact électrique) et le travail de sortie "réellement mesuré" est celui du spectromètre. La valeur du travail de sortie dépend donc des conditions expérimentales, de la calibration du spectromètre, de l'échantillon [45]. C'est pourquoi, pour

un même matériau, il est souvent très difficile de trouver dans la littérature un consensus sur la calibration en E_L , ce qui complexifie la comparaison entre les différentes études.

Notre méthode apporte un avantage considérable. Dans notre cas, où les NPs sont libres de tout substrat, l'énergie sera référencée par rapport au niveau du vide, et l'on pourra s'affranchir de cette dépendance avec le travail de sortie de l'analyseur, souvent source de divergence. Nos conditions expérimentales nous donneront donc accès à l'échelle absolue en E_L (ou E_c) de l'élément considéré.

1.5.1 Processus de photoémission dans un solide

Dès 1958, Spicer et Berglund proposent un mécanisme en trois étapes pour décrire la photoémission dans un solide [1, 2, 46, 47] :

- photoexcitation de l'électron vers un état de haute énergie
- transport de l'électron jusqu'à la surface, avec perte d'énergie due aux processus de diffusion dans le solide. La probabilité pour un électron d'atteindre la surface avec suffisamment d'énergie pour s'échapper du solide suit une loi exponentielle $\exp[-x/L(E)]$, qui dépend de la profondeur "x" à laquelle l'électron est excité, et d'une longueur de diffusion caractéristique $L(E)$ liée à l'énergie de l'électron [2]
- passage de la surface jusqu'au vide

Selon ce modèle, les électrons ayant suffisamment d'énergie seront diffusés élastiquement et pourront traverser la surface sans perte d'énergie, donnant lieu au pic de photoémission principal.

Les électrons diffusés inélastiquement mais atteignant le spectromètre donneront lieu à un élargissement spectral ou à des pics satellites. Les pertes inélastiques peuvent résulter des interactions "électrons-phonons", ainsi que des interactions "électron-électron" et "électron-plasmon". Enfin, les électrons fortement diffusés et dont l'énergie a été dissipée dans le solide donneront lieu à un fond continu.

1.5.2 Profils des pics de photoémission : largeur des pics XPS

1.5.2.1 Intensité des pics de photoémission

Lorsqu'elle est appliquée à un solide (ou à une NP déposée), l'XPS peut fournir une information quantitative sur la proportion atomique contenue dans le matériau. L'intensité des pics contient en effet une information sur la stoechiométrie chimique de l'échantillon (concentration atomique n_i) comme indiqué dans l'équation 1.5. Par extension, il est également possible de déterminer, à partir de cette équation, une épaisseur correspondant à un adsorbat déposé sur un substrat en considérant les intensités relatives.

$$I_i \propto n_i * T(E_c) * L_{ij} * \sigma_{ij}(E_c) * \lambda(E_c) * \cos\theta \quad (1.5)$$

où n_i est la concentration atomique en élément i , $T(E_c)$ est la fonction de transmission de l'analyseur, L_{ij} est le paramètre d'asymétrie, σ_i est la section efficace de photoionisation de l'élément i , $\lambda(E_c)$ est le libre parcours moyen inélastique de l'électron, $\cos\theta$ est l'angle d'émission du photoélectron par rapport à la normale à la surface

Dans le cas des NPs en phase gazeuse, la situation est plus complexe. Pour extraire une information quantitative il faudrait assumer plusieurs hypothèses :

- *la densité de NPs reste constante au cours du temps. Autrement dit, entre deux acquisitions, la variation de l'intensité des pics ne dépendrait pas de la densité de NPs dans la région d'interaction.*
- *la concentration atomique est homogène d'une NP à l'autre. Quelque soit l'origine des NPs (commerciales ou synthétisées en laboratoire), il faudrait être certain que chaque NP soit parfaitement identique, étant donné que l'échantillon est constamment renouvelé au niveau de la zone d'interaction avec le RS.*
- *la géométrie de surface des NPs peut être paramétrable en considérant un facteur de correction. En effet, contrairement au solide infini, où la surface est considérée comme "plane", la surface d'une NP de quelques nm sera courbée. Les photons arrivant sur les bords de la NP ne vont donc pas sonder la même profondeur que les photons qui interagissent au centre de la NP. Ces effets de bords ont notamment été pris en compte pour évaluer une épaisseur d'oxyde à la surface de NPs de Si [41].*
- *le libre parcours moyen des électrons, ainsi que la section efficace d'ionisation doivent être connus et/ou constants dans les conditions d'acquisition. S'il est possible, en science des surface, de maîtriser rigoureusement l'état de surface d'un matériau, et de contrôler une épaisseur de couche dans le cas d'un adsorbat, le fait de travailler sur des NPs produites par des techniques d'aérosols limite cette précision.*

Pour ces raisons, il sera difficile d'extraire une information fiable sur une quantité atomique. Du fait de l'introduction des NPs sous vide basée sur la technique d'aérosol utilisé dans ce travail, de nouvelles NPs sont continûment focalisées au niveau de la zone d'interaction avec le RS. Les photons ne vont donc pas sonder une surface unique mais plusieurs NPs aléatoirement orientées. L'intensité (ou l'aire) des pics de photoémission reflètera donc une information statistique sur l'état de surface des NPs.

Nous verrons dans les Chapitres suivants que pour permettre une analyse semi-quantitative, il faudra considérer les intensités relatives des pics, en comparant, dans la mesure du possible, des composantes spectrales contenues sur un même spectre (même acquisition).

1.5.2.2 Largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur des pics de photoémission ("*Full Width at Half Maximum*"), que nous noterons "FWHM", constitue une autre grandeur d'importance en XPS qui revêt des informations sur la physique du système. La FWHM totale du pic est vue comme la convolution de plusieurs contributions (Γ_i). Il est utile de différencier le cas des atomes/molécules au cas du solide pour lequel les sources d'élargissement spectral sont plus nombreuses et plus intenses (équation 1.5.2.2) :

$$\Gamma_{molecule} = (\Gamma_{\tau}^2 + \Gamma_{exp}^2 + \Gamma_{vib}^2 + \Gamma_{rot}^2 + \Gamma_{Doppler}^2)^{1/2}$$

$$\Gamma_{solide} = (\Gamma_{\tau}^2 + \Gamma_{exp}^2 + \Gamma_{ph}^2 + \Gamma_{plas}^2 + \Gamma_{surf}^2 + \Gamma_{SCLS}^2 + \Gamma_{inh}^2 + \dots)^{1/2}$$

- Γ_{τ} est la largeur due à la durée de vie finie de la lacune en couche interne, définie comme $\Gamma_{\tau} = \hbar/\tau$. La largeur naturelle a une contribution majoritaire dans les spectres des atomes et molécules, donnant lieu à un profil Lorentzien dans les pics de photoémission, mais devient une source d'élargissement minoritaire dans les spectres des solides. Les énergies d'excitation vibrationnelles et rotationnelles contribuent également à la FWHM totale, et pourront être résolues si la résolution expérimentale le permet. Le mouvement des molécules en phase gazeuse donne lieu à une autre source d'élargissement : $\Gamma_{Doppler}$. L'élargissement Doppler est lié à l'agitation thermique des molécules. Si l'effet Doppler translationnel était déjà connu de la communauté de spectroscopistes depuis plusieurs années, le rôle du mouvement rotationnel des molécules dans l'élargissement des pics de photoémission a été mis en évidence très récemment sur la ligne de lumière PLEIADES.¹ Les deux effets Doppler (translationnel et rotationnel), sont rassemblés ici sous le même terme $\Gamma_{Doppler}$ et doivent être pris en compte dans les spectres de photoémission à ultra-haute résolution des atomes et molécules.
- La seconde source d'élargissement commune aux deux systèmes correspond à un élargissement expérimental (Γ_{exp}), résultant de la bande passante des photons excitateurs (monochromateur) et de la résolution de l'analyseur.
- Les spectres de matériaux solides exhibent de nombreuses autres sources d'élargissement. Citrin *et al.* [50] ont montré que les phonons (dûs aux vibrations du réseau cristallin) constituent la cause principale d'élargissement spectral dans les solides. D'autres effets, comme les plasmons (Γ_{plas}) ou les effets structuraux (surface reconstruite, défauts de surface), Γ_{surf} , peuvent contribuer à la largeur totale.

Les déplacements chimiques associés aux atomes de surface et aux atomes de volume, lorsqu'ils ne sont pas résolus, mènent également à un élargissement spectral, comme discuté dans la section 1.5.3 [51].

1. L'existence d'un élargissement de type Doppler rotationnel dans les spectres de photoélectrons de molécules a été confirmée expérimentalement pour la première fois sur la ligne de lumière PLEIADES, validant les résultats prédits par la théorie, par Sun, Wang et Gel'mukhanov [48]. Les résultats ont montré que la contribution rotationnelle est du même ordre de grandeur que l'élargissement Doppler translationnel [49], et détient une part non négligeable sur l'élargissement des pics de photoémission.

Ces déplacements chimiques sont généralement connus sous le terme de *SCLS* pour "*Surface Core Level Shift*" et sont par conséquent notés Γ_{SCLS} dans l'équation 1.5.2.2.

Enfin, une autre source d'élargissement est à prendre en compte : l'élargissement inhomogène " Γ_{inh} ", qui correspond à la superposition de pics des atomes de surface, dont les décalages chimiques sont légèrement différents et ne peuvent pas être résolus. Dans le cas des NPs en phase gazeuse orientées aléatoirement, cette source d'élargissement sera plus importante que sur des surfaces. La contribution des différentes faces cristallines et des sites atomiques sondés, gouvernés par des effets statistiques, vont contribuer à augmenter Γ_{inh} .

1.5.3 Décalage en énergie de liaison : déplacement chimique

L'un des outils les plus puissants de la spectroscopie de photoélectrons est sans doute la notion de **déplacement chimique**, qui traduit le décalage en énergie de liaison des pics de photoémission en couche interne, en fonction de l'environnement chimique de l'atome sondé. L'énergie de liaison d'un électron est la différence d'énergie totale entre l'état initial à N électrons et l'état final à $(N-1)$ électrons :

$$E_L = E^{N-1}(final) - E^N(initial) \quad (1.6)$$

Le déplacement chimique dépend de l'état initial (atome neutre, avant création de la lacune en couche interne) et de l'état final (atome ionisé) [52].

1.5.3.1 État initial et état final dans le déplacement chimique

L'approximation des "orbitales gelées" du théorème de Koopmans (TK), stipule qu'en l'absence de relaxation du système, c'est-à-dire si les orbitales passives (non ionisées) ne sont pas autorisées à relaxer après création de la lacune en couche interne, alors l'énergie de liaison est égale à l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute :

$$E_L(TK) = -\epsilon_i \quad (1.7)$$

et l'énergie du système sera alors gouvernée par les effets **de l'état initial**.

Cependant, une description complète du déplacement chimique nécessite de prendre en compte l'état final du système, dans lequel les orbitales passives vont relaxer autour de la lacune en couche interne [53]. D'après R.L. Martin et D.A. Shirley, le décalage en énergie de liaison, communément appelé "déplacement chimique" sera alors donné par la somme d'au moins trois contributions [54] :

$$\Delta E_L = -\Delta\epsilon_i - \Delta E_{relaxation} + \Delta E_{corr} \quad (1.8)$$

où $\Delta\epsilon_i$ représente le déplacement chimique d'après l'approximation de Koopmans (contribution de l'état initial), $\Delta E_{relaxation}$ est l'énergie de relaxation due à l'**écranage des électrons environnants** après éjection du photoélectron en couche interne (relaxation intra et extra-atomique) et représente la contribution de l'état final. ΔE_{corr} est l'énergie de corrélation électronique, pouvant amener une contribution négative ou positive à l'énergie d'ionisation, mais est souvent négligée par rapport aux deux autres termes.

1.5.3.2 Déplacement chimique atomes de surface/atomes de volume : SCLS

Dans les spectres de photoémission des agrégats, NPs et solides, un déplacement chimique bien connu est celui observé entre les atomes se trouvant à la surface, et ceux se trouvant en volume. Ce déplacement chimique est connu sous le terme de "SCLS" ("*Surface Core-level Shift*") :

$$\Delta E_{SCLS} = E_L(Surface) - E_L(Volume) \quad (1.9)$$

Bagus *et al.* [51] ont montré que ce déplacement est lié à deux paramètres : l'environnement physique et la liaison chimique de l'atome ionisé en couche interne. Dans le cas spécifique d'une espèce adsorbée sur une surface, Bagus attribue le déplacement SCLS à un effet conjoint du potentiel électrostatique induit par l'espèce adsorbée et à la polarisation de la densité de charges du substrat en réponse à ce potentiel. Nous verrons dans le **Chapitre 5** une manifestation de ces effets sur les spectres de NPs-Si oxydées.

1.5.3.3 Adsorbat à la surface d'un substrat

L'énergie de liaison des photoélectrons issus d'une molécule isolée (en phase gazeuse), sera différente de leur énergie lorsque la molécule est liée à une surface [54].

Après photoionisation d'une molécule adsorbée sur un substrat, les électrons de valence du substrat vont se polariser pour écranter la lacune en couche interne de l'adsorbat. Cet écranage induit donc une nouvelle énergie de relaxation " $E_R(ads)$ ", due à la liaison molécule-substrat. L'énergie de liaison des orbitales de cœur de la molécule adsorbée sera donc diminuée de la quantité " $E_R(ads)$ " par rapport à l'énergie de la molécule en phase gazeuse.

1.6 De la matière diluée à la matière condensée en phase gazeuse : enjeux expérimentaux et spectroscopiques

En passant des atomes et molécules aux nanosystèmes en phase gazeuse, nous avons vu dans la section précédente que de nombreuses autres sources d'élargissement spectral contribueront à augmenter la FWHM

TABLE 1.1 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures XPS Si 2p de la molécule SiF_4 et des NPs. La signification des paramètres relatifs au spectromètre et au monochromateur sont définis dans le **Chapitre 2** et en **Annexe A**.

Paramètres exp.	h ν (eV)	pas (eV)	$E_{passage}$ (spectro)	fente spectro	fente Mono	nbr points
SiF_4	155	0.005	20 eV	0.3 mm	85 μ m	662
Si NPs	158	0.05	50 eV	0.8 mm	200 μ m	282

totale des pics de photoémission. Ainsi nous devons nous attendre à une "perte de résolution", liée à la physique du système et aux conditions expérimentales mais également à une perte d'intensité du signal de photoémission. Pour appréhender ces difficultés, deux exemples sont donnés mettant en évidence l'évolution de ces deux paramètres lorsque l'on passe de l'étude des molécules aux NPs.

1.6.1 Évolution du signal de photoémission

La Figure 9 présente les spectres de photoémission d'un même élément, le Silicium (Si), contenu dans la molécule de Tétrafluorosilane (SiF_4) et dans des NPs de Si tous deux enregistrés sur la ligne de lumière PLEIADES. Les conditions de mesures sont portées dans le Tableau 1.1. Les deux spectres ont été représentés sur un même axe d'intensité, et le flux de photons a été enregistré pour s'assurer qu'il n'influe pas sur la différence d'intensité observée.

Après seulement 4 balayages obtenus en moins de 10 min, le spectre du Si 2p de la molécule SiF_4 donne lieu à une intensité de $30 \cdot 10^3$ coups, tandis que le spectre des NPs atteint seulement 2000 coups après 38 balayages soit plus d'une heure d'accumulation. Les conditions expérimentales (fente de sortie du monochromateur et fente d'entrée de l'analyseur d'électrons) sont en outre beaucoup plus sélectives pour le spectre du Tétrafluorosilane (voir Tableau 1.1), qui aurait tendance à diminuer l'intensité au profit d'une meilleure résolution.

L'intensité du signal, liée à la densité de l'échantillon, semble être la première difficulté expérimentale à surmonter, qui aura une influence directe sur le temps de mesure pour les expériences portant sur les nanosystèmes en phase gazeuse.

1.6.2 Évolution de la résolution

Dans la sous-section 5.2 nous avons vu que de nombreux effets physiques augmentent la largeur des pics de photoémission. Mais la largeur expérimentale souffrira aussi de la diminution de densité de matière : si l'intensité du signal et la résolution sont deux paramètres qui sont connus pour évoluer dans le sens opposé,

1.6. DE LA MATIÈRE DILUÉE À LA MATIÈRE CONDENSÉE EN PHASE GAZEUSE : ENJEUX EXPÉRIMENTAUX ET SPECTROSCOPIQUES

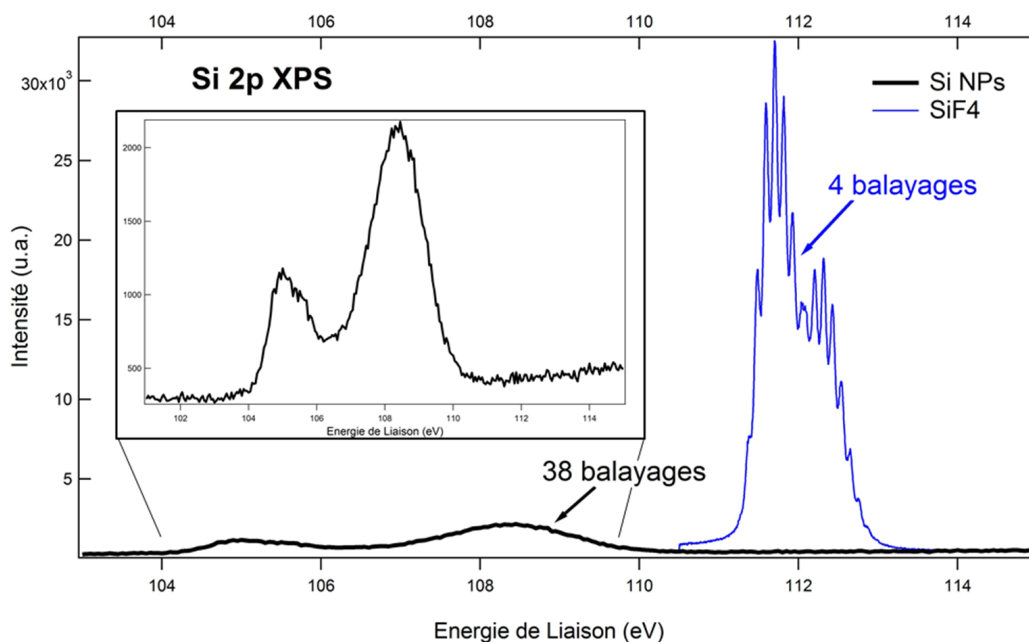


FIGURE 9 : Spectres de photoémission au niveau 2p du Si contenu dans la molécule de Tétrafluorosilane (SiF_4) et dans les NPs de Si. L'axe des intensités est le même pour les deux spectres afin de mettre en évidence l'évolution du signal dans les deux cas. L'insert représente un agrandissement du spectre XPS Si 2p des NPs.

nous verrons que pour pallier la diminution d'intensité du signal de photoémission, il faudra sacrifier la résolution expérimentale. Un exemple est donné sur la Figure 10 qui représente les spectres XPS Si 2p de la molécule de Silane SiH_4 et des NPs, tout deux obtenus sur la ligne PLEIADES. La résolution expérimentale totale a été indiquée sur la Figure 10, et les paramètres expérimentaux sont portés dans le Tableau 1.2. Le taux de comptage de photoélectrons issus des molécules est tel que la fente du monochromateur et les paramètres de l'analyseur peuvent être choisis de sorte à atteindre une résolution ultime de 14 meV et permet de résoudre la structure vibrationnelle des pics de photoémission. La résolution expérimentale du spectre des NPs est près de 10 fois supérieure. Outre les paramètres expérimentaux, les effets physiques (phonons, désordre structural, propriétés de surface, présence d'adsorbat) viennent s'ajouter à cet élargissement.

Il apparaît donc évident que les outils de la spectroscopie haute résolution conventionnellement appliqués aux atomes et molécules (calcul de la largeur induite par le temps de vie de la lacune en couche interne), ne pourront pas s'appliquer rigoureusement à des systèmes plus gros lors du processus de photoionisation. Il faudra donc s'adapter à cette évolution des données et tirer des informations structurales à partir de conditions expérimentales parfois drastiques, en s'aidant des systèmes de référence déjà connus.

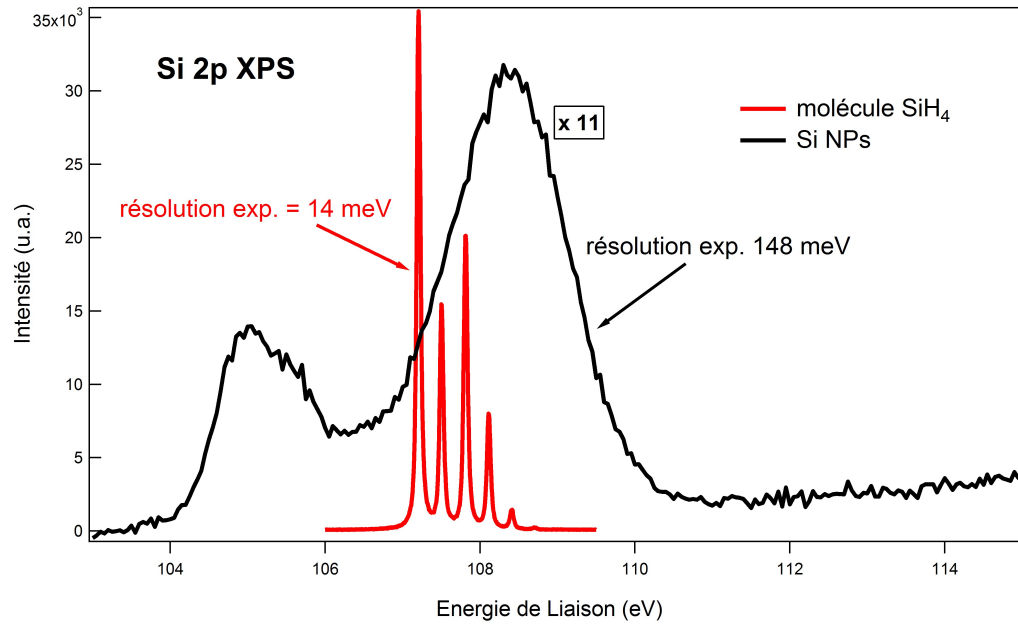


FIGURE 10 : Spectres de photoémission du niveau $2p$ du Si contenu dans la molécule de Silane (SiH_4) et dans les NPs de Si. L'intensité du spectre correspondant aux NPs a été multipliée par un facteur 11 pour une meilleure visibilité. L'axe des énergies est représenté en E_L et n'a pas été modifié pour rendre compte de la résolution.

TABLE 1.2 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des mesures XPS Si $2p$ de la molécule SiH_4 et des NPs. La signification des paramètres relatifs au spectromètre et au monochromateur sont définis dans le **Chapitre 2** et en **Annexe A**.

Paramètres exp.	$h\nu$ (eV)	pas (eV)	E_{passage} (spectro)	fente spectro	fente Mono	rés. exp.
SiH_4	190	0.005	20 eV	0.2 mm	65 μm	14 meV
Si NPs	158	0.05	50 eV	0.8 mm	200 μm	148 meV

1.7 Conclusion

Dans ce chapitre introductif, nous avons posé les bases de la structure de la matière et sa conceptualisation à travers l'Histoire. Nous avons vu que si l'Homme s'est progressivement intéressé à des systèmes de plus en plus "complexes" en terme de densité d'atomes, en passant de l'atome isolé aux solides, l'ère de la nanostructuration a paradoxalement conduit ce dernier à fabriquer des systèmes de dimension plus réduite (de l'ordre du nm) et de passer du solide cristallin infini aux NPs et aux agrégats. Les propriétés de surface des nanosystèmes sont exploitées dans de très nombreux domaines (catalyse hétérogène, science des aérosol, nanopharmaceutique et nanomédecine...) et répondent aujourd'hui à un besoin industriel planétaire.

Cette transition entre les différentes échelles de la matière fait parfaitement écho aux thématiques de recherche de la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL sur laquelle s'est déroulée l'ensemble de cette Thèse. La ligne PLEIADES est dédiée à l'étude de la matière dite "diluée" (atomes, ions et molécules en phase gazeuse) par spectroscopie haute résolution de RX-mous fournis par rayonnement synchrotron. Considérée comme une ligne de référence internationale en physique atomique et moléculaire, la ligne PLEIADES a vu s'élargir, depuis quelques années, ses champs d'investigation aux nanosystèmes (NPs et agrégats) en phase gazeuse, permettant de s'intéresser à des problématiques propres à la physique des matériaux.

À présent que nous avons posé les concepts de base de la spectroscopie de photoémission, et que nous avons montré comment les données spectrales vont évoluer en passant des molécules aux NPs, nous allons voir leur mise en application sur divers nanosystèmes. Pour ce faire, une description de la ligne PLEIADES et de son instrumentation spécifique à l'étude des agrégats et des NPs est faite dans le **Chapitre 2**. Dans le **Chapitre 3**, nous verrons comment évoluent les informations structurales en passant des molécules aux petits agrégats et aux NPs. Enfin, les **Chapitres 4 à 6** présentent les études XPS réalisées sur la ligne PLEIADES sur différentes NPs et l'intérêt applicatif qui en découle.

Chapitre 2

Ligne de lumière et instrumentation

2.1 Ligne de lumière et instrumentation

PLEIADES est une ligne de lumière à ultra-haute résolution dédiée aux études spectroscopiques de physique atomique et moléculaire en phase diluée (atomes, molécules, ions, agrégats, nanoparticules en phase gazeuse). Le pouvoir résolvant varie de 20 000 à 100 000 dans la gamme d'énergie 35 -1000 eV avec un flux de photons de l'ordre de 10^{13} ph/s/sr. Le faisceau de photons X peut être accordé sur une large gamme d'énergies (de 10 à 1000 eV) grâce à deux onduleurs placés en tête de ligne (voir Fig. 11) :

- un onduleur à aimants permanents de 80 mm de période (HU80) de type Apple II fournissant des photons dans la gamme 35 -1000 eV
- un onduleur électromagnétique de 256 mm de période (HU256) produisant des photons entre 9 et 400 eV.

A la sortie des onduleurs, la bande passante du faisceau de photons est large (plusieurs eV). Le faisceau est monochromatisé grâce à un monochromateur de type "Peterson modifié" comportant quatre réseaux : 400 traits/mm, 600 traits/mm, 1200 traits/mm et 1400 traits/mm. Ces réseaux holographiques à espacement de traits variable et à profondeur de gravure variable (VLS/VGD) ont été développés conjointement par le groupe optique de SOLEIL et la compagnie Horiba Jobin-Yvon pour les lignes nécessitant une très haute résolution. La variation de la profondeur de gravure permet, par une translation perpendiculaire à l'axe de propagation des photons, d'ajuster la condition de blaze et d'optimiser l'efficacité de diffraction en fonction de la longueur d'onde [55].

La ligne se divise en trois branches différentes :

- la branche A, permettant d'étudier la photoionisation des ions
- la branche B (branche centrale) permettant d'accueillir l'équipement des utilisateurs
- la branche C sur laquelle sont réalisées toutes les expériences de spectroscopie d'atomes, molécules, agrégats et NPs.

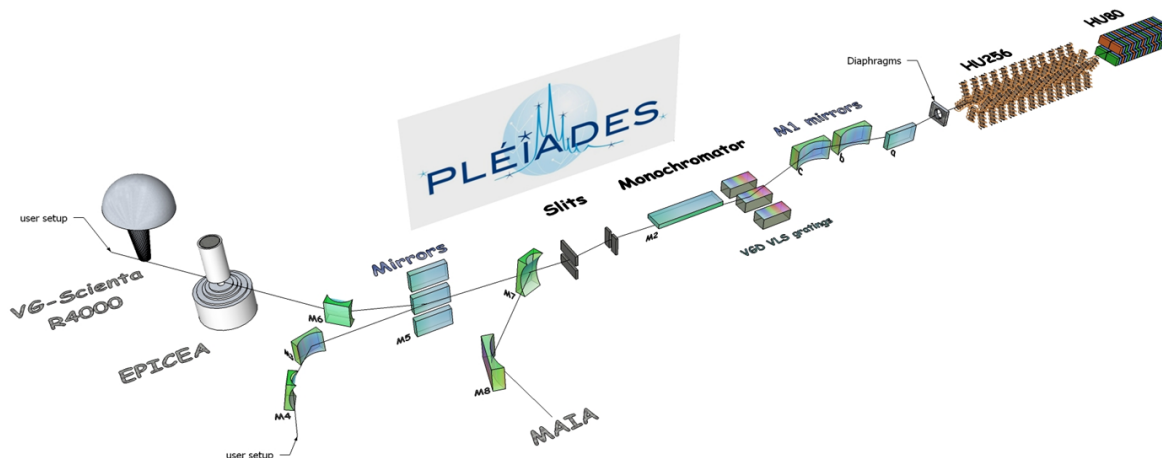


FIGURE 11 : Schéma descriptif de la ligne de lumière PLEIADES du Synchrotron SOLEIL.

La branche C comporte deux stations expérimentales : un spectromètre VG-SCIENTA R4000 à haute résolution dédié aux expériences de spectroscopie de photoélectrons, et la station EPICEA, utilisée pour les expériences de spectroscopie de coïncidence électrons/ions (PEPICO et AEPICO). **L'ensemble des résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus avec le spectromètre commerciale haute résolution VG-SCIENTA R4000 à analyseur hémisphérique.** Une description complète de ce spectromètre peut être trouvée en **Annexe A**.

2.2 Instrumentation pour l'étude des NPs et des agrégats

L'idée est de pouvoir appliquer les méthodes de spectroscopie par RS, qui se sont montrées jusqu'alors très efficaces pour étudier les processus de désexcitation des atomes et des molécules simples à des systèmes plus complexes, comme les agrégats et les NPs. Le projet visant à étudier l'interaction d'agrégats et de nanoparticules avec le RS sur une ligne de spectroscopie en phase gazeuse, a nécessité de concevoir une source capable de produire ou introduire ces systèmes sous vide, puis de focaliser le flux de particules jusqu'à la région d'interaction à l'intérieur de la chambre du spectromètre.

2.2.1 La chaîne d'aérosolisation

2.2.1.1 Atomisation des NPs en phase gazeuse

Pour l'étude XPS en phase gazeuse, un faisceau de NPs libres est créé puis focalisé jusqu'à la région d'interaction. Les NPs sont produites *ex-situ* puis dispersées dans une suspension (eau ou solvant organique). Le faisceau de NPs est produit par "atomisation", c'est-à-dire dispersion en microgouttelettes de la suspension

contenant les NPs en solution. Un atomiseur commercial (*modèle TSI Inc. 3076*) est utilisé avec un gaz porteur (Ar ou N_2) pour transporter le faisceau de NPs.

Le gaz est porté à une pression légèrement supérieure à P_{atm} , fournissant un débit de sortie de 3.0 L/min et une densité de NPs de l'ordre de 10^7 particules/ cm^3 . Le jet de NPs passe à travers des sécheurs en gel de silice afin de s'affranchir de l'eau autour des particules. Le flux en sortie de la chaîne d'aérosolisation est divisé avant d'être dirigé à l'entrée de la source de NPs (MPSC) pour être transporté jusqu'à la région d'interaction. L'ensemble du montage expérimental d'aérosolisation et de focalisation est visible sur la Figure 12.

2.2.1.2 Détermination de la distribution de taille des NPs

La distribution granulométrique de l'aérosol de NPs peut être suivi en temps réel. Lorsque le flux en sortie de la chaîne d'aérosolisation est divisé, une partie de l'aérosol est dirigée vers un spectromètre de mobilité électrique, (TSI SMPS, "*Scanning Mobility Particle Sizer*"), voir Fig. 12. Utilisé en physique des aérosols et pour les études de particules ultra-fines, le SMPS fournit le diamètre de mobilité et la concentration des NPs [56]. Le SMPS comprend un analyseur de mobilité différentielle (DMA 3081, "*Differential Mobility Analyzer*") qui permet de "trier" les particules selon leur taille. Les particules sélectionnées sont ensuite comptées individuellement grâce à un compteur à noyaux de condensation à eau (CPC 3786, "*Condensation Particle Counter*").

Le diamètre moyen des NPs peut également être déterminé *ex-situ* par microscopie. Dans les résultats présentés dans cette Thèse, sauf indication contraire, le microscope électronique à balayage (MEB, *Karl Zeiss ultra 55*) et le microscope électronique en transmission (MET, *Philips CM12*) du CEA-Saclay (CEA IRAMIS/DSV) ont été utilisés pour évaluer le diamètre moyen et la morphologie des NPs étudiées. Pour ce faire, les suspensions de NPs étudiées en XPS sont diluées (jusqu'à une concentration de 5.10^{-2} - 1.10^{-1} $g.L^{-1}$). Une goutte de la solution est déposée sur un substrat MET/MEB (grilles circulaire de carbone poreux sur substrat de cuivre, Diamètre = 3 mm, *Agar Scientific*)

2.2.2 La source de nanoparticules et d'agrégats : la MPSC ("Multipurpose source chamber")

Afin de développer un équipement polyvalent qui s'adapte aux installations de la ligne, une source mobile a été conçue par A. Lindblad *et al.* [57] pour les activités de recherche de la ligne. La mobilité de la source est une condition prépondérante puisqu'elle peut être connectée aux spectromètres SCIENTA et EPICEA ou à une autre chambre de test sous vide, offrant la possibilité de s'adapter au type d'expérience de spectroscopie souhaitée.

La source, dite MPSC ("*Multipurpose source chamber*") permet d'opérer avec des NPs, des agrégats et des jets moléculaires d'où son appellation de source "polyvalente". Une description détaillée de la MPSC est

2.2. INSTRUMENTATION POUR L'ÉTUDE DES NPS ET DES AGRÉGATS

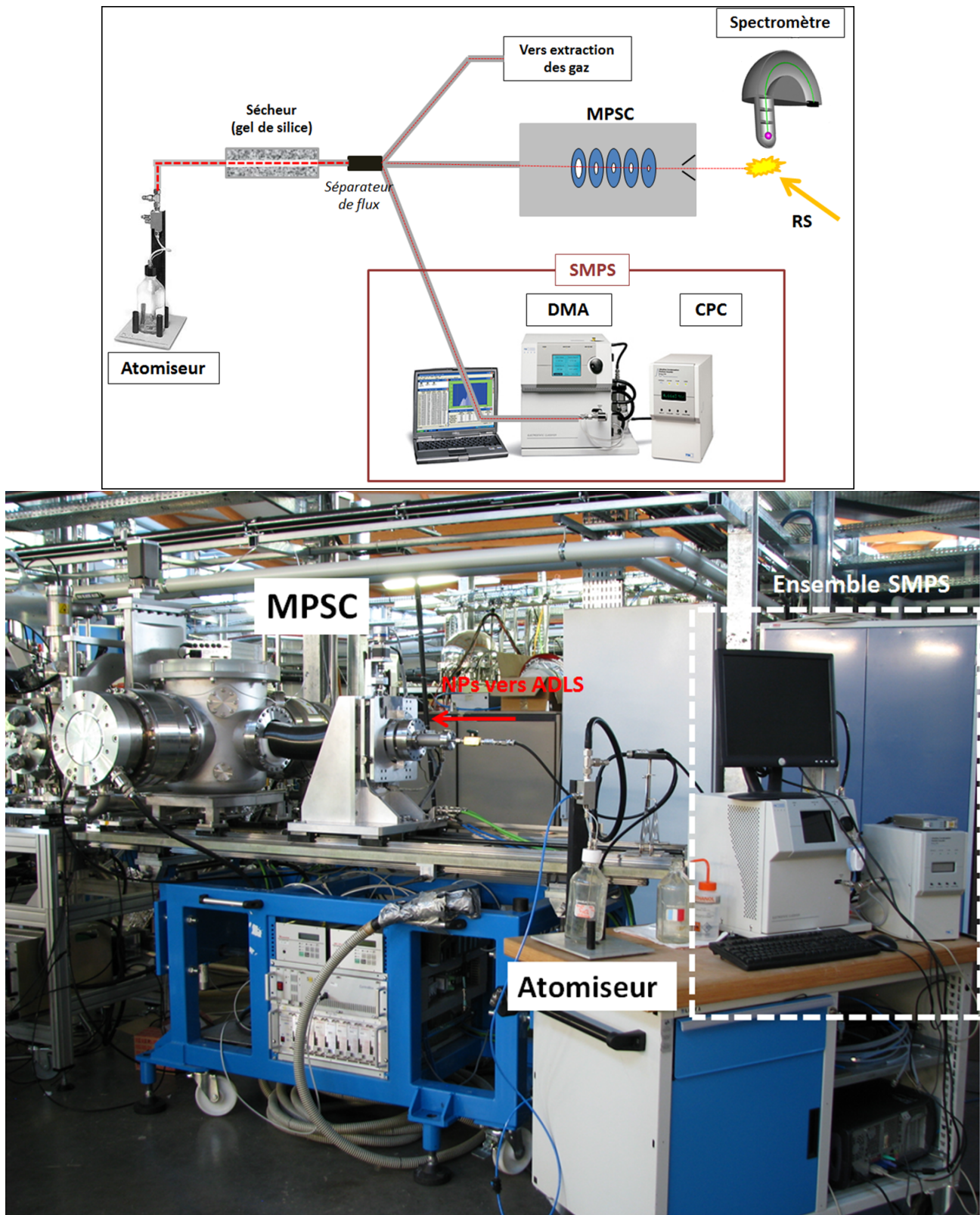


FIGURE 12 : Schéma du montage comprenant la chaîne d'aérosolisation (atomiseur), l'ensemble SMPS d'étude granulométrique et la source de focalisation des NPs (MPSC) (haut) - Photographie du montage installé sur la ligne de lumière PLEIADES (bas).

donnée dans la ref. [57]. La MPSC (Fig. 13) est constituée d'une chambre pompée sous vide et connectée au spectromètre par un tube se prolongeant dans la chambre d'analyse (voir le mur dépeint en noir sur la Figure 13). Ce tube porte à son extrémité un écorceur permettant d'assurer un pompage différentiel entre la MPSC ($P = 10^{-4}$ mbar) et la chambre du spectromètre ($P = 6.10^{-6}$ mbar dans les conditions d'expérience). En cas de nécessité, un deuxième étage de pompage différentiel peut être inséré (voir mur rouge sur la Fig. 13). Ces murs de pompage différentiel peuvent être déplacés dans les trois directions x-y-z par des moteurs, en conservant les conditions de vide, afin de pouvoir aligner le faisceau de NPs ou d'agrégats avec le RS et l'axe du détecteur. La configuration qui nous intéresse dans ces travaux de thèse (configuration NPs) est développée ci-dessous. La configuration permettant la production d'agrégats est décrite en **Annexe B**.

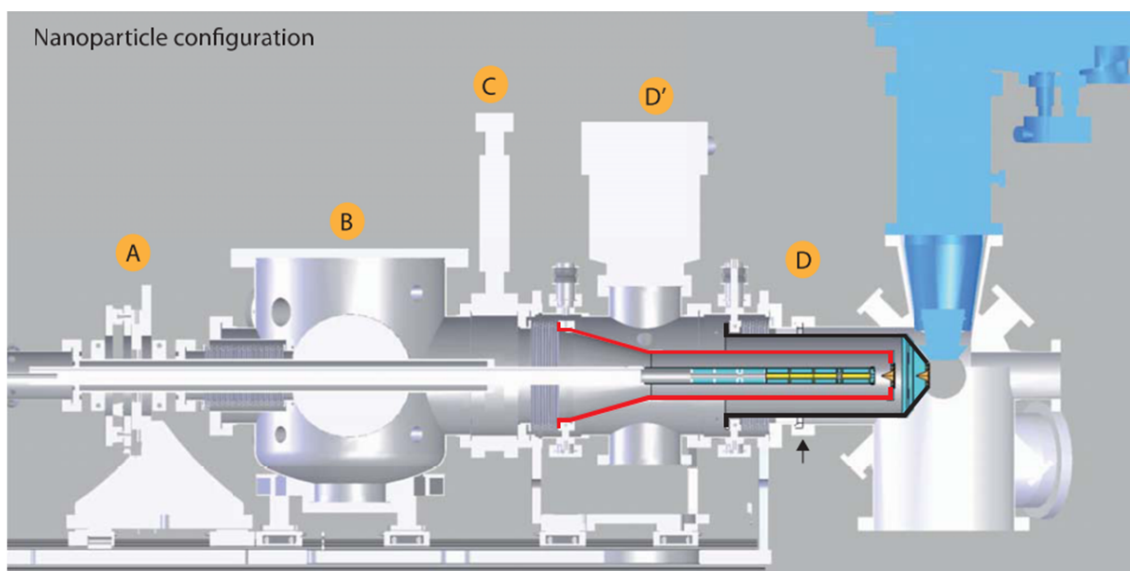


FIGURE 13 : Schéma de la MPSC selon la configuration adaptée pour la production de NPs. A : moteur permettant un déplacement X-Y-Z et une rétractation de la source (longue course dans la direction Z), B : chambre pompée par 2 pompes turbomoléculaires permettant l'ouverture et l'inspection de la MPSC par une bride en plexiglas placée sur le haut, C : valve permettant d'isoler le premier mur de pompage différentiel (noir) du reste de la MPSC, D : premier mur de pompage différentiel portant l'écorceur en son extrémité, D' : second mur de pompage différentiel (rouge), d'après Lindblad et al. [57].

2.2.3 Focalisation des nanoparticules : la lentille aérodynamique

Les NPs créées après atomisation entrent dans la MPSC à travers un orifice limitant de $200 \mu\text{m}$ de diamètre permettant de passer de la pression atmosphérique à une pression d'environ 10^{-3} mbar) dans la chambre de la MPSC. Après une chambre de relaxation, les NPs entrent alors dans une **lentille aérodynamique** (ADLS, "Aerodynamic Lens system") permettant de focaliser le faisceau jusqu'à la région d'interaction.

2.2.3.1 Géométrie et concept de la lentille aérodynamique

L'ADLS est un système focalisant permettant de créer un faisceau de particules convergeant transportées par un gaz porteur. De nombreuses études théoriques et expérimentales se sont développées depuis les années 70 pour optimiser la focalisation d'un faisceau de NPs libres [58]. Initialement, les particules étaient focalisées par expansion supersonique à travers une tuyère ("nozzle"). Mais les travaux pionniers de Liu *et al.* [59] sur les systèmes de lentilles aérodynamiques ont montré qu'une succession d'orifices placés en amont de la tuyère permettait de focaliser le faisceau de NPs et de limiter sa divergence. Les modélisations effectuées par Zhang *et al.* [58] ont posé les bases des ADLS en montrant qu'un écoulement subsonique qui subit une succession de contractions/expansions axisymétriques en amont de l'expansion supersonique à travers la buse permettait d'atteindre des conditions de focalisation plus efficaces. Les travaux récents de Wang & Mc Murry [60–62] ont contribué à améliorer le design des ADLS. Les ADLS actuelles telles que celle utilisée sur la ligne de lumière PLEIADES sont conçues sur le même principe que celui décrit par Zhang, Wang & Mc Murry [58, 60–62].

Caractéristiques techniques

Le jet de NPs et le gaz porteur entrent par un orifice critique (O'Keefe, No 8, diamètre 200 μm) avant d'être focalisé par la lentille (Fig. 14). L'orifice d'entrée limite le flux de gaz porteur par un facteur 6 (0.5 L/min) et assure une pression différentielle entre l'extérieur et la pression à l'intérieur de l'ADLS, aux environs de 10^{-4} mbar. La lentille aérodynamique issue du design de Zhang *et al.* [58] est constituée d'une succession de cinq orifices de diamètres décroissants (de 5 à 4 mm), séparés de 50 mm et terminée en son extrémité par une tuyère d'accélération de 3 mm de diamètre. Le système, inséré à l'intérieur de la MPSC est pompé grâce à deux pompes turbomoléculaires (2300 L/s). En sortie de lentille, l'aérosol passe à travers un écorceur de 2 mm afin de filtrer une quantité maximale de gaz porteur.

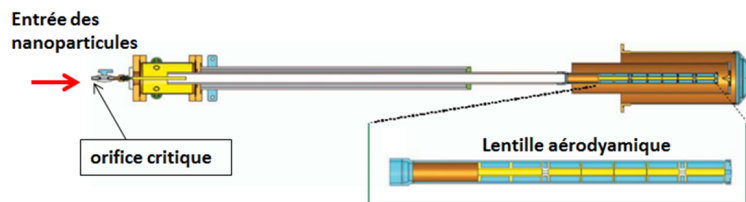


FIGURE 14 : Schéma de la lentille aérodynamique (ADLS) montée dans la MPSC, d'après Lindblad *et al.* [57].

Focalisation des NPs

La focalisation aérodynamique des particules est gouvernée par une série de compressions/expansions du gaz et des NPs à travers l'ensemble des orifices coaxiaux. Les calculs théoriques réalisés par Zhang *et al.* [58] ont montré qu'en amont de la lentille, les NPs suivent les lignes de flux laminaire du gaz porteur. Au passage du premier orifice, les lignes de flux des NPs se séparent de celles du gaz en se rapprochant de l'axe central de

la lentille. Les NPs ayant une inertie plus grande, vont converger de plus en plus vers l'axe central à mesure que le diamètre des orifices diminue.

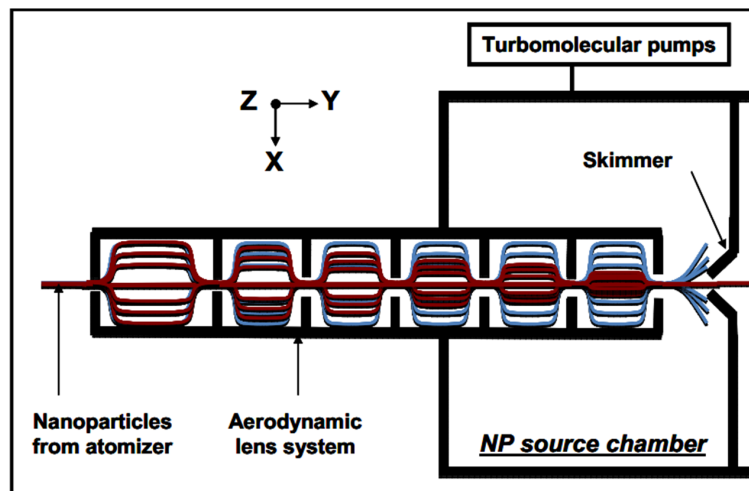


FIGURE 15 : Principe de focalisation de la lentille aérodynamique (ADLS). Les lignes bleues et rouges représentent les lignes de flux du gaz porteur et des NPs respectivement, d'après F. Barreda. *et al.* [63].

2.2.3.2 Optimisation des conditions de focalisation

Une étude expérimentale a été menée par F. Barreda *et al.* [63] sur la ligne de lumière PLEIADES, dont le but était de développer une méthode de caractérisation de la focalisation du faisceau de NPs par l'ADLS. Cette méthode repose sur une technique d'interaction laser/matière de type "LIBD" (*Laser-Induced Breakdown Detection*) pour laquelle un laser pulsé est focalisé sur le faisceau de NPs, produisant un plasma. La détection optique de ce dernier permet de reconstruire le profil en densité du faisceau de NPs, dans un plan perpendiculaire à son axe de propagation. Cette méthode diffère de la spectroscopie sur plasma induit par Laser ("LIBS") en ce qu'elle ne repose pas sur une détection par analyse spectrale, qui a tendance à limiter l'intensité du signal plasma [63]. La technique ne nécessite pas non plus l'utilisation du RS, ce qui constitue un avantage de taille pour la caractérisation *off-line* (hors RS), et peut, en outre, s'appliquer à des particules non chargées.

Détails techniques

Une description détaillée du montage peut être trouvée dans la référence [63]. Un résumé des détails techniques est porté en **Annexe C**.

Basées sur le montage décrit en **Annexe C**, plusieurs expériences LIBD ont été réalisées avec l'instrumentation de la ligne PLEIADES, sur différentes suspensions de NPs (Au, TiO_2 , nanotubes de carbone, Si) permettant de définir des conditions de focalisation étroitement

corrélées au matériau et à la forme des NPs. Cette étude préliminaire a permis de définir les matériaux pouvant être utilisés avec notre installation (MPSC et ADLS), s'inscrivant comme une étude de faisabilité pour les futures expériences XPS.

2.3 Conclusion

Nous avons décrit ici l'environnement expérimental pour l'étude des nanosystèmes isolés par XPS. Le développement d'une source polyvalente (MPSC) permettant de focaliser aussi bien des NPs produites ex-situ, et injectées par atomisation dans l'ADLS, que des agrégats atomiques et moléculaires produits in-situ, constitue un atout majeur pour la ligne. Cette adaptabilité technique permet de couvrir un large champ d'investigation, qui vient s'ajouter aux thématiques déjà connues de la ligne (spectroscopie à haute résolution d'atomes, molécules et ions). La combinaison de la MPSC avec une ligne de rayonnement synchrotron spécialisée dans la spectroscopie haute résolution d'espèces diluées, comme la ligne PLEIADES, est un assemblage unique.

Cette instrumentation a permis l'obtention de tous les résultats qui seront présentés par la suite, et nous allons voir comment les performances de l'ensemble MPSC - ligne PLEIADES va nous permettre d'étudier des systèmes de plus en plus complexes et des mécanismes réactionnels répondant à des problématiques appliquées.

Chapitre 3

Section efficace différentielle de photoionisation : un outil pour la détermination d'informations structurales d'espèces isolées

Tenter de démêler la structure de la matière à l'échelle atomique constitue le Graal de tout physicien. Plus encore, la capacité à déterminer l'influence de son environnement chimique sur les propriétés d'un atome permettrait de mieux comprendre des mécanismes réactionnels chimiques et biologiques, ouvrant la voie à un très vaste champ d'applications.

Dans le **Chapitre 1**, nous avons vu que l'XPS est à la base de l'analyse chimique par l'ESCA. Nous allons voir dans ce chapitre que, grâce à l'optimisation des sources de rayonnement synchrotron, des informations de plus en plus complexes sur la géométrie, la réactivité et les dynamiques de désexcitation peuvent être obtenues grâce aux techniques de spectroscopie d'électrons.

Nous nous intéresserons ici à des systèmes de plus en plus complexes, afin de voir ce que deviennent ces informations "structurales" à différentes échelles, c'est-à-dire lorsque l'on passe de l'atome au sein d'une structure moléculaire au groupe d'atomes dans un agrégat puis à la particule nanométrique.

3.1 Étude de la structure des molécules par spectroscopie de rayons X-mous avec rayonnement synchrotron

3.1.1 Introduction : apports de la spectroscopie d'électrons à l'étude structurale des molécules

L'étude de la structure électronique et de la réactivité des molécules constitue le fondement de la physique atomique et moléculaire. Les techniques de spectroscopie de photoélectrons par rayonnement synchrotron ont apporté une énorme contribution pour investiguer les propriétés de la matière diluée. En particulier, la spectroscopie de photoélectrons à haute résolution et la spectroscopie de coïncidence électrons-ions sont des méthodes d'exploration puissantes ayant offert la possibilité d'imager des dynamiques de relaxation ultra-rapides survenant après photoexcitation en couche interne. L'analyse détaillée des différentes voies de relaxation est très riche en informations et fournit des renseignements sur la structure électronique de la molécule, les effets de transfert de charge et de manière plus général sur l'interaction rayonnement-matière.

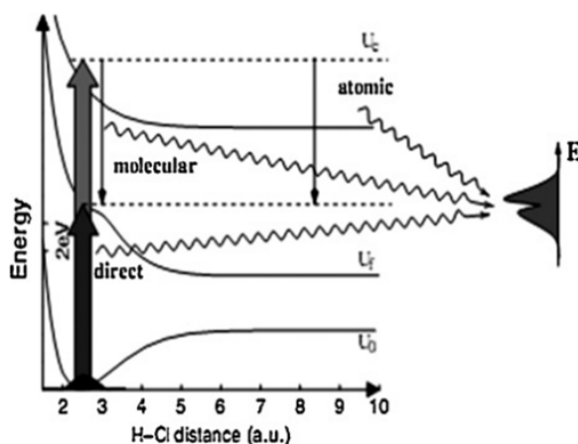


FIGURE 16 : Diagramme d'énergie illustrant les interférences entre les processus de désexcitation atomique et moléculaire (résonant et direct) dans les spectres Auger résonants, d'après Morin et Miron [64].

C'est notamment grâce à ces méthodes que des effets de compétition entre la relaxation électronique et la dissociation d'une molécule excitée en couche interne ont été mis en évidence expérimentalement pour la première fois par P. Morin et I. Nenner en 1986 sur la molécule HBr, avant d'être observés sur de nombreuses autres molécules ($SiCl_4$, NH_3 et CH_3Cl) [64, 65]. Ce mécanisme, bien connu aujourd'hui sous le nom de "dissociation ultra-rapide" (*UFD*, "Ultrafast Dissociation") est un exemple parfait de mise en évidence de la compétition complexe entre dynamique réactionnelle et structure électronique. En effet, la relaxation électronique d'une molécule excitée en couche interne est un processus généralement très rapide, survenant sur une échelle de temps de l'ordre de la femtoseconde. Mais certains systèmes excités vers un état inter-

médiaire répulsif, pour lesquels la durée de vie de la lacune en couche interne est suffisamment longue, vont entreprendre une relaxation nucléaire. Cette relaxation va conduire à la dissociation de la molécule neutre avant sa relaxation électronique (émission Auger) ou durant la propagation du paquet d'onde nucléaire sur la surface de potentiel. Cet effet a permis de comprendre la signature spectroscopique typique du processus UFD, caractérisé en général par des pics Auger fins (relaxation électronique du fragment neutre) superposé sur une large structure (relaxation dans la molécule de départ), Fig. 16.

3.1.2 La diffraction intramoléculaire des photoélectrons

3.1.2.1 Principe de la diffraction photoélectronique

Après photoionisation d'un atome en couche interne, un photoélectron est créé. Celui-ci peut être assimilé à une onde sphérique se propageant dans le milieu. Cette onde va être diffusée par le cortège électronique des atomes voisins, qui agissent comme des points sources d'ondes rétrodiffusées (Fig. 17). L'onde associée au photoélectron et les ondes rétrodiffusées peuvent interférer de manière constructive (ou destructive) selon le signe de leur phase. Ceci se traduit par une augmentation (réciproquement, une diminution) du signal, donnant lieu à des oscillations de l'intensité dans les spectres d'absorption. La phase de l'onde électronique rétrodiffusée est un paramètre important, qui dépend des distances (R_c et R_b) entre l'atome émetteur et les atomes "diffuseurs" (Fig. 17). Par conséquent, le motif d'interférence oscillatoire observé dans le signal d'absorption révèle une information structurale sur l'échantillon.

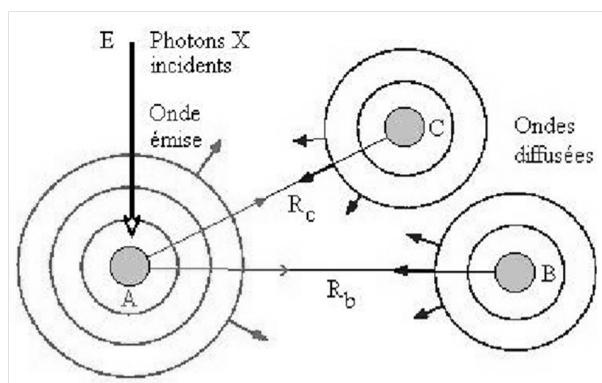


FIGURE 17 : Schéma du phénomène d'interférence de l'onde photoélectronique avec les ondes rétrodiffusées des atomes voisins, image modifiée d'après [66].

Les techniques apparentées à la spectroscopie d'absorption (EXAFS, NEXAFS) tirent profit de cette dépendance pour avoir des informations sur la structure électronique locale et les géométries de coordination.

Le signal EXAFS prend en compte les modulations de l'état final du photoélectron résultant des effets d'interférence entre la fonction d'onde sortante et les ondes diffusées provenant des atomes voisins. La partie

oscillatoire du signal EXAFS est donnée par l'équation 3.1.

$$\chi(k) \propto \sum \left(\frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{k R_j^2} \right) \sin(2k R_j + \delta_j(k)) \quad (3.1)$$

N est le nombre d'atomes voisins

R est la distance par rapport aux atomes voisins j

$f(k)$ représente l'amplitude de diffusion

$e^{-2k^2 \sigma_j^2}$ est le terme de Debye-Waller, qui représente les fluctuations de position (σ_j) des atomes

$\delta_j(k)$ représente le déphasage entre la fonction d'onde de l'état initial et de l'état final

le terme $\sin()$ contient la partie oscillatoire

Dans les années 90, l'idée émerge de combiner la sensibilité à l'environnement chimique de l'XPS avec la sensibilité atomique de l'EXAFS par le biais de la technique dite "PEXAFS" (Photoélectron-EXAFS) [67,68]. Dans la technique PEXAFS, l'énergie des photoélectrons peut être scannée en même temps que l'énergie de photons [69]. Il devient possible d'étudier séparément différentes espèces chimiques. Söderström a démontré l'applicabilité de la technique à la molécule d'éthane chloro-substitué [70]. L'auteur montre que l'amplitude des oscillations augmente avec le nombre d'atomes de Cl qui se substituent aux atomes de C, ce qui confirme que le photoélectron issu du niveau 1s du C est diffusé par les atomes de Cl.

3.1.2.2 Structure vibrationnelle pour l'observation des oscillations

L'observation directe des profils d'interférence est très souvent difficile, donnant lieu à de faibles oscillations superposées à une décroissance rapide de la section efficace. L'une des possibilités exploitées est de considérer le rapport des composantes vibrationnelles. En effet, après excitation en couche interne d'une molécule, plusieurs modes propres de vibration de la molécule peuvent être sélectivement excités. Ceci implique de pouvoir résoudre les états vibrationnels de la molécule. C'est grâce à l'évolution technique des sources de rayonnement synchrotron de 3^{ème} génération que l'accès à ces états vibrationnels a été possible. En particulier, les études menées sur la ligne PLEIADES ont permis une avancée considérable dans ce domaine, en rendant possible l'accès à des états vibrationnels hautement excités [71] par spectroscopie résonante de photoémission à haute résolution.

Il a ainsi été montré que le rapport de la section efficace résolue vibrationnellement oscille avec l'énergie des photons, résultant de la diffraction des photoélectrons dans l'excitation collective vibrationnelle [72].

Plésiat *et al.* ont démontré l'évidence de ce type de processus de diffraction après photoionisation vibrationnellement résolue en couche K du carbone dans la molécule de méthane (CH_4) [73]. Dans cette expérience, la résolution ultime accessible sur la ligne de lumière PLEIADES a permis d'accéder aux composantes vibrationnelles $v=0, 1, 2$ de l'ion CH_4^+ et de mettre en évidence le comportement oscillatoire des ratios v . En

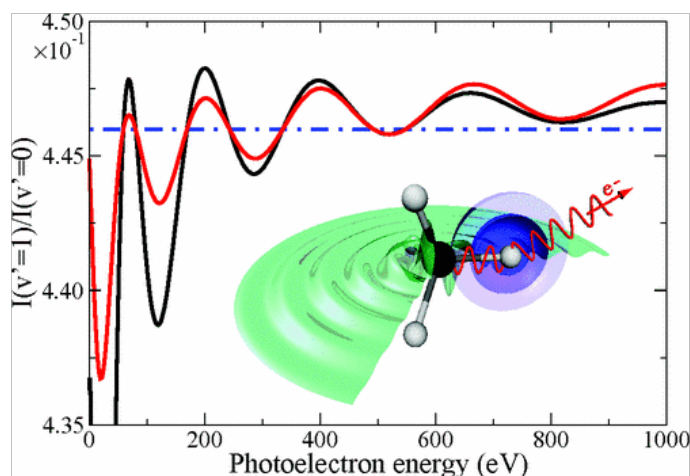


FIGURE 18 : Origine des oscillations observées dans les rapports des sections efficaces vibrationnellement résolues après photoionisation du C 1s de la molécule CH_4^+ pour le mode d'élongation symétrique de l'ion CH_4^+ . En noir : modèle prenant en compte la diffraction par le centre atomique et par les atomes environnants. En rouge : résultat obtenu en négligeant la diffraction par l'atome central. Ligne bleue tiretée : rapport prédit par l'approximation de FC, d'après Plésiat et al. [73].

comparant différents modèles, l'étude montre en outre que la diffraction du photoélectron émis par les atomes voisins du centre émetteur constitue la condition *sine qua non* d'observation des oscillations de la section efficace vibrationnelle, tandis que la diffusion par l'atome central C joue un rôle secondaire sur l'amplitude des oscillations (Fig. 18).

La méthode a été étendue aux molécules CF_4 et BF_3 [74, 75], Fig. 19. Pour cette dernière, les états vibrationnels allant jusqu'à $v=8$ peuvent être observés dans les spectres de photoélectrons, donnant lieu à des profils oscillatoires en parfaite adéquation avec les résultats théoriques *ab initio* obtenus par une méthode de type DFT (Density Functional Theory).

Il faut aussi noter que les expériences d'interférence de type "fente d'Young" constituent un autre moyen de lier les modulations de la section efficace à des informations structurales de la molécule. Initialement appliquée à des molécules diatomiques [76, 77], où l'émission cohérente de photoélectrons issus de deux centres atomiques indistinguables conduit à des interférences des fonctions d'ondes électroniques, la technique s'est récemment élargie à des molécules plus complexes. Récemment, Kushawa *et al.* ont ainsi mis en évidence l'applicabilité de cette méthode à des molécules d'hydrocarbures d'acétylène, d'éthylène et d'éthane après photoionisation en couche interne de valence C 2s [78].

Nous avons vu que la section efficace de photoionisation résolue vibrationnellement s'avère être très efficace pour déterminer des informations sur la géométrie des molécules. Nous allons voir, par une étude similaire de type "PEXAFS", comment l'XPS peut contribuer à tirer

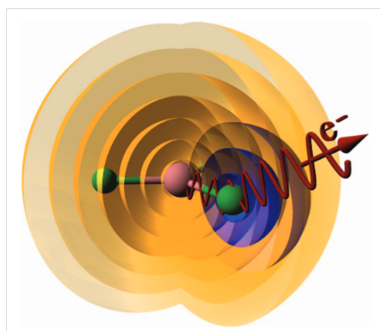


FIGURE 19 : Schéma du concept de diffraction électronique intramoléculaire. L'électron $1s$ de l'atome central (ici le Bore), localisé près du noyau, est ionisé après absorption d'un photon X . Le photoélectron crée une onde sphérique (orange), qui est diffractée par les atomes environnants (F), créant une onde rétrodiffusée (bleue), d'après Ueda et al. [74].

des informations structurales sur des systèmes plus grands, en l'occurrence des agrégats atomiques. Quel type d'information revêt la structure oscillatoire de la section efficace partielle, appliquée à des groupes d'atomes ?

3.2 Les agrégats atomiques et moléculaires : le chaînon manquant entre l'atome et le solide

Le but de cette partie est de montrer comment les informations structurales vont évoluer en passant de la molécule ou l'atome isolé, à l'atome inclus dans un agrégat. Le but n'est pas ici d'apporter des résultats novateurs sur les agrégats, mais plutôt tenter de montrer la transition progressive de la physique du système, lorsque la taille évolue. Nous n'allons donc pas développer sur la technique et les résultats de spectroscopie des agrégats, qui ont largement été enrichis par les travaux de E. Rühl [18–20, 24, 79, 80], Tchapyguine [23], Björneholm [22] et d'autres contributeurs.

3.2.1 Définitions et enjeux

Comme nous l'avons vu au **Chapitre 1**, les nanosystèmes se distinguent du solide massif (*bulk*) par le fait que leurs propriétés sont fortement affectées par la fraction dominante d'atomes de surface. Ils s'en distinguent également par le spectre discret de leurs excitations électroniques, lorsque le nombre de constituants reste limité à quelques unités. Nous avons également soulevé le fait que le nombre limité de constituants dans un agrégat lui confère des propriétés structurales et physico-chimiques nouvelles.

D'autre part, les agrégats représentent le "pont" entre la physique des atomes et celle de la matière condensée. L'étude des propriétés physiques des agrégats peut donc nous apporter une meilleure compréhens-

sion des excitations élémentaires dans les solides.

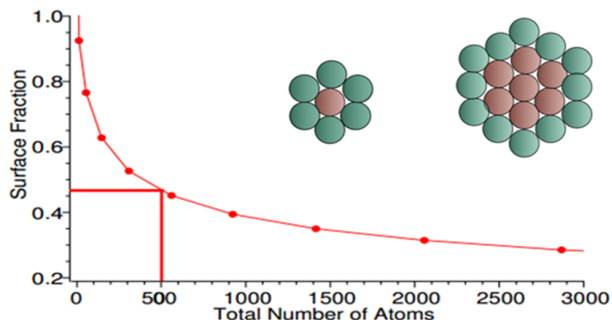


FIGURE 20 : Schéma de l'évolution du nombre d'atomes en surface d'un agrégat en fonction de sa taille, d'après Tchapyguine [81].

La compréhension des propriétés physiques des nanoparticules, et par extension des solides cristallins, nécessite tout d'abord de comprendre le passage de l'atome (ou de la molécule) au solide constitué d'un nombre réduit d'atomes (ou molécules). Les agrégats de gaz rare constituent un modèle d'étude parfait, car leur production *in-situ* est mieux maîtrisée que celle des agrégats métalliques [22, 82], mais également parce qu'ils présentent une structure et des propriétés de transitions structurales comparables [82].

La cohésion dans les agrégats de gaz rares est assurée par des interactions de van der Waals de type dipôle-dipôle induit après fluctuation des nuages électroniques. Dans ses travaux de thèse, Lundwall a montré que les fluctuations des orbitales de valence (impliquées dans la formation des liaisons de van der Waals) sont à l'origine de la formation d'une structure de bande des électrons de valence dans les systèmes condensés. Comme nous l'avons vu au Chapitre 1, cette structure de bande se traduira par un élargissement des pics de photoémission dans les spectres XPS, par rapport à l'atome isolé.

3.2.2 De l'atome isolé aux agrégats : processus de désexcitation inter-atomiques

Dans le Chapitre 1, nous avons vu qu'après excitation par un photon, l'atome présente de nombreuses voies de relaxation, caractéristiques de sa structure électronique. Nous allons voir ici que la réponse d'un atome isolé excité après interaction avec un photon diffère de la réponse de l'atome inclus au sein d'une entité. Lorsqu'un électron est émis d'un atome se trouvant au sein d'un agrégat, il va "sentir" l'effet du nuage électronique des atomes environnants. Parmi ces effets, on relève :

L'écrantage de polarisation

Lorsque un électron est photoionisé, la présence d'une lacune en couche interne affecte l'ensemble du système électronique. Les autres électrons vont "écranter" la lacune électronique. Cet écrantage est décrit par l'énergie

de relaxation de la lacune R_D , et le déplacement chimique de l' E_L est donné par : $\delta E_L = \delta V - \delta R_D$ où δV est le potentiel moyen ressenti par un électron de cœur

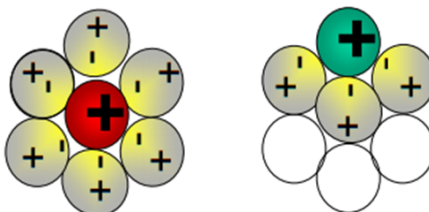


FIGURE 21 : Schéma du concept d'écrantage de polarisation dans un agrégat, après photoionisation d'un atome de cœur ou de surface, d'après Tchapyguine [81].

Lorsque l'atome est inclus dans un agrégat, l'énergie de l'état final ionisé sera donc diminuée du fait de l'écrantage de polarisation des atomes environnants.

Désexcitation Coulombienne interatomique (ICD)

Le processus de désexcitation Coulombienne interatomique (ICD) a été prédit par Cederbaum et collaborateurs à la fin des années 90 [83], puis mis en évidence expérimentalement par Jahnke *et al.* [84] sur les dimères de Néon. L'ICD est un processus de relaxation d'un atome au sein d'un agrégat, se trouvant dans un état excité après ionisation en couche de valence interne. L'énergie en excès de l'atome ionisé est fournie à un atome voisin pour ioniser un électron des couches de valence externes.

3.2.3 La diffraction interatomique d'électrons pour la détermination des propriétés structurales des agrégats

3.2.3.1 Déplacement chimique dans un agrégat : les spectres de photoémission de l'Ar 2p

Les spectres de photoémission Ar 2p ont été enregistrés sur la ligne de lumière PLEIADES avec le spectromètre haute résolution VG-SCIEN TA R4000. Les agrégats d'Ar sont produits *in-situ* par expansion adiabatique du gaz, selon le procédé décrit par Björneholm [22] et Rühl [24]. Le gaz (Ar, *Air Liquide*, pureté à 99.998 %) est expansé à travers une buse de $100\mu\text{m}$, refroidit à 117 ± 2 K à l'azote liquide. La taille des agrégats est dépendante de la pression d'entrée de gaz (p) et de la température de la tuyère (T), et peut être déduite de la loi d'Hagena [22, 85] :

$$\Gamma^* = K * p \cdot d^{0.85} / T^{2.2875} \quad (3.2)$$

k est une constante dépendante du gaz (enthalpie de sublimation), et d dépend de la géométrie de la tuyère (diamètre interne).

Pour avoir accès à différentes tailles d'agrégats, la pression est changée dans la gamme 0.7 - 2 bars. **Mais il**

est important de préciser que plusieurs tailles et structures d'agrégats sont présentes dans le faisceau. Cette distribution de taille contribuera à l'élargissement des pics XPS et influera sur le signal PEXAFS.

La Figure 22 représente le spectre Ar 2p d'agrégats constitués de 400 atomes environ. L'abscisse est représentée en énergie cinétique (E_c) des photoélectrons.

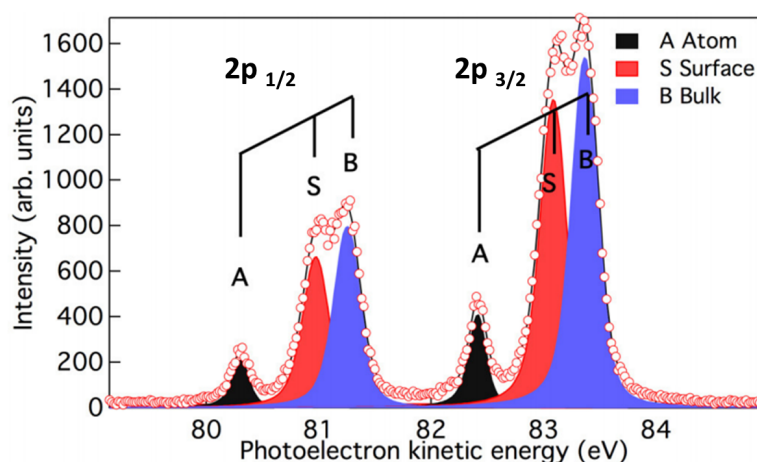


FIGURE 22 : Spectre Ar 2p XPS d'agrégats d'Ar constitués d'environ 400 atomes (pics bleu et rouge) et du gaz non condensé (pics noirs). L'axe des abscisses est représenté sur une échelle en E_c , d'après Patanen et al. [86].

Sur la Figure, 6 composantes sont visibles : les composantes de l'Ar atomique (A), les composantes correspondants aux atomes de surface de l'agrégat (S) et de volume (bulk) (B). Les deux groupes A, S, P correspondent à l'éclatement des niveaux 2p résultant du couplage spin-orbite ($j=1/2$ et $j=3/2$). Pour l'Ar, la séparation entre ces composantes est de 2.2 eV.

L'enveloppe du spectre (points expérimentaux) permet de déterminer sans ambiguïté la position de chaque composante. Le fait que le pic de photoémission de l'Ar atomique soit séparé des composantes S et B de l'agrégat montre que l'environnement "géométrique" de l'atome a une influence sur l'énergie de liaison des photoélectrons. Le spectre XPS des agrégats d'Ar est un bon exemple de l'énergie de relaxation induite par "l'écrantage de polarisation" comme évoqué dans le **Chapitre 1** et dans la section 3.2.2. Après photoionisation en couche interne, la lacune électronique va être mieux écrantée pour les atomes de volume (qui ont une plus grande coordination), que pour les atomes de surface, et par extension que pour les atomes non condensés. Ceci induit une stabilisation de l'énergie et un décalage dans le sens $E_L(volume) < E_L(surface) < E_L(atome)$. La notion de **déplacement chimique** ("chemical shift") à la base de l'ESCA comme définit par Siegbahn, ne permet pas seulement de caractériser l'environnement chimique d'un atome au sein d'une molécule, mais **permet en outre de différencier des environnements géométriques différents d'un**

même atome.

3.2.3.2 Section efficace partielle d'ionisation pour la détermination d'informations structurales dans les agrégats de gaz rares

Les spectres de photoémission Ar 2p, comme présentés sur la Figure 22, ont été enregistrés pour différentes tailles d'agrégats et pour différentes énergies cinétiques des électrons, dans la gamme 263 - 420 eV. La résolution instrumentale est gardée constante et fixée à 130 meV dans toute la gamme d'énergie, en ajustant la fente de sortie du monochromateur.

Déconvolution des spectres XPS

Les spectres sont déconvolués en utilisant le logiciel Igor Pro de WaveMetrics, Inc. et l'algorithme de déconvolution développé par E. Kukk. Les pics de photoémission sont déconvolués par des profils de Voigt (convolution d'une Gaussienne et d'une Lorentzienne), après soustraction d'une ligne de base linéaire asymétrique. La largeur Lorentzienne associée à la durée de vie de la lacune en couche interne de l'Ar 2p a été prise égale à 119 meV. Pour tous les spectres correspondants à une série de données obtenues pour une même taille d'agrégats, la séparation en énergie est gardée constante. Un profil asymétrique a dû être utilisé dans l'ajustement des pics pour reproduire la dissymétrie dû à l'effet des interactions post-collisionnelles (effet PCI)¹. Après déconvolution, les ratios d'intensité B/A et S/A sont calculés pour chaque série de données (même taille d'agrégat à plusieurs énergies d'électrons). L'ensemble des simulations et du traitement des données PEXAFS a été réalisé par *M. Patanen*.

Courbe de section efficace partielle

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que si la résolution instrumentale le permettait, il était possible d'avoir accès à plusieurs modes de vibration d'une molécule excitée en couche interne. Les ratios des intensités vibrationnelles permettaient alors de déterminer les fluctuations de la section efficace partielle de photoionisation.

Dans un agrégat, les différents modes de vibrations sont plus nombreux et plus proches en énergie. Il est donc très difficile de pouvoir résoudre les états vibrationnels dans les spectres d'agrégats. Même si Bergersen *et al.* sont parvenus à résoudre la structure vibrationnelle dans les spectres XPS d'agrégats moléculaires de CH_4 [26], de tels résultats sont encore rares. Par conséquent, l'observation des oscillations de la section efficace se fera en considérant non pas les rapports des états vibrationnels, mais **les rapports des états électroniques** dans les spectres XPS des agrégats.

1. Lors d'un processus de photoionisation très près du seuil, suivi d'une désexcitation Auger, le photoélectron étant lent, l'électron Auger "rapide" verra d'abord un ion doublement chargé et, une fois qu'il aura doublé le photoélectron, un ion simplement chargé. Autrement dit, il y a un échange d'énergie entre l'électron Auger et le photoélectron, ce qui se traduit par une distorsion des raies spectrales aussi bien pour le photoélectron (du côté des faibles énergies cinétiques) que pour l'électron Auger (du côté des hautes énergies cinétiques). C'est l'effet PCI.

La Figure 23 présente les ratios d'intensité B/A et S/A obtenus expérimentalement (points) pour les agrégats de 400 atomes environ, et les résultats de calculs *ab initio* des sections efficaces d'ionisation. Les courbes sont représentées selon une échelle en nombre d'onde, relié à l'énergie cinétique des électrons par : $E_c = p^2/2m$ où $p = \hbar k$, soit $k = (2mE_c)^{1/2}/\hbar$

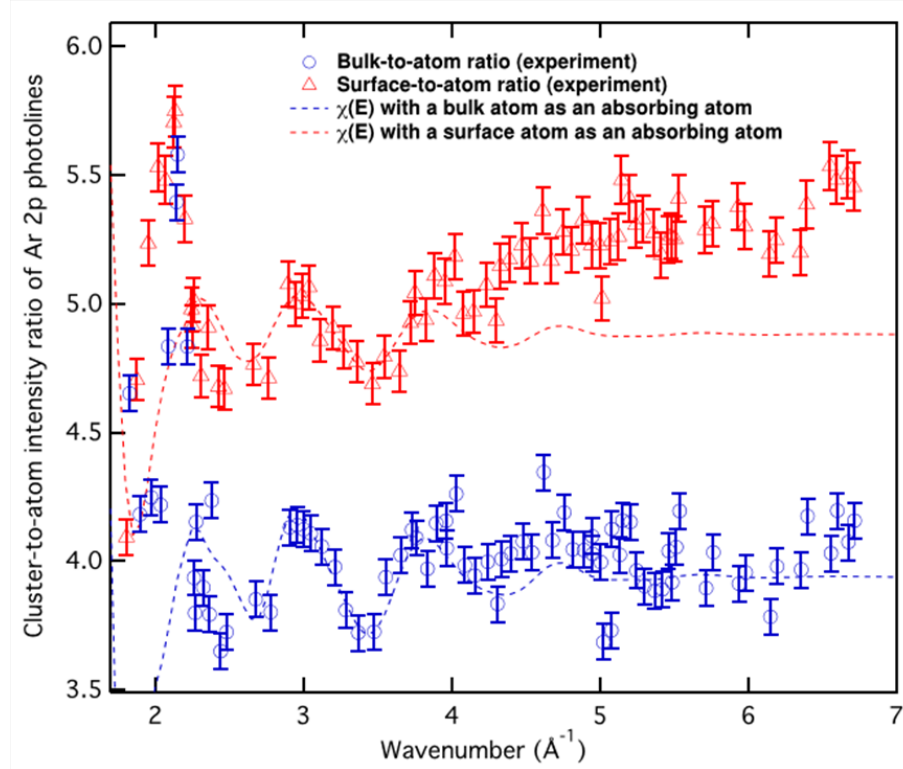


FIGURE 23 : Rapport des intensités S/A (triangles rouges) et B/A (ronds bleus) des pics de photoémission expérimentaux de l'Ar 2p pour des agrégats constitués de 400 atomes en moyenne en fonction de l'énergie cinétique des photoélectrons. Les lignes en pointillés représentent le modèle théorique calculé pour une structure CFC, d'après Patanen *et al.* [86].

Les rapports d'intensité font apparaître un comportement oscillatoire, avec une même période d'oscillations pour les deux courbes correspondant aux atomes de surface et aux atomes de volume. Les oscillations obtenues avec les points expérimentaux sont bien résolues et sont très bien reproduites par les résultats théoriques, dans la gamme 2 - 4 Å⁻¹. Les données correspondantes au ratio B/A présentent une amplitude d'oscillation plus grande, également reproduite par la courbe théorique, qui peut être attribuée au nombre supérieur d'atomes voisins (plus grande coordination) pour les atomes de volume par rapport aux atomes de surface.

Dans cette gamme d'énergie, le comportement oscillatoire est cohérent avec les résultats obtenus en EXAFS par Rühl *et al.* [24,80]. Au-delà de 4.5 Å⁻¹, l'amortissement des oscillations est attribué aux désordres

structuraux. En-dessous de 2.5 \AA^{-1} , les points expérimentaux s'écartent des résultats théoriques. La présence d'un maximum autour de 2 \AA^{-1} est clairement visible dans les deux courbes expérimentales, mais n'est pas reproduite par le modèle. Cet écart entre les données théoriques et expérimentales est dû en partie à la sous-estimation de la profondeur d'échappement des électrons de faible énergie cinétique. En effet, aux faibles et aux fortes énergies, la courbe universelle montre que le libre parcours moyen des électrons augmente.

Les courbes obtenues pour différentes tailles d'agrégats sont représentées sur la Figure 24. Pour le ratio S/A (Fig. 24a), les oscillations sont mieux résolues sur la courbe correspondant aux plus petits agrégats (400 atomes), mais le comportement oscillatoire (période et amplitude) reste cohérent pour les trois tailles. Le signal provenant des atomes de volume présente un comportement oscillatoire moins clair. On remarque également que les points expérimentaux aux différentes énergies et différentes tailles d'agrégats se superposent parfaitement à la courbe universelle (Fig. 24b) pour les atomes *Bulk*.

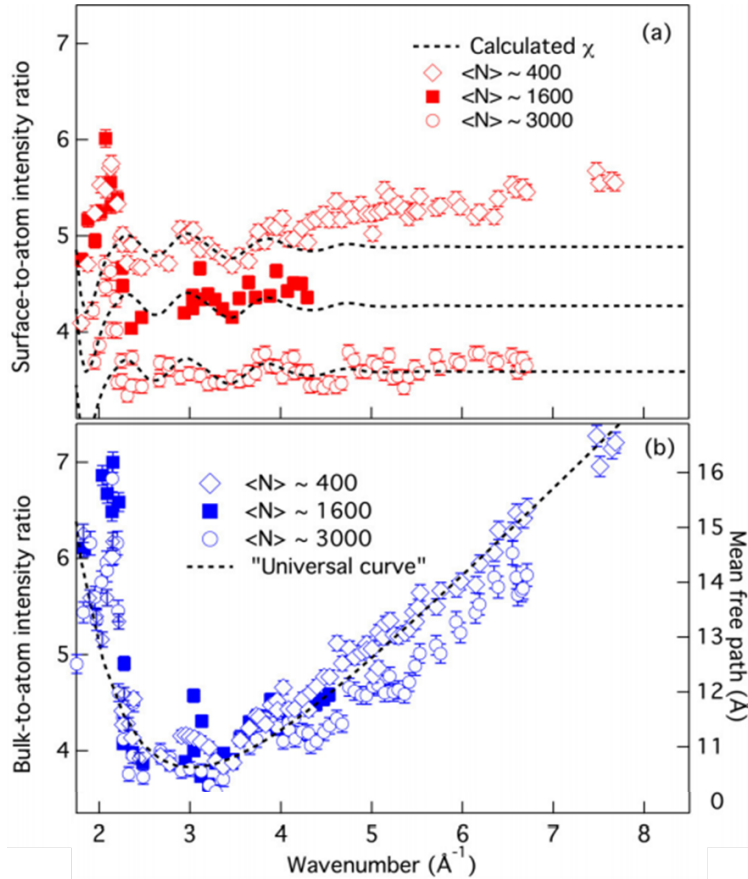


FIGURE 24 : Comparaison des rapports d'intensité S/A (a) et B/A (b) pour différentes tailles d'agrégats ($N=400$, 1600 et 3000 atomes), d'après Patanen et al. [86].

CHAPITRE 3. INFORMATIONS STRUCTURALES D'ESPÈCES ISOLÉES

Le module de la transformée de Fourier du signal PEXAFS est représenté sur la Fig. 25 pour deux tailles d'agrégats. Pour les deux tailles, la positions des maxima (réciproquement des minima) est reproductible entre le signal des atomes de surface et de volume. Des effets de géométrie de coordination peuvent être mis en évidence.

- Pour les agrégats de petite taille (400 atomes), le premier maximum se situe à $3.72 \pm 0.05 \text{ \AA}$ et $3.79 \pm 0.05 \text{ \AA}$ pour les atomes de surface et de volume. Ce premier pic est plus large pour les atomes de surface que pour les atomes de volume. Cet effet s'explique par la plus grande variété de coordination des atomes de surface (faces, bords, angles) qui contribuent au signal. Le second pic à $5.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (respectivement, $5.46 \pm 0.05 \text{ \AA}$) est cohérent avec la valeur du paramètre de maille de l'Ar solide ($5.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$). Le pic à $6.39 \pm 0.05 \text{ \AA}$ du signal *Bulk* est proche de la valeur de la quatrième couche de coordination d l'Ar solide (6.2 \AA). Ce pic est fortement éteint pour les atomes de surface.
- Pour les agrégats de grande taille (3000 atomes), il semble que la position et le nombre de maxima diffère quelque peu du cas précédent. Ce profil oscillatoire peut s'expliquer par la présence de plusieurs tailles et structures d'agrégats (icosahédral, orthorhombique et CFC) présent dans le faisceau, et qui contribueraient de manière non équivalente au signal.

Dans cette partie, nous avons vu qu'il est possible de tirer des informations structurales en appliquant la méthode PEXAFS sur des agrégats isolés afin d'évaluer les distances interatomiques. L'accès aux informations structurales est toutefois limité par la physique du système (résolution des composantes vibrationnelles, lpm des électrons dans la matière) mais également par les conditions expérimentales : la présence de différentes tailles et structures dans le faisceau d'agrégats contribue aux différentes distances inter-atomiques dans le module de la transformée de Fourier.

Le profil PEXAFS obtenu pour les atomes de volume qui suit la courbe universelle met en évidence un autre point important : dans le domaine des RX-mous, il nous sera possible de sonder l'extrême surface des nanosystèmes (environ 2 nm). Au-delà, comme nous l'avons vu sur la Fig. 24, le libre parcours moyen des électrons de volume sera limité par les diffusions inélastiques.

3.3. DES AGRÉGATS DE VAN DER WAALS AUX NANOPARTICULES : ÉTUDE DES EFFETS STRUCTURAUX DANS LES NANOPARTICULES

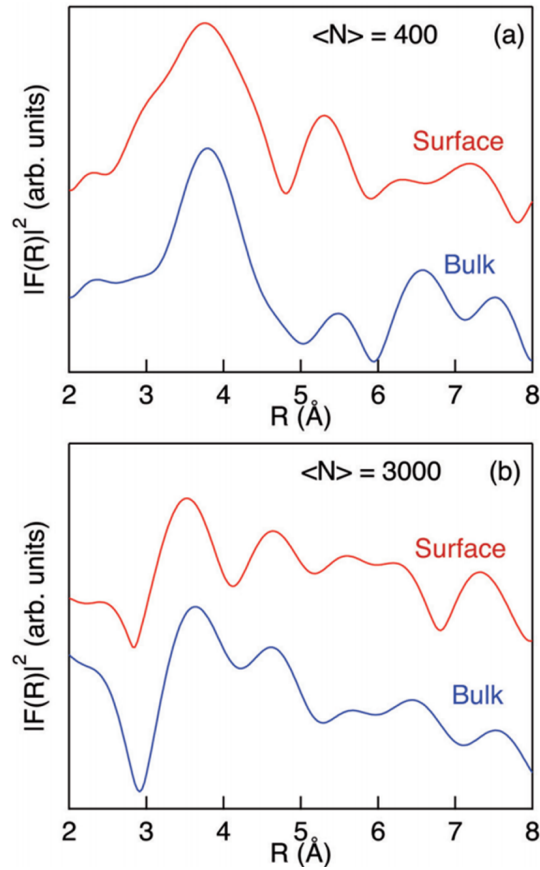


FIGURE 25 : Transformée de Fourier du signal PEXAFS S/A et B/A pour différentes tailles d'agrégats ($N=400$ et 3000 atomes), d'après Patanen et al. [86].

3.3 Des agrégats de van der Waals aux nanoparticules : étude des effets structuraux dans les nanoparticules

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que la section efficace de photoionisation revêt des informations physiques (diffusion interatomique entre les électrons) permettant d'en déduire des propriétés structurales sur les agrégats constitués de quelques centaines à quelques milliers d'atomes. A présent, nous allons voir quelles informations, la section partielle de photoionisation peut nous apporter sur des nanoparticules, "gros agrégats" constitués de plusieurs milliers à plusieurs millions d'atomes, et quelles sont les problématiques à vocation appliquée qui en découlent.

3.3.1 Contexte : rôle de la section efficace de photoionisation

Les sections précédentes ont mis en évidence l'évolution de la notion de section efficace de photoionisation pour la détermination d'informations structurales de molécules et d'agrégats. Une "perte de résolution" a été observée en changeant d'échelle, avec pour conséquence une adaptation du concept de section efficace de photoionisation, puisque pour les agrégats dans la gamme de taille considérée dans ces travaux, les états vibrationnels ne sont plus accessibles, et seuls les ratio d'intensité des états électroniques sont pris en compte. Mais malgré cette perte de précision, les informations qui en découlent n'en demeurent pas moins intéressantes, puisque les modulations de section efficace restent encore visibles pour les agrégats. *Qu'advient-il alors lorsque la taille du système croît jusqu'à plusieurs dizaines ou centaines de nm, et quelles informations pourra nous apporter la section efficace partielle de photoionisation dans ce cas ?*

Nous allons nous intéresser à une étude menée par E. Antonsson [31] sur la diffusion des atomes au sein de NPs de sels ioniques NaCl/NaBr qui illustre parfaitement le type d'informations accessibles sur les NPs.

Si les agrégats de gaz rares sont liés par des interactions faibles de type van der Waals, la cohésion entre les NPs est généralement assurée par des liaisons covalentes ou ioniques. Nous allons voir ici le cas typique de NPs de sels ioniques, de plusieurs dizaines de nm de diamètre.

Dans la gamme d'énergie que nous utilisons, l'IMFP des électrons correspond au minimum de la courbe universelle soit 0.5 - 0.7 nm. La profondeur d'échappement des électrons est considérée comme étant égale à trois fois la valeur de l'IMFP [31], soit 2 nm environ. Les spectres XPS reflètent donc la composition de l'extrême surface des NPs.

Pour calculer des ratio de section efficace, on ne pourra plus considérer le ratio du signal des atomes de surface ramené à celui des atomes *Bulk*, comme dans le cas des agrégats. On s'intéressera plutôt aux intensités des pics de photoémission correspondants aux différents éléments présents à la surface de la NP.

3.3.2 Informations sur la diffusion des atomes : ségrégation du Bore à la surface des nanoparticules NaCl/NaBr

Des NPs de sels ioniques mixtes NaCl/NaBr de 70 nm de diamètre moyen, avec différentes proportions de sels, ont été étudiées sur la ligne de lumière PLEIADES. Les sels de NaCl et NaBr sont dissous dans l'eau ultrapure (système milli-Q, Millipore, Saint-Quentin en Yvelines, France) puis atomisées avec un atomiseur commercial, comme décrit au **Chapitre 2**. Les spectres de photoélectrons des NPs ont été mesurés avec le spectromètre haute résolution VG-SCIENTA R4000, à une énergie de photons de 133.5 eV.

Les spectres XPS d'aérosol de NPs avec différentes proportions de NaCl/NaBr sont présentés sur la Figure 26. Les structures associées aux niveaux Br 3d et Na 2s ont été enregistrés dans la même fenêtre d'énergie, permettant de s'affranchir des incertitudes liées à la normalisation des spectres.

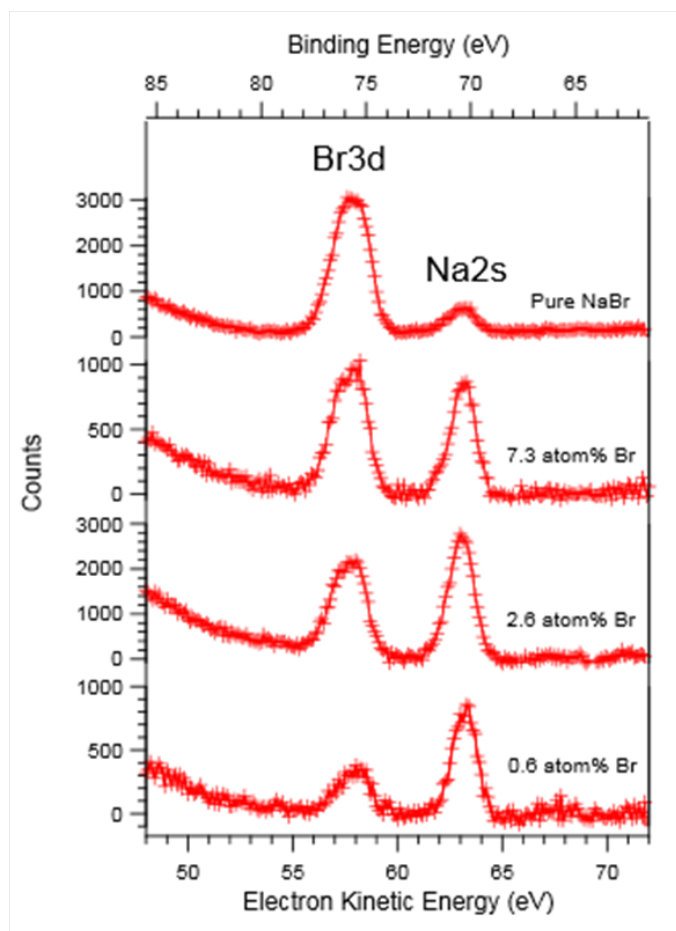


FIGURE 26 : Spectres de photoélectrons Br 3d et Na 2s obtenus sur les NPs ioniques NaCl/NaBr, en faisant varier les proportions de NaCl/NaBr. L'énergie de photons incidente est de 133.5 eV, d'après Antonsson et al. [31].

Il apparaît très clairement qu'à mesure que la proportion relative de NaBr est augmentée, l'intensité du pic de photoémission Br 3d augmente également au détriment de celle du pic Na 2s. Les deux pics correspondant au Br 3d et Na 2s étant sur le même spectre, l'interprétation s'en trouve facilitée, puisque l'incertitude liée aux fluctuations de densité de NPs peut être écartée. Par conséquent, l'augmentation de l'intensité du pic Br 3d peut être interprétée comme une augmentation de la proportion d'atomes Br à la surface de la NP.

La Figure 27 montre les rapports Br3d/Na2s des pics de photoémission (axe de droite) obtenus pour différentes proportions NaCl/NaBr. Le point à 100% correspond aux NPs constituées uniquement de NaBr. En utilisant le rapport Br3d/Na2s déduit de la Fig. 26 pour le NaBr pur (proportion 1 :1 de Br/Na atomique),

l'auteur a pu déterminer le pourcentage de Br par rapport au nombre total d'anions dans la région sondée. Ce résultat est visible sur l'axe de gauche. Les résultats expérimentaux sont comparés à trois modèles :

- La ligne tiretée, de coefficient directeur 1, correspond au cas où les atomes de Br et de Cl seraient répartis de manière homogène dans l'ensemble du volume de la NP
- La ligne en pointillés correspond au cas où tous les atomes de Br seraient ségrégués en surface de la NP (ségrégation de surface complète). Ce modèle reproduit bien les résultats expérimentaux à faible proportion de NaBr, jusqu'à environ 2%. Cette région est zoomée dans la Fig. 27b.
- La courbe bleue présente le modèle de ségrégation de surface appliqué sur des solides, proposé par Seah et Hondros. Le modèle décrit la dynamique d'adsorption de multi-couches sur une surface. La croissance linéaire pour les faibles proportions de Br est liée à la présence de nombreux sites d'adsorption disponibles pour permettre la diffusion des atomes de Br. A mesure que leur proportion en surface augmente, de moins en moins de sites sont disponibles, et la courbe subit une déflexion qui illustre un ralentissement de la dynamique de ségrégation.

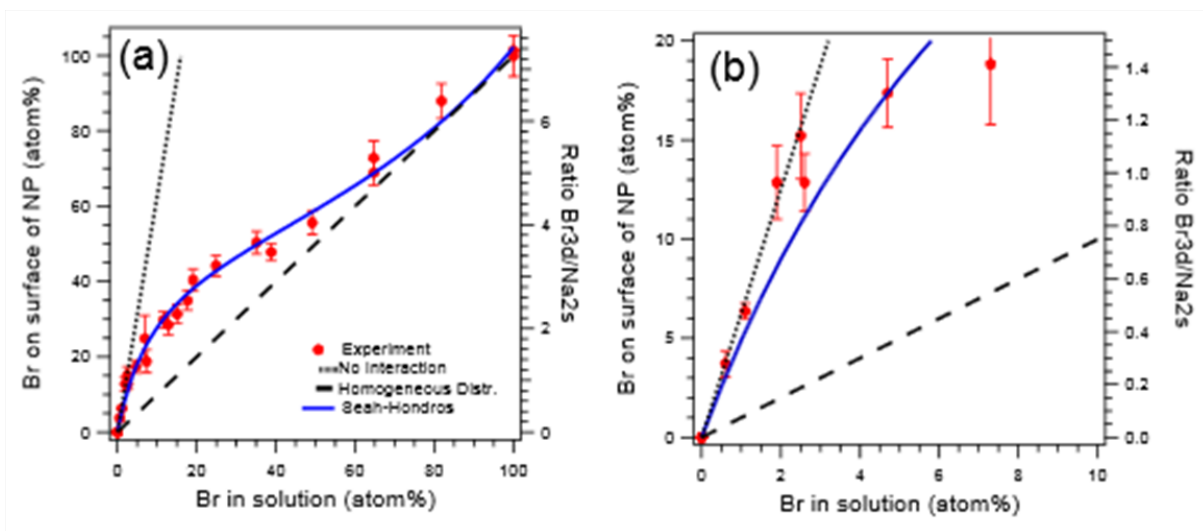


FIGURE 27 : Ratio Br/Cl en surface des NPs de 70 nm en fonction du ratio Br/Cl d'atomes présents dans la solution initiale. (a) Ratio des aires Br 3d/Na 2s (axe de droite) et pourcentage atomique des Br en surface (axe de gauche)- (b) zoom dans la région de faible pourcentage atomique de Br, où une ségrégation de surface complète du Br est observée [31].

3.3.3 Vers des problématiques en sciences appliquées

Ces résultats montrent donc qu'à faible teneur en Br (2% atomique par rapport à la quantité d'anions) une ségrégation totale de surface des atomes de Br est observée à la surface des NPs de sels ioniques.

La pertinence de ce résultat en chimie atmosphérique permettrait d'expliquer les mécanismes de nucléa-

3.3. EFFETS STRUCTURAUX DANS LES NANOPARTICULES

tion des aérosols de sel marins, dont la taille s'étend de quelques nanomètres à plusieurs μm . Plus encore, une corrélation directe a été prouvée entre la déplétion de la couche d'ozone et l'augmentation de la concentration de Br. Des recherches récentes, menées durant le printemps arctique, ont montré que des dépôts de mercure se produisent lorsque l'apparition du soleil au début de l'été polaire entraîne le rejet du brome qui s'est accumulé sous forme ionique dans les sels marins tout au long de l'hiver. Dans l'eau de mer le pourcentage de Br/Cl est de 0.15% (1 :660), bien en-dessous de la limite maximale de ségrégation complète du Br. Les résultats obtenus par XPS, confirment donc que dans des conditions proches des conditions naturelles, une ségrégation du Br est attendue à la surface des aérosols de sels marins. Sa présence en surface explique que le Br est disponible pour intervenir dans les réactions chimiques et catalytiques en surface des nano-aérosols marins.

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons posé les concepts fondamentaux de l'XPS en montrant quel est l'apport de la spectroscopie RX par rayonnement synchrotron, à la détermination d'informations structurales de molécules, d'agrégats et de nanoparticules, avec une méthode en phase gazeuse telle que celle implémentée sur la ligne de lumière PLEIADES.

Il apparaît très clairement que la section efficace de photoionisation est un paramètre clé, au centre de toutes les notions évoquées ici de "**diffraction intramoléculaire**", "**diffraction interatomique**" et "**proportion relative d'atomes**". Mais l'approche multi-échelle adoptée dans ces expériences nécessite un recentrage de cette notion de section efficace de photoionisation en fonction de la taille du système étudié. Cette redéfinition est d'ailleurs visible dans l'évolution des ratio de section efficace lorsque l'on passe des molécules aux agrégats.

Au travers de ces trois exemples, nous avons également vu qu'une perte de résolution accompagne l'augmentation de la taille du système. Cette perte de résolution résulte non seulement de la structure électronique (passage d'un spectre discret pour les molécules, à une structure de bande pour les agrégats et nanoparticules); mais également à l'IMFP des électrons puisque les électrons ne pourront plus traverser la particule lorsque le nombre de constituants augmente. Cet aspect était d'ailleurs visible dès le passage de petits agrégats aux gros agrégats.

Mais la perte de résolution n'est pas nécessairement synonyme de perte d'information. Dans les molécules, des informations sur la géométrie, la structure électronique peuvent être obtenues. Dans les agrégats, une information sur l'environnement géométrique (atomes de surface et atomes de volume) et sur la taille peut être obtenue. Et enfin, pour les NPs, des mécanismes diffusionnels relatifs à l'environnement de surface sont obtenus, ouvrant la voie à des problématiques plus appliquées notamment en chimie et catalyse hétérogène.

Chapitre 4

Interaction des nanoparticules avec leur milieu environnant : étude de l'adsorption de l'eau à la surface de nanoparticules de TiO_2

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment le rapprochement de plusieurs centaines ou milliers d'atomes, liés par des interactions faibles de type van der Waals dans un agrégat atomique, peut modifier la fonction d'onde électronique et influencer les mécanismes de désexcitations interatomiques du fait de la présence des atomes voisins. La spectroscopie de rayons X-mous permet alors de corréler la modification de la fonction d'onde électronique à une information structurale, en l'occurrence les distances interatomiques au sein des agrégats.

A présent, nous allons changer d'échelle et tenter de comprendre comment un système nanométrique, constitué de plusieurs milliers à millions d'atomes, peut interagir avec son environnement.

Le dioxyde de titane (TiO_2), dont les propriétés surfaciques ont été très largement étudiées à l'état massif (*bulk*), sera ici étudié sous sa forme nanométrique afin de comprendre quels sont les mécanismes d'adsorption de l'eau à la surface des NPs de TiO_2 isolées.

Quelles informations structurales, la spectroscopie de rayons X-mous, technique sensible à la surface des matériaux, permet-elle d'apporter sur des NPs libres allant jusqu'à plusieurs centaines de nm ?

4.1 Introduction

Le dioxyde de titane (TiO_2) est sans nul doute l'un des matériaux les plus étudiés, tant du point de vue expérimental que théorique. Dès le début des années 90, le TiO_2 rencontre un engouement majeur, caractérisé par une croissance quasi-exponentielle des publications scientifiques qui lui sont dédiées (Fig. 28). Son utilisation touche un grand nombre d'applications et connaît aujourd'hui un développement à l'échelle industrielle. Une liste non-exhaustive des domaines d'utilisation de ce matériau est donnée dans le Tableau 4.1.

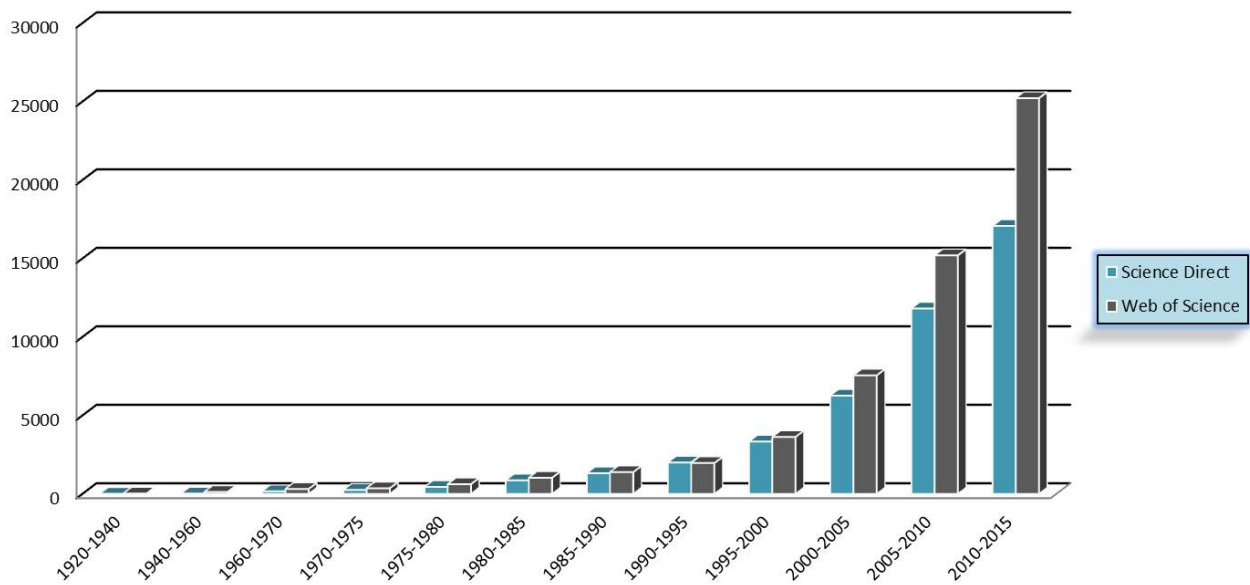


FIGURE 28 : Nombre de publications portant sur le TiO_2 depuis 1920, d'après les critères de recherche " TiO_2 dans titre et mots-clefs" sur les plateformes "Science Direct" et "Web of Science".

Parmi ces domaines, la **photocatalyse** s'avère être le point clé de son utilisation et explique l'intégration du TiO_2 dans de nombreux matériaux composites. La photocatalyse est définie comme étant "l'activation d'un semi-conducteur, jouant le rôle de catalyseur, par l'énergie lumineuse". En présence d'oxygène et d'eau, des radicaux libres sont formés à la surface du catalyseur, qui vont intervenir dans des réactions d'oxydo-réduction avec les molécules adsorbées (Fig. 29). Ces réactions photocatalytiques permettent de décomposer de nombreuses substances organiques (alcane, alcools, alcènes), inorganiques (oxydes d'azote) ainsi que des micro-organismes (bactéries, virus, pollens, acariens).

Une étude très complète sur les réactions photocatalytiques pouvant avoir lieu à la surface du TiO_2 a été menée par Nakata [87] et Fujishima [89]. D'après Fujishima *et al.*, la photocatalyse s'appuie sur un mécanisme photoélectrochimique de type "back to back" au cours duquel des électrons (e^-) et les trous (h^+) "photogénérés" réagissent avec l'eau et l'oxygène de l'air. Nakata décrit l'occurrence de plusieurs réactions

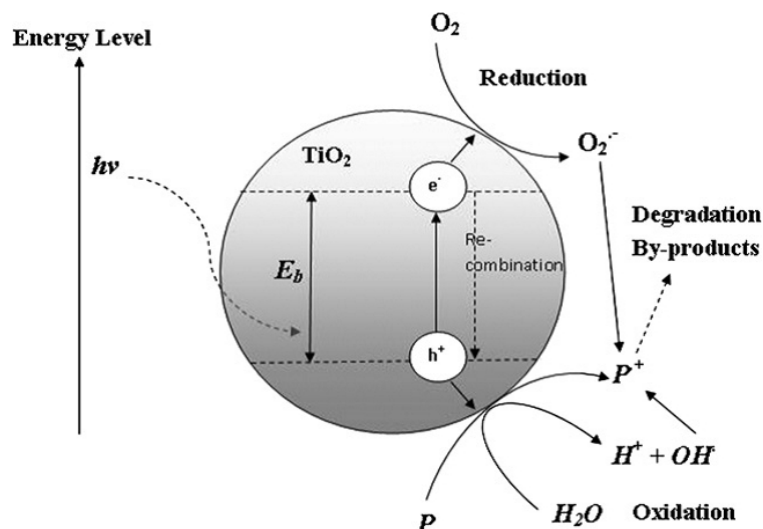
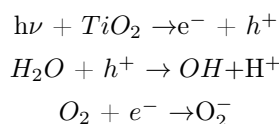


FIGURE 29 : Représentation du principe de génération de radicaux (O_2^\bullet et OH^\bullet) à la surface d'une particule de TiO_2 . Les molécules adsorbées (O_2 et H_2O) vont réagir avec les porteurs de charges pour créer les radicaux qui vont à leur tour interagir avec les polluants (P), d'après M. Umar & H. Abdul Aziz [88].

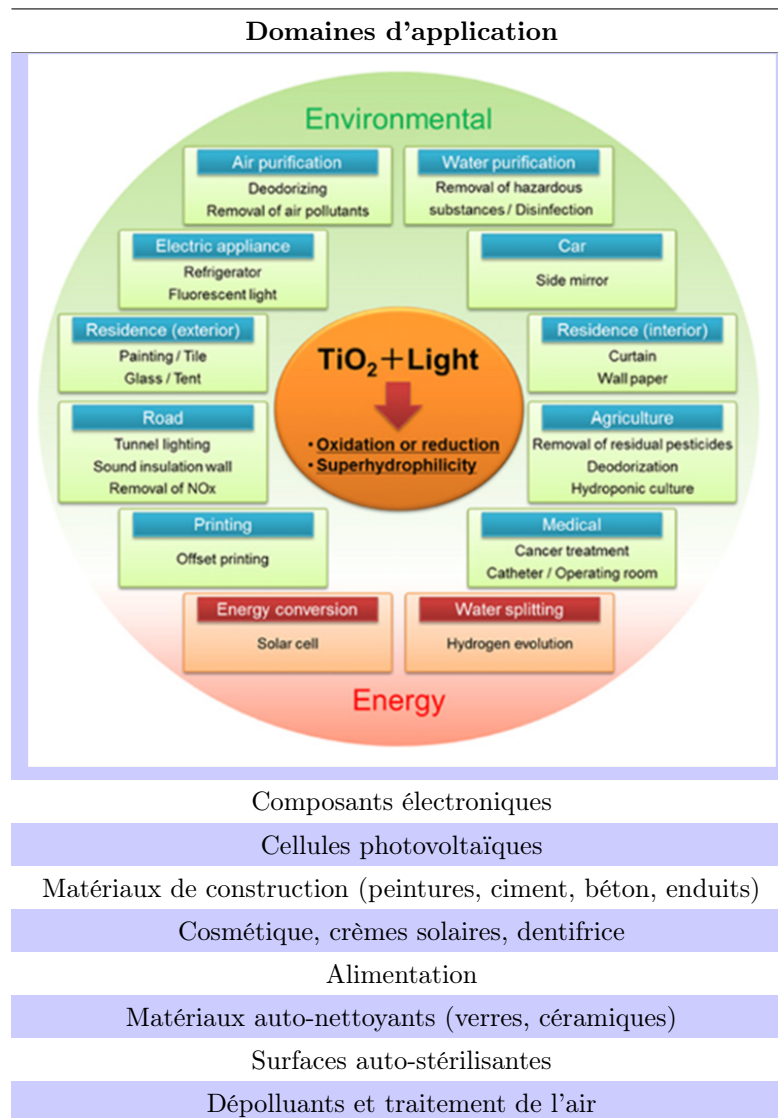
redox, faisant intervenir en particulier H_2O et O_2 dans la formation de radicaux libres et intervenant dans la décomposition de molécules organiques.



Il est reconnu que la présence d'eau et d'oxygène à la surface du catalyseur est primordiale pour permettre la création des radicaux libres et éviter les recombinaisons de charges. A ce titre, une recherche considérable a été dédiée à la compréhension des liens entre les propriétés de surface du TiO_2 et les mécanismes d'adsorption de l'eau. L'interface eau/ TiO_2 est donc d'une importance cruciale et le contrôle des propriétés surfaciques s'avèrera d'autant plus important dès lors que l'on entrera dans le domaine nanométrique, où le ratio surface/volume est plus grand que dans le cas du solide.

La spectroscopie de rayons X-mous, technique extrêmement sensible à la surface, trouve tout son intérêt dans la caractérisation des mécanismes d'adsorption de l'eau sur des NPs de TiO_2 , dont les propriétés photocatalytiques possèdent un enjeu scientifique, industriel et économique de taille.

TABLE 4.1 : Exemples non exhaustifs de domaines d'application du dioxyde de titane en 2015, et schéma des domaines d'application (d'après Nakata et al. [87]).



4.2 Structures cristallines du TiO_2

Le TiO_2 massif se présente sous 3 formes cristallines : rutile, anatase et brookite, les deux premières étant les plus étudiées. Le rutile (Fig. 30a) possède une structure hexagonale compacte, tandis que l'anatase (Fig. 30b) cristallise sous une forme cubique faces centrées. Les atomes de Titane (cations Ti^{4+}) sont entourés par 6 anions O^{2-} en coordination octaédrique. Les anions O^{2-} , entourés par 3 cations Ti^{4+} possèdent une coordination de type trigonal plan. A l'échelle nanométrique, l'anatase est la forme la plus stable pour les plus petites NPs (typiquement inférieures à 11 nm), tandis que le rutile est généralement obtenu pour des tailles plus importantes, supérieures à 35 nm [90].

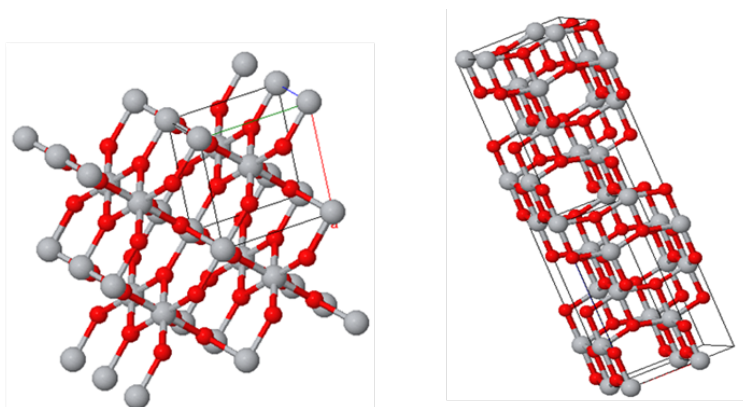


FIGURE 30 : Structures cristallines du TiO_2 (a) Phase rutile (b) Phase anatase, d'après "University of Liverpool website" <http://www.chemtube3d.com/solidstate/>.

Les surfaces les plus stables thermodynamiquement et les plus étudiées sont l'anatase (101) et le rutile (110). L'anatase (101) expose en surface des atomes d'O deux fois coordonnés (site 1 sur la Fig. 31, les atomes d'oxygène étant symbolisés par des sphères blanches). Ces atomes d'O agissent comme des "ponts" entre les rangées de Ti et sont donc communément dénotés "O bridging" (O_{br}). Les O_{br} sont liés à des atomes de Ti de coordination 5 dans la seconde couche (site 2, Fig. 31) et généralement dénotés $Ti-5f$. Ces cations sont liés à des O en coordination 3 dans la seconde couche (site 3, Fig. 31), qui possèdent la même coordination que les O situés dans le volume (*Bulk*) du cristal et donc dénommés O_{Bulk} .

La surface du rutile (110) comporte deux types de Ti et d'O. Les atomes de Ti-5f (site 2 sur la Fig. 32) alternent avec des atomes de Ti en coordination 6 (site 3, Fig. 32) le long de la direction $[1\bar{1}0]$. Les O_{br} de coordination 2 sont présents avec des O en coordination 3 (sites 4 et 5) qui se comportent également comme des O_{Bulk} .

Selon des résultats théoriques, la différence de structure de surface entre l'anatase et le rutile pourrait avoir une influence sur leur réactivité vis à vis de l'adsorption de l'eau [92], sans toutefois que cette hypothèse ait pu être confirmée expérimentalement. La structure plus ouverte de l'anatase (101) par rapport au rutile

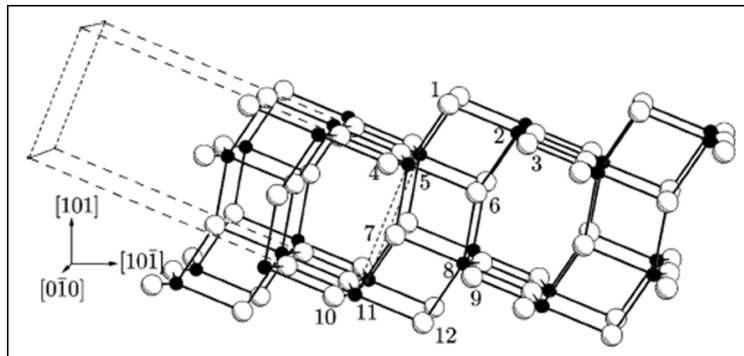


FIGURE 31 : Modèle 2D de la surface de l'anatase (101), d'après Labat et al. [91]. Les atomes de Ti sont représentés par des sphères noires, et les atomes d'O sont en blanc.

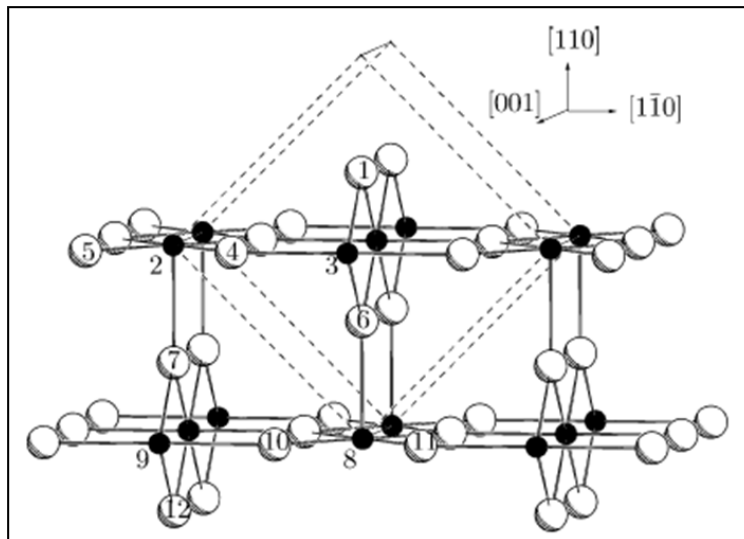


FIGURE 32 : Modèle 2D de la surface du rutile (110), d'après Labat et al. [91]. Les atomes de Ti sont représentés par des sphères noires, et les atomes d'O sont en blanc.

(110) favoriserait les liaisons H entre les molécules adsorbées et les molécules d'eau des couches superficielles, tandis que pour le rutile (110) les molécules adsorbées seraient plus confinées dans la première monocouche.

4.3 Du solide cristallin à la nanoparticule : état de l'art sur les études d'adsorption de l'eau à la surface du TiO_2

L'eau représente 80% de notre atmosphère. Comprendre les interactions entre les NPs et le principal composé de notre environnement constitue l'une des briques élémentaires de la science des surfaces. Les composés naturellement présents dans l'atmosphère tels que l'eau ou le dioxygène interviendront dans les réactions de surface et les processus photocatalytiques, modifiant ainsi les mécanismes d'adsorption des autres espèces chimiques. Dimitrijevic *et al.* [93] ont montré que la présence d'eau à la surface de NPs de TiO_2 joue un rôle actif dans la réduction photocatalytique du CO_2 en CH_4 , en tant que stabilisateur de charges, empêchant ainsi les recombinaisons électron-trou.

Ainsi, avant d'étudier des réactions complexes pouvant avoir lieu à la surface des NPs, il est important de s'intéresser tout d'abord au rôle joué par un adsorbat tel que l'eau et d'analyser son interaction à la surface du TiO_2 sous forme nanométrique.

Dans sa revue "*The Surface Science of Titanium Dioxide*" Ulrich Diebold [94] offre une large vision du travail colossal dédié à l'étude des propriétés de surface du TiO_2 , ainsi qu'aux techniques expérimentales utilisées dans l'étude des processus d'adsorption de différentes molécules à la surface du matériau. Les travaux pionniers réalisés par Diebold, Hugen Schmidt [95] et Henderson [96,97] ont apporté une énorme contribution dans la compréhension des phénomènes d'adsorption de l'eau à la surface du dioxyde de titane massif. De nombreuses techniques expérimentales d'étude des surfaces, telles que la microscopie à effet tunnel à haute résolution (HRSTM), la désorption à température programmée (TPD), ou l'XPS, ont été utilisées dans la littérature afin de comprendre et contrôler les propriétés surfaciques du TiO_2 massif.

Par des mesures TPD combinées à l'XPS (source Al $K\alpha$), Hugen Schmidt *et al.* [95] concluent à une adsorption moléculaire de l'eau sur les sites Ti^{4+} dans la gamme de température 250 - 300 K et une faible adsorption de groupements hydroxyles (dite "adsorption dissociative") jusqu'à 375 K.

Henderson montre, par mesure TPD et marquage isotopique, que le mode d'adsorption de l'eau (moléculaire ou dissociatif) dépend de la surface cristalline considérée [96]. Kurtz *et al.* [98] ont étudié les spectres de valence du TiO_2 (110) à 160 K et 300 K de surfaces non-défectueuses et de surfaces comportant des défauts, par spectroscopie de photoélectrons ultraviolet (UPS) par rayonnement synchrotron. L'auteur a montré que le mode d'adsorption de l'eau à la surface du TiO_2 est dépendant de l'état de surface et de la température.

Plus récemment, en combinant les résultats expérimentaux de HRSTM et des simulations théoriques (DFT), Matthiesen *et al.* [99] ont observé la formation de dimères $(H_2O)_2$ sur les sites Ti à la surface du TiO_2 (110) entre 150 K et 210 K ainsi qu'une adsorption dissociative au niveau des lacunes O_{br} . De manière similaire, Wendt et collaborateurs [100] montrent que l'adsorption dissociative au niveau des lacunes d'O est le cas le plus favorable thermodynamiquement, mais que la dissociation de paires hydroxyles au niveau de sites Ti-5f est également envisageable sur une surface stœchiométrique.

Cependant, malgré tout l'intérêt porté au sujet, l'activité photocatalytique du TiO_2 et ses corrélations

avec l'adsorption de l'eau est encore aujourd'hui sujet à controverse, tant théoriquement qu'expérimentalement, du fait des interactions complexes entre la structure de surface à l'échelle atomique et la nature des mécanismes d'adsorption. En outre, à l'exception de quelques études théoriques [101,102], peu de résultats expérimentaux visant à comprendre les mécanismes d'adsorption de l'eau, ont été rapportés concernant le cas des nanoparticules.

4.4 Spectroscopie à l'interface liquide/NP : limites expérimentales

4.4.1 Évolution du rapport signal/bruit avec les conditions expérimentales

Avant de s'intéresser à l'analyse des spectres XPS, nous allons voir comment l'hydrophilicité des NPs de TiO_2 peut influencer le processus de photoémission et accroître la complexité des expériences synchrotron sur un jet de NPs libres. Le spectre O 1s de NPs en suspension puis atomisées, est représenté sur la Fig. 33a. La composante associée à la photoémission provenant des NPs est indiquée sur la figure. L'intensité de cette composante est relativement faible et se détache très peu du bruit. Ce spectre a été obtenu au terme de 2h d'accumulation. Le spectre est dominé par les pics de photoémission provenant de l'eau et de O_2 , résultant de l'atomisation des NPs en milieu aqueux. La Fig. 33b représente le spectre correspondant à un aérosol de NPs non hydratées, obtenu après 1h30 d'accumulation.

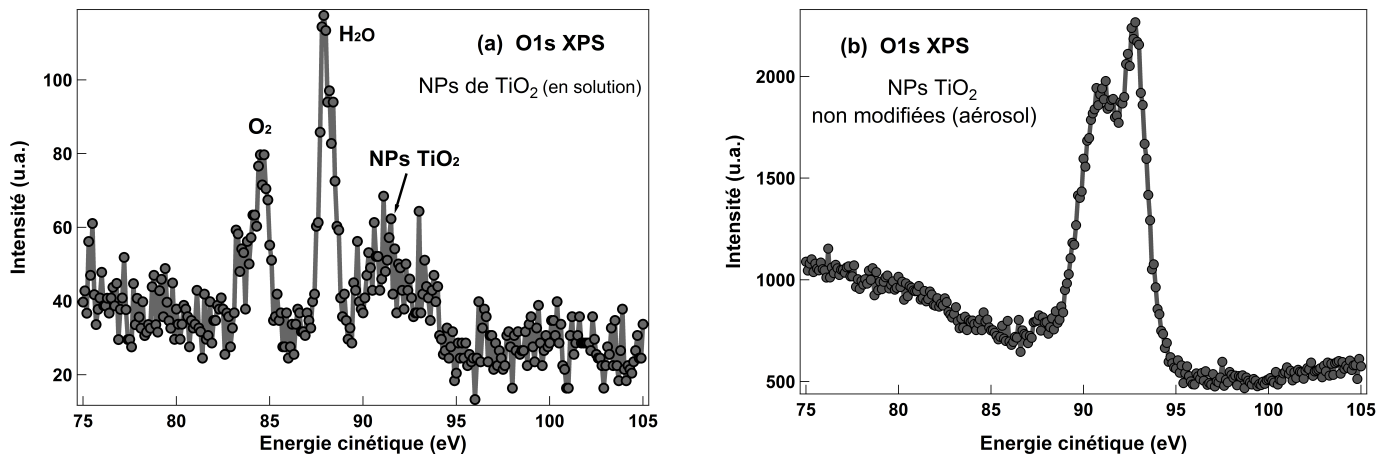


FIGURE 33 : Évolution du rapport signal/bruit des spectres O 1s XPS obtenus sur les nanopoudres commerciales de TiO_2 (a) Après atomisation des NPs en solution et séchage à travers des fours – (b) Avec un aérosol de NPs sèches (non modifiées) créé avec une chambre d'aérosolisation commerciale.

Si les spectres O 1s résultant de l'atomisation de NPs en suspension ont pu être obtenus malgré le très faible signal émergent des NPs, aucun signal de photoémission au niveau 2p du Ti n'a pu être enregistré dans ces conditions. Toutefois, les spectres d'absorption ont été obtenus en mode "total electron yield", dans ces mêmes conditions.

La nette différence entre les deux spectres XPS de la Figure 33 laisse entrevoir la limite du procédé expérimental de génération du faisceau de NPs. L'atomisation de NPs en solution, bien qu'applicable dans de nombreux cas pour l'étude des NPs en phase gazeuse, n'est pas transposable au cas de NPs très hydrophiles comme le TiO_2 . Plus particulièrement, nous verrons que si l'atomisation de NPs de TiO_2 peut s'avérer utile pour l'étude des spectres en couche de valence, l'étude des spectres de photoémission en couche interne nécessitera une autre approche expérimentale, basée sur la formation d'un aérosol de NPs non hydratées. Cette différence est essentiellement liée à la section efficace de photoionisation qui est supérieure dans la région de Valence (100 eV) qu'en couche interne (560 eV et 630 eV pour le Ti 2p et l'O 1s respectivement). La configuration électronique en bande de Valence est Ti : $3d^2 4s^2$ et O : $2p^4$. Ainsi les états électroniques du titane et de l'oxygène contribuent tous deux au signal en bande de valence. Un rapide calcul d'après les données de la Ref. [103], nous montre que la section efficace du TiO_2 à 100 eV est près de 10 fois supérieure à celle de l'O 1s à 630 eV (voir Fig. 34). A ceci s'ajoute les caractéristiques de la ligne de lumière, puisque le flux de photons est supérieur à une énergie de 100 eV.

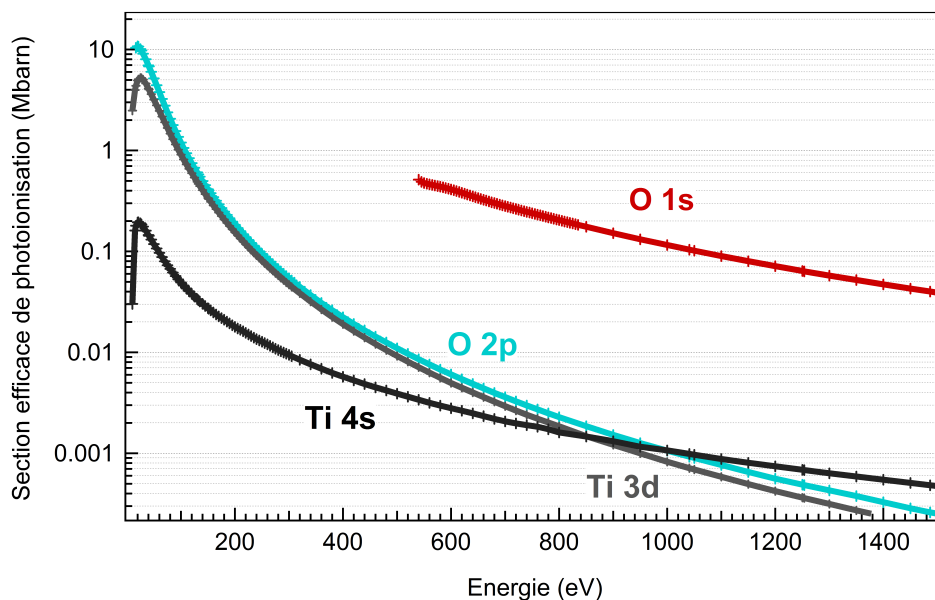


FIGURE 34 : Sections efficaces atomiques de photoionisation pour Ti et O, d'après les données de la Ref. [103].

Dans la suite de cette étude, les spectres présentés seront obtenus avec le second procédé expérimental à savoir l'atomisation de NPs initialement non hydratées.

4.4.2 Influence du libre parcours moyen des électrons en milieu liquide

L'étude de l'interface NP/eau constitue un sujet émergeant, qui suscite un intérêt majeur dans le domaine de la catalyse hétérogène, la chimie atmosphérique ou la biologie. L'utilisation de la spectroscopie de rayons X pour étudier l'interface liquide/NP a récemment été introduite, notamment par M.A. Brown et collaborateurs, qui a montré toute l'efficacité de cette méthode pour sonder l'état de surface de NPs en suspension colloïdale [37, 104]. Des mesures ont été effectuées pour différentes énergies cinétiques des photoélectrons, en faisant varier l'épaisseur sondée. L'auteur montre que le signal de photoélectrons émis de la surface de la NP sous l'interface vapeur/liquide, subit une forte atténuation qui dépend de la profondeur à laquelle les électrons sont émis mais également du libre parcours inélastique des électrons dans la matière (lpm inélastique ou "IMFP" *Inelastic Mean Free Path*), (voir Fig.35).

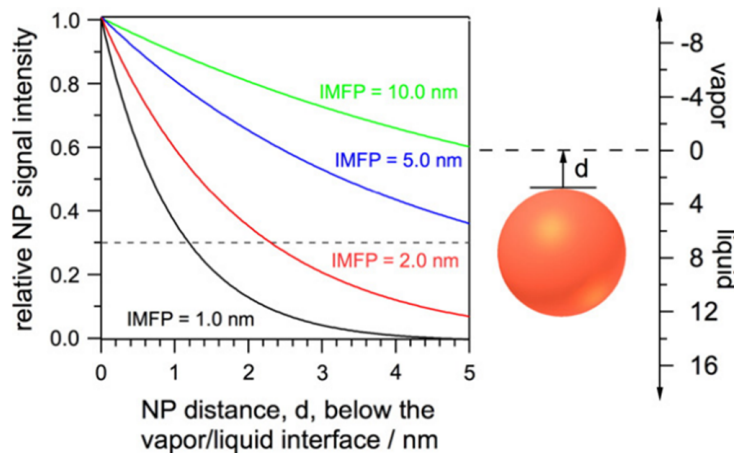


FIGURE 35 : Évolution du signal XPS en intensité, pour différentes valeurs d'IMFP, en fonction de la distance par rapport à l'interface liquide/vapeur, d'après Brown et al. [37].

Depuis plusieurs années, l'IMFP des électrons a été évalué pour de nombreux matériaux [105]. Mais paradoxalement, l'atténuation des électrons dans l'eau est une donnée encore mal maîtrisée, car jusqu'ici difficilement investigable par les moyens expérimentaux à disposition. Pourtant, l'eau est le principal absorbant des surfaces exposées à l'air ambiant, et il s'avère crucial de connaître son effet sur le lpm des électrons. Le développement récent des techniques de microjet liquide, couplé aux calculs de dynamique moléculaire, a permis de proposer les premiers modèles d'IMFP des électrons dans l'eau [106–108]. En vue des nombreuses applications en radiobiologie, les travaux entrepris par Emfietzoglou & Nikjoo ont particulièrement contribué à combler les lacunes dans ce domaine. La Figure 36 représente le modèle d'IMFP rapporté par Nikjoo *et al.* dans l'eau [108]. On voit qu'entre 10 et 500 eV (gamme typique de travail dans nos expériences), le choix du modèle influence fortement la valeur de l'IMFP. A 100 eV, le minimum de la courbe varie entre 0.7 nm

(NIST) et ~ 1.8 nm (BC). En considérant qu'une monocouche d'eau a une épaisseur approximative de 0.25 nm [109], si l'on souhaite évaluer une épaisseur de couche, l'incertitude sur le nombre de monocouches d'eau liée au choix du modèle d'IMFP sera de ± 4.5 monocouches à 100 eV et ± 5.6 monocouches à 50 eV.

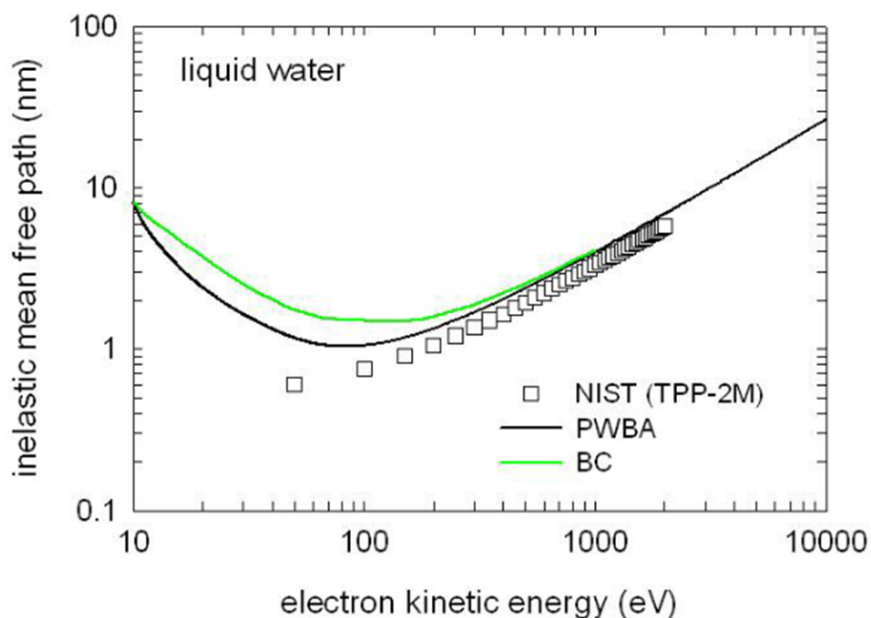


FIGURE 36 : IMFP des électrons dans l'eau liquide selon différents modèles, d'après Nikjoo et al. [108].

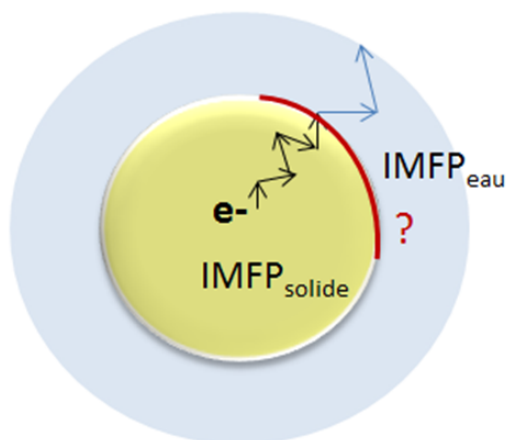


FIGURE 37 : Représentation schématique de l'incertitude sur l'évaluation du nombre de monocouches d'eau, liée à la connaissance de l'IMFP à l'exacte interface liquide/NP.

En plus de cette incertitude sur l'IMFP des électrons dans l'eau, vient s'ajouter l'incertitude de l'IMFP à l'interface liquide/solide. Comme représenté schématiquement sur la Figure 37, la différence d'IMFP dans le solide et dans l'eau pose un problème pour le choix de la valeur d'IMFP. Dans la région des faibles E_c ($\sim 10eV$) la différence d'IMFP entre les deux régions peut atteindre environ 5 nm, induisant une incertitude de ± 20 monocouches d'eau dans le calcul de l'épaisseur d'eau.

Ces résultats montrent qu'une approche quantitative des processus d'adsorption de l'eau à la surface d'un solide, ne sera rigoureusement possible qu'à la seule condition de maîtriser l'évolution de l'IMFP des électrons dans l'eau. A ce jour, cette donnée reste encore trop dépendante des fluctuations liées aux hypothèses de calcul [107, 108].

4.5 Étude spectroscopique de la solvatisation du TiO_2

4.5.1 Protocole expérimental

4.5.1.1 Caractérisation préliminaire des nanopoudres de TiO_2

Les expériences de spectroscopie de rayons X par rayonnement synchrotron ont été réalisées sur des nanopoudres de TiO_2 commerciales (*Sigma Aldrich*, taille de grains inférieures à 100 nm) constituées d'un mélange de deux phases cristallines, le rutile et l'anatase. Pour comparaison, des échantillons constitués seulement de la phase anatase ont été étudiés (*MK Impex Corp.*).

Des études préliminaires ont été menées dans le but de caractériser les nanopoudres commerciales. Les images obtenues au Microscope électronique en transmission (MET) révèlent une importante disparité de la taille des grains, variant de 20 nm à 120 nm environ (Fig. 38).

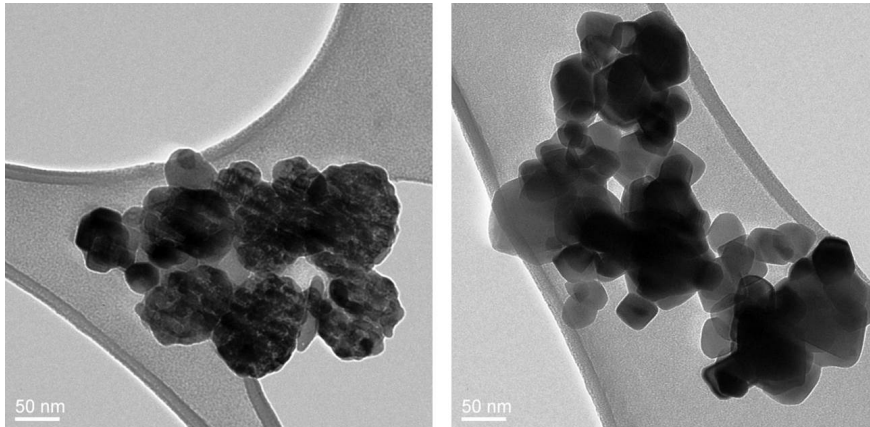


FIGURE 38 : Profils MET des nanopoudres commerciales de TiO_2 (a) Mélange rutile et anatase (de *Sigma Aldrich*) – (b) Phase anatase pure (de *MK Impex Corp.*).

L'échantillon mixte de *Sigma Aldrich* (Fig. 38a) révèle la présence de deux morphotypes sur la structure des grains – une structure facettée et une structure agglomérée – qui pourraient être attribuées aux deux différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon. Une telle inhomogénéité est d'ailleurs absente dans le cas de l'échantillon comportant seulement la phase anatase (Fig. 38b).

En outre, les clichés de diffraction de rayons X (DRX) montrent que la proportion de rutile et d'anatase dans l'échantillon mixte n'est pas équivalente. Les spectres DRX mettent en évidence une prédominance de l'anatase (101) et (200) et une faible présence du rutile (110). La fraction d'anatase (f_A) a été déduite en utilisant la formule de Spurr et Myers [110] :

$$f_A = \frac{1}{1 + 1.265 \cdot \frac{I_R}{I_A}} \quad (4.1)$$

où I_R et I_A représentent les intensités des pics principaux de diffraction du rutile et de l'anatase respectivement, qui ont été déduites des spectres DRX.

L'équation 4.1 nous donne une fraction f_A égale à 0.8048, soit 80% d'anatase dans l'échantillon mixte.

4.5.1.2 Montage expérimental pour l'étude synchrotron

Pour étudier l'interaction eau/NPs de TiO_2 , deux méthodes expérimentales ont été utilisées (Fig. 39).

- la première méthode est basée sur l'atomisation de NPs en solution (concentration de 5g/L), comme décrit dans le **Chapitre 2**. Après atomisation, des sécheurs au gel de silice sont utilisés pour déshydrater l'aérosol de NPs. Dans le cas des NPs de TiO_2 cette étape s'avère insuffisante et un étage supérieur de séchage, constitué de deux fours tubulaires (Vecstar), a du être rajouté en amont de la lentille aérodynamique.
- la seconde approche expérimentale consiste à former un faisceau de NPs initialement sèches, en utilisant une chambre d'aérosolisation commerciale (*Naneum Aerosolizer PA100S*), Fig. 40. L'aérosol est généré grâce à des buses d'entrée d'Ar à haute pression (2 bars) dirigé à la surface de la poudre de TiO_2 . Avant le passage dans la lentille aérodynamique, le faisceau de NPs est hydraté par un procédé de bullage de N_2 dans un réservoir d'eau ultrapure. Le taux d'humidité du mélange gaz+NPs est contrôlé en faisant varier la température de l'eau et le flux de N_2 . La température de l'eau est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type-K et le taux d'humidité est mesuré avec un capteur d'humidité commercial (Sensirion, kit EK-H5).

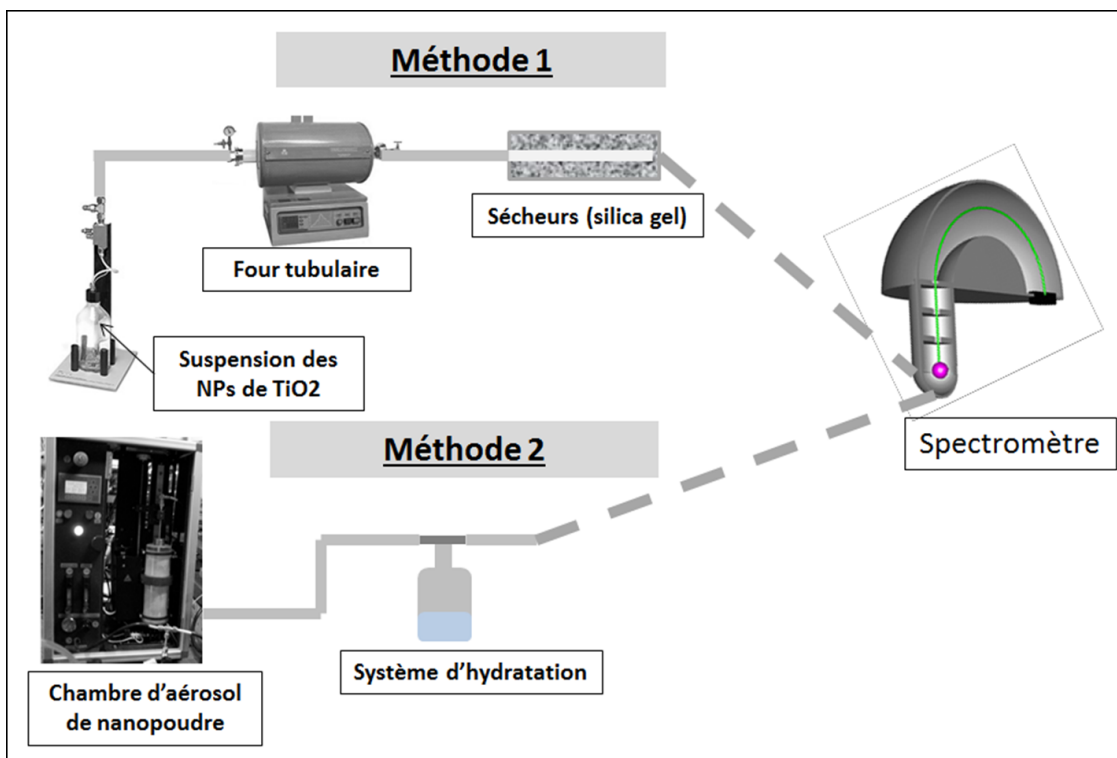


FIGURE 39 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les deux méthodes de génération du faisceau de nanoparticules de TiO_2 hydratées.

Le faisceau de NPs est focalisé grâce à une lentille aérodynamique (ADLS, voir Chapitre 2) puis injecté à travers une buse de 2 mm, dans la chambre du spectromètre d'électrons, où la pression est maintenue autour de $6 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ dans ces conditions expérimentales. Les spectres de photoélectron sont collectés avec le spectromètre haute résolution VG-Scienta R4000 de la ligne de lumière PLEIADES. L'énergie de passage et la fente d'entrée de l'analyseur sont sélectionnés en fonction de la résolution expérimentale attendue pour chaque mesure. La polarisation du faisceau synchrotron a été choisie parallèle à l'axe de détection des électrons afin de maximiser le signal.

En résumé, 4 cas seront présentés dans les études de spectroscopie :

- les NPs en suspension aqueuse (méthode 1)
- les NPs non modifiées, mises sous forme d'aérosol (méthode 2)
- les NPs initialement séchées par recuit à faible température (méthode 2)
- les NPs initialement séchées et hydratées par évaporation d'eau (méthode 2)

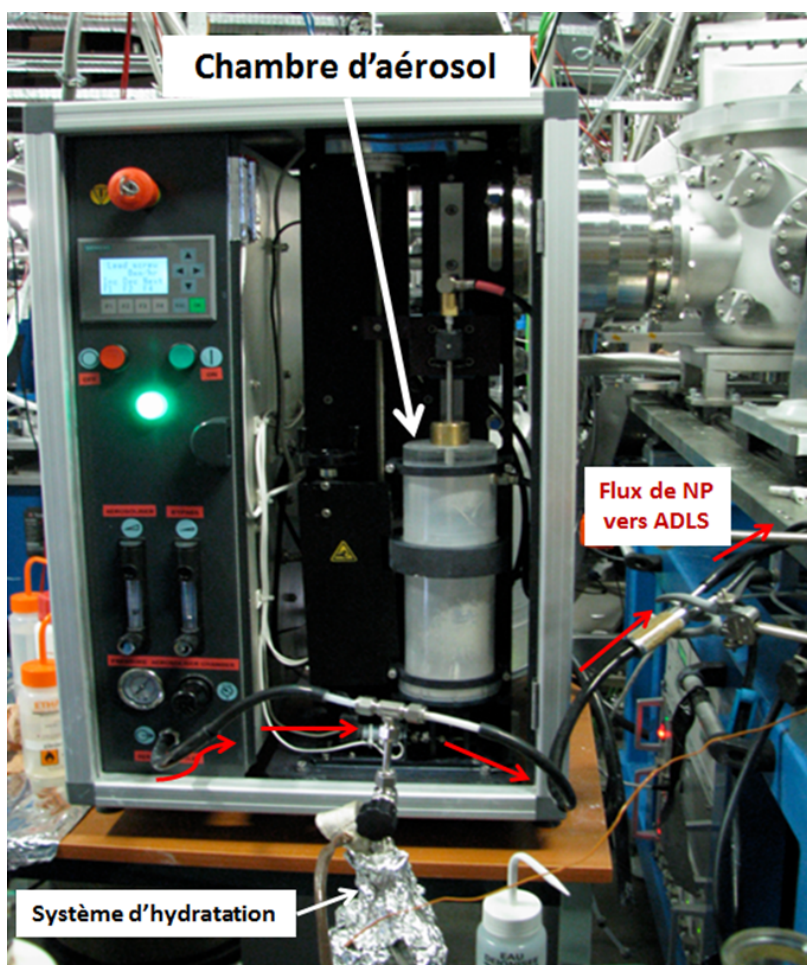


FIGURE 40 : Générateur d'aérosol commercial (*Naneum Aerosolizer PA100S*) utilisé pour la génération de NPs de TiO_2 non hydratées.

4.5.2 Les spectres de photoémission en couche interne

4.5.2.1 État de surface des NPs de TiO_2 exposées aux conditions ambiantes

Le dioxyde de titane étant employé dans de nombreux matériaux composites pour ses fonctions de dépolluant, il est important de connaître en premier lieu ses propriétés de surface à l'air ambiant, sans traitement préliminaire, afin de se rapprocher des conditions réelles d'utilisation.

Le spectre XPS O 1s des NPs de TiO_2 commerciales non modifiées a été enregistré sur la ligne de lumière PLEIADES, en utilisant le générateur d'aérosol décrit en Fig. 40. Nous avons également enregistré le spectre des NPs après étuvage des nanopoudres à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 24h. Durant les mesures, la pression dans la chambre

4.5. ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DE LA SOLVATATION DU TiO_2

de l'analyseur est maintenue autour de 8×10^{-6} mbar. Le résultat est visible sur la Figure 41. L'enveloppe du spectre de photoémission correspondant aux NPs non modifiées comporte deux composantes spectrales de largeurs différentes. La composante à plus haute E_L possède une largeur (FWHM) beaucoup plus importante que celle du pic principal. Après étuvage, ce pic est fortement diminué et deux composantes sont visibles. Il semble donc qu'au moins deux environnements chimiques soient présent en surface des NPs de TiO_2 . Ce résultat préliminaire montre que dans des conditions "naturelles", les NPs de TiO_2 sont déjà hydratées au contact de l'humidité ambiante. Un chauffage modéré à $150^\circ C$ durant 24h, permet de désorber les espèces adsorbées, laissant apparaître plusieurs coordinations chimiques.

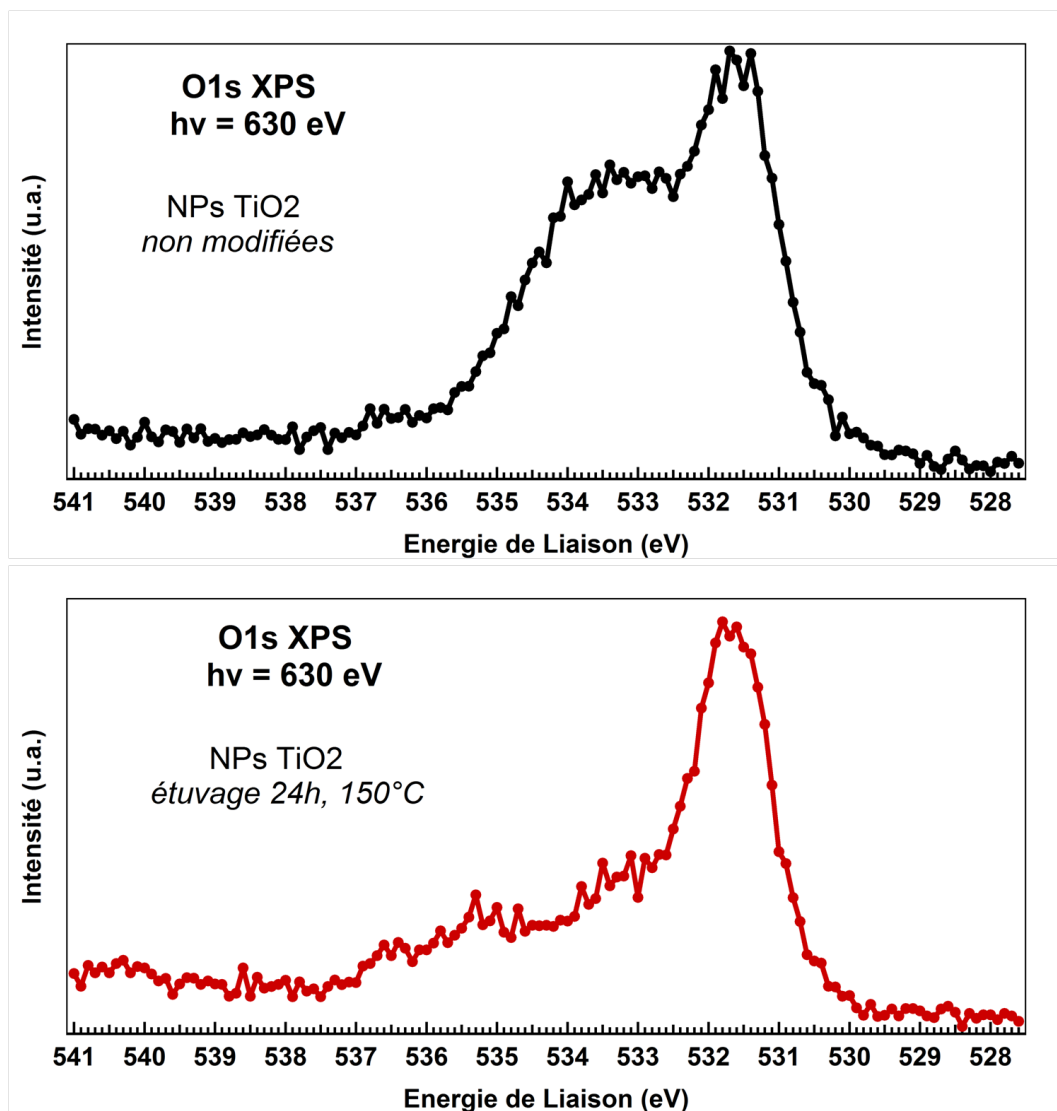


FIGURE 41 : Spectre XPS O 1s obtenu sur des NPs de TiO_2 non modifiées (après réception) (haut) - Spectre O 1s obtenu sur des NPs après étuvage à $150^\circ C$ durant 24h (bas). L'axe des énergies est référencé par rapport au niveau du vide.

4.5.2.2 Mise en évidence de l'hydratation in-situ des NPs isolées à travers les spectres O 1s XPS

L'expérience d'hydratation *in-situ* des NP en phase gazeuse, selon le protocole décrit dans la partie "Montage expérimental", a permis de suivre en temps réel l'effet de l'hydratation sur l'allure des spectres O 1s.

Les spectres de photoémission en couche interne de l'O 1s ont été initialement obtenus sur des NP sèches, ayant subi un étuvage à 150°C sous atmosphère de N_2 durant environ 24h. La température a été choisie délibérément basse afin d'éviter tout risque de transition cristalline [111,112] ou de modification de l'état de surface. L'échantillon de nanopoudre est ensuite transféré dans la chambre d'aérosolisation. Un maximum de précaution a été pris afin d'éviter toute exposition des NPs à l'air et à l'humidité ambiante, mais une brève exposition durant le temps de transfert dans la chambre d'aérosolisation n'est toutefois pas exclu.

Le spectre correspondant aux NPs après étuvage est représenté en rouge sur la Fig. 42. Le spectre donne lieu à une seule composante majoritaire située à 533.8 ± 0.2 eV. Les spectres ont également été enregistrés au cours de l'hydratation, pour différentes températures de chauffage de l'eau. Au cours de l'hydratation, un second pic de photoémission émerge autour de 535.6 ± 0.2 eV, dont l'intensité devient quasi-comparable à celle du premier pic.

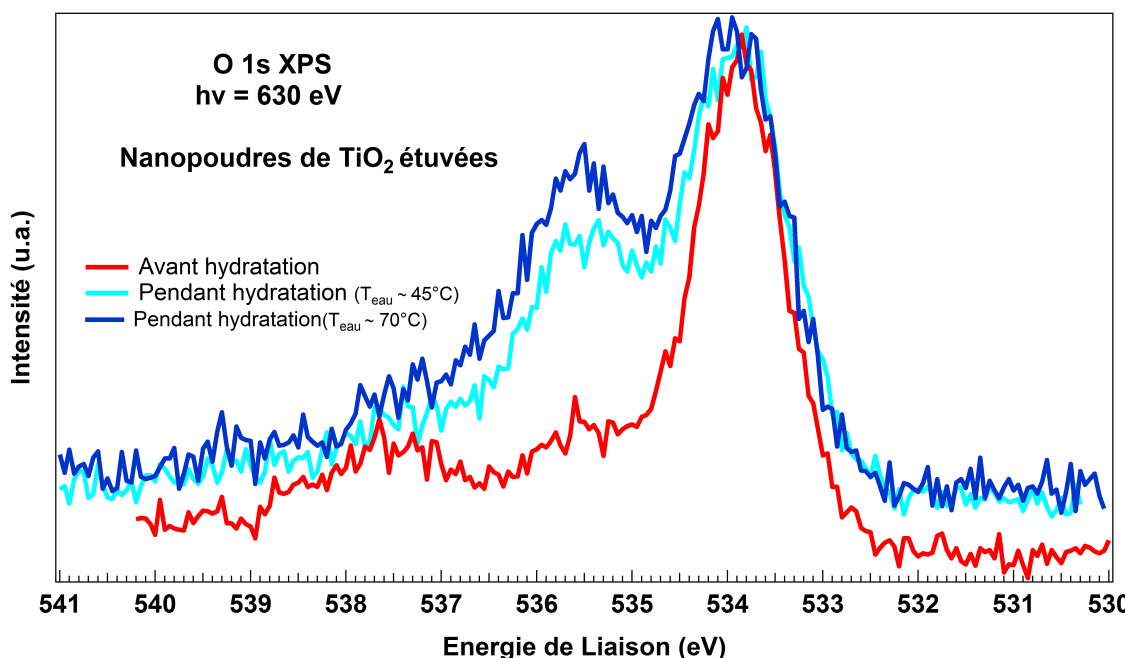


FIGURE 42 : Évidence de l'hydratation *in-situ* des NPs de TiO_2 par XPS en phase gazeuse.

Ces mesures mettent en évidence l'évolution du spectre O 1s avec l'état d'hydratation et la possibilité de contrôler *in-situ* l'adsorption de l'eau à la surface de NP.

4.5.2.3 Déconvolution des spectres O 1s XPS

Les spectres O 1s ont été enregistrés à une énergie de photons de 630 eV, avec une résolution expérimentale totale (monochromateur et analyseur d'électrons) de 960 meV. Après chaque spectre O 1s, une calibration

en énergie a été faite en enregistrant les spectres Ar 2p.

La Fig. 43 représente les spectres O 1s XPS correspondant aux NPs avant hydratation (a) et pendant hydratation (b), obtenus avec le rayonnement synchrotron (RS-XPS). Les spectres ont été déconvolués par des fonctions de Voigt, c'est-à-dire la convolution d'une Gaussienne (résolution à l'analyse et élargissement dû aux phonons) par une Lorentzienne (durée de vie naturelle de l'état électronique avec une lacune en couche interne), et une ligne de base de type *Shirley* a été soustraite [113,114]. Les paramètres de fit sont condensés dans les Tableaux 5.4 et 4.3.

Quatre composantes symétriques, dont les largeurs varient dans la gamme 1.2-1.4 eV, ont été utilisées afin de pouvoir déconvoluer l'enveloppe du spectre. Les barres d'erreurs, qui représentent la déviation standard, ont également été indiquées. Les largeurs expérimentales et les positions en énergie (par rapport à la composante de volume, O_{Bulk}) sont gardées constantes entre chaque spectre, à l'intérieur des barres d'erreurs. Seule la composante la plus haute en E_L accuse un décalage en énergie entre chaque spectre, dont l'origine sera discutée par la suite. Après soustraction de la ligne de base et déconvolution, 4 composantes peuvent être identifiées (Fig. 43). Le pic de photoémission ayant la plus haute E_L (533.8 ± 0.2 eV) est attribué aux atomes d'O situés à l'intérieur du réseau cristallin de TiO_2 (" O_{Bulk} "), tandis que la composante à 535.6 ± 0.2 eV est liée sans équivoque à l'adsorption de l'eau à la surface des NP de TiO_2 . Ce pic est donc attribué à la chimisorption de groupes hydroxyles (OH^-) à la surface du TiO_2 , en conformité avec les études menées sur du TiO_2 massif [111,113,115–117]. Il est à noter que même après étuvage, cette composante est toujours présente à faible intensité. Sa présence peut être due à la brève exposition des NPs à l'humidité ambiante pouvant engendrer une hydratation partielle, qui, bien que limitée, n'est pas à exclure. Toutefois, ce pic peut également être assimilé à la signature spectroscopique des atomes d'O en coordination 2 à la surface du TiO_2 [114,118]. Ces atomes, qui agissent comme un "pont" entre les rangées de Ti, ont déjà été définis d'après la Figure 31 et sont nommés " O_{br} ".

Deux composantes additionnelles sont visibles dans les spectres : un pic intermédiaire à 537.4 ± 0.2 eV, attribué à l'adsorption de l'eau moléculaire sur les couches superficielles, comme l'ont montré Perron *et al.* [114] et Walle *et al.* [119] sur le TiO_2 massif, et un pic à plus haute E_L , dont la position relative par rapport au O_{Bulk} semble fluctuer selon les spectres. Cette composante peut être reliée à l'adsorption de contaminants organiques à la surface du TiO_2 résultant de l'étuvage [120], ou de l'exposition à l'air. La localisation en énergie de la signature spectroscopique d'une probable contamination au carbone dépend de la nature de l'adsorbat et varie pour différentes espèces organiques en fonction de la liaison chimique du C (i.e O ou H) [121].

Évolution du spectre O 1s avec l'état d'hydratation

La contribution relative de chaque pic de photoémission obtenu après déconvolution par rapport au pic du O_{bulk} , a été calculée pour chaque condition d'hydratation et reportée sur la Figure 44. Le taux d'humidité relative, mesuré pour chaque pallier de température de chauffage de l'eau est également indiqué. Le gra-

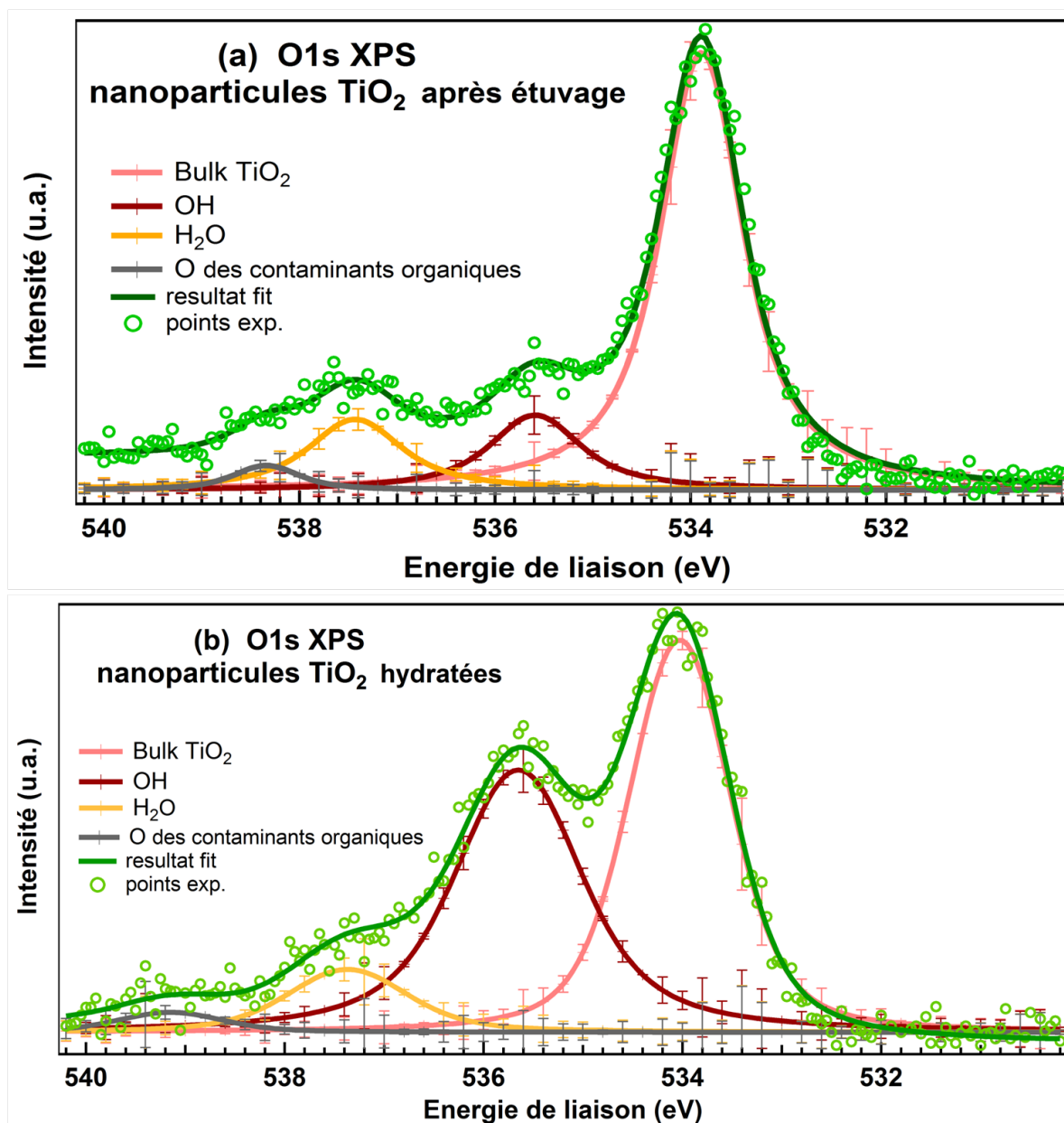


FIGURE 43 : Déconvolution des spectres RS-XPS O 1s obtenus sur des nanopoudres étuvées de TiO_2 avant hydratation (a), et après hydratation à 90 % d'humidité relative (b). Ces spectres ont été acquis avec le rayonnement synchrotron, sur la ligne de lumière PLEIADES.

phique montre que le poids du pic attribué aux groupements hydroxylés adsorbés (535.6 eV) est fortement dépendant du taux d'humidité, tandis que le pic attribué à l'eau moléculaire H_2O reste constant quelque

TABLE 4.2 : Position en énergie (en $eV \pm 0.2 eV$) des composantes spectrales après déconvolution des spectres RS-XPS O 1s des NPs de TiO_2 . Les décalages en énergie par rapport au O_{bulk} sont indiqués entre parenthèses. Les valeurs obtenues dans la littérature sur des surfaces de rutile massif (110) sont également reportées.

Composante spectrale	O_{bulk}	O_{br}	O_{H_2O}	$O_{contamination}$
NPs TiO_2 non hydratées	$533.8 \pm 0.2 eV$	535.6	537.4	(+3.42 eV)
NPs TiO_2 hydratées	534	535.6 (+1.6 eV)	537.4 (+3.4 eV)	539.2 (+5.2 eV)
NP TiO_2 hydraté XPS classique	531.6	533.2 (+1.6 eV)	-	-
rutile TiO_2 (110)				
Ketteler <i>et al.</i> [122]	530.5 eV	+1.1-1.6	+2.4-3.6 eV	-
Hugenschmidt [95]	530.2 eV	-	+2.7 (molecular water)	-
Perron <i>et al.</i> [114]	529.7	+1.3 eV	+2.5 eV	+3.8 eV

soit le niveau d'hydratation.

De nombreuses études ont montré que l'eau moléculaire physisorbée est facilement désorbée dans des conditions d'ultra-vide [95, 114, 119], et par conséquent ne peut être directement liée au taux d'humidité.

La composante située à 539.15 eV est également indépendante du taux d'hydratation, ce qui confirme son attribution à des contaminants organiques, dont la présence est également confirmée par l'aspect "gris métallique" des nanopoudres après plusieurs cycles de recuit.

4.5.2.4 Spectres de photoémission Ti 2p

Les spectres de photoémission en couche interne du Ti 2p ont également été enregistrés au cours de l'hydratation. La Figure 45 représente les spectres XPS Ti 2p des NPs initialement séchées, après étuvage (rouge) et pendant hydratation (bleu), obtenus à une énergie de photon de 560 eV et décalés en intensité pour plus de clarté. Les composantes spin-orbitales Ti $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{1/2}$ sont espacées de 5.7 eV et possèdent des FWHM de 0.9 eV et 1.8 eV respectivement, dû à l'effet Coster-Kronig.

Les mêmes paramètres de *fit* ont été utilisés pour déconvoluer les spectres. Les résultats ne révèlent aucun effet évident de l'hydratation, puisqu'aucune différence ne peut être établie entre ces deux cas, comme observé après déconvolution (Fig. 46).

TABLE 4.3 : FWHM (en eV) des composantes spectrales après déconvolution des spectres O 1s XPS.

Composante spectrale	O_{bulk}	O_{br}	O_{H_2O}	$O_{contamination}$
NP TiO_2 non hydraté	1.0	1.1	1.2	0.8
NP TiO_2 hydraté	1.2	1.5	1.4	1.2

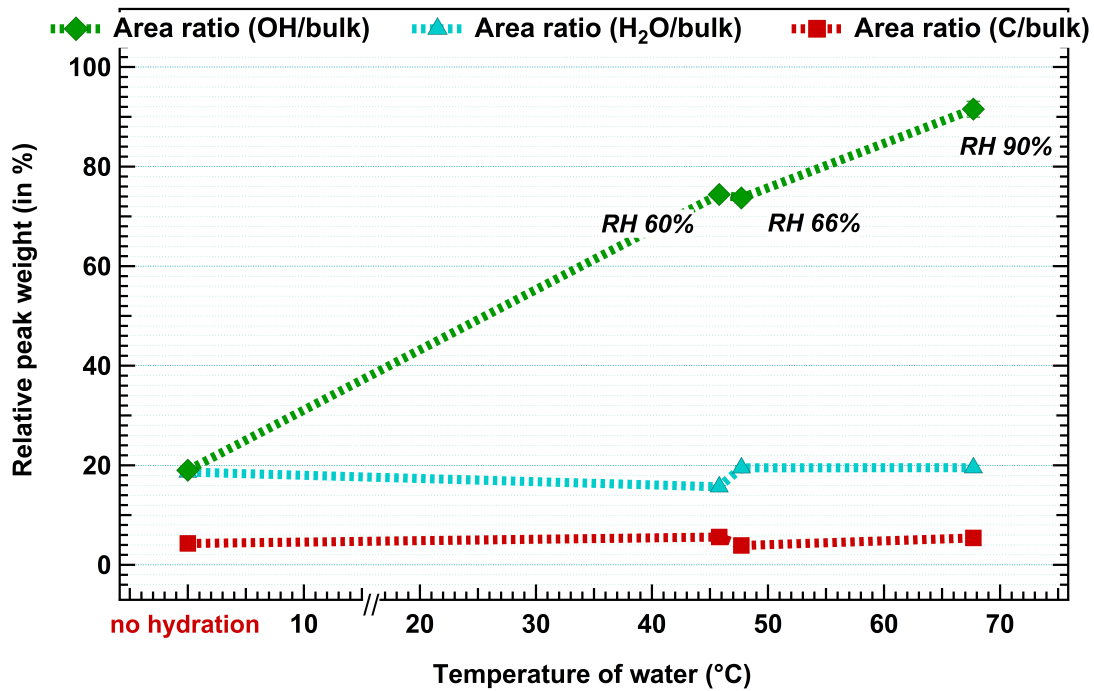


FIGURE 44 : Contributions relatives (par rapport au pic "Bulk") de chaque composante obtenue après déconvolution des spectres O 1s, exprimées en %.

Il semble donc que l'environnement chimique du Ti ne soit pas directement influencé par l'effet de l'adsorption de l'eau.

Comme dans notre cas, Hugenschmidt *et al.* n'avaient également observé aucune modification des spectres Ti 2p sous l'effet de l'hydratation sur une surface de TiO_2 sans défauts. Toutefois, de nombreuses études rapportent la présence de différents états d'oxydation du Ti pour des surfaces défectives hydratées. Matharu *et al.* [113] ont mis en évidence une augmentation significative de ces états d'oxydation (Ti^{2+} et Ti^{3+}) sur des films de TiO_2 défectifs (voir Fig. 47), attribués à un transfert de charges entre les espèces hydroxylées et le Ti.

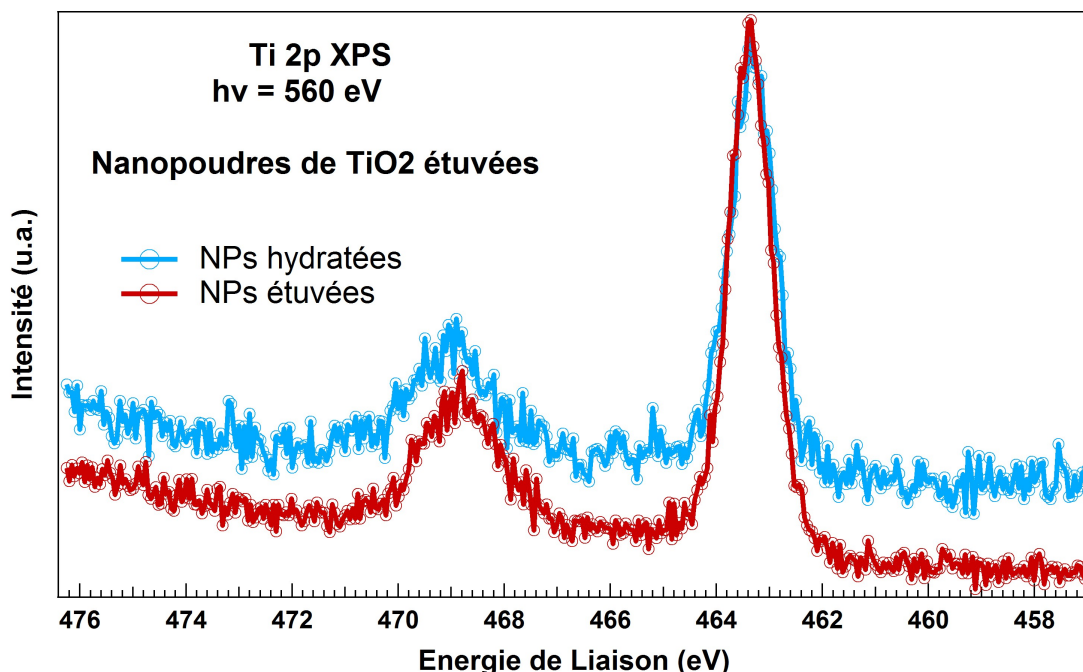


FIGURE 45 : Spectres du Ti 2p obtenus sur des NP sèches après étuvage (rouge) et pendant hydratation (bleu).

A l'inverse, Ketteler [122] observe une diminution des états Ti^{3+} (résultant des défauts créés par bombardement d'ions) au cours de l'hydratation. Dans notre cas, aucune asymétrie des pics de photoémission n'a été observée après déconvolution (Fig. 46), ce qui tend à prouver que la densité de défauts Ti 3d à la surface des NPs est négligeable, ou en-dessous du seuil de détection.

4.5.2.5 Effet de l'énergie des photons sur les spectres O 1s

Pour permettre une caractérisation plus poussée des nanopoudres de TiO_2 , des mesures en XPS classique ont été réalisées sur nos échantillons, à l'Institut Lavoisier de Versailles. Les spectres O 1s ont été enregistrés en utilisant un spectromètre commercial *Thermo Scientific* et une source monochromatique Al $K\alpha$ à 1487 eV d'énergie de photons. Les NPs sont déposées sur un substrat et fortement hydratées. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue autour de 2×10^{-8} mbar. Le mode d'hydratation par évaporation d'eau ne peut pas être utilisé dans ce cas, car la profondeur d'échappement des électrons est supérieure à cette énergie de photons, ce qui a pour effet de réduire la sensibilité à l'extrême surface que nous avons en travaillant dans la gamme des RX-mous. Par conséquent, les nanopoudres ont dû être saturées en eau liquide afin de maximiser le taux de couverture et pouvoir observer la signature spectroscopique de l'eau.

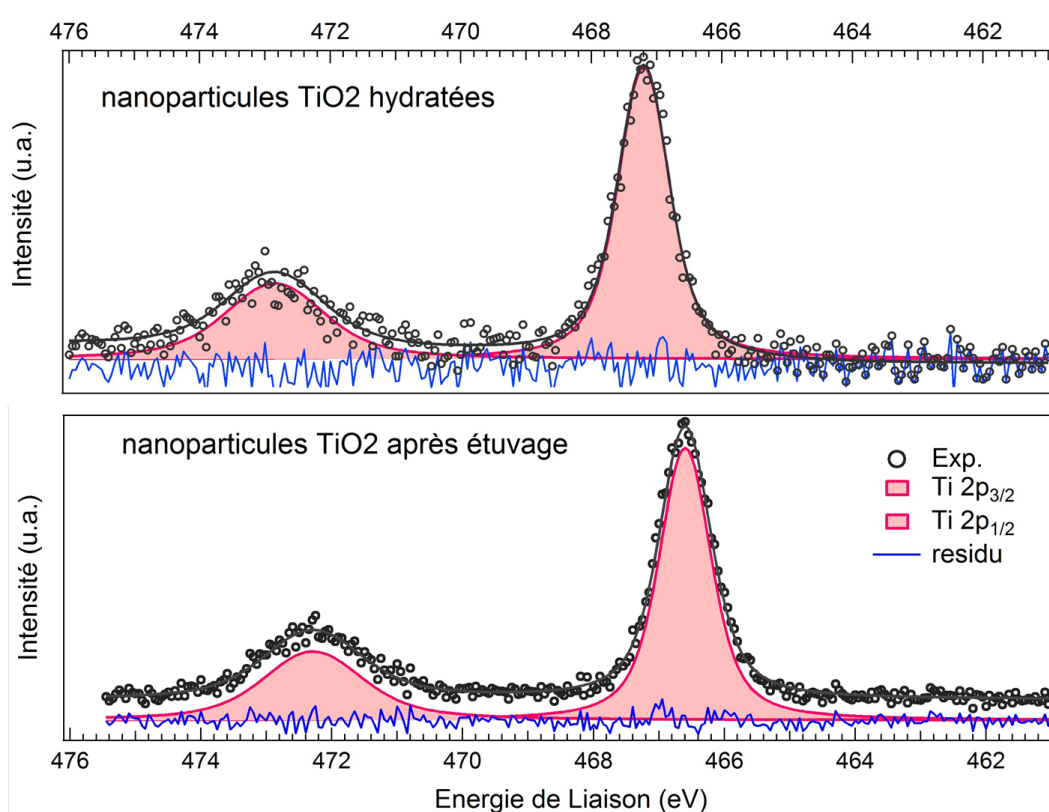


FIGURE 46 : Déconvolution des spectres du $Ti\ 2p$ obtenus sur les NPs de TiO_2 . L'axe des abscisses est représenté sur une échelle d'énergie de liaison non calibrée, référencé par rapport au niveau du vide.

Le spectre obtenu en XPS classique sur les NPs déposées est représenté sur la Fig. 48. L'échelle en énergie de liaison est référencée par rapport au niveau de Fermi, dont la position est déterminée en fixant le pic du carbone C 1s à 285 eV. Le pic correspondant à l' O_{Bulk} est situé à 530.2 eV. Comme observé pour les NPs en phase gazeuse, lors de l'hydratation une seconde composante apparaît à +1.6 eV par rapport au O_{Bulk} , dont la position relative est très proche de celle obtenue dans les spectres RS-XPS (1.8 ± 0.2 eV). Le signal du carbone C 1s a également été enregistré avec et sans hydratation afin de vérifier que cette composante n'était pas due à une contamination organique. La faible intensité du pic malgré la saturation en eau des NPs nous montre l'avantage de travailler dans la gamme des X-mous dont l'apport en sensibilité de surface s'avère cruciale pour étudier de faibles variations de surface lors de l'adsorption de l'ordre de la monocouche.

Aucune autre composante n'est présente à plus haute E_L , contrairement aux mesures RS-XPS. En particulier, le pic à 537.4 eV de la Fig. 42 qui avait été attribué à l'eau moléculaire est absent en XPS classique. Ceci confirmerait que l'eau est facilement désorbée dans les conditions actuelles, où la pression dans la chambre d'analyse est inférieure de deux ordres de grandeur. En effet, l'eau moléculaire n'est généralement

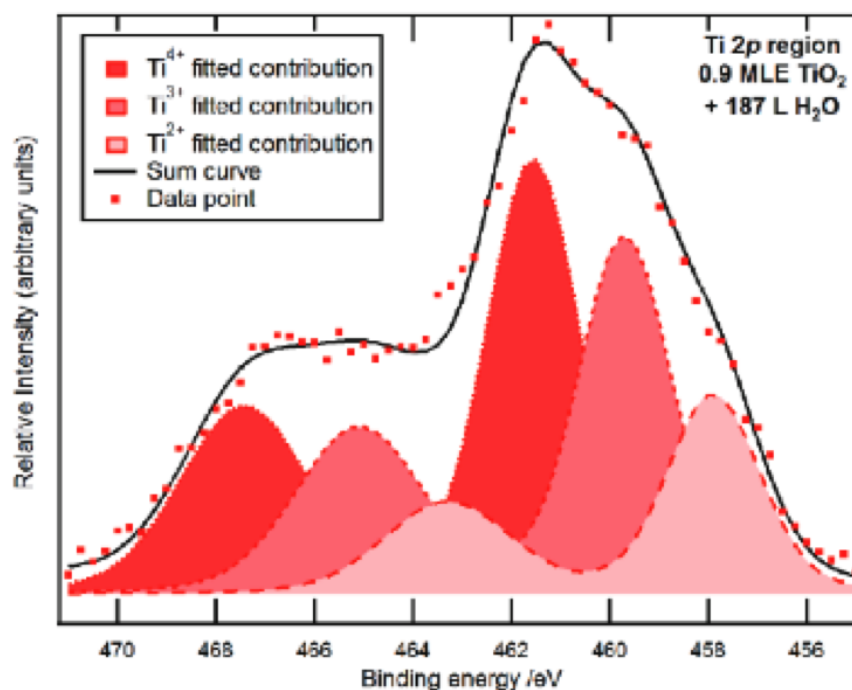


FIGURE 47 : Spectres du Ti 2p obtenus sur des films de TiO_2 (0.9 monocouches) hydratés avec 187 Langmuir d'eau, d'après Matharu *et al.* [113].

observée qu'à basse température, ou en incidence rasante [114] pour maximiser la sensibilité de surface.

Ces mesures de dépendance en énergie de photon mettent en évidence le fait que pour un même système, l'énergie des photons joue un rôle important dans l'observation d'effets de surface.

4.5.2.6 Du TiO_2 massif aux NPs : influence de la taille du système

Afin de mettre en évidence l'influence de la taille du système sur la signature spectroscopique du processus d'hydratation, des mesures XPS par rayonnement synchrotron (RS-XPS) ont été effectuées sur un monocristal massif de TiO_2 rutile (110) à la même énergie de photons que celle utilisée pour les NPs. Ces expériences ont été réalisées par Naitabdi *et al.* sur la ligne de lumière TEMPO du synchrotron SOLEIL.

Les spectres XPS Ti 2p (Fig. 49) et O 1s (Fig. 50) ont été enregistrés sur la surface de rutile (110) à une énergie de photon de 560 eV et 630 eV respectivement, à deux températures différentes (température ambiante et 80 K), sous une pression de $P = 1-2 \times 10^{-10}$ mbar dans la chambre de l'analyseur. La surface a préalablement subi plusieurs cycles de bombardement d'ions/recuits à 900 ° C.

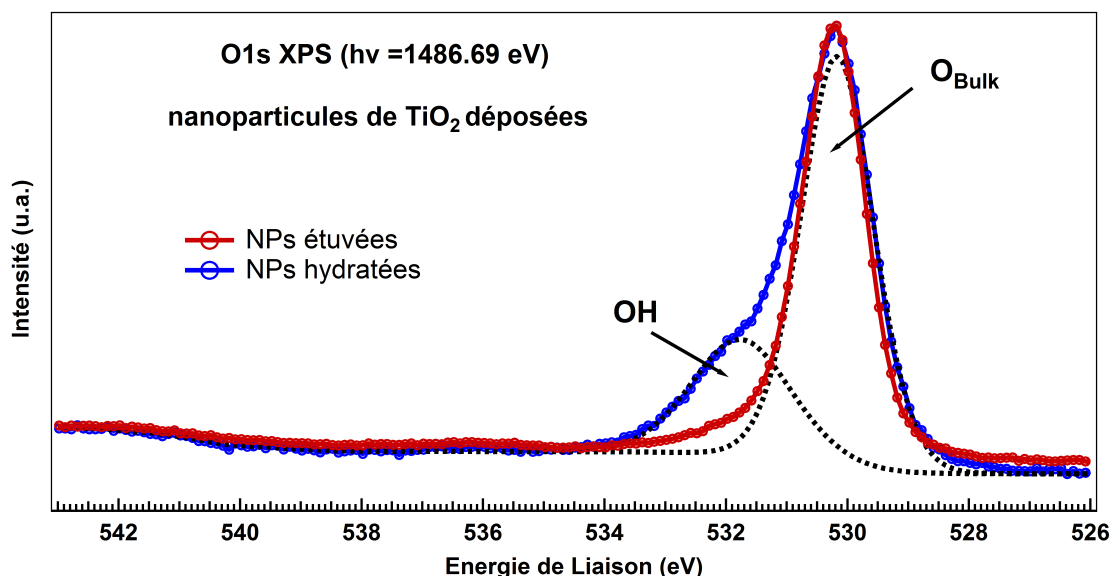


FIGURE 48 : Spectres $O\ 1s$ XPS des NPs de TiO_2 déposées, obtenus par XPS classique à l'Institut Lavoisier de Versailles avec une source $Al\ K\alpha$ ($h\nu=1486.69\ eV$). L'axe des énergies de liaison est référencé par rapport au niveau de Fermi.

Spectres Ti 2p du rutile (110)

Les spectres Ti 2p (Fig. 49) donnent lieu à une asymétrie aux faibles énergies de liaison pour les deux températures de mesure. Celle-ci est associée aux défauts Ti^{3+} résultant des cycles de bombardement/recuits du monocristal. On note que l'asymétrie n'est pas diminuée lorsque la température du substrat diminue.

Spectres O 1s du rutile (110)

Les spectres O 1s obtenus aux deux températures présentent un profil totalement différent (voir Fig. 50) : à température ambiante, une composante asymétrique est présente, centrée autour de 530.7 eV, tandis qu'à 80 K, deux pics de photoémission apparaissent à 530.8 eV et 534 eV. Pour évaluer le poids relatif de chaque composante (calculé comme le ratio des aires ramené au pic principal), les spectres ont été déconvolués par des profils de Voigt. Les résultats des fits sont portés dans le Tableau 4.4.

La composante S1, attribuée aux groupements OH chimisorbés, présente un poids très faible par rapport au O_{Bulk} , mais augmente très légèrement à température ambiante (8.7 %). A 80 K, une autre composante S2 apparaît à +3.4 eV par rapport au O_{Bulk} , qui représente 58.7 % du pic principal. Ce pic est attribué à l'eau moléculaire physisorbée sur les couches superficielles du monocristal. Le fait que cette composante soit totalement absente du spectre obtenu à température ambiante nous indique que l'eau est facilement dissociée à ces températures, et que seul le refroidissement de la surface permet de "figer" la molécule. Cette observation

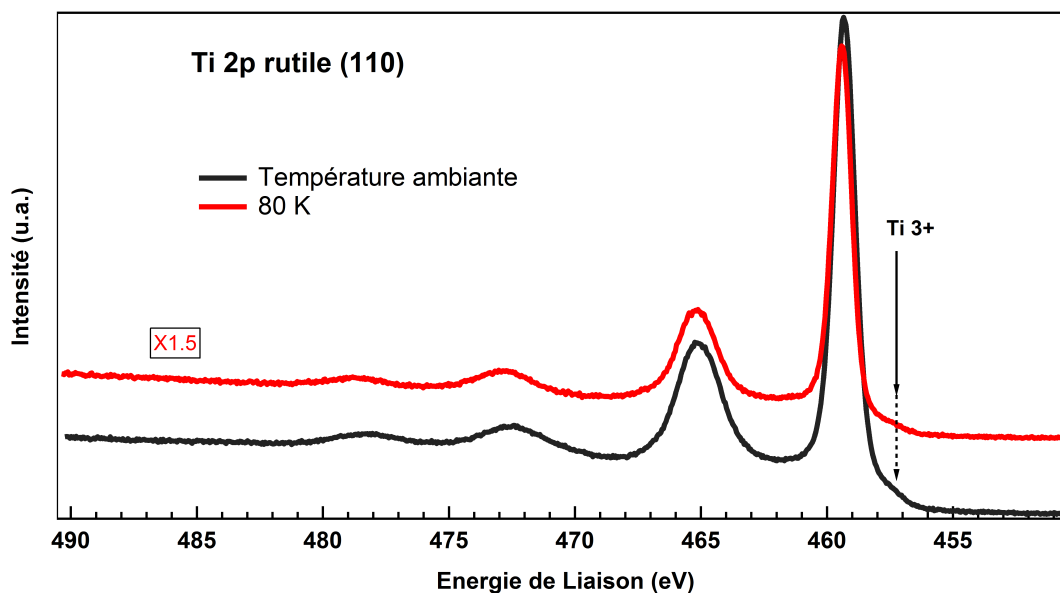


FIGURE 49 : Spectres $Ti\ 2p$ obtenus sur un monocristal de rutile (110) de TiO_2 à 80 K et à température ambiante.

va parfaitement dans le sens des résultats obtenus en TPD par Hugenschmidt [95] et Henderson [96]. A température ambiante, il semblerait qu'une partie de l'eau soit dissociée, ce qui est révélé par l'augmentation légère du poids de la composante S1. Il est toutefois étonnant de noter ici que l'augmentation de S1 ne contrebalance pas la diminution de S2, ce qui tend à montrer que l'eau moléculaire n'est pas entièrement dissociée et physisorbée à la surface du substrat lorsque la température augmente mais aurait plutôt tendance à se désorber de la surface.

Le cas d'une surface de rutile (110) diffère donc de celui des NPs, et ce malgré l'usage de la même énergie de photon. Le lpm des électrons, et par extension la profondeur sondée n'est donc pas l'unique critère prépondérant pour expliquer les effets observés par XPS.

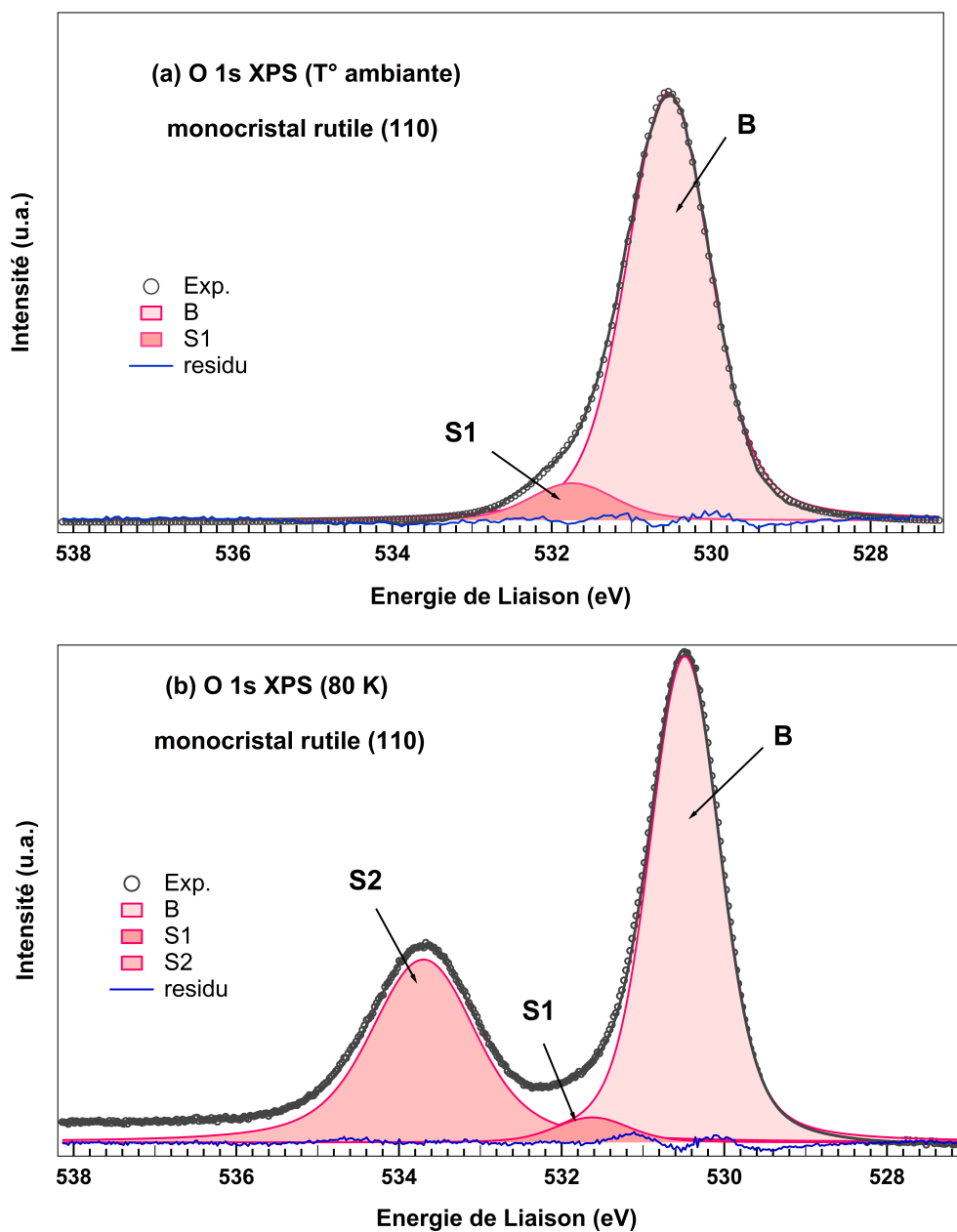


FIGURE 50 : Déconvolution des spectres O 1s XPS du rutile (110) à deux températures différentes, obtenus par rayonnement synchrotron sur la ligne de lumière TEMPO. L'axe des énergies de liaison est référencé par rapport au niveau de Fermi.

TABLE 4.4 : Paramètres de fit utilisés pour la déconvolution des spectres $O\ 1s$ du rutile (110) enregistrés sur la ligne de lumière TEMPO.

	Composante spectrale	BE	FWHM (eV)	Poids (%)	Attribution
rutile (110) T ° ambiante	B	530.4 ±0.1 eV	1.22	100	<i>Bulk</i>
	S1	531.8±0.1 eV	1.23	8.7	OH adsorbé
rutile (110) 80 K	B	530.4 ±0.1 eV	1.024	100	<i>Bulk</i>
	S1	531.8±0.1 eV	1.07	5.3	OH adsorbé
	S2	533.8 ±0.1 eV	1.52	58.7	H_2O moléculaire

4.5.3 Spectres de Valence

Les spectres de Valence (BV, *Bande de Valence*) des NPs de TiO_2 ont été enregistrés avec les deux configurations expérimentales décrites dans la section "*Protocole expérimental*", à savoir en partant de la suspension de NPs en milieu aqueux et en partant des nanopoudres de TiO_2 séchées par étuvage.

4.5.3.1 Suspension de NPs en milieu aqueux : spectres de valence des NPs hydratées

La Figure 51 représente les spectres obtenus sur les NPs en suspension (bleu) et sur les NPs sèches (vert) n'ayant subi aucun traitement ou étuvage préliminaire. Le pic de photoémission à 15.9 eV E_L correspondant aux niveaux de valence de l'Ar 3p a été maintenu pour permettre une calibration en énergie.

Le spectre des NPs de TiO_2 en suspension (Fig. 51a, bleu) comporte des pics de photoémission correspondant aux trois états moléculaires de l'eau en bande de valence, en l'occurrence $1b_1$, $3a_1$, $1b_2$, comme décrit par Henderson [97]. Ces états sont absents ou très atténués dans le spectre correspondant aux NPs sèches non modifiés. L'attribution des pics de photoémission de l'eau est basée sur les données rapportées par Kimura et collaborateurs [6] sur les spectres de valence de différentes molécules. La présence des états moléculaires de l'eau en BV (tracé bleu) n'est pas étonnante puisqu'elle est assimilée au processus d'atomisation des NPs initialement en suspension aqueuse. Cependant, il est difficile de distinguer le signal de l'eau en phase gazeuse (résultant de l'atomisation des NPs) du signal provenant de l'eau réellement adsorbée à la surface des NPs. Ceci est dû au fait que le *déplacement chimique* entre les deux cas est relativement faible en BV.

Afin de mettre en évidence l'interaction de l'eau avec les NPs, les spectres ont été normalisés par rapport au haut de la BV et une calibration en énergie a été faite en utilisant les pics de photoémission Ar 3p. La Figure 51b présente les deux spectres après ce traitement : une nette différence est visible entre le cas des NPs en milieux aqueux et celui des NPs sèches. Une courbure de bande du bord de la BV apparaît sur le spectre

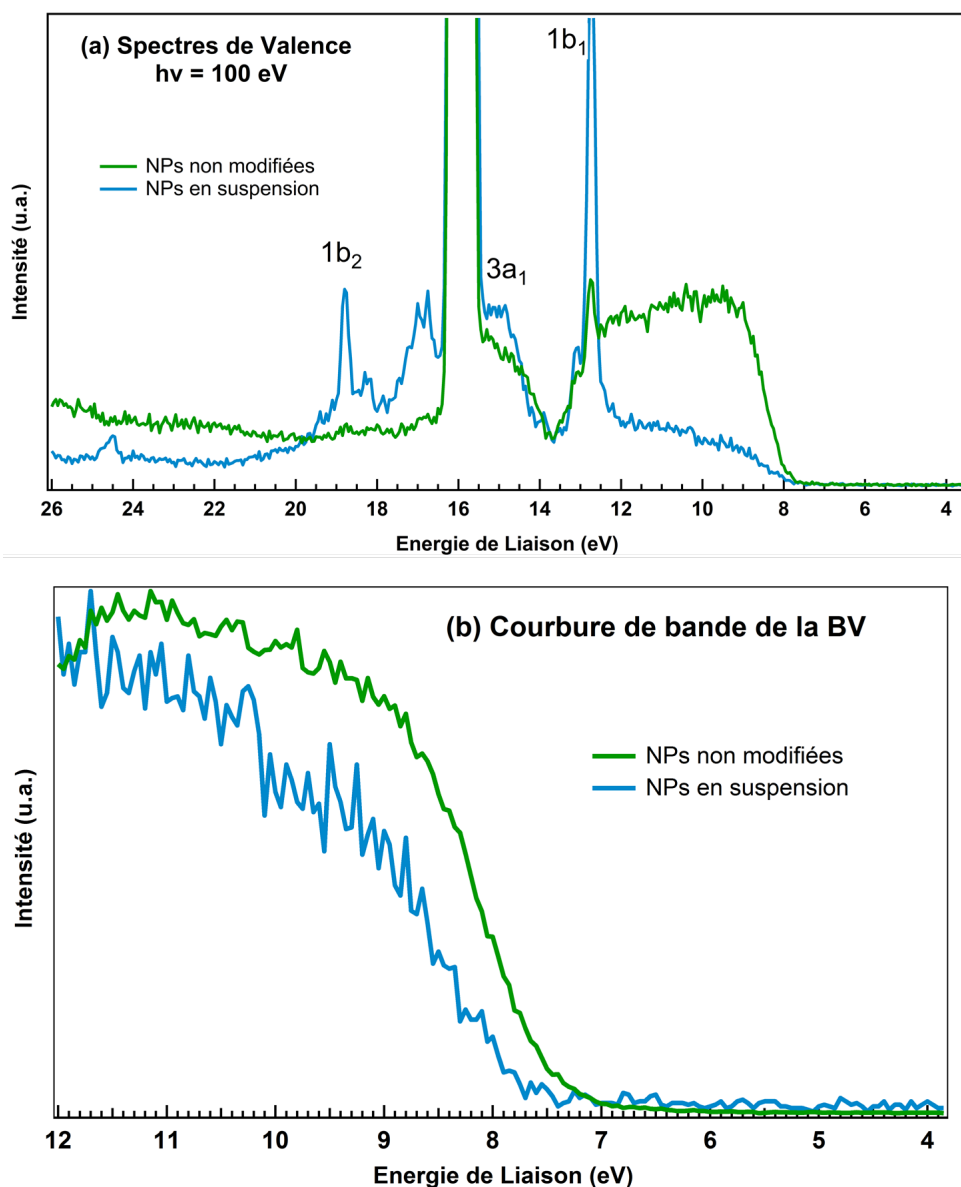


FIGURE 51 : (a) Spectres de Valence ($h\nu = 100$ eV) des NPs de TiO_2 en suspension (bleu) et n'ayant subi aucun traitement (vert) obtenus par rayonnement synchrotron - (b) Bord de la BV après normalisation en intensité et calibration en énergie.

correspondant aux NPs en milieux aqueux. Cette courbure de bande liée à l'hydratation, est en conformité avec les observations de Kurtz *et al.* sur une surface de rutile (110) hydratée [98], que l'auteur attribue "à la présence de charges négatives en surface". Des résultats théoriques récents [123] ont confirmé par DFT que

cette courbure de la BV était liée à la solvation des états de surface du TiO_2 , après adsorption de l'eau. Les diagrammes de densité d'états (DOS "Density of States") rapportés par Patel *et al.*, calculés pour une molécule d'eau et une surface de TiO_2 isolées (Fig. 52-haut), et après adsorption de l'eau sur le TiO_2 (Fig. 52-bas), montrent bien un décalage du bord de la BV qui s'écarte du niveau de Fermi lorsqu'il y a interaction entre l'eau et la surface du TiO_2 . Les états moléculaires de l'eau (indiqués par les flèches) s'hybrident avec les états O 2p du TiO_2 (en rouge). La courbure de bande est expliquée comme le résultat de la saturation des états de surface du TiO_2 due à l'adsorption de l'eau.

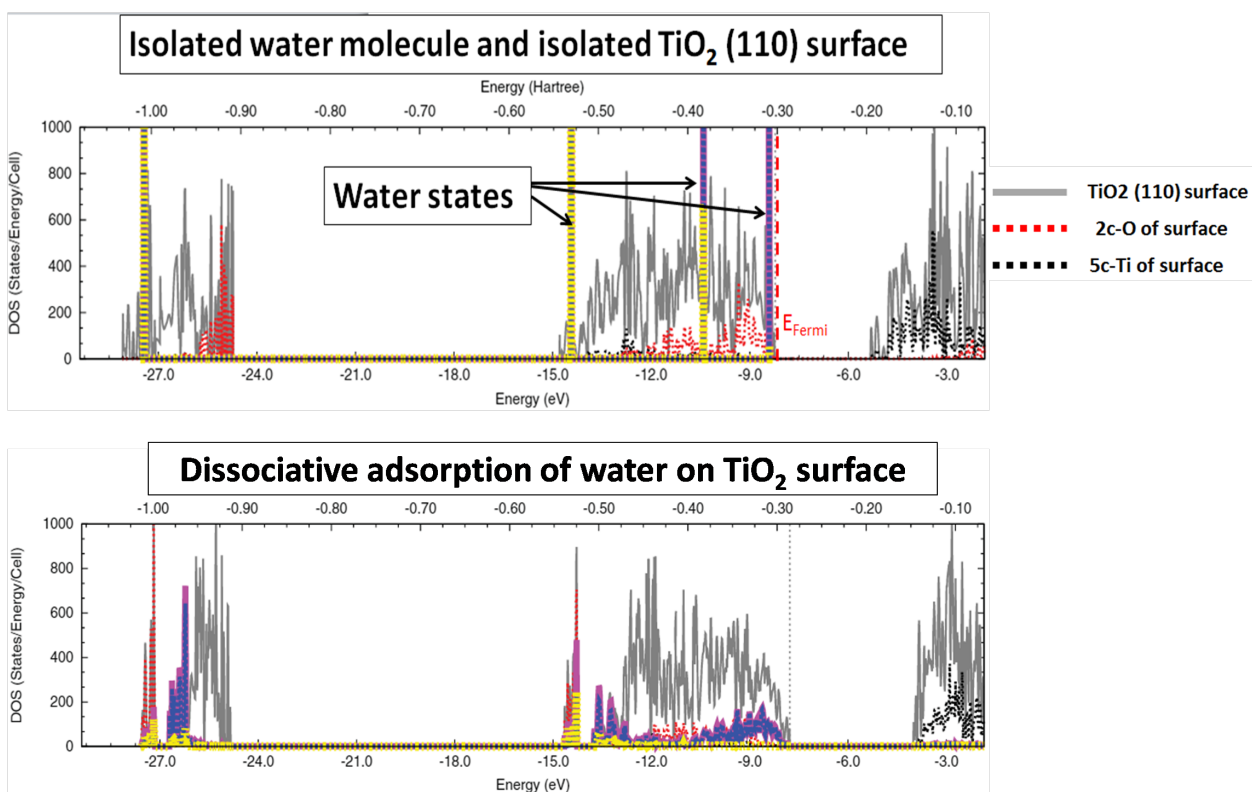


FIGURE 52 : Haut : Calcul des densités d'états (DOS) en bande de valence des molécules d'eau et d'une surface de TiO_2 (110) isolées. Bas : DOS de la BV après adsorption de l'eau par voie dissociative, d'après Patel *et al.* [123].

4.5.3.2 Nanopoudres de TiO_2 séchées par étuvage

Les spectres de Valence enregistrés avec le second procédé expérimental, en partant des NPs séchées par étuvage sont représentés sur la Figure 53.

Dans ces conditions expérimentales, aucun effet de courbure de bande n'est observé, malgré les résultats

obtenus sur les spectres de photoionisation en couche interne O 1s (Fig. 53) enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales.

Il semble donc que la courbure de bande du bord de la BV, résultant du transfert de charges négatives à la surface du TiO_2 , nécessiterait un état de solvatisation plus important, comme ce fut le cas pour les NPs en milieu aqueux (Fig. 51). L'adsorption par évaporation d'eau ne semble pas être suffisante pour observer un tel effet en BV.

Une autre hypothèse pouvant expliquer ce résultat serait que les cycles de séchages des nanopoudres par étuvage successifs aient entraîné une modification de l'état de surface des NPs (contamination organique) qui entrainerait un décalage de la BV dans le sens opposé que celui induit par adsorption de l'eau, et donc annihilerait l'effet de courbure de bande.

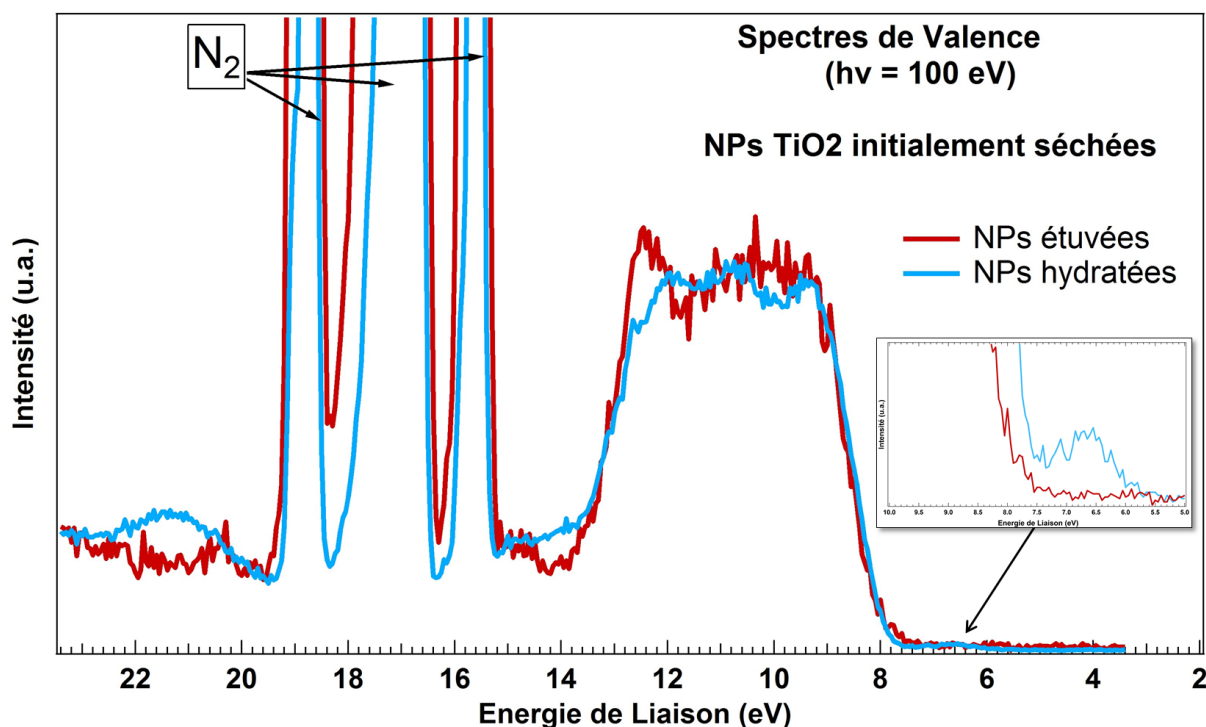


FIGURE 53 : Spectres de Valence ($h\nu = 100$ eV) des NPs de TiO_2 après séchage par étuvage (rouge) et après hydratation par évaporation d'eau (bleu) obtenus par rayonnement synchrotron sur la ligne PLEIADES. L'insert met en évidence les états en bord de BV.

On note toutefois l'apparition d'états électroniques situés dans le gap (voir insert Fig. 53) sur les spectres des NPs hydratées. Ces états de gap sont généralement attribués à des défauts de surface (lacunes d'O " O_{vac} " ou interstices Ti) [119], mais Yim *et al.* ont montré que ces états seraient plus probablement liés aux O_{vac} [124]. Cette attribution est sans doute plus consistante avec nos observations expérimentales puisqu'aucune

composante Ti^{3+} n'a été observée dans nos spectres Ti 2p. Cependant, le recuit à faible température qui a été réalisé pour sécher les nanopoudres ne devrait pas induire de modification structurale majeure.

Des résultats théoriques en DFT assimilent également ces états électroniques situés à +1 eV du bord de la VB à des espèces OH "peu solvatées" [102]. La position de cette composante dans notre spectre, ainsi que nos conditions d'hydratation vont tout à fait dans le sens de ces prédictions.

4.6 Discussion des résultats

Un travail considérable a été dédié à l'étude de la réactivité de l'eau à la surface du TiO_2 massif. Malgré l'abondance des recherches sur cette problématique, la littérature souffre d'un manque de données concernant le cas des NPs.

Même sur le cas largement étudié de surfaces de TiO_2 massif, il a été montré que de nombreux facteurs peuvent influencer le processus d'adsorption de l'eau. Certaines études soutiennent que le mécanisme d'adsorption serait dépendant du taux de couverture de la surface par l'eau, et proposent un mécanisme en deux étapes, au cours duquel une adsorption dissociative à faible taux d'hydratation, est suivi d'une adsorption moléculaire pour un taux d'hydratation plus élevé.

D'autres résultats mettent en évidence l'influence de la température du substrat sur le mode d'adsorption [98]. Mais un large consensus semble se dessiner pour une adsorption moléculaire sur une surface non-défective, tandis que la dissociation n'interviendrait qu'au niveau des défauts de surface, et essentiellement des lacunes d'O (O_{vac}).

Walle *et al.* [119] ont montré récemment que la dissociation de l'eau peut également avoir lieu sur des surfaces ne comportant pas de lacunes, résultant en un mode d'adsorption mixte "dissociatif" et "moléculaire", et qualifié d'état "pseudodissocié", pour des taux de couverture très faibles, de l'ordre de la monocouche. Les auteurs ont montré en outre que la température du substrat joue un rôle majeur dans l'observation expérimental de cet état mixte.

Les expériences réalisées sur le rutile (110) confirment le rôle important de la température, puisqu'aucune trace d'eau moléculaire n'est visible à température ambiante, tandis qu'elle est prépondérante à 80 K. A l'inverse, le pic de photoémission à 531.8 eV, attribué aux espèces OH chimisorbées est observé pour les deux températures. Ces observations sont cohérentes avec les résultats obtenus par Walle *et al.* [119] sur le rutile (110) à 210 K. La température inférieure dans notre cas (80 K) impliquerait toutefois que plusieurs monocouches d'eau soient présentes sur la surface, comme indiqué par la forte contribution de cette composante.

Les résultats obtenus sur les NPs TiO_2 diffèrent quelque peu des résultats obtenus sur le TiO_2 massif. Même si une comparaison directe ne peut être établie entre les deux systèmes (du fait des conditions expérimentales et du mode de préparation relativement différents), on note toutefois que l'hydratation des NPs conduit à

une très forte exaltation de la composante associée aux OH chimisorbés. La contribution de ce pic devient même comparable à celle du O_{Bulk} pour l'énergie de photons utilisée. Une telle augmentation du pic de photoémission O 1s liée à l'hydratation est très peu observée dans la littérature, qui rapporte généralement la présence d'un épaulement ou d'une asymétrie du pic O 1s attribué à l'adsorption d'espèces hydroxylées. A notre connaissance, la seule étude pour laquelle une telle augmentation de l'intensité sous effet de l'hydratation serait comparable à nos observations, a été rapportée par Perron et collaborateurs sur un cristal de rutile (110) [114]. Les mesures, effectuées avec une source Al K α ont permis d'observer une exaltation de la composante O_t en travaillant à incidence rasante. L'auteur met en évidence l'existence de trois différents "types" d'oxygène à la surface du TiO₂ (Fig. 54), attribués à un O doublement lié ("*bridging O*"), à un O simplement coordonné ("*top O*") et à l'eau moléculaire sur les couches superficielles, et situées respectivement à +1.3 eV, +2.5 eV et +3.8 eV par rapport au O_{Bulk} (voir Tableau 5.4).

La même observation avait été faite dans une étude antérieure par Sham & Lazarus [125], qui avaient assimilé les deux composantes à des sites acides (OH/oxyde de surface) et basiques (Ti-OH) résultant de l'adsorption dissociative de l'eau ainsi qu'une composante liée à la physisorption de l'eau. L'auteur rapporte aussi la présence d'une asymétrie dans le spectre Ti 2p, attribuée aux groupements Ti-OH, confirmant ainsi les conclusions relatives aux spectres de l'oxygène.

Dans les spectres O 1s de notre étude, obtenus sur des NPs étuvées (Fig. 43a), la position de la composante à +1.6 V laisse peu de doute car reconnaissable à l'enveloppe spectrale. Toutefois dans la Fig. 43b, la composante qui augmente sous hydratation montre également un clair élargissement, de l'ordre de +0.5 eV (voir Tableau 4.3). Cet élargissement conséquent est certainement lié à l'activation de nouveaux sites chimiques suite au processus d'adsorption de l'eau. L'augmentation de la FWHM va dans le sens de l'existence de plusieurs environnements chimiques du O après hydratation. Cependant, il est étonnant de noter une absence de modification des spectres Ti 2p sous l'effet de l'hydratation. Ce comportement semble indiquer que le titane en surface ne serait pas directement lié à des groupements OH ou H_2O .

4.6.1 Influence de l'état de surface et du niveau d'hydratation

Un résultat important avait été rapporté par Sham & Lazarus concernant l'effet de la préparation de la surface et le niveau d'hydratation sur les spectres XPS. Sur une surface de rutile (110) nouvellement introduite dans la chambre du spectromètre, les spectres ARXPS O 1s exhibent deux composantes distinctes et équivalentes en intensité, séparées de 1.4 - 2.8 eV. L'expérience montre que sous exposition à l'air ambiant, la surface réagit rapidement avec l'humidité de l'atmosphère pour former une surface hydroxylée et "neutraliser les charges de surface O^{2-} et Ti^{4+} insaturées". Ces groupements hydroxyles peuvent de manière subséquente favoriser la physisorption de l'eau sous forme moléculaire sur les couches superficielles. Les résultats de Sham *et al.* sur les spectres O 1s d'une surface exposée à l'air ambiant sont représentés sur la Figure 55. La large structure indique que plusieurs espèces d'oxygène sont présentes.

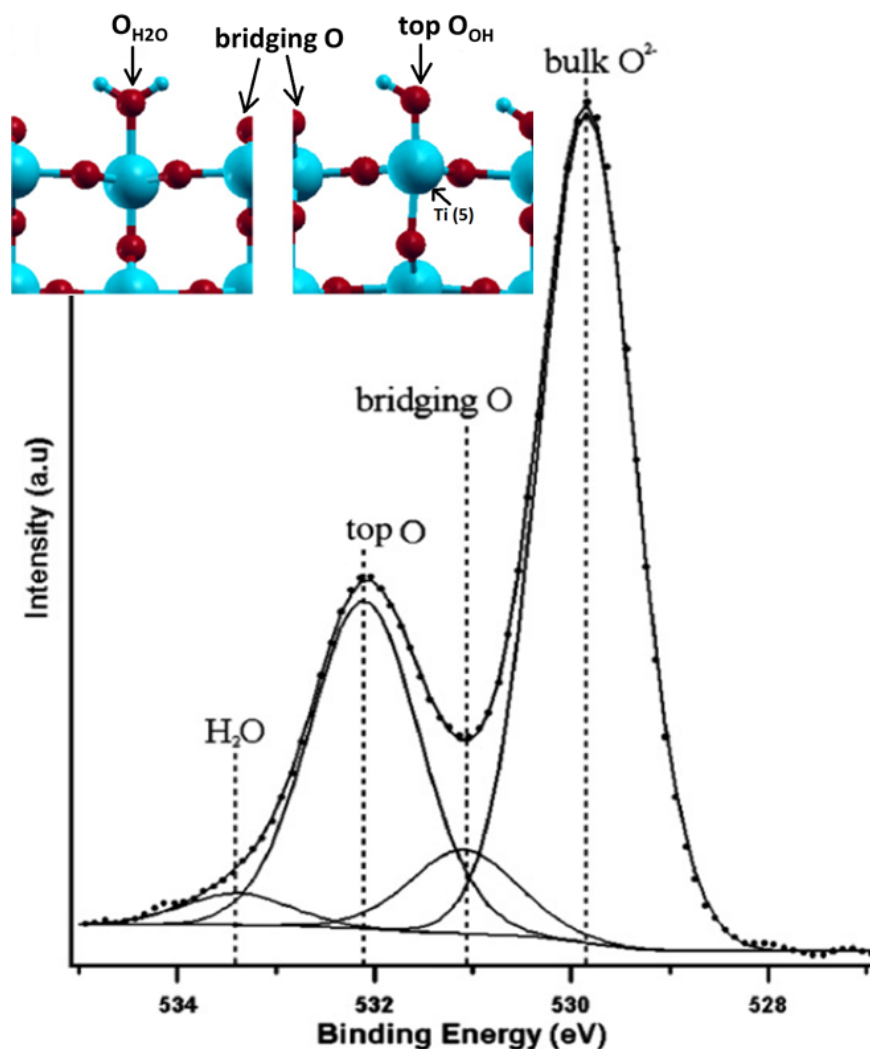


FIGURE 54 : Spectres XPS $O\ 1s$ du rutile (110) obtenus par ARXPS à un angle d'incidence de 70° par rapport à la normale à la surface, d'après Perron et al. [114].

Les travaux de Sham & Lazarus sur la surface de TiO_2 soutiennent les résultats que nous avons obtenu sur des NPs de TiO_2 non modifiées, dont les spectres $O\ 1s$ exhibent aux moins deux composantes d'intensité équivalente. Mais si les deux résultats convergent, il faut cependant préciser que dans l'étude rapportée par Sham & Lazarus, la surface est préliminairement "grattée", ce qui a pour conséquence d'augmenter la surface spécifique et la formation de nombreuses facettes cristallines et défauts de surface.

Ces résultats mettent en évidence deux aspects importants :

- l'affinité de la surface de TiO_2 pour l'eau est telle que la surface interagit très fortement avec l'humidité

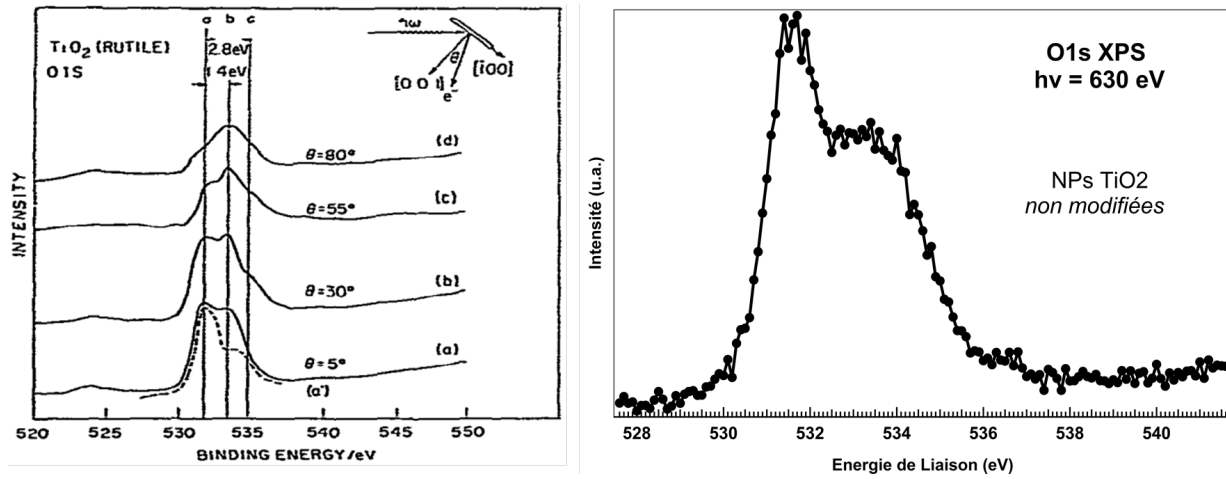


FIGURE 55 : Gauche : Spectres O 1s XPS obtenus sur une surface de rutile (110) exposée à l'air ambiant, obtenus par ARXPS à un angle d'incidence variable, d'après Sham & Lazarus [125], Droite : Spectre O 1s XPS obtenus sur nos NPs sans traitement préliminaire.

ambiante pour former des liaisons suffisamment fortes pour ne pas être complètement désorbées dans des conditions UHV

- si les travaux rapportés par Sham & Lazarus ont montré une augmentation de l'intensité O 1s similaire à celle obtenue dans notre cas, la surface spécifique et la présence de défauts semblent aussi jouer un rôle important dans l'amplitude de cet effet. Il est donc probable que dans le cas des NPs ayant une surface spécifique plus importante et des défauts de surface, l'adsorption de l'eau soit aussi amplifiée.

4.6.2 Proposition d'un mécanisme d'adsorption à partir des études XPS

Les résultats expérimentaux obtenus sur les NPs de TiO₂, combinés aux résultats de la littérature sur le TiO₂ massif, permettent d'apporter des éléments de réponse sur les mécanismes d'adsorption de l'eau à la surface des NPs de TiO₂. La position des composantes spectrales de l'O 1s, comparée au large consensus trouvé dans la littérature, confirme que les espèces hydroxyles se forment en surface sous l'effet de l'hydratation, impliquant une adsorption dissociative. L'augmentation de la FWHM indique également que plusieurs sites d'adsorption sont activés à mesure que le taux de couverture augmente. D'autres études (Duncan *et al.* [126]) allant dans le même sens que Sham et Perron, démontrent l'existence de deux groupements OH co-adsorbés : les "*OH_{bridging}*", qui s'adsorbent au niveau des lacunes d'oxygènes des rangées *O_{br}*, et les "*OH_{top}*" liés aux Ti-5f et qui se forment même en l'absence de défauts structuraux. Martinez *et al.* ont montré que les marches peuvent aussi constituer des sites actifs pour la dissociation de l'eau.

Dans notre cas, l'adsorption dissociative sur les lacunes d'O et les défauts de surface semble plus probable

mais la présence de OH-Ti-5f n'est toutefois pas à exclure. A plus forte hydratation, les molécules d'eau peuvent se lier de manière moléculaire, formant des liaisons H avec les groupements hydroxyles de sous-surface, comme proposé par Yamamoto *et al.* [127]. La présence d'eau moléculaire a été mise en évidence par Perron *et al.* [114] à température ambiante, sur une surface de rutile (110) hydratée durant 24h, résultant sans doute en un taux de couverture supérieur aux autres études (Fig. 54).

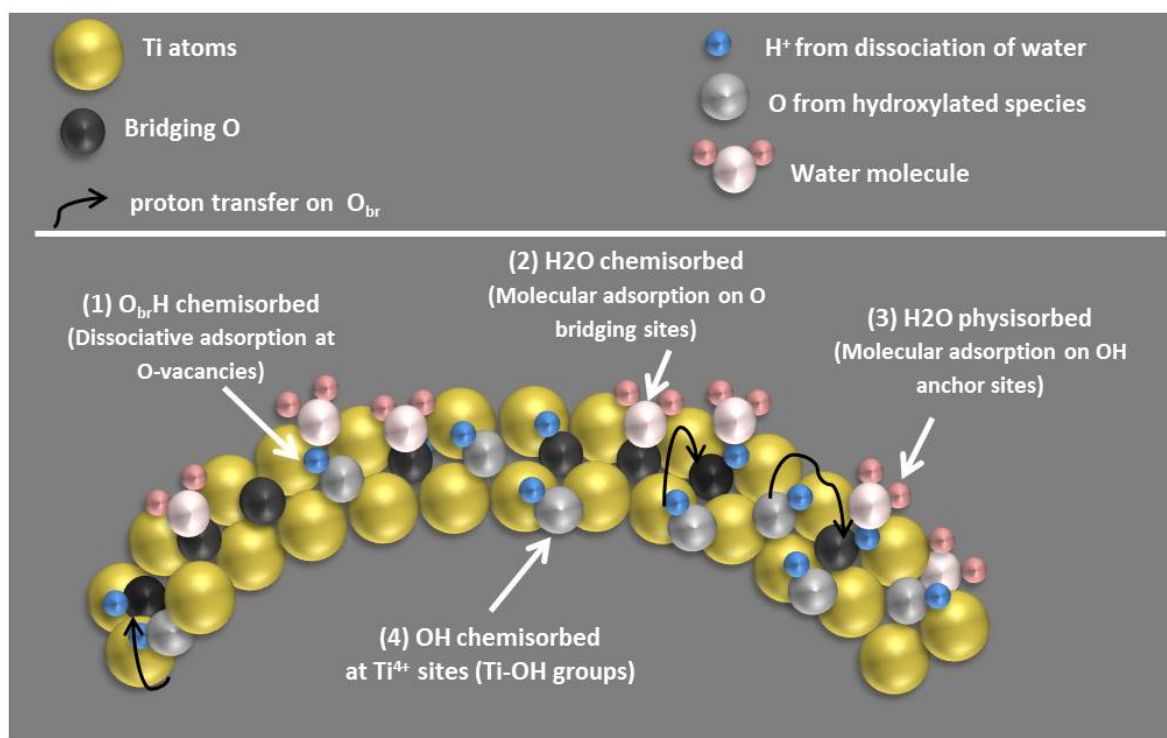


FIGURE 56 : Proposition des mécanismes d'adsorption de l'eau pouvant avoir lieu à la surface d'une NP de TiO_2 , d'après l'étude par spectroscopie de photoémission des NPs en phase gazeuse.

La Figure 56 résume les différents mécanismes d'adsorption susceptibles d'avoir lieu à la surface des NPs de TiO_2 . L'adsorption dissociative au niveau des lacunes d'oxygènes des rangées O_{br} (ou O_{vac}), ainsi qu'au niveau des défauts structuraux, semble être le cas le plus probable (atomes d'O gris). La présence de OH-Ti-5f ne peut être exclue, étant donné le large consensus dans la littérature, mais leur existence n'est pas vérifiée dans nos spectres Ti 2p. Un transfert de proton sur des sites O voisins peut alors avoir lieu (atomes d'O noirs). Ces espèces chimisorbées sont liés de manière covalente à la surface, et ne peuvent être désorbées que par l'apport d'énergie thermique, comme ce fut le cas lors de nos expérience de recuit à faible température. Lorsque le taux d'hydratation augmente, une physisorption des molécules de H_2O est attendue sur les couches superficielles, par le biais de liaisons H avec les groupements hydroxylés qui agissent comme

des sites "d'ancrage" pour les molécules d'eau [127].

4.7 Conclusion

Si le TiO_2 est aujourd'hui le semi-conducteur le plus étudié et le plus utilisé à l'échelle industrielle, les propriétés des NPs de TiO_2 restent encore mal connues. En outre, son utilisation en photocatalyse génère une question fondamentale qui reste paradoxalement encore à ce jour sans réponse : *quel est le mécanisme d'adsorption de l'eau à la surface d'une NP de TiO_2 ?*

Dans cette étude, nous avons montré d'une part qu'il était possible de caractériser l'état de surface par XPS de NPs en phase gazeuse mais aussi de contrôler et suivre l'hydratation *in situ* des NPs de TiO_2 .

Pour ce premier cas de figure, nous avons vu que l'obtention d'un signal de photoémission a constitué un challenge technique, du fait de l'atténuation trop importante des photoélectrons dans la couche d'eau enrobant les NPs. L'optimisation des conditions de mise en aérosol des NPs a nécessité un long travail en amont. **L'aboutissement de ce travail d'optimisation a permis de réduire considérablement le temps d'acquisition des spectres, et d'obtenir une excellente intensité du signal de photoémission. Ces résultats ont permis de définir les conditions opératoires pour envisager de futures expériences sur ces nanosystèmes.**

La proposition d'un mécanisme d'adsorption clair est encore sujet à discussion, et nécessiterait de coupler nos résultats XPS à d'autres techniques expérimentales afin d'aboutir à une réponse définitive. Mais d'après les résultats XPS, il est évident qu'au cours de l'hydratation plus d'un seul site d'adsorption est activé à mesure que le taux de couverture en eau augmente.

Enfin, une conclusion fondamentale émerge des résultats XPS : les NPs de TiO_2 , exposées aux conditions ambiantes, sont dors-et-déjà hydratées et comportent des groupements hydroxylés n'ayant pas un unique environnement chimique, comme en témoigne la largeur des spectres O 1s. Ce résultat est d'une importance particulière en catalyse hétérogène, qui, comme nous l'avons vu, fait appel à des radicaux au cours des réactions de surface pour la décomposition oxydo-réductrice des polluants.

Chapitre 5

De la nanoparticule simple à la particule nanostructurée : les nanocristaux de Silicium

Le chapitre précédent nous a permis d'appréhender l'apport de la spectroscopie de rayons X-mous en phase gazeuse pour la compréhension de phénomènes réactionnels "simples", en l'occurrence l'adsorption de l'eau à la surface de NPs libres de plusieurs centaines de nm.

Dans un degré de complexité accrue, nous allons voir à présent comment cette technique de caractérisation de surface permet d'étudier des mécanismes réactionnels d'une importance cruciale pour la catalyse comme l'oxydation de surface. Nous allons également entrer aux limites de la nanostructuration caractérisée ici par l'insertion d'hétéroatomes ("dopage") dans un nanocristal (NC), faisant écho à la notion nouvelle de "band gap engineering" afin de voir comment nous pouvons corrélérer les résultats de spectroscopie (sensible à la surface) à des dynamiques d'oxydation, des diffusions d'atomes et des effets de nanostructuration.

Nous allons nous intéresser dans cette partie à un système d'étude omniprésent, au centre de multiples domaines scientifiques : les nanocristaux de Silicium (NCs-Si). Les tailles typiques pour ces NCs, de quelques nm à quelques dizaines de nm, bien inférieures aux dimensions des NPs étudiés dans le chapitre précédent, feront émerger les effets induits par la nanostructuration (confinement quantique et surface spécifique maximisée), justifiant d'autant plus l'intérêt d'étudier ces NCs en tant que système "isolé" en phase gazeuse et de minimiser l'effet du substrat.

Ce chapitre s'articule autour de deux problématiques : (1) L'étude de l'oxydation des NCs-Si et (2) L'étude du dopage de type n et p des NCs-Si et des effets induits par l'insertion d'hétéroatomes dans un système aux dimensions nanométriques.

5.1 Introduction : du Silicium bulk aux nanocristaux

En 1954, les laboratoires Bell conçoivent le premier transistor à base de Si. Dès lors, le Silicium va apparaître comme un matériau prometteur pour l'électronique de pointe. Ce semi-conducteur (SC) du groupe IV à gap indirect est aujourd'hui un composant omniprésent dans les systèmes optiques, microélectroniques et photovoltaïques.

Mais parallèlement à l'émergence des nanotechnologies caractérisée par cette course à la miniaturisation, ce matériau privilégié doit sans cesse s'adapter aux demandes de performances, de rentabilité et de réduction de taille, critères prépondérants pour son utilisation massive à l'échelle mondiale, stimulant ainsi le développement de la recherche tant au niveau industriel qu'au niveau fondamental. Cette obligation inhérente est illustrée par la loi de Moore qui tend à subir une déflexion du fait des limites physiques de la miniaturisation des transistors. Ainsi, depuis les années 90, la réduction des dimensions du silicium cristallin à l'échelle nanométrique a permis d'induire des propriétés physiques intéressantes (structure de bande, confinement quantique, conductivité, photoluminescence) en vue de son utilisation en nanoélectronique, photovoltaïques, optoélectronique et biotechnologie.

Son intégration dans des domaines aussi variés implique toutefois une maîtrise parfaite des propriétés intrinsèques du nanocristal, mais aussi de ses interactions avec le milieu d'accueil (matrice diélectrique, milieu biologique). De ce fait, les effets de surface deviennent d'autant plus importants que la surface spécifique est accrue à l'échelle nanométrique.

5.2 Structures et propriétés des nanocristaux de Silicium

5.2.1 Propriétés optiques et électroniques

Dans un SC, l'absorption d'un photon dont l'énergie est supérieure à l'énergie de la bande interdite (*gap*) crée une paire électron-trou ou "exciton" dont la cohésion est assurée par l'interaction coulombienne [128]. Le Si massif étant un SC à gap indirect, les mécanismes de recombinaison impliquent la création (ou l'absorption) d'un phonon. Malgré son utilisation sans équivoque, le gap indirect du Si limite donc ses performances optiques du fait de l'augmentation des recombinaisons non-radiatives entraînant ainsi un rendement quantique d'émission lumineuse faible.

Mais dans une structure nanométrique, lorsque les dimensions du NC deviennent inférieures au rayon de Bohr excitonique¹, le confinement quantique ralentit fortement la probabilité de relaxation intra-bande

1. Le rayon de Bohr excitonique a_B est défini comme étant la distance moyenne entre l'électron et le trou liés par une interaction Coulombienne (extension spatiale de l'exciton), approximé à un système hydrogénoïde et décrit dans le cadre du modèle de Bohr. Le rayon de Bohr de l'exciton est relié au rayon de Bohr a_0 par l'expression :

$$a_B = a_0 \times \epsilon_r \times m_e / \mu$$

(avec ϵ_r : constante diélectrique du matériau, m_e : masse de l'électron et μ : masse réduite de l'exciton)

A l'échelle nanométrique, lorsque le rayon du NC (R) devient inférieur au rayon de Bohr a_B , la distance électrons- trous est

dus aux phonons [129–131]. Ces processus de relaxation radiatifs intervenant dans les QD ainsi que leur limite (thermalisation des porteurs de charges, processus Auger non radiatifs) ont été largement étudiés dans des travaux de thèse [130, 132] et dans la littérature [133]. Le confinement quantique des porteurs de charge augmente la probabilité des transitions radiatives et l'énergie d'émission [134, 135]. En maîtrisant les dimensions du NC, il est donc possible d'ajuster la longueur d'onde d'émission sur une large gamme du spectre visible, on parle "d'accordabilité du gap" [136–139].

Les NCs-Si possèdent de nombreuses caractéristiques intéressantes expliquant leur intégration dans les technologies actuelles : bonne conductivité, résistance thermique et mécanique, faible coût, biocompatibilité, augmentation du courant de court-circuit pour les cellules photovoltaïques [140], possibilité d'accorder le gap pour les cellules tandem "tout Silicium" [141].

A la base du fonctionnement actuel des transistors à effet de champ à grille métal-oxyde semi-conducteur ou "MOSFET" (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) [139, 142] (Fig. 57) pour la miniaturisation des circuits microélectroniques, les NCs-Si offrent la possibilité de concevoir des systèmes aux performances accrues, notamment :

- les mémoires Flash à nanocristaux de silicium (mémoire dans laquelle la grille flottante continue en Si polycristallin est remplacé par une couche de NCs, limitant la propagation des défauts à l'ensemble de la grille)
- les mémoires à un électron (par blocage de Coulomb)

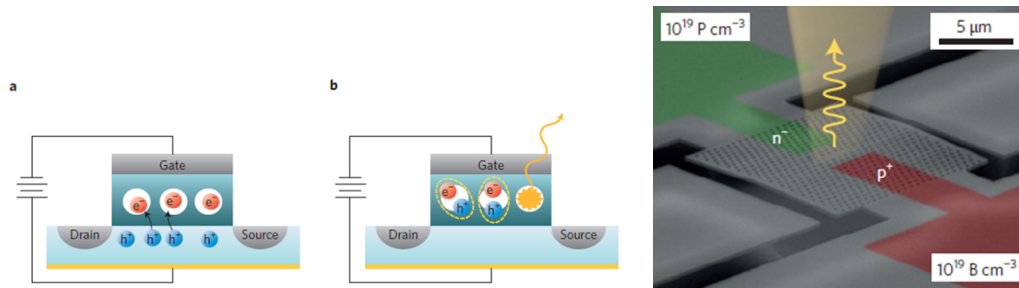


FIGURE 57 : Schéma de l'électroluminescence par effet de champ dans un transistor MOSFET à NCs-Si, d'après Priolo *et al.* [139].

Dans les systèmes photoniques, les NCs-Si sont utilisés en tant que guide d'onde (Fig. 57) et sont au centre des nouvelles cellules PV de 3ème génération, dites cellules tandem "tout Silicium" [141], grâce à la possibilité d'accorder leur gap.

Enfin, des études récentes émergent, combinant les propriétés optiques et électroniques des NCs-Si, ouvrant la voie à la nano-optoélectronique. A titre d'exemple, Polman *et al.* [143] proposent un concept d'am-

plificateur optique miniature, incorporant des NCs-Si à "effet antenne".

5.2.2 Structure des NCs de Si

A l'état massif, le Si possède une structure cristallographique de type diamant, qui consiste en deux réseaux cubiques faces centrées interpénétrés (Fig.58). Son paramètre de maille est égal à 5.43 Å et la distance interatomique est de 2.35 Å. Chaque atome de Si est lié de manière covalente à ses plus proches voisins avec une coordination de type tétraédrique par hybridation sp^3 des électrons de valence.

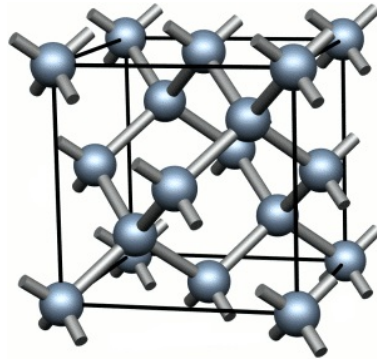


FIGURE 58 : Structure cristallographique du Silicium

Passivation des liaisons pendantes

Le Si étant quadrivalent, les atomes se trouvant en surface et à l'interface Si/ SiO_2 vont laisser des liaisons insaturées, donnant lieu à la formation de "liaisons pendantes" (*dangling bonds*). Ces défauts seront à l'origine de la création de niveaux d'énergie dans le gap qui vont piéger les excitons ou bloquer les niveaux d'impureté, altérant ainsi les performances optoélectroniques du Si [136, 144].

Les calculs théoriques et modèles de la structure du Si et des NCs-Si considèrent donc des liaisons passivées à l'Hydrogène (H) ou l'Oxygène (O) afin de stabiliser ces liaisons pendantes et diminuer l'énergie de surface. Dans la littérature, une multitude de calculs DFT ont été entrepris pour tenter de corréler les propriétés de nanocristaux de tailles variables (Si_nH_m) à leurs propriétés électroniques. Le modèle le plus "simple" qui puisse rendre compte de la structure d'un NC de Si repose sur une passivation avec des liaisons H, où toutes les liaisons pendantes sont saturées avec des atomes d'hydrogène. L'ajout d'O complexifie les modèles. De très nombreux travaux théoriques visent à déterminer la configuration la plus stable après insertion d'O atomique ou moléculaire à la surface d'agrégats de Si (Fig. 59).

Ainsi, en ne considérant que l'insertion d'un atome d'oxygène, il existe 4 sites possibles de passivation par l'O (Fig. 59, configurations 1 à 4) : O doublement lié (1), O sur une liaison arrière (2), pont O dans une

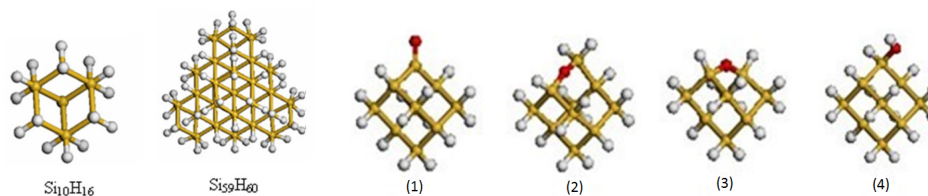


FIGURE 59 : Différentes configurations obtenues pour la passivation en surface de NCs-Si par H et O, d'après [145].

liaison dimère (3), O inséré en "brin" (4).

D'après Uchiyama *et al.* la position en liaison arrière serait la plus stable, suivie de la position en dimère. Lorsque le nombre d'atomes d'oxygène augmente, Hemeryck *et al.* [146] ont montré que l'incorporation dans les liaisons dimères Si-Si puis la formation d'un pont ADB ("Adjacent Dimer Bridging") constitue la configuration la plus stable (Fig. 60-a).

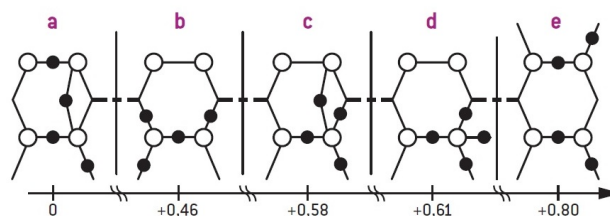


FIGURE 60 : Stabilité relative pour différentes configurations obtenues lors de l'insertion de quatre atomes d' O (d'après Hemeryck *et al.* [146]).

Ces résultats soulèvent donc la difficulté d'apporter une réponse exacte quant à l'insertion des atomes d'oxygène à la surface de nanocristaux de Si. Cette complexité est d'autant plus accrue lorsque l'on s'intéresse à la formation d'un oxyde à la surface de NCs-Si.

Oxydation en surface de NCs-Si

Passer en revue les modèles d'interface Si/ SiO_2 n'apporterait qu'une liste non exhaustive de résultats sans fournir de réponse définitive quant à la structure de cette interface. Sans entrer dans les détails des modèles proposés, qui ont fait l'objet de thèses entières [146, 147] et d'une multitude d'études théoriques par calculs DFT et simulations Monte-Carlo, retenons seulement que l'interface de NCs Si/Si oxydé est caractérisée par un cœur cristallin de Si (Si-c) entouré d'une matrice de silice généralement amorphe. Cette structure reste sans équivoque, puisque visible directement par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRMET). L'interface Si-c/ SiO_2 passe par une zone de transition caractérisée par une couche d'oxyde non

stœchiométrique qui comporte tous les états d'oxydation (Si^{+1} à Si^{+3}), dont la présence/absence et le pourcentage dépendront de la face cristalline, des conditions d'oxydation et des caractéristiques du cœur cristallin (voir Fig. 61).

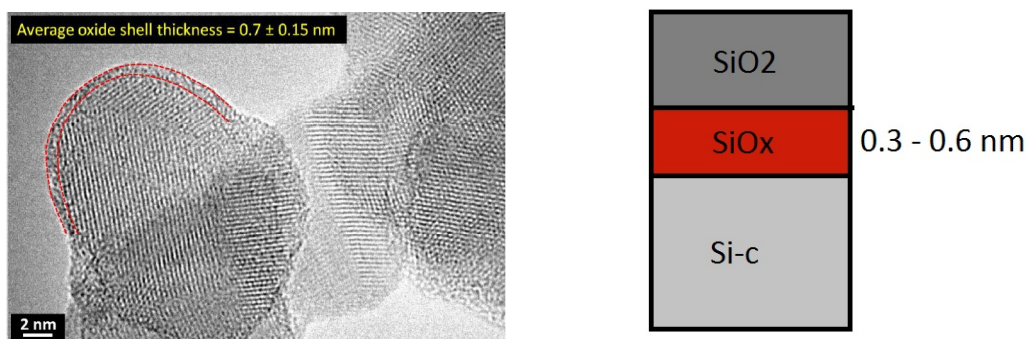


FIGURE 61 : *Gauche : Image HRMET de NC-Si synthétisés par pyrolyse Laser et oxydés à l'air (d'après Sublemontier et al. [41]) -Droite : Représentation schématique de l'interface Si-c/SiO₂).*

La zone sous-stœchiométrique SiO_x subit des contraintes importantes [148] du fait de la transition entre la structure cristalline du cœur et la phase amorphe de la silice. Par conséquent, l'interface va faire l'objet de nombreuses modifications structurales (élongation des liaisons Si-Si, diminution des angles Si-O-Si et O-Si-O).

5.3 L'oxydation des nanocristaux de Silicium

5.3.1 Effet de l'oxydation sur les propriétés du Si : état de l'art

Du fait de son utilisation en électronique de pointe et en photonique, la maîtrise de l'état de surface des NCs de Si devient une condition primordiale à son utilisation, d'autant plus importante qu'à l'échelle nanométrique, le ratio surface/volume augmente [138, 139]. De nombreuses études convergent vers l'idée que les propriétés surfaciques des NCs de Si ont un effet direct sur leurs propriétés macroscopiques. Il a été observé que lorsque la taille des NCs devient suffisamment petite (typiquement inférieure à 3 nm) [136, 138], l'énergie de photoluminescence n'est plus dépendante des effets de taille seuls comme le prédit la théorie. Par conséquent, le confinement quantique ne suffirait donc pas à décrire à lui-seul, les propriétés optiques des QD, la passivation de surface jouant également un rôle prépondérant. Toutefois, la nature de cette "passivation" et ses conséquences sur les propriétés de NCs-Si reste encore mal comprise. Les études expérimentales et théoriques ont montré que la passivation par H des liaisons pendantes de Si permet d'augmenter le gap des NCs [138, 149, 150], favorisant ainsi l'accordabilité du gap. En 1998, Wolkin et collaborateurs ont montré

expérimentalement [136] que les propriétés optiques de NCs Si oxydés à l'air diffèrent de celles observées pour des NCs maintenus sous atmosphère inerte (Ar ou H). Les spectres de photoluminescence (PL) de NCs-Si oxydés de différentes tailles (ou porosités) présentent un décalage spectral ("*reshift*") vers le rouge, après exposition à l'air, en comparaison au spectre PL obtenu pour des NCs maintenus sous Ar [149]. Pour les plus petits nanocristaux, ce décalage s'accompagne d'une stabilisation de l'énergie de PL autour de 2.1 eV, et ce, malgré la diminution de la taille des NCs. Les résultats théoriques sont en adéquation avec les spectres de PL expérimentaux. Ainsi, l'étude tend à prouver que le mécanisme de recombinaison de charges des NCs de Si serait dépendant de l'état de surface (oxydation ou passivation à l'H). Dans le même sens, Hiruoka *et al.* [140] confirment que l'état de surface a un impact direct sur la PL des NC-Si. Mais dans cette étude, où les NCs sont dispersés dans l'eau, les auteurs observent une stabilisation de l'intensité et de l'énergie de PL pour les NCs passivés à l'O après immersion dans l'eau.

A l'inverse, Shuppler *et al.* [151] concluent que la nature du ligand (en l'occurrence H ou O) qui occupe les liaisons "pendantes" a un effet mineur par rapport aux propriétés du cœur cristallin. S'intéressant plutôt aux défauts d'interface engendrés par la présence de liaisons pendantes, Pereira et collaborateurs mettent en évidence un processus en 2 étapes pour des NCs-Si exposés à l'air, caractérisé par une diminution initiale de la densité de défauts liés à la passivation des liaisons par l'eau ou l'oxygène ambiant, suivi d'une augmentation de la densité de défauts résultant des contraintes induites par l'oxydation. Malgré ces divergences un certain consensus semble s'établir autour de l'idée que l'oxydation des NCs-Si maintenus à l'air a pour effet de limiter l'accordabilité du gap, du fait de la formation de nouveaux niveaux d'énergie intra-gap, stabilisant ainsi l'énergie d'émission de photon lorsque la taille diminue [139].

Les divergences observées dans la littérature sur l'effet réel de l'oxydation semblent être liées à deux aspects. Tout d'abord, le procédé de synthèse des NCs et l'environnement qui varie d'une étude à l'autre, peuvent fortement influencer sur la chimie de surface. Cet aspect a déjà été souligné par plusieurs auteurs [149, 151]. Liptak et Kortshagen ont à ce titre montré que la chimie de surface peut influencer la dynamique d'oxydation. Le second aspect est lié à la caractérisation même de cette couche d'oxydation. Si les différentes études menées sur des NCs oxydés à l'air ambiant semblent converger vers un impact "négatif" de l'oxydation sur les propriétés de photoluminescence, les expériences visant à un contrôle minutieux de la couche d'oxyde après recuit [152], ou dans un milieu d'immersion différent [140] semblent conclure à une amélioration de ces propriétés.

Avant même de s'intéresser à ses conséquences sur la PL, il est donc crucial de pouvoir définir la notion même "d'oxyde", dont la variante semble être à l'origine des divergences d'opinions observées dans la littérature. En effet, les conditions de formation (couche native ou oxydation thermique, degré d'oxydation, effet de l'environnement) joueront un rôle prépondérant sur les résultats obtenus.

Ainsi, il apparaît important de pouvoir sonder l'état de surface des NCs, en minimisant tout effet extérieur afin d'être apte à poser une définition précise sur la structure de la couche d'oxyde.

5.3.2 Protocole de préparation des échantillons et expérience synchrotron

Les NCs-Si étudiés sur la ligne PLEIADES ont été synthétisés au CEA-Saclay par Sublemontier et collaborateurs, grâce à une technique de pyrolyse Laser, et s'insère dans un projet d'élaboration de cellules photovoltaïques "tout Silicium" par pulvérisation magnétique. Le protocole de synthèse est décrit en détails dans les travaux de thèse de H. Kintz [153]. Un résumé de l'étape de synthèse est porté en **Annexe D**. Pour les expériences synchrotron, les NPs sont dispersées dans des suspensions d'éthanol ultrapur à une concentration de 1g/L, afin d'être atomisées sous forme d'aérosol comme décrit dans le **Chapitre 1**. Afin d'étudier les effets de taille des NCs et de température de recuit sur le processus d'oxydation, quatre tailles ont été synthétisées. Pour chaque taille, 3 températures de recuit ont été testées. Les différents échantillons ainsi que les abréviations associées sont portés sur la Figure 62.

Tailles	Recuit 130°C	Recuit 250°C	Recuit 650°C	Oxydation native 30j	Oxydation native 6 mois
Très petites (5 nm)	TNR130	TNR250	TNR650		
Petites (7 nm)	PNR130	PNR250	PNR650	PNSA30	NASA6M
Moyennes (14 nm)	MNR130	MNR250	MNR650		
Grosses (80 nm)	GNR130	GNR250	GNR650		

FIGURE 62 : *Caractéristiques et abréviations utilisées pour les différents échantillons synthétisés au CEA et étudiés par rayonnement synchrotron sur PLEIADES.*

5.3.3 Les spectres de photoémission en couche interne

L'ensemble des expériences de spectroscopie XPS en phase gazeuse sur les NPs de Si ont été réalisées sur la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL. Des études de NP en phase gazeuse ont récemment été menées par d'autres groupes, mais à notre connaissance, aucune donnée n'a été rapportée dans la littérature sur une expérience aussi complexe que l'étude de l'oxydation de NCs-Si libres de tout substrat par spectroscopie de rayons X. L'acquisition des spectres a été effectuée grâce au spectromètre haute résolution SCIENTA R4000 avec une énergie de passage de 50 eV et une fente d'entrée de 0.8 mm, fournissant une résolution de 100 meV. Le réseau N° 2 (600 traits/mm) du monochromateur a été utilisé avec une fente de sortie de 200 μ m (résolution 110 meV). Pour chaque spectre Si 2p, les raies de photoémission de l'Ar 3p ont

été enregistrées pour permettre une calibration en énergie. Les spectres de photoémission en couche interne sont représentés sur une échelle en énergie de liaison (E_L) référencée par rapport aux niveaux du vide. Du fait de l'abondance des études sur les NCs-Si déposés dans la littérature, le travail de sortie du Silicium est très bien défini et nous a permis de référencer nos spectres pour une meilleure comparaison avec les données bibliographiques.

Avant de procéder à une analyse détaillée des différentes composantes des spectres de photoélectrons, nous allons, dans un premier temps, nous intéresser à l'évolution des spectres en fonction de 2 paramètres, en l'occurrence la température de recuit et la taille des NPs synthétisées.

5.3.3.1 Informations sur la dynamique d'oxydation à partir des spectres

Les spectres Si 2p des NCs-Si de 7 nm oxydés après recuit à différentes températures sont reportés en Figure 63a. Pour comparaison, les spectres obtenus sur des NCs-Si de 80 nm sont également représentés sur la Fig. 63b. Afin de vérifier que les décalages en énergie ne résultent pas d'un artefact de mesure, les pics de l'Ar ayant servi à la calibration ont été conservés dans cette Figure. L'attribution sommaire des composantes correspondantes au cœur cristallin (Si-c) et à la couche d'oxyde (SiOx) est donnée seulement à titre indicatif afin de faciliter l'interprétation des données. Une déconvolution plus précise sera faite dans la partie suivante.

Pour toutes les NPs, on remarque comme attendu que l'état d'oxydation augmente avec la température de recuit. Ceci se traduit par un décalage de la composante SiOx vers les E_L croissantes. On note également que la composante SiOx devient supérieure à la composante Si-c dès le recuit à température moyenne (250 ° C). Pour le recuit à 650 ° C, seule la composante SiOx est présente.

Les spectres correspondants à des échantillons oxydés à l'air ambiant sont reportés sur la Figure 64. On remarque que pour une oxydation native, la composante Si-c est encore dominante après une exposition de 30 jours. Seule une exposition très prolongée de 6 mois conduit à une exaltation de la composante SiOx, sans atteindre toutefois le même résultat (oxyde stœchiométrique) qu'avec un recuit à 650 ° C.

Ces résultats sont cohérents avec les dynamiques d'oxydation proposées dans la littérature. L'oxydation repose sur un processus en deux étapes (voir Fig. 65) :

(1) *Diffusion de l'espèce oxydante à travers la couche d'oxyde par les interstices et croissance (réaction d'oxydation) au niveau de l'interface Si/SiO₂ (étapes 1 à 3)* (2) *Après oxydation, les atomes d'oxygène se déplacent dans le réseau (étapes 4 et 5)*

Deal et Grove proposent en 1965 un modèle décrivant l'oxydation thermique du Si [146,154]. La cinétique d'oxydation peut être déterminée à partir des équations thermodynamiques de diffusion (loi de Fick) et des constantes réactionnelles pour la réaction d'oxydation du Si-c. L'évolution de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps $X(t)$ suit alors un modèle linéaire-parabolique, défini par :

$$X(t) = \frac{A}{B} \left(\sqrt{1 + \frac{4B}{A^2} (t + \tau)} - 1 \right) \quad (5.1)$$

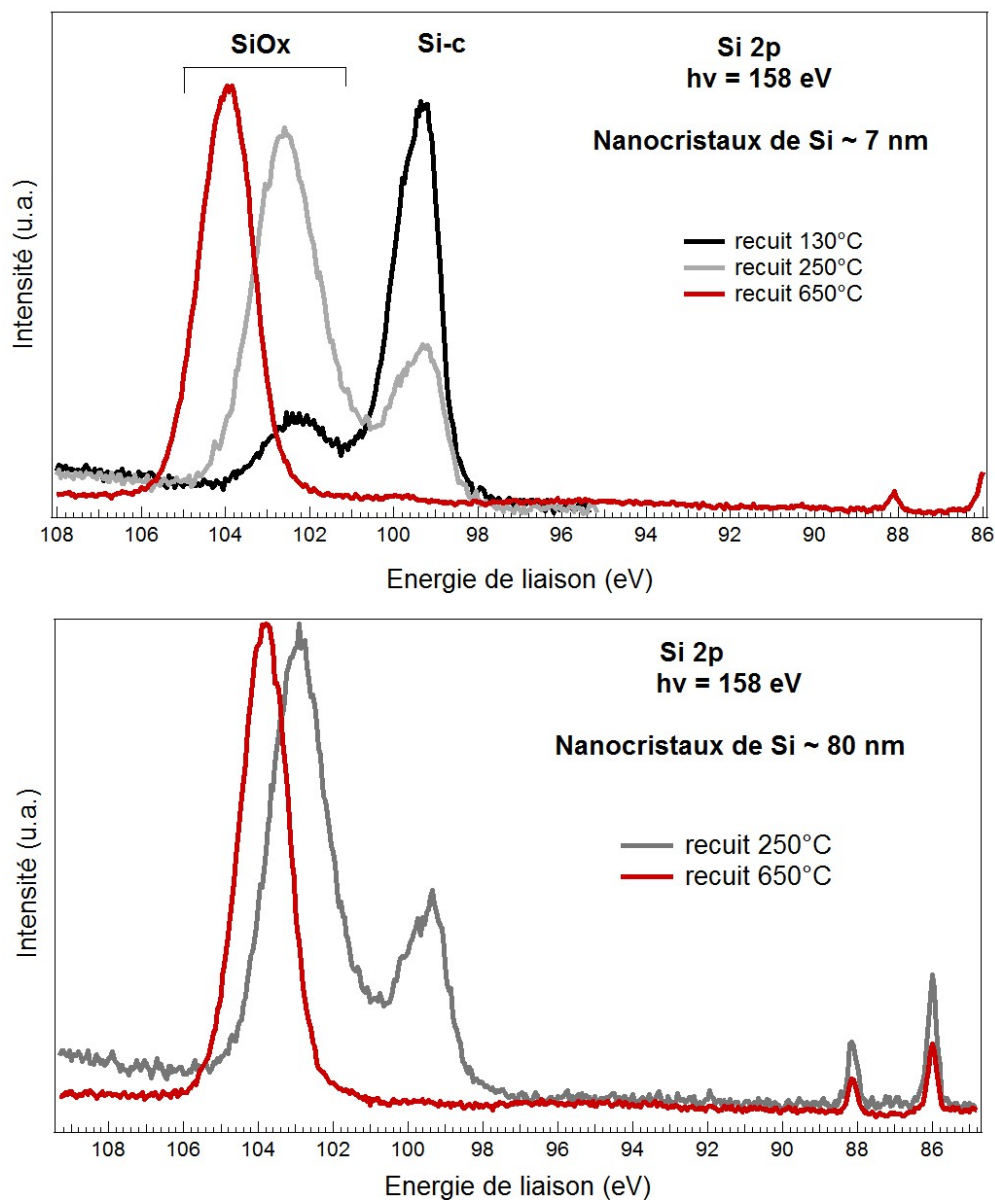


FIGURE 63 : Effet de la température de recuit sur l'allure des spectres de photoémission Si 2p obtenus pour des NCs de 7 nm (a) et de 80 nm (b) par rayonnement synchrotron.

où B et B/A et τ sont des paramètres empiriques

Comme développé dans la réf. [146] :

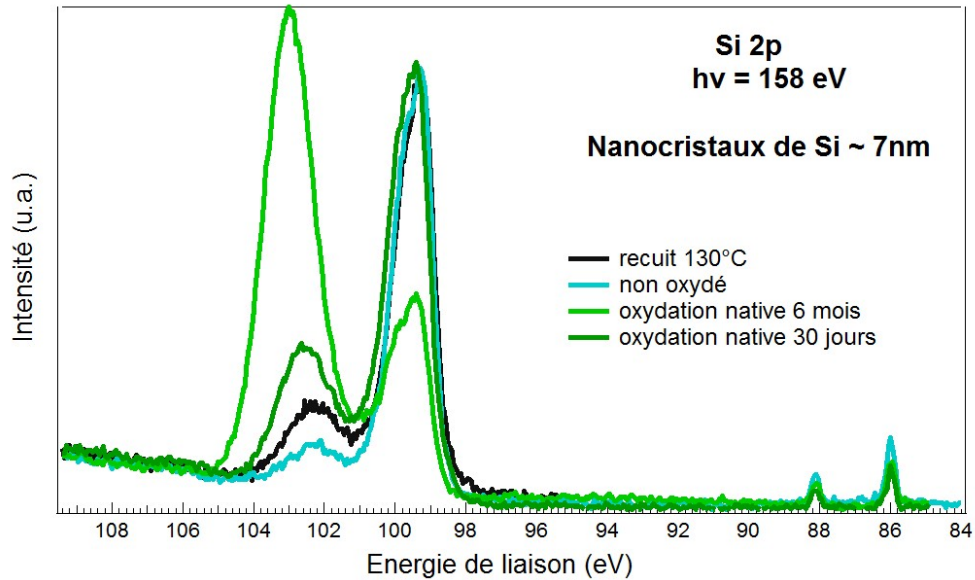


FIGURE 64 : *Effet des conditions d'oxydation (thermique ou native) sur l'allure des spectres de photoémission Si 2p obtenus pour des NCs de 7 nm par rayonnement synchrotron.*

— Pour des temps d'oxydation courts, la cinétique d'oxydation est dans un régime linéaire

$$X(t) = \frac{A}{B}(t + \tau) \quad (5.2)$$

— Pour des temps longs, l'épaisseur d'oxyde varie de manière parabolique avec le temps.

$$X(t) = \sqrt{Bt} \quad (5.3)$$

L'oxydation est dans ce cas limitée par la diffusion des espèces dans la couche d'oxyde. La diffusion des éléments oxydants sera donc négligeable à T_{ambiante} et sera fortement activée thermiquement suivant une loi d'Arrhénius.

Ceci explique en partie pourquoi une exposition de 30 jours ou 6 mois n'aboutit pas à un résultat aussi efficace qu'une oxydation thermique. On observe en outre que le spectre correspondant à l'oxydation après recuit à 130°C présente peu de différences avec le spectre obtenu pour un échantillon non oxydé. Pour ce dernier, une oxydation due à une faible exposition à l'air durant l'acquisition des spectres, voire une oxydation résultant de l'adsorption d'éthanol est naturellement envisageable, ce qui explique la présence de la composante SiO_x . Toutefois il est intéressant de noter que le recuit à 130°C ne favorise que très peu le processus d'oxydation. Ceci montre qu'il existe une barrière d'activation thermique pour favoriser le processus d'activation, à partir de 200°C où la loi parabolique est généralement respectée. Une extrapolation de la Figure 66 pour des température inférieures à 200°C conduirait en effet à des valeurs de la constante

5.3. L'OXYDATION DES NANOCRISTAUX DE SILICIUM

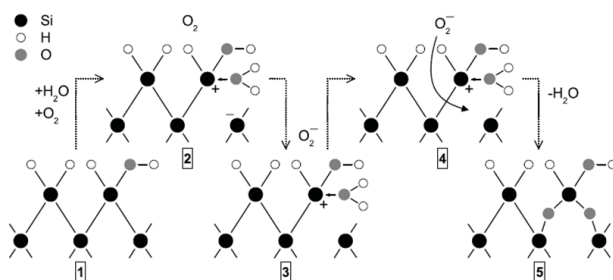


FIGURE 65 : Schéma des premières étapes du processus d'oxydation d'une surface de Si en présence d'eau et de molécules d'O basé, sur la théorie de Cabrera-Mott, d'après Pereira et al. [149].

parabolique (paramètre B) négligeables, où l'oxydation ne serait plus régie par l'aspect diffusionnel mais par l'aspect réactionnel (coefficient A), c'est-à-dire le cas de l'oxydation native [146].

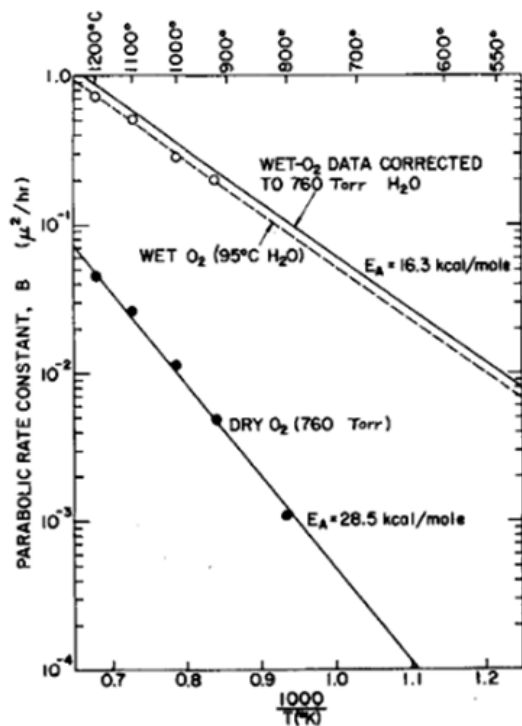


FIGURE 66 : Effet de la température sur la valeur de la constante parabolique B (d'après Deal et Grove [154]).

5.3.3.2 Effet induit par la réduction de la taille des NCs-Si

Nous allons nous intéresser à présent à l'effet induit par la réduction de la taille des NCs. Sur la Figure 67a nous avons reporté les spectres obtenus pour les différentes tailles de NCs à une température de recuit de 650 ° C. Pour comparaison, les spectres obtenus pour un recuit à 250 ° C sont représentés sur la Fig. 67b.

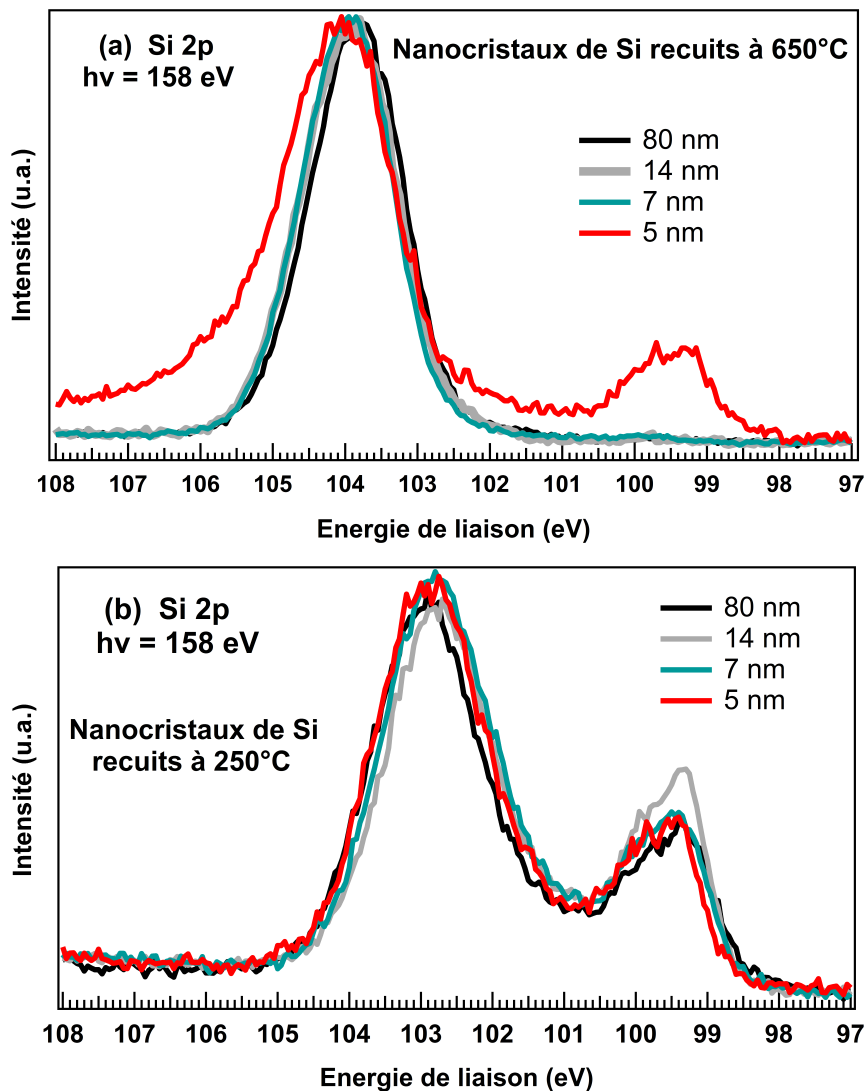


FIGURE 67 : Spectre de photoémission des NC-Si de différentes tailles après oxydation par recuit à 650 ° C (a) et à 250 ° C (b) obtenus avec la même résolution expérimentale.

Le spectre obtenu pour des NCs de 5 nm est le seul qui présente une allure différente. Une composante correspondant au Si-c est encore présente autour de 99.5 eV après un recuit à 650 ° C. La composante

SiO_x est en outre beaucoup plus large que pour les autres tailles, cette différence n'étant pas liée à la résolution expérimentale qui est restée inchangée. Ces observations ne peuvent donc être attribuées qu'à un environnement chimique qui se trouve modifié dans la couche d'oxyde, et reflète par conséquent un comportement différent vis-à-vis de l'oxydation, pour des NCs de 5 nm. En d'autres termes, ce résultat met en évidence le fait que lorsque la taille des NCs devient suffisamment petite, le processus d'oxydation ne s'avère pas aussi "efficace" (subsistance du pic autour de 99.5 eV), et admet un environnement chimique différent (augmentation de la FWHM du pic SiO_x). Ce phénomène de limitation de l'oxydation est en total adéquation avec les données de la littérature [148, 155, 156]. En effet, même si les mécanismes qui régissent l'oxydation sont encore mal compris, un consensus existe sur le fait que la couche d'oxyde induit des contraintes sur le réseau cristallin, contraintes qui sont maximisées essentiellement à l'interface SiO₂/Si-c. Hofmeister [156] a ainsi montré que l'oxydation des particules les plus petites constitue un processus auto-limité, induisant une contraction /dilatation du réseau, qui se manifeste pour les plus petites tailles de NCs. De manière plus explicite, Dalla torre *et al.* [148] ont réalisé une cartographie des contraintes entre Si/SiO₂ et met en évidence l'existence d'un gradient de pression à l'interface, soulignant également "l'auto-limitation" de l'oxydation.

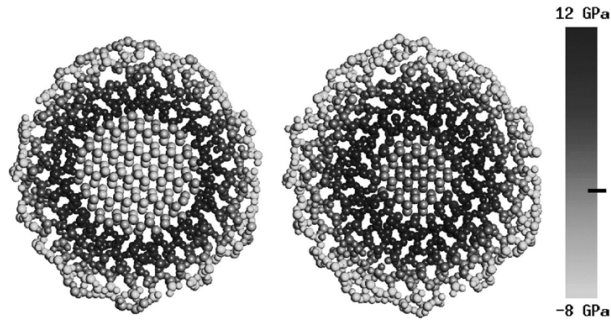


FIGURE 68 : Simulation 3D des contraintes induites à l'interface Si/SiO₂ par l'oxydation de NCs-Si, après insertion de 5000 (gauche) et 5800 (droite) atomes d'O. L'échelle en niveaux de gris représente la pression induite aux interfaces, d'après Dalla Torre *et al.* [148].

Ainsi il est facilement concevable que lorsque la taille des NCs diminue, le rayon de courbure sera plus important, induisant des distorsions des liaisons (ponts) Si-O-Si. Les simulations de Lee [157] pour l'oxydation thermique du silicium ont d'ailleurs montré que les angles Si-O-Si et O-Si-O diminuaient lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente, ce qui pourrait expliquer que pour des NCs de petite taille, et une épaisseur d'oxyde importante, les ponts Si-O-Si deviennent trop contraints pour stabiliser cette liaison. Pereira et collaborateurs [149] ont émis l'hypothèse que pour relâcher les contraintes interfaciales des liaisons Si-O-Si, un atome de Si était émis, conduisant à la formation de liaisons pendantes de Si hybridé *sp*³ et de ponts oxygène.

De nombreuses études théoriques introduisent également une double-liaison Si=O dans la modélisation de l'oxydation de surface [136, 158] (Fig. 69). Toutefois, aucune étude ne semble mettre en évidence expé-

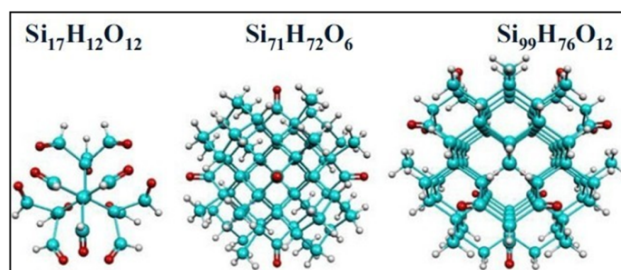


FIGURE 69 : *Modèle d'agrégats de Si après insertion d'atome d'O. Le modèle considère la formation de liaison Si=O en surface, d'après [145].*

rimentalement l'existence de cette double liaison. D'après Wolkin [136], cette liaison expliquerait l'effet de *redshift* observé lorsque la taille des NCs diminue ($< 3\text{nm}$), induisant des niveaux d'énergie intra-gap ayant pour effet de piéger les excitons.

Les résultats obtenus pour les plus petits NCs avec une température de recuit de 650°C semblent donc apporter la première preuve expérimentale directe de la formation d'une double liaison Si=O sur une surface contrainte de NCs-Si oxydés.

5.3.4 Déconvolution des spectres de photoémission en couche interne

Nous allons nous intéresser à présent à l'analyse des composantes des spectres XPS. Pour cela une déconvolution (*fit*) des spectres obtenus pour les NCs de 7 nm a été réalisée pour les différentes conditions d'oxydation. Les spectres Si 2p sont fittés par des fonctions de Voigt, c'est-à-dire la convolution d'une Gaussienne (résolution instrumentale et élargissement dû aux phonons) par une Lorentzienne (durée de vie naturelle de l'état électronique avec une lacune en couche interne). L'interaction spin-orbite conduit à un éclatement des niveaux 2p (splitting) en un doublet Si $2p_{1/2}$ et Si $2p_{3/2}$ séparés d'une énergie de 0.61 eV. La résolution expérimentale totale (150 meV) nous permet d'apprécier la signature de ce splitting sur nos spectres. La nature des différentes composantes ayant servi à fitter les spectres Si 2p est basée sur une adéquation dans la littérature [41, 159], concernant l'existence de différents états d'oxydation du Si mais les positions et FWHM ne sont pas unanimes.

5.3.4.1 Hypothèses de fit

Les états d'oxydation présents sur une surface étant étroitement liés au protocole de préparation (température de recuit, plan cristallin, défauts structuraux), il est par conséquent difficile de trouver des paramètres de déconvolution totalement reproductibles. Par ailleurs, les degrés d'oxydation sont généralement approxi- més à des états d'oxydation distincts (+1 à +4) et dont la position spectrale est clairement définie. Or, il faut souligner que la distinction entre ces différents états d'oxydation n'est pas aussi nette dans sa réalité

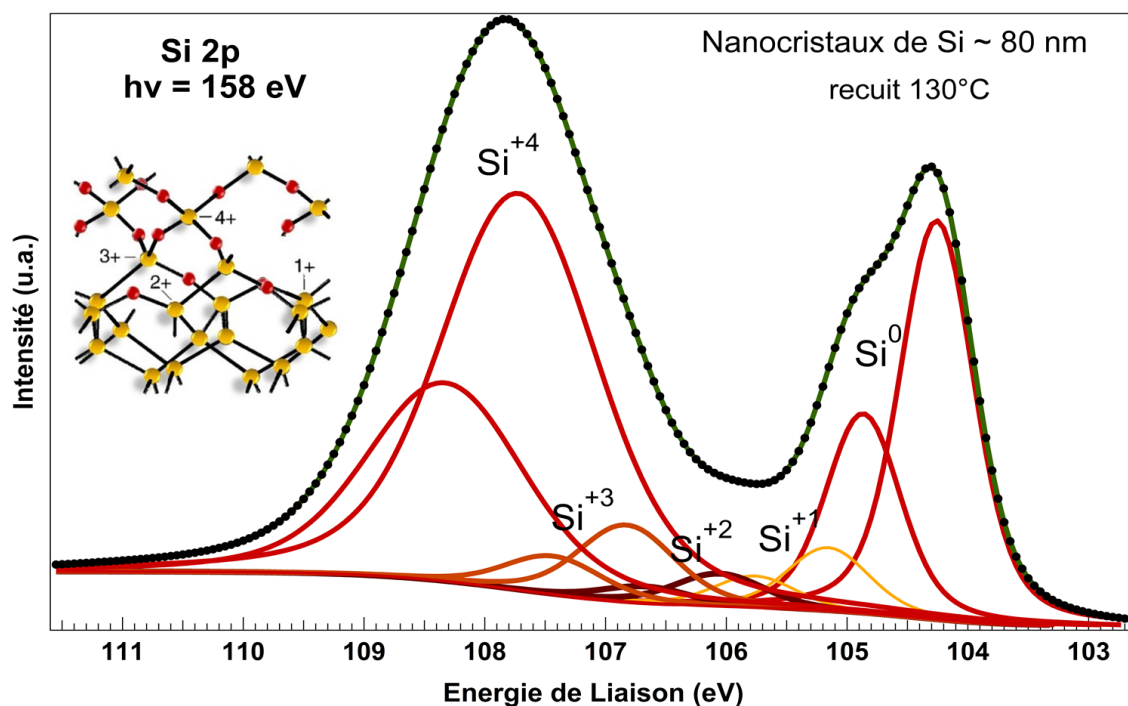


FIGURE 70 : Mise en évidence des différentes composantes spectrales après déconvolution du spectre de photoélectron Si 2p des NCs de 80 nm. L'insert donne un exemple de la coordination des atomes pour chaque état d'oxydation, adapté de Pasquarello et al. [155]. Ici, le travail de sortie n'a pas été soustrait de l'échelle en énergie.

physique et que l'effet des proches voisins peut interférer sur le degré d'oxydation partiel d'un atome.

Ainsi, la méthode choisie est de définir des paramètres de déconvolution propres à nos spectres Si 2p et de fixer ces contraintes pour l'ensemble des spectres XPS Si 2p. Le relâchement d'une de ces contraintes pourra indiquer une modification structurale des NCs.

Afin de déconvoluer les spectres Si 2p, nous partons des hypothèses suivantes :

- les positions relatives par rapport au Si^0 sont gardées constantes entre chaque spectre
- seule la position de la composante Si^{4+} n'est pas contrainte
- les FWHM sont également fixées (avec une variation de ± 0.1 eV)

On peut donc identifier 5 composantes, correspondant respectivement au Si non oxydé (Si^0) et aux différents états d'oxydation (Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} , Si^{+4}) tous accompagnées de leur doublet. Ces états d'oxydation résultent de l'environnement chimique différent du Si selon la position des atomes d'O. Un exemple de déconvolution spectrale est donnée en Fig 70. Sur cette Figure, aucun travail de sortie n'a été soustrait des E_L . L'état d'oxydation du Si en fonction de son environnement chimique dans une structure Si/ SiO_2 de type

α - *cristobalite* est également donné à titre indicatif.

5.3.4.2 Analyse des spectres après déconvolution

Bien qu'une analyse quantitative ne soit pas pertinente dans ce cas, où la résolution ne permet pas de distinguer les différentes composantes spectrales, il est intéressant toutefois d'étudier l'évolution des paramètres pour les spectres correspondants à différents échantillons. Le Tableau 5.1 représente les ratios des aires (par rapport à la composante majoritaire).

- Pour les grosses NPs (GNR), l'état de le plus oxydé est majoritaire pour toutes les températures de recuit. Le cœur cristallin a également un poids non négligeable, tandis que les états intermédiaires sont minoritaires.
- Pour les petits NCs (PNR) le cœur cristallin Si^0 est majoritaire à oxydation modérée tandis que le Si^{4+} devient majoritaire pour le recuit à 250 ° C, avec une présence non négligeable des états Si^0 et Si^{3+} .

Il est intéressant de noter en outre que le spectre correspondant à une oxydation native durant 30 jours présente tous les autres états d'oxydation (Si^{1+} , Si^{3+} et Si^{4+}) en proportion équivalente, tandis que pour une oxydation thermique, les degrés intermédiaires sont minimales voire négligeables. Ce comportement particulier confirme les conclusions précédentes selon lesquelles l'oxydation native de 30 jours serait la limite entre l'état "peu oxydé" et l'état "oxydé thermiquement".

TABLE 5.1 : Ratio des Aires de chaque composante des spectres de photoémission, obtenus après déconvolution des spectres $Si\ 2p$ des NCs de 80 nm (GNR) et de 7 nm (PNR).

	Si^0	Si^{1+}	Si^{2+}	Si^{3+}	Si^{4+}
GNR130	0.48	0.08	0.05	0.12	1
GNR250	0.32	0.07	0.03	0.16	1
GNR650	0	0	0	0	1
PNRNO	1	0.11	0	0	0.11
PNR130	1	0.09	0.03	0	0.23
PNR250	0.37	0.11	0.08	0.35	1
PNSA30	1	0.19	0	0.23	0.24
NASA6M	0.51	0.14	0.05	0.18	1

Il est à noter que pour tous les cas, l'état d'oxydation Si^{+2} est minoritaire voire fortement négligeable. Renault *et al.*, par une étude similaire sur des NCs-Si déposés sur un substrat d' Al_2O_3 observent également que la contribution Si^{+2} , -ramenée à l'intensité des pics- est minoritaire. Cette contribution est d'ailleurs éliminée des composantes de fit dans les résultats rapportés par Sublemontier *et al.* [41], sur les mêmes NCs que ceux de notre étude, oxydés à l'air durant plusieurs mois.

Du point de vue théorique, de nombreux modèles d'interface Si/Si oxydé sont proposés dans la littérature. Les états d'oxydation varient en fonction des paramètres de maille et de la nature de l'oxyde choisit. Dans ses travaux de thèse, Favaro [147] a montré que les modèles proposés dans les études théoriques peuvent être divisés en deux groupes :

- ceux utilisant une forme cristalline bien définie de la silice (trydimine ou cristobalite, [155])
- ceux partant d'un réseau de silice désordonné, par ajout ou insertion d'atomes d'O

Il est donc difficile de trouver un consensus afin d'établir un lien entre nos observations expérimentales et les résultats prédits par la théorie. Au vu des résultats expérimentaux obtenus, il semblerait toutefois que les modèles d'Himpsel [160], et de Pasquarello soient les plus proches de notre cas d'étude, puisque tous les états d'oxydation sont représentés (Fig. 71).

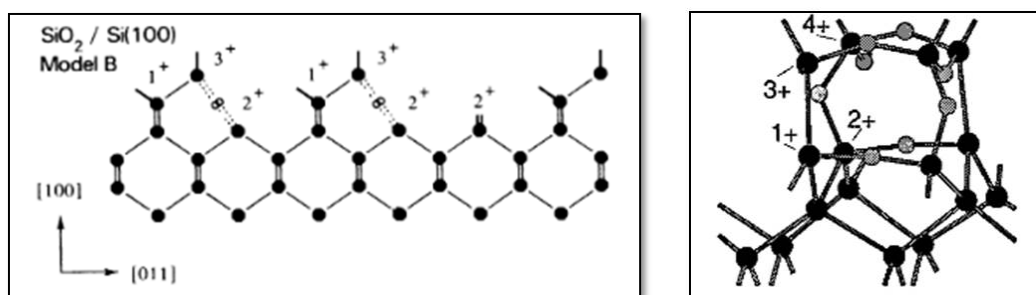


FIGURE 71 : Modèles de l'interface Si (001)/SiO₂ proposés par Himpsel et al. (Gauche) et Pasquarello et al. (Droite).

Il est important de noter que, du fait de la configuration expérimentale dans notre étude des NPs en phase gazeuse, plusieurs plans cristallins sont sondés, selon l'orientation statistique des NPs dans le vide. Ainsi, le faible pourcentage représentatif de l'état +2 reflète assez probablement un simple effet statistique.

Analyse des FWHM

Dans notre stratégie de déconvolution, les FWHM ont été fixées à ± 0.1 eV près. Mais il est intéressant de noter que pour les échantillons exposés à l'air et non oxydés thermiquement (PNRNO, PNSA30, NASA6M), les composantes Si^0 et Si^{+1} ont une largeur plus faible. En particulier, en utilisant une autre méthode de déconvolution, qui consistait à fixer strictement les FWHM nous avons observé que les spectres associés à ces échantillons ne peuvent pas être déconvolués sans ajouter une asymétrie au Si^0 . L'une ou l'autre méthode semble révéler **la présence d'une interface différente** pour ces échantillons. Nous avons vu que la surface du Si exposé à l'air, est passivée par des liaisons H (et que les résultats théoriques prennent en compte cette passivation). Seule une activation thermique permet de rompre ces liaisons H et favorise l'insertion de O. Ceci va dans le sens du modèle d'oxydation de Cabrera-Mott (Fig. 65). La valeur de la FWHM semble

refléter cet effet.

Des mesures FTIR confirment également la présence de liaisons Si–H pour les échantillons exposés à l’air, et absentes pour les échantillons oxydés thermiquement. Ce résultat confirme les observations des spectres XPS.

TABLE 5.2 : *FWHM de chaque composante des spectres de photoémission, obtenus après déconvolution des spectres Si 2p des NCs de 80 nm (GNR) et de 7 nm (PNR).*

	Si⁰	Si⁺¹	Si⁺²	Si⁺³	Si⁺⁴
GNR130	0.72	0.8	0.87	0.95	1.54
GNR250	0.8	0.91	1	1.08	1.3
GNR650	0.8	0.91	1	1.08	1.19
PNRNO	0.7	0.78	0.85	0.92	1.22
PNR130	0.82	0.9	0.98	0.98	1.32
PNR250	0.79	0.87	0.94	1.02	1.17
PNSA30	0.7	0.78	0.85	1.1	0.98
NASA6M	0.7	0.79	0.86	0.93	1.21

Analyse des décalages en énergie

Pour chaque condition d’oxydation, les décalages en énergie par rapport au pic *bulk* Si⁰ pris comme référence sont condensés dans le Tableau 5.3. Pour comparaison, les résultats obtenus sur des NCs-Si [41, 159] et sur une surface de Si(001) [161] sont également reportés dans le Tableau 5.4.

TABLE 5.3 : *Décalage en énergie des composantes spectrales par rapport au Si⁰ (en eV).*

	Si⁰	Si⁺¹	Si⁺²	Si⁺³	Si⁺⁴
GNR130	104.26 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+3.46
GNR250	103.31 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+3.58
GNR650	104.31 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+4.38
PNRNO	104.32 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+2.86
PNR130	104.39 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+2.93
PNR250	104.25 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+3.48
PNSA30	104.43 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+3.33
NASA6M	104.48 eV	+0.9	+1.8	+2.57	+3.53

On remarque que la composante Si⁴⁺ se déplace vers les E_L supérieures lorsque l’oxydation

TABLE 5.4 : Décalage en énergie des composantes spectrales par rapport au Si^0 (en eV).

Degré d'oxydation	Si^{+1}	Si^{+2}	Si^{+3}	Si^{+4}
Renault <i>et al.</i> [159]	0.88	1.81	2.59	3.87
Sublemontier <i>et al.</i> [41]	0.95	-	2.43	3.55
Lu <i>et al.</i> [161] Si(001)	0.97	1.80	2.60	3.82
Oh <i>et al.</i> [162]	1.00	1.82	2.62	3.67
Dreiner <i>et al.</i>	0.95	1.78	2.60	3.72

est plus importante. Un décalage total de 0.62 eV de la composante Si^{4+} est observé entre l'échantillon non oxydé (PNRNO) et celui ayant subi un recuit à 250 ° C.

Ce décalage des raies spectrales vers les énergies de liaisons croissantes avec l'état d'oxydation a été largement étudié sur le Si *bulk* et les NCs-Si. Yang et collaborateurs [163] sur les spectres XPS O1s, mettent en évidence une croissance linéaire des E_L avec l'état d'oxydation. Ils observent également qu'un film SiO_2 non poreux amorphe s'éloigne de ce comportement linéaire et présente un *shift* plus important.

En considérant différents modèles d'interface ($SiO_n(SiH_3)$ et Si(001)/ SiO_2), Pasquarello *et al.* [155] valident l'interprétation qui attribue les pics de sous-oxyde également espacés à la coordination des atomes de Si et spécifiquement au nombre de plus proches voisins du Si. Confirmant les résultats expérimentaux de Yang [163] et Lu [161], une dépendance linéaire est obtenue entre les *shift* en énergie et le degré d'oxydation. Toutefois, les déformations structurales (longueur de liaison Si-O, angles Si-O-Si et O-Si-O) montrent une faible contribution aux décalages observés sur les spectres de photoémission.

S'intéressant à l'état d'oxydation +4 qui accuse généralement le décalage le plus important lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente, Zhang *et al.* [164] montrent l'influence des relaxation extra-atomiques sur ces décalages. En écartant les effets de charge et d'inhomogénéité du film d'oxyde, il montre que les décalages sont dûs à la seule variation d'épaisseur d'oxyde, mettant en cause la stabilisation de la lacune en couche interne par le substrat. Ainsi, lorsque l'épaisseur d'oxyde augmente "**l'écrantage**" de la lacune en couche interne diminue la stabilisation de charge normalement induite par le substrat. Dans le **Chapitre 1**, nous avons d'ailleurs évoqué les effets de relaxation sur les décalages en énergie. Ici, il semble que cette

relaxation ΔE_R introduite dans le premier chapitre, soit justement diminuée du fait de l'épaisseur d'oxyde. Basé sur ces mêmes considérations de charges électrostatiques, Pasquarello [155] attribue cette dépendance à la discontinuité diélectrique entre l'oxyde et le substrat.

Cet effet est bien connu de la théorie classique électrostatique selon laquelle une charge créée près de la surface d'un métal induit une charge image virtuelle [165] (Fig. 72).

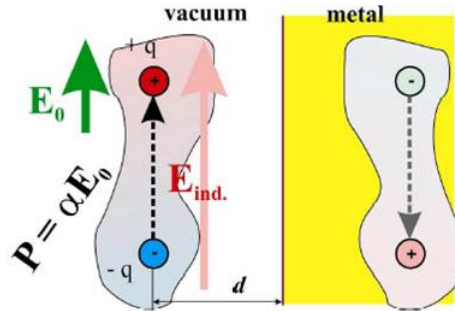


FIGURE 72 : Schéma du concept de charge image induite à la surface d'un métal ou SC, d'après Teodorescu et al. [165].

Dans le cas présent, les effets de charge peuvent être totalement écartés, étant donné qu'un photon n'interagit qu'avec une NP, comme discuté au **Chapitre 1**. Les effets d'inhomogénéités locales de la couche d'oxyde sont également hors de cause, du fait de l'orientation aléatoire des NCs en phase gazeuse ainsi que de la reproductibilité des effets de décalage en énergie pour tous les échantillons recuits et non recuits. Ainsi, nos conditions expérimentales confirment que, comme dans l'expérience de Zhang, les effets extrinsèques et l'état initial ne sont pas à l'origine des décalages observés.

Par conséquent, comme expliqué par Zhang et Pasquarello, il existerait une dépendance en épaisseur des mécanismes de stabilisation de la charge image. Cet effet illustre les concepts évoqués dans le Chapitre 1 sur les effets de relaxation à l'origine des déplacements chimiques.

5.3.4.3 Existence d'une structure fine pour le pic bulk Si^0

Himpsel et collaborateurs [160] ainsi que Yazyev *et al.* [166] ont mis en évidence l'existence de "sous-composantes" au pic du Si^0 bulk. La structure fine du Si^0 a également été observée expérimentalement par Jolly *et al.* [167] sur la surface Si(001).

L'existence de ces sous-composantes s'explique par la dimérisation de la surface du Si(001). Une troncature de la surface Si(001) laisse 2 liaisons pendantes du Si. Cette configuration étant instable, la surface induit une reconstruction afin de minimiser le nombre de liaisons rompues et l'énergie du système. Une dimérisation des atomes de Si en surface va alors engendrer la formation de liaison Si-Si, ne laissant qu'une seule liaison pendante par atome. Il s'ensuit alors un transfert d'électron entre l'atome inférieur du dimère de Si vers

l'atome supérieur (phénomène de buckling ou "ondulation") voire Fig. 73. L'un des deux atomes acquiert alors un caractère électrophile tandis que l'autre sera nucléophile [45,147].

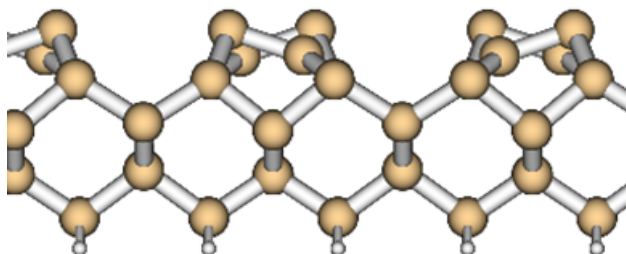


FIGURE 73 : Surface du $Si(100)$ reconstruite avec alternance des orientations des dimères d'une rangée à l'autre, d'après Favaro [147].

A cet effet de transfert de charge vient s'ajouter l'effet de la coordination des atomes de Si pour une surface oxydée. Les résultats théoriques de Yazyev *et al.* [166] ont prédit que la seconde couche de coordination (seconds voisins) ainsi que l'effet de contraction/élongation des liaisons induisaient des décalages positifs et/ou négatifs du pic Si *bulk* d'une amplitude de +/- 0.5 eV par rapport au Si^0 (Fig. 74).

Nous avons tenté de déconvoluer le spectre PNR130 en prenant en compte la structure fine de la composante Si^0 (Fig. 75). Bien-entendu, notre résolution expérimentale (150 meV) ne nous permet pas de distinguer ces composantes comme dans les travaux de Jolly *et al.* [167] (dont la résolution expérimentale était de 70 meV), ni de certifier l'existence de cette structure fine pour le cas de NPs aléatoirement orientées. Pour fitter les données, nous nous sommes basés sur l'étude de Jolly *et al.* [167], qui distingue 4 composantes sur une surface de $Si(001)$ oxydée tandis que certains résultats théoriques [166] prévoient 2 composantes. Les largeurs des pics α_1 , α_2 , β_1 , β_2 , s'étendent de 510 meV à 534 meV. Les décalages en énergie sont condensés dans le Tableau 5.5. Les résultats théoriques obtenus par Yazyev *et al.* sont également indiqués.

En considérant les composantes de la structure fine du Si *bulk*, les largeurs Gaussiennes des pics restent tout à fait cohérentes avec la largeur totale attendue pour la composante Si *bulk*. En outre, la convolution de ces sous-composantes avec la composante Si *bulk* permet de mieux rendre compte du profil asymétrique du pic Si^0 , qui devait être inclus dans les paramètres de déconvolution précédents pour pouvoir *fitter* correctement les données.

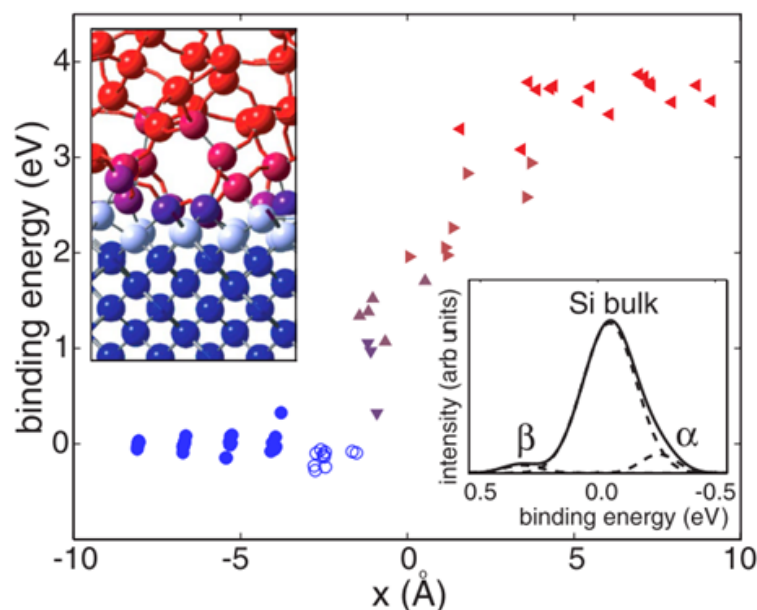


FIGURE 74 : *Effet de la coordination du Si sur les décalages en énergie de liaison, par rapport à la position du Si bulk. En particulier la Figure rend compte de l'existence d'un décalage vers les basses E_L pour les atomes de Si qui admettent un atome électronégatif (O) en second voisin, d'après Yazyev et al. [166].*

5.3.5 Conclusion : étude XPS de l'oxydation de NCs-Si

En étudiant l'influence de la température de recuit et de la taille des NCs-Si sur le processus d'oxydation, nous avons vu que les spectres de photoémission en couche interne peuvent nous apporter une information structurale mais aussi une compréhension de la cinétique d'oxydation.

A partir d'une analyse "**qualitative**" des spectres Si 2p, nous avons vu que les cinétiques d'oxydation native et thermique des nanocristaux de Si sont conformes au modèles de Cabrera et Mott et des travaux de Deal et Grove. Il apparait donc qu'une oxydation très prolongée (de 6 mois) ne conduit pas à un oxyde stœchiométrique comme pour une oxydation thermique à haute température (650 °C). En outre, il semblerait qu'un "seuil" d'activation thermique existe, afin de favoriser efficacement la cinétique d'oxydation. Au vu des résultats et de la littérature, ce seuil se situerait au-delà de 200 °C.

L'analyse des spectres nous apporte également une information cruciale quant à l'influence de la taille des nanocristaux. Pour une oxydation "très favorisée" thermiquement (650 °C), une transition très nette est visible entre les spectres correspondants à des NCs de 7 nm et ceux de 5 nm. Ces derniers admettent une oxydation moins efficace (présence des composantes sous-stœchiométriques) et un environnement structurale différent (élargissement important du pic attribué à SiO_2). Ce résultat serait donc la première preuve expérimentale directe de l'existence d'une double liaison Si=O, largement débattue dans les travaux théoriques

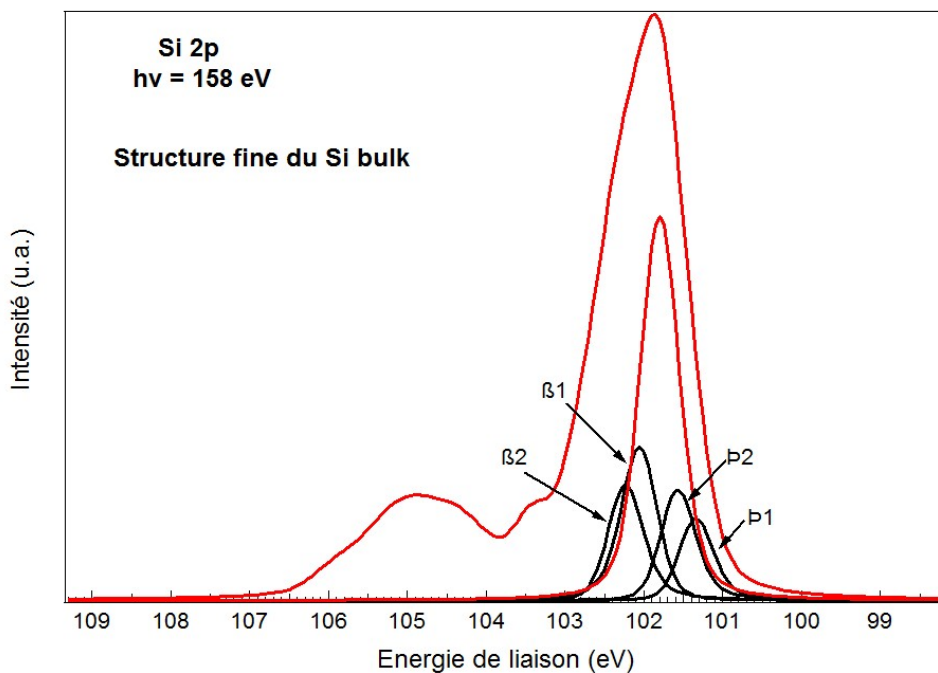


FIGURE 75 : Déconvolution prenant en compte la structure fine du Si^0 non oxydé.

et les mesures de PL de la littérature, et qui résulterait d'un réarrangement structural en surface, lorsque les contraintes, engendrées par la diminution de taille des NCs, deviennent trop importantes.

Une analyse **semi-quantitative** après déconvolution des spectres nous permet de déterminer, qu'une interface non abrupte existe à la surface des NCs-Si oxydés, où tous les états d'oxydation seraient présents de manière inégale. L'aire des composantes nous informe qu'il existe une évolution progressive vers les états d'oxydation supérieurs lorsque l'oxydation est de plus en plus favorisée. Une exception existe cependant pour l'état +2, qui s'avère être très négligeable lorsque l'oxydation est limitée. Le poids de ces composantes nous permet de classifier l'intensité du processus d'oxydation pour chaque spectre, qui est totalement cohérent avec l'analyse qualitative.

L'existence d'une structure fine à la composante Si *bulk* n'est pas à exclure, mais ne peut être certifiée du fait de notre résolution expérimentale. Par ailleurs, dans le cas présent de NPs libres en phase gazeuse, une perte de sensibilité du phénomène de *buckling* des rangées de Si est à considérer, étant donné que dans notre configuration expérimentale plusieurs plans cristallins sont sondés.

Toutefois il est intéressant de noter que ces résultats de spectroscopie sur des NPs libres, fournissent, pour la première fois, une information sur tous les états d'oxydation qui peuvent exister à la surface d'une NP de Si et non pas sur une seule face cristalline.

TABLE 5.5 : Décalage en énergie des sous-composantes du Si^0 par rapport au pic bulk (en eV).

composantes	Données expérimentales	Yazyev et al. ref [166]
α_1	-0.21	-0.21
α_2	-0.44	-
β_1	+0.24	+0.20
β_2	+0.455	-

5.4 Le dopage des nanocristaux de Silicium

Jusqu'à présent nous nous sommes penchés sur les caractéristiques intrinsèques des NCs-Si et de ses conditions d'oxydation. Nous allons nous intéresser ici à la modification volontaire des propriétés des NCs-Si et de ses effets sur les caractéristiques surfaciques : le dopage des nanocristaux. Le but de cette partie est de déterminer quelles informations peut nous apporter l'XPS de NCs-Si dopés isolés.

5.4.1 Effet du dopage sur les propriétés du Si : état de l'art

Dans les paragraphes précédents, nous avons vu que les propriétés structurales des NCs-Si (présence de liaisons pendantes, oxydation, tailles des NCs) peuvent avoir une influence importante sur les propriétés de PL et électroniques. En outre, l'accordabilité du gap par le contrôle de la taille des NCs constitue un avantage majeur pour leur intégration dans les systèmes optoélectroniques (LED, cellules photovoltaïques, CMOS). Il a été observé que l'énergie de PL peut être ramenée dans le visible et le proche IR grâce aux recombinaisons excitoniques [168] dans des cristaux de dimension nanométrique inférieure au rayon de Bohr (5 Å).

Cependant, les propriétés de PL et d'efficacité de conversion s'avèrent encore insuffisantes pour les besoins en PV. Notamment, Green [169] a démontré que les deux principaux mécanismes de pertes dans les cellules solaires à gap unique sont dûs à des photons d'énergie supérieure (thermalisation) ou inférieure (non absorption) au gap du Si. Ainsi, pouvoir accorder le gap des NCs-Si sur une gamme plus large que celle déjà permise par le confinement quantique, et augmenter la densité des porteurs de charge pour pallier les limites des NCs-Si actuels constitue le nouveau challenge de la recherche associée aux NCs-Si.

Pour optimiser les performances des dispositifs à base de Si, le **dopage**, défini comme l'inclusion volontaire d'hétéroatomes ou impuretés de type *n* ou *p*, dans le réseau du Si, est devenu une alternative intéressante pour contrôler la position du niveau de Fermi et augmenter le nombre de porteurs de charges dans le Si. Le dopage joue à présent un rôle crucial dans la technologie des SC. Les atomes dopants, tels que le Bore (B) ou le Phosphore (P) modifient de manière avérée la conductivité et les propriétés d'absorption du Si. Norris et

al. [170] ont montré que le dopage de tout type de matériaux pouvait améliorer les propriétés électroniques, optiques, magnétiques et le transport de charges des NCs. Mais certaines observations expérimentales restent encore sans réponse. Entre autre, le manque de reproductibilité des effets observés sur ces propriétés ne permet pas d'apporter une réponse définitive sur les effets induits par l'inclusion d'impuretés dans un système confiné comme les NCs-Si. Ce débat omniprésent dans la littérature soulève deux questions importantes :

Comment les hétéroatomes vont-ils s'insérer et "évoluer" dans un système de dimension nanométrique, constitué seulement de quelques milliers d'atomes ? Quels sera l'effet supplémentaire induit par les propriétés structurales (défauts, oxydation) intrinsèques aux NCs-Si ?

La plupart des études expérimentales et théoriques relatives aux NCs-Si se focalisent aujourd'hui sur deux aspects : **(i) la localisation et la diffusion des impuretés dans les NCs, et (ii) l'effet des impuretés de type n ou p sur la PL ou la conductivité des NCs dopés B et/ou P.**

Green, Conibeer, Park *et al.*, par des travaux conjoints [141, 171, 172], ont mis en évidence le potentiel du Si et des NCs-Si dopés pour leur utilisation dans la 3^{ème} génération de cellules PV. L'objectif est de créer des cellules à *multi-gap*, permettant d'absorber les photons incidents sur une gamme beaucoup plus large de longueur d'onde et d'augmenter l'efficacité de conversion de 29 % pour une cellule à jonction unique à 47.5 % pour une cellule à 3 jonctions [172]. Ces nouveaux systèmes connus sous le nom de "cellule tandem tout Silicium" reposent sur une hétérostructure NCs-Si-dopés n dans une matrice de SiO_2 /substrat de Si-dopé p (voir Fig. 76).

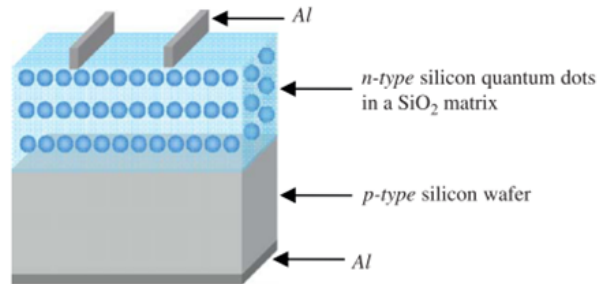


FIGURE 76 : Représentation schématique d'une hétérojonction NCs-Si (SiO_2)/Si cristallin, dopés n et p respectivement, d'après Park *et al.* [172].

En étudiant le dopage successif puis simultané de type n et p sur des NCs-Si de 10 nm, Fujii et collaborateurs [168] ont observé que les spectres de PL obtenus à température ambiante pour des films de NCs-Si dopés avec un seul type d'hétéroatome (B) exhibent une forte diminution en intensité, d'autant plus forte que la concentration en impuretés est augmentée. A l'inverse, le codopage (P et B) supprime cette altération de la PL, et permet d'induire un décalage de l'énergie de PL en dessous de sa valeur typique obtenue pour le gap du Si massif. Ainsi, des transitions mettant en jeu les niveaux "donneurs" et "accepteurs" seraient à

l'origine de la PL.

Dans le même sens, Kortshagen et collaborateurs [173] ont montré, sur des NCs-Si synthétisés par pyrolyse Laser, que le dopage en B diminue l'intensité de PL de plusieurs ordres de grandeur par rapport au Si intrinsèque, dès que la concentration en B est augmentée au-delà de 0.34 %. Le dopage en P présente un effet plus subtil, avec augmentation de la luminescence puis diminution au-delà de 0.4 % en P. Après oxydation native des NCs exposés à l'air durant 5 jours, les courbes présentent toutes un *blueshift*, et l'intensité pour des NCs-Si dopés P n'est plus altérée tandis que le dopage en B induit toujours une diminution.

Hao *et al.* [174], en étudiant des multicouches de NC-Si (dopés B) / SiO_2 rejoignent les deux idées précédentes selon lesquelles la résistivité et l'intensité de PL diminuent lorsque la concentration en B augmente.

- Ces résultats expérimentaux rapportés par Fujii et Kortshagen conduisent aux observations suivantes :
- l'état de surface des NCs semble bien engendrer un effet supplémentaire sur les propriétés de NCs dopés
 - le dopage de type n ou p induit un effet différent sur la PL
 - l'effet différent de l'oxydation sur le dopage P ou B laisse présager que ces hétéroatomes ne s'incorporent pas de la même façon dans le réseau du nanocristal.

Afin de comprendre les effets "macroscopiques" résultant du dopage, il est crucial de déterminer et contrôler la position des hétéroatomes dans le NC. Norris *et al.* [170] soulignent d'ailleurs l'importance de pouvoir caractériser les NCs-dopés afin de comprendre comment les impuretés sont incorporées. "L'environnement local" joue un rôle important sur les propriétés d'émission et de transport.

Nous allons voir à présent comment la spectroscopie de rayons-X de NPs libres, appliquée à des NCs-Si dopés peut contribuer à apporter des informations structurales sur l'intégration des hétéroatomes dans un NC.

5.4.2 Les spectres de photoémission en couche interne

5.4.2.1 Preuve indirecte du dopage sur les spectres XPS : effet du dopage sur l'oxydation

Comme précédemment, nous allons tout d'abord nous intéresser aux informations que peut nous apporter une analyse brute des spectres de photoémission en couche interne. Nous allons voir en quoi l'évolution de la forme des spectres peut nous renseigner sur l'effet du dopage, et nous permettre de fournir des éléments de réponse sur les conditions d'obtention d'un dopage "efficace", c'est-à-dire un dopage actif permettant d'optimiser les propriétés de photoluminescence et de conductivité des NCs dopés.

Dopage de type n : dopage au P

La Figure 77 présente les spectres de photoémission Si 2p obtenus sur des NCs-Si de 7 nm dopés à différents niveaux d'intensité (dopage faible, moyen et fort). Tous les échantillons ont subi un recuit à 130 °C. Pour

comparaison, le spectre obtenu sur des NCs non-dopés et recuits à 130 ° C est également représenté.

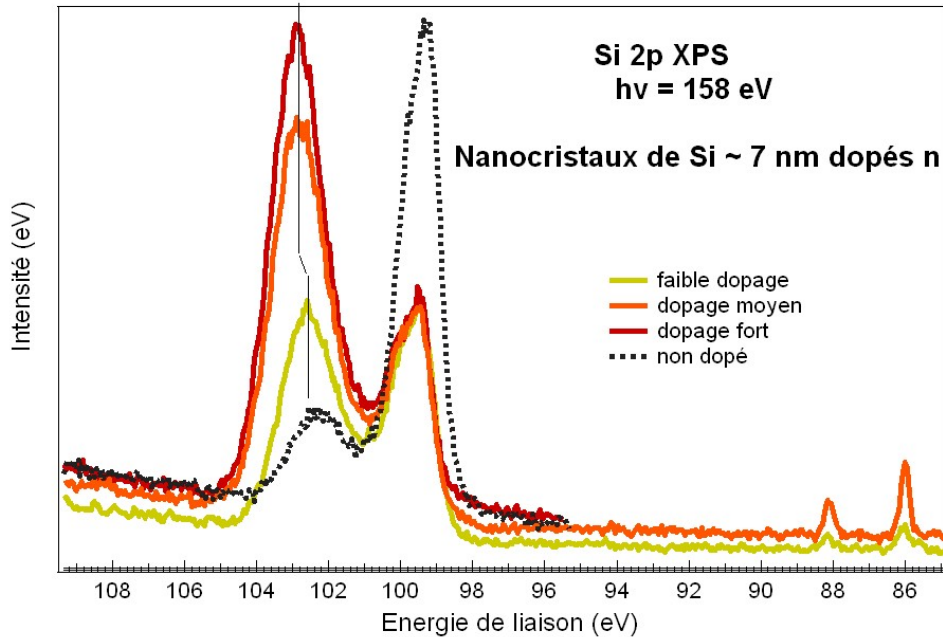


FIGURE 77 : Spectres XPS obtenus sur des NCs-Si dopés n avec différents niveaux de dopage après recuit à 130 ° C. Pour comparaison, le spectre correspondant à des NCs non dopés a été rajouté.

Pour l'échantillon non-dopé, la composante Si-c est supérieure à la composante SiOx, ce qui va dans le sens d'une oxydation limitée. Pour les échantillons dopés, la tendance est inversée, et la composante SiOx augmente avec le dopage.

Ainsi, le dopage de *type n* semble promouvoir l'oxydation des NCs après recuit.

Dopage de *type p* : dopage au B

Les spectres Si 2p obtenus pour un dopage de type p sont représentés sur la Fig. 78. Tous les échantillons ont subi un recuit à 130 ° C. Pour faciliter la comparaison, les spectres correspondant à des dopages moyen et fort ont été normalisés afin d'égaliser les composantes Si-c. Les spectres correspondant à un dopage faible (jaune) et moyen (orange) montrent, comme précédemment, que l'oxydation est favorisée entre ces deux situations.

Toutefois, en augmentant le niveau de dopage (dopage fort, spectre rouge), on remarque que la tendance est inversée : la composante SiOx du spectre rouge est inférieure à la composante SiOx du spectre orange,

malgré l'égalité des composantes Si-c. Après recuit des NCs, le dopage de *type p* semble favoriser l'oxydation lorsque le niveau de dopage est limité. Lorsque la concentration en atomes dopants est augmentée au-delà d'un certain seuil, l'oxydation est ralentie.

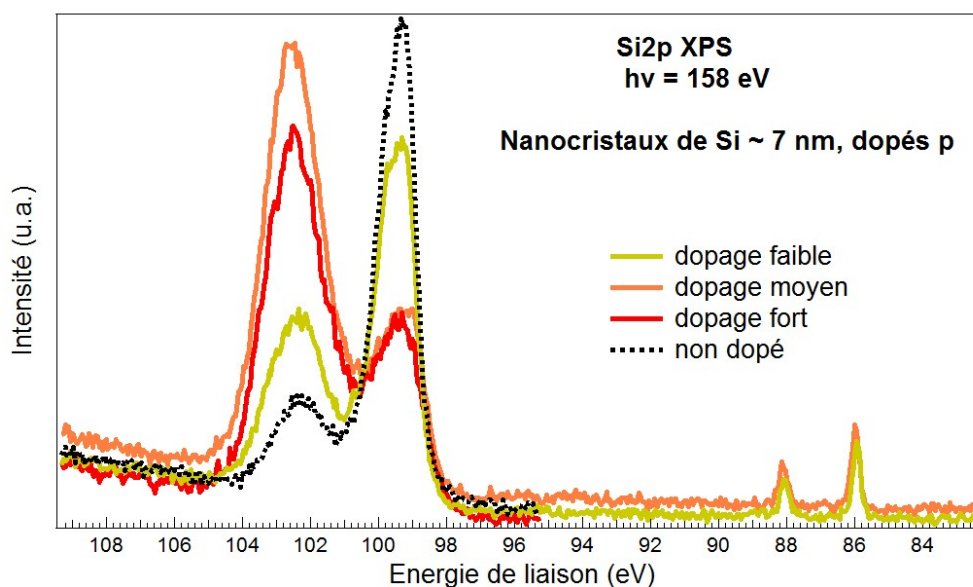


FIGURE 78 : Comparaison des spectres XPS obtenus sur des NCs-Si dopés p avec différents niveaux de dopage après recuit à 130 °C. Le spectre correspondant à des NCs non dopés est représenté en pointillés.

Comparaison des deux types de dopage : *type n et p*

Les spectres précédents obtenus pour un dopage fort de type n et p ont été reportés sur la Fig. 79a. La référence correspondante au cas non-dopé et recuit à 130 °C est également représentée. Comme attendu d'après les observations précédentes, il apparaît que l'oxydation est plus favorisée avec le dopage de type n qu'avec le dopage de type p.

Afin de vérifier la reproductibilité de ce résultat, les spectres obtenus sur des NCs de 30 nm et recuits à 250 °C sont représentés sur la Fig. 79b. Pour une plus grande taille de NCs et une température de recuit supérieure, la même observation peut être faite sur l'effet des deux types de dopage. Par ailleurs, l'augmentation de la composante SiOx s'accompagne d'un décalage vers les E_L supérieures qui pourrait être attribué à l'évolution vers un oxyde stœchiométrique.

Ces résultats confirment que pour une forte concentration en atomes dopants, les dopages de type n et p favorisent l'oxydation de NCs-Si ayant subi un recuit. L'effet est en outre plus

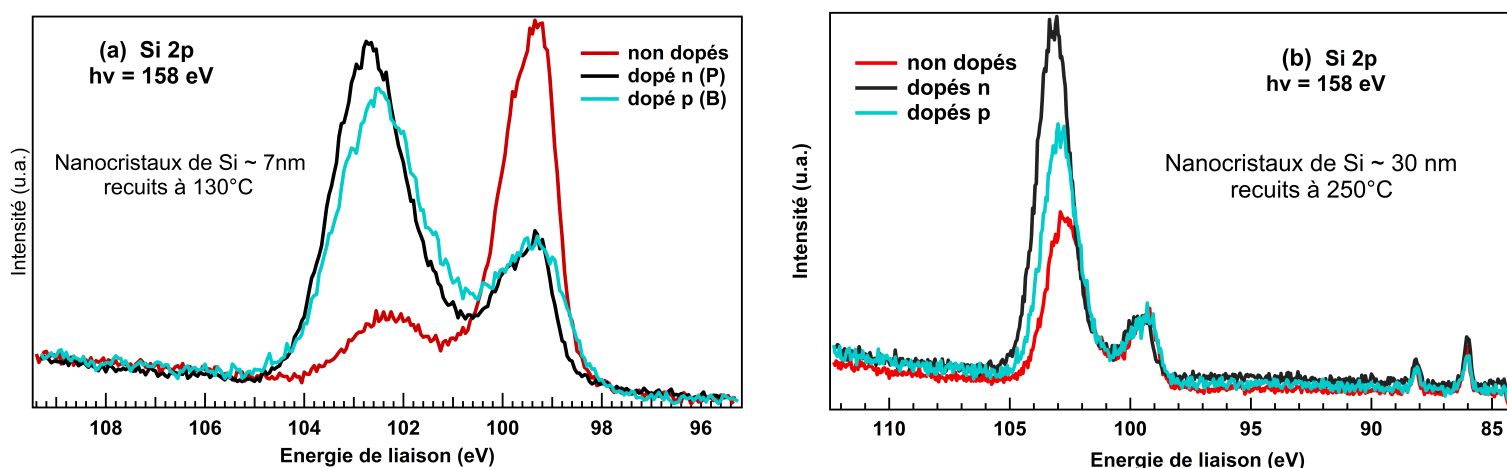


FIGURE 79 : Comparaison des spectres XPS obtenus à fort taux de dopage pour un dopage de type *n* et *p* (a) sur des NCs de 7 nm avec recuit à 130 ° C et (b) sur des NCs de 30 nm avec recuit à 250 ° C. Les spectres de référence des NCs non dopés sont également représentés. Pour le spectre (b), l'échelle en énergie a été étendue aux faibles E_L pour visualiser les raies de l'Ar.

marqué pour le dopage au P.

5.4.2.2 Influence du recuit : effet du dopage de type *n* et *p* sur des NCs recuits et non-recuits

Jusque-là nous avons étudié le cas de NCs après recuit. Les hétéroatomes ont alors un rôle de simple catalyseur (plus ou moins efficace selon la nature de l'atome dopant et selon sa concentration) à la réaction d'oxydation déjà initiée par le recuit. A présent, nous pouvons nous demander quel sera le rôle du dopage quant à la réaction d'oxydation lorsque celle-ci n'est pas thermiquement activée.

La Fig. 80 représente le cas de NCs de 30 nm non recuits. Contrairement aux observations précédentes, seul le dopage de type *n* accélère l'oxydation, tandis qu'aucune distinction ne peut être faite entre les spectres *dopé p* et *non-dopé* pour la composante SiO_x. Cette différence ne peut être attribuée à une "inefficacité" du dopage puisque la composante Si-c du spectre *dopé p* a une largeur supérieure à celle du spectre *non-dopé*, attribuable à un environnement chimique différent dû à la présence d'hétéroatomes, comme on peut le voir dans l'insert.

Pour des NCs non-recuits, le dopage de type *p* ne semble pas favoriser l'oxydation.

5.4.2.3 Résumé : effet des dopants sur l'oxydation

L'analyse des données brutes des spectres de photoémission Si 2p nous a appris que :

- (1) les dopages de type *n* et *p* catalysent l'oxydation de NCs ayant subi un recuit
- (2) le dopage de *type n* accélère l'oxydation, avec un effet d'autant plus marqué que la concentration en atomes dopants est augmentée
- (3) le dopage de *type p* accélère l'oxydation de NCs ayant subi un recuit, jusqu'à un

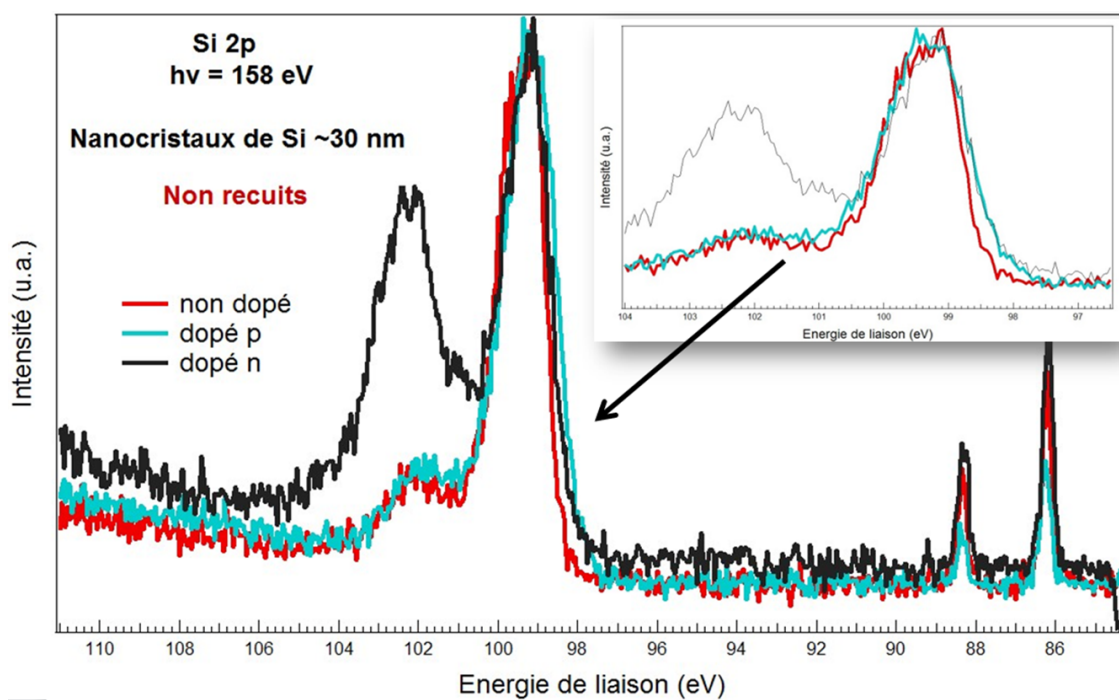


FIGURE 80 : Spectres XPS obtenus à fort taux de dopage (type n et p) pour des NCs de 30 nm non-recuits. Le spectre de NCs non-dopés non-recuits est représenté en guise de référence. Un agrandissement du spectre a été inséré afin de mieux visualiser la différence de largeur des spectres.

certain niveau de dopage, au-delà duquel le processus d'oxydation ralentit

(4) Pour des NCs non-recuits, le dopage de *type p* n'a aucun effet catalyseur sur l'oxydation.

Comme nous avons vu plus haut, les études réalisées sur des NCs-Si dopés au B et P rapportent toutes un comportement différent des deux types de dopage. L'analyse des spectres de photoémission a montré qu'en l'absence de recuit, le dopage au B a peu d'effet sur l'oxydation.

Pour expliquer cet effet "neutre" de l'oxydation pour un dopage de type p, Pi et collaborateurs [173] avaient proposé un mécanisme d'oxydation de type Cabrera-Mott, pour lequel un champ électrique E_{ox} se forme à la surface des NCs, facilitant la diffusion des atomes d'O négativement chargés à travers la couche d'oxyde [175]. Ce champ E_{ox} serait maximisé par des atomes de P donneurs d'électrons, tandis que les atomes de B "accepteurs" auraient tendance à le diminuer, ralentissant ainsi l'oxydation.

Ce modèle va dans le sens de nos observations pour des NCs non-recuits, mais nous avons vu qu'après recuit, le dopage au B peut promouvoir l'oxydation jusqu'à un certain seuil de dopants. **Pi et al. ont également suggéré que les atomes de B et P n'étaient pas localisés au même endroit dans le nanocristal du fait de leur réponse respective après oxydation. D'après l'auteur, les atomes de P résideraient près de la surface, tandis que les atomes de B se situeraient plutôt dans le cœur du NC.** Cependant de nombreuses divergences existent quant à la localisation des hétéroatomes. D'autres résultats expérimentaux [176] et théoriques [177] convergent vers l'idée que le B est localisé à la surface tandis que le P s'insère plutôt dans le cœur du NC.

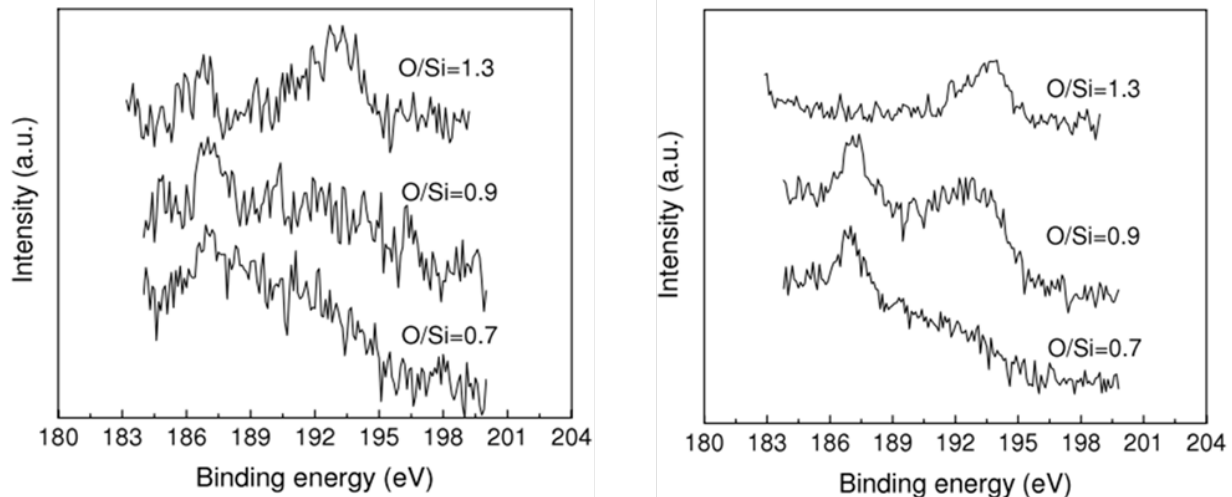


FIGURE 81 : Spectres XPS $B1s$, de NCs-Si dopés B et plongés dans une matrice de SiO_2 , d'après Hao et al. [178].

Par une étude XPS de NCs-Si dopés au B et déposés dans une matrice de SiO_2 , Hao et collaborateurs [178] ont mis en évidence une étroite dépendance entre la localisation des hétéroatomes de B et la teneur en O du

film NCs-Si/ SiO_2 (ratio O/Si). Les spectres B 1s montrent alors que pour un ratio O/Si faible, un seul pic est présent à 187-188 eV qui est attribué à la liaison B-B/B-Si. Lorsque la teneur en O augmente, un second pic émerge à 193 eV, correspondant à la liaison Si-O. Après recuit à 1100 °C (Fig. 81b), la ségrégation des composantes Si-c et SiO_2 est accrue et les deux environnements du B sont d'autant mieux visibles sur les spectres B 1s. Ces résultats indiquent que l'augmentation de la teneur en O favoriserait la diffusion du B vers la surface (Fig. 81).

Les résultats de Hao *et al.* soulèvent un point intéressant : si l'environnement (matrice d'accueil) du NC joue un rôle direct sur la localisation des hétéroatomes, il en résulte que les atomes dopants ne peuvent être considérés comme des structures "figées" dont la position est définie de manière absolue, mais qu'au contraire des phénomènes de diffusion sont à considérer pour comprendre l'effet réel des atomes dopants.

Cette mobilité des atomes dopants au sein du NC, qui semble tout à fait expliquer les divergences observées dans la littérature, nécessite une définition rigoureuse de l'environnement du NC afin de comprendre (et minimiser) toute influence extérieure à la diffusion des atomes dopants. Ainsi, la compréhension des effets induits par les atomes dopants sur les propriétés des NCs-Si passe par la détermination préalable de leur position d'équilibre au sein du NC.

5.4.3 Analyse des spectres de photoémission en couche interne et des spectres d'absorption

5.4.3.1 Spectres de photoémission Si 2p

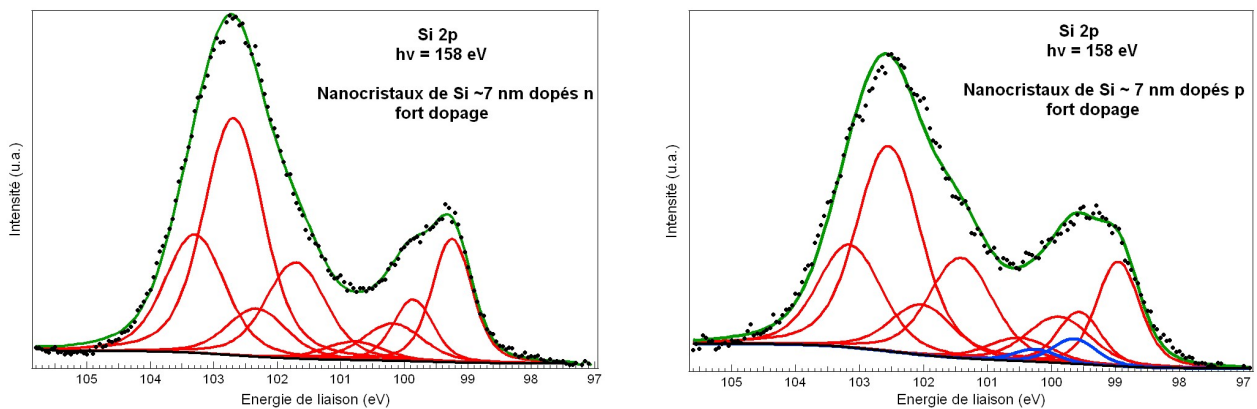


FIGURE 82 : Exemple de déconvolution spectrale sur les spectres Si 2p des NCs dopés n (Gauche), et des NCs dopés p (Droite).

Un exemple de déconvolution spectrale est donnée en Fig 82 pour les NCs fortement dopés (échantillons PBFO et PPFO). Comme précédemment, les spectres Si 2p sont déconvolués par des fonctions de Voigt, en considérant un couplage spin-orbite de 0.61 eV.

En utilisant la même stratégie de fit que pour les NCs-Si non dopés (recuits à 130 et 250 ° C) et en conservant les mêmes contraintes (positions relatives et FWHM) définies dans la section précédente, il est possible de mettre en évidence l'effet du dopage dans ces spectres.

On peut identifier 5 composantes, correspondant respectivement au Si non-oxydé (Si^0) et aux différents états d'oxydation (Si^{+1} , Si^{+2} , Si^{+3} , Si^{+4}), tous accompagnés de leur doublet, résultant de l'environnement chimique différent du Si selon la position des atomes d'O. La déconvolution du spectre des NCs dopés p nécessite toutefois l'ajout d'un doublet supplémentaire (représenté en bleu) pour aboutir à un résultat de *fit* raisonnable (valeur du χ^2 et du résidu). Cette composante supplémentaire confirme d'ailleurs l'élargissement observé sur le spectre de la Fig. 80 pour des NCs dopés p. Cette composante spectrale est attribuée à un environnement chimique différent (liaisons Si-B) pour le dopage de type p. Pour le dopage de type n, la déconvolution des spectres XPS ne nous permet pas de mettre en évidence une coordination différente liée à l'ajout d'atomes de P.

5.4.3.2 Spectres d'absorption autour du seuil B 1s

La présence de Bore n'étant pas visible directement sur les spectres de photoémission en couche interne (B 1s) avec notre sensibilité expérimentale, le spectre d'absorption au seuil K du B a donc été enregistré en mode « *total electron yield* », permettant une détection de tous les électrons émis et ainsi une sensibilité accrue. La Figure 83 représente les spectres d'absorption pour différents niveaux de dopage de type p. Le rapport signal/bruit reste relativement faible, malgré la meilleure sensibilité en absorption. Les spectres présentent toutefois un aspect différent pour chaque niveau de dopage. Pour un faible niveau de dopage, deux pics centrés autour de 192.2 ± 0.12 eV et 195.2 ± 0.12 eV sont visibles, tandis que pour des concentrations en impuretés plus importantes, un seul pic émerge autour de 194.3 ± 0.12 eV. Il semblerait donc que les atomes dopants de B admettent un environnement chimique différent à mesure que leur concentration augmente.

McLean *et al.* ont rapporté le spectre d'absorption au seuil K du B pour le système Si(111)-B ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° [179] (voir Fig. 84a). La position en énergie de la résonance attribuée au B-Si (Fig. 84a) est inférieure à celle observée dans nos spectres de photoabsorption, ce qui amène à conclure que dans le cas des NPs-Si dopés, les atomes de B ne sont pas liés au Si ou n'admettent pas le Si comme unique voisin. Esposto et collaborateurs [180] ont étudié les spectres de photoabsorption de différents composés dans lesquels le B admet des coordinations différentes (Fig. 84b). L'étude montre que le B en coordination trigonale de type BO_3 (ou B_2O_3) donne lieu à un pic fin et intense autour de 195 eV. Ce pic est décalé vers les faibles énergies lorsque l'état d'oxydation de l'atome de B diminue. Cet effet est confirmé dans le spectre de l'orthocarborane ($B_{10}H_{10}C_2H_2$) dont la première résonance est décalée à 192 eV.

De manière similaire, Fleet *et al.* [181], à travers l'étude de verres de borosilicates, attribuent la première résonance intense située vers 194 eV dans les spectres XAS du B à la transition $B1s \rightarrow 2p_z$ des groupements BO_3 , tandis que le B en coordination tétraédrique est caractérisé par un pic plus large autour de 198 - 200 eV. Une étude antérieure [182] a d'ailleurs montré explicitement que le déplacement chimique au seuil K du

B est corrélé à l'état d'oxydation et au nombre de voisins du B ainsi qu'à l'électronégativité des ligands. Un décalage vers des énergies supérieures est alors observé lorsque l'état d'oxydation augmente de B^0 à B^{3+} et l'électronégativité des ligands augmente de B vers O.

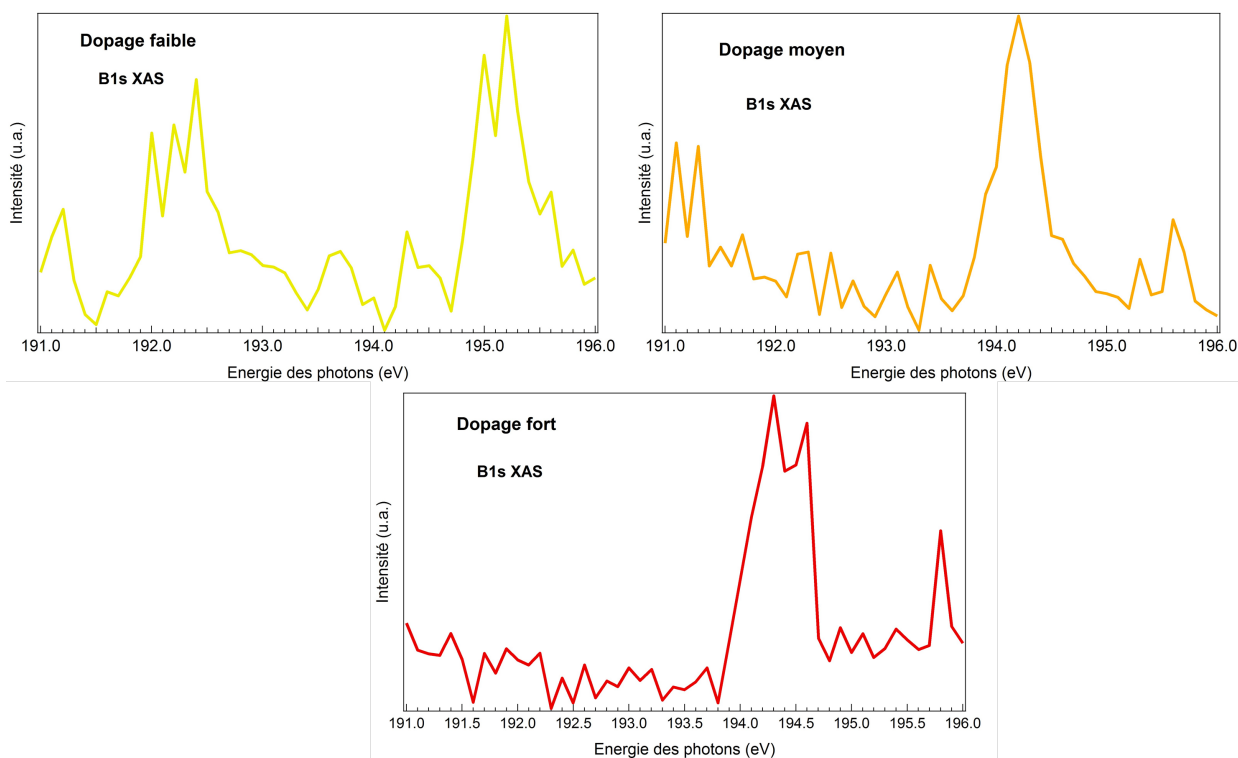


FIGURE 83 : Spectres d'absorption (XAS) au seuil K du Bore, correspondant aux NCs-Si dopés B à différents niveaux de dopage.

La convergence des résultats rapportés dans la littérature tend à prouver que dans le cas des dopages "moyen" et "fort" (Fig. 83), les hétéroatomes de B se trouvent dans un état oxydé, et seraient donc liés à l'oxygène (notamment en coordination B_2O_3) donnant lieu au pic situé autour de 194.2 - 194.6 eV dans les spectres de photoabsorption. Un tel environnement chimique impliquerait donc que les atomes dopants de B se trouvent essentiellement à la surface des NCs-Si, au niveau de la couche d'oxyde formée par le recuit à 130 ° C.

Concernant le dopage à faible concentration, le spectre d'absorption présente un aspect différent des deux autres cas, caractérisé par la présence de deux pics, dont l'un, notamment, se situe à une énergie plus faible, autour de 192.2 ± 0.12 eV. Si cette position en énergie ne peut être attribuée à une position interstitielle dans le réseau du Si comme nous l'avons vu d'après la ref. [179], elle ne peut être non plus liée à un état d'oxydation +3, comme dans le cas du B_2O_3 trigonal. Il semblerait donc que ce pic reflète un environnement

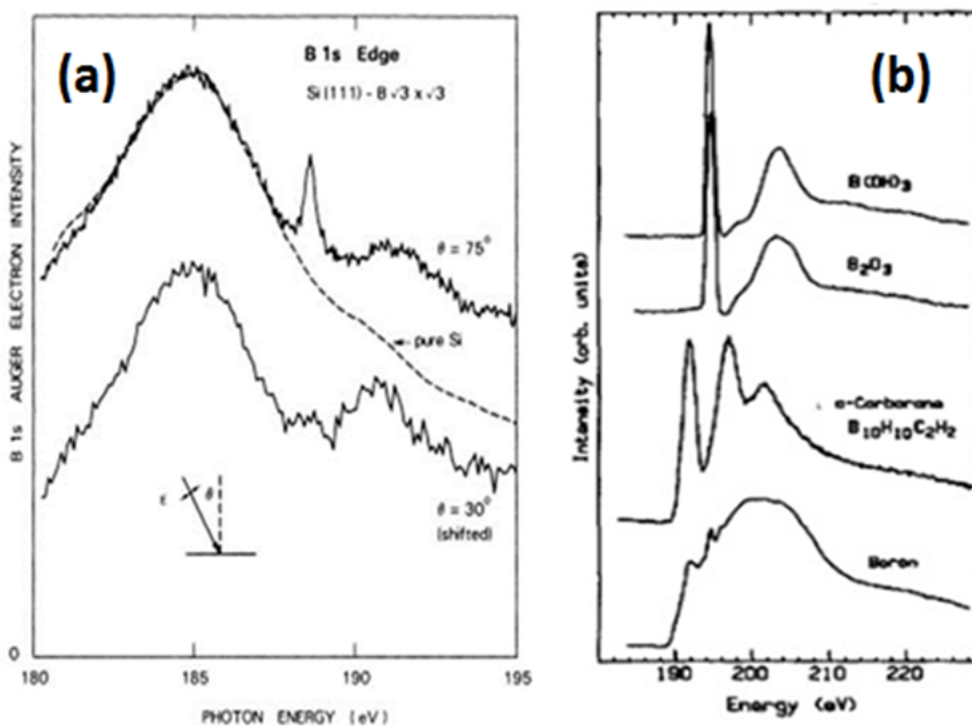


FIGURE 84 : (a) Spectres d'absorption au seuil K du Bore du $\text{Si}(111)\text{-B}(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ d'après McLean et al. [179] et (b) Spectres XAS de composés "modèles" à base de B en coordination différente d'après Esposto et al. [180].

chimique intermédiaire aux positions "interstitielles" (188 eV) et "oxydées" (194.5 eV). La position de ce pic pourrait donc être attribuée à une coordination de type B–O–Si, pour laquelle le B serait situé à l'interface entre le cœur cristallin Si-c et la couche d'oxyde SiOx. La position du second pic à 195.2 eV, est plus conforme à l'énergie attendue pour une coordination trigonale B_2O_3 . Ces deux positions respectives nous montrent que pour un dopage faible, le B n'est pas complètement inséré en surface mais reste partiellement lié au Si à l'interface.

5.4.4 Discussion des résultats : influence du dopage sur les NCs-Si

5.4.4.1 Localisation des hétéroatomes dans les NCs-Si

La position des hétéroatomes influence les propriétés de PL. Les dopants électriquement "actifs" s'insèrent dans le réseau du Si, dans le cœur du nanocristal. A l'inverse, les dopants qui ne sont pas actifs se situent généralement en surface et vont passiver les liaisons pendantes. Ces deux environnements de dopants peuvent coexister dans les NC-Si, selon la concentration en hétéroatomes, l'effet d'un recuit et la diffusion des dopants. La Figure 85 représente de manière schématique ces deux types de dopants et leur inclusion respective dans

le NC-Si. Les lignes en noir représentent le cœur cristallin, comme observé en MET sur l'image de gauche.

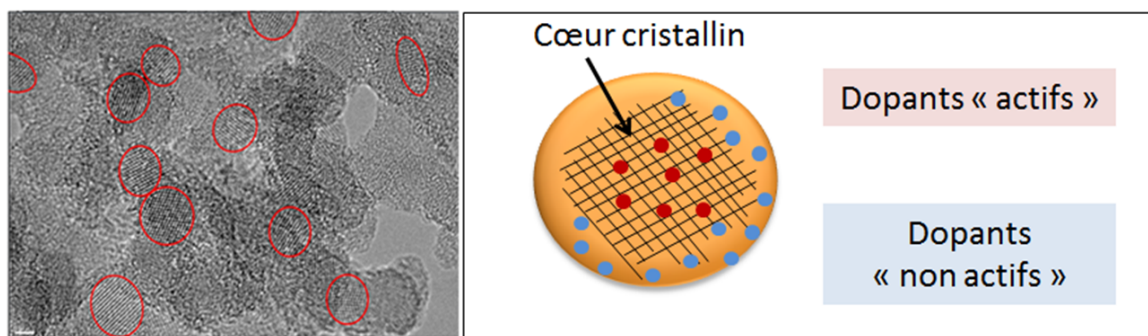


FIGURE 85 : Gauche : Image HRMET de NC-Si intrinsèques obtenus par pyrolyse Laser, montrant le cœur cristallin, d'après Kintz [153] - Droite : Représentation schématique des dopants électriquement "actifs" et "non actifs" et de leur inclusion respective dans le nanocristal.

5.4.4.2 Dopants B dans les NC-Si recuits

D'après les résultats XPS, la signature spectroscopique du B peut être mise en évidence dans les spectres de photoélectrons après déconvolution. Le B est également directement visible dans les spectres d'absorption. Du fait du libre parcours moyen des électrons en photoémission et de la faible épaisseur sondée, les résultats en XPS pour des NCs-Si dopés p prouveraient que le B se situe préférentiellement en surface des NCs. Cette idée est appuyée par les résultats de photoabsorption qui amènent à conclure à une position surfacique (B_2O_3) à mesure que le dopage augmente.

Cette observation est en adéquation avec les résultats de Hao [178], Esposto [180] et Guerra [177] qui rapportent tous une **ségrégation du B** avec l'oxydation. Hao *et al.* ont montré que l'augmentation de la teneur en O favorise la diffusion du B vers la surface (Fig. 81). Il apparaît dans nos spectres XAS que le taux de dopage a aussi une influence sur la diffusion du B en surface, puisqu'à faible dopage, deux environnements chimiques peuvent être mis en évidence, tandis que pour des concentrations de dopage plus importantes, le B s'insère plutôt en surface. Cet effet peut également être vu comme une "**réroaction**" du dopage sur l'oxydation. En effet, nous avons vu en XPS que le B peut, jusqu'à un certain seuil, favoriser l'oxydation. Parallèlement, l'oxydation favorise elle-même la diffusion du B en surface. Ainsi, on peut envisager qu'à mesure que le taux de dopage en B augmente, l'oxydation est catalysée, favorisant d'autant plus la ségrégation des atomes de B.

5.4.4.3 Dopants B dans les NC-Si non-recuits

Pour des NCs non-recuits, à fort taux de dopage, la présence de B n'a aucun effet sur l'oxydation comme observé sur le spectre XPS de la Fig. 80. Dans ce cas particulier "non-recuit", les atomes de B pourraient être inclus dans le cœur cristallin du NC. De nombreuses études ont rapporté **une agrégation des atomes de Bore à l'intérieur du NC à fort taux de dopage**. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les résultats de thèse de H. Kintz [153] qui a observé une amorphisation des NC-Si après dopage au B². L'effet est nettement visible sur les spectres Raman des NC-Si fortement dopés au B. Pour des NCs intrinsèques (spectre noir, Fig. 86-haut) et pour les NCs dopés au P, la partie cristalline représentée par un pic fin centré autour de 518 cm^{-1} est prédominante. A mesure que la concentration en B augmente (B1 à B2), la fraction amorphe augmente, caractérisée par le large épaulement autour de 480 cm^{-1} . L'effet est d'autant plus visible sur les NCs fortement dopés de la Figure 86-bas.

Les résultats XPS ne permettent pas à eux seuls de conclure sur cet effet d'agrégation. C'est pourquoi il est important de croiser nos résultats avec d'autres méthodes expérimentales. Ici, les résultats de spectroscopie Raman obtenus par H. Kintz confirment que la présence de B en grande quantité altère la cristallinité du Si et apporte une preuve de leur insertion dans le cœur de la NP. Ces résultats expliquent qu'en l'absence de recuit, aucun effet du Bore sur le processus d'oxydation n'ait été observé d'après nos données XPS, puisque ceux-ci semblent s'agréger dans le Si-c (voir Fig. 87-Droite).

5.4.4.4 Dopants P

Concernant le dopage de type n, ni les spectres XPS ni même les spectres XAS n'apportent une preuve directe de la présence d'atomes de P. Toutefois, l'effet catalytique du dopage de *type n* sur l'oxydation, discuté au paragraphe 5.4.2.1, nous permet d'affirmer que le dopage est néanmoins effectif. H. Kintz avait montré qu'une grande proportion des atomes de P se positionne préférentiellement en surface et passive les liaisons pendantes. A plus forte concentration, une incorporation active (dans le réseau du Si-c) est observée par mesures RPE et Raman [153]. L'effet catalytique sur l'oxydation, observé avec nos résultats XPS, semblerait aussi indiquer qu'une grande proportion d'atomes de P se situe en surface. Mais il est étonnant qu'aucune signature spectroscopique du P n'ait été directement observée en XPS ou en XAS.

On peut envisager que la concentration en atomes P est inférieure au seuil de détection permis par notre sensibilité expérimentale, puisque la concentration de NPs est elle-même limitée en phase gazeuse. Dans ses travaux de thèse, H. Kintz avait d'ailleurs montré que lors de la synthèse par pyrolyse laser, le gaz précurseur des dopants P (la phosphine) absorbe moins efficacement la radiation du laser CO_2 que le gaz précurseur

2. Dans cette étude, les NC-Si ont été synthétisés avec le même montage que celui utilisé pour élaborer les NCs étudiés par XPS sur la ligne PLEIADES.

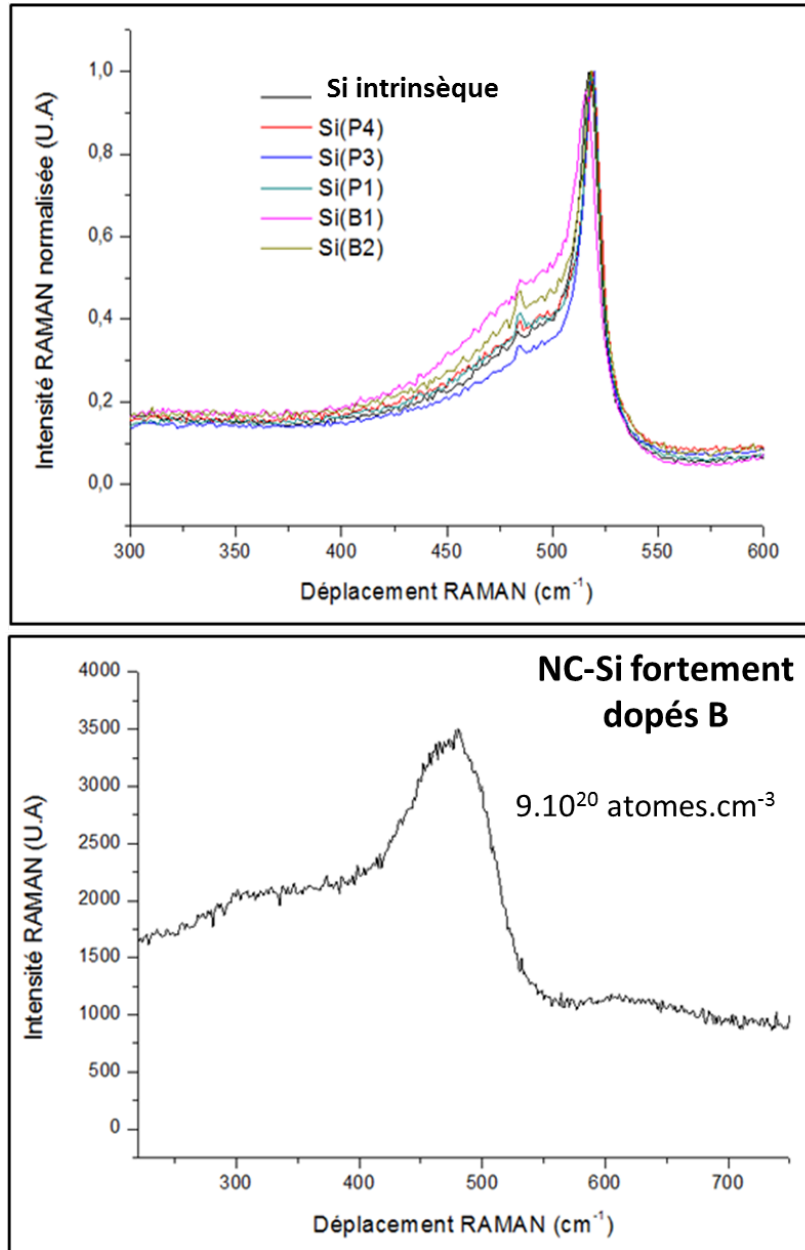


FIGURE 86 : Spectres Raman des NC-Si intrinsèques, dopés P et dopés B (haut), et des NC-Si fortement dopés B (bas), d'après H. Kintz [153].

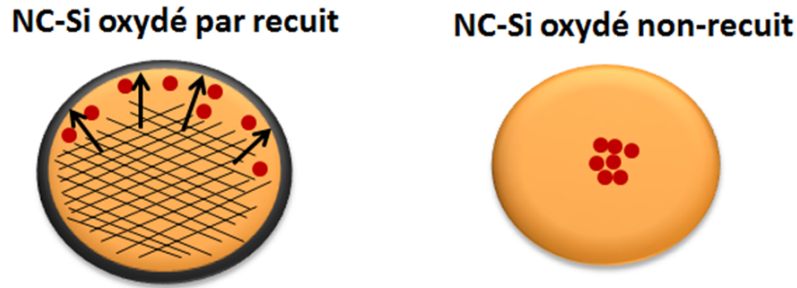


FIGURE 87 : Représentation schématique de la ségrégation des atomes de Bore dans des NCs recuits et oxydés (Gauche) et de la précipitation du Bore dans des NCs non-recuits (Droite), d'après les observations XPS et les données Raman.

des dopants B (diborane). D'après les paramètres expérimentaux présentés dans ses travaux de thèse, une concentration volumique en phosphine deux fois supérieure à celle de diborane est nécessaire pour aboutir à une même concentration nominale d'atomes dopants.

D'après cette même référence, les atomes de P se localiseraient donc aussi bien en surface que dans le Si-c. Mais des mesures additionnelles en XPS seraient nécessaires pour conclure sur la localisation du P, en déterminant la concentration d'hétéroatomes dans la NP par des méthodes complémentaires.

5.4.4.5 Effet du dopage sur l'oxydation

L'effet catalytique du dopage *de type n* sur l'oxydation est en conformité avec le mécanisme de Cabrera-Mott comme l'avaient suggéré Pi *et al.* [173]. Les électrons fournis par un atome "donneur" augmentent le champ électrique E_{ox} , facilitant la diffusion des atomes d'O négativement chargés à travers la couche d'oxyde [175].

Toutefois, d'après nos spectres, le dopage de type p présente un effet paradoxal selon la concentration de dopants, et contradictoire à l'hypothèse de Pi et collaborateurs. Le B favorise l'oxydation jusqu'à un certain seuil de dopage ("dopage moyen" dans notre étude), au-delà duquel on observe une inhibition de l'oxydation.

- **Ce comportement mixte de catalyseur et inhibiteur du B sur l'oxydation a déjà été mis en évidence pour le dopage au B de films de Carbone (C) [183, 184].** Ce matériau largement étudié semble présenter le même comportement que nos NCs-Si sous l'effet du dopage au B. Jones et Thrower ont proposé plusieurs explications sur l'effet inhibiteur de l'oxydation du C : (1) la formation de complexes B_2O_3 bloque les sites actifs de surface formant une barrière durant la réaction d'oxydation. (2) Un transfert d'électrons entre le C et les atomes de B entraînent l'abaissement du niveau de Fermi et l'augmentation de l'énergie d'activation pour la réaction d'oxydation.

Si l'effet inhibiteur a largement été étudié, d'autres études ont montré un comportement mixte, selon lequel le B agit comme un catalyseur à l'oxydation du C, tandis que l'oxyde de B formé durant le processus d'oxydation à la surface agit comme inhibiteur [184, 185]. Les travaux de Radovic [185] et Zhong [184] ont montré l'influence du taux de dopage sur ce comportement mixte. Conformément à nos observations sur le Si, Radovic a montré qu'à faible concentration, le B agit comme catalyseur tandis qu'à plus forte concentration il présente un effet inhibiteur. Ce comportement est clairement représenté sur la Fig. 88, où la transition entre les 2 effets peut être reliée au facteur de réactivité $R_f = R_i / R_o$.

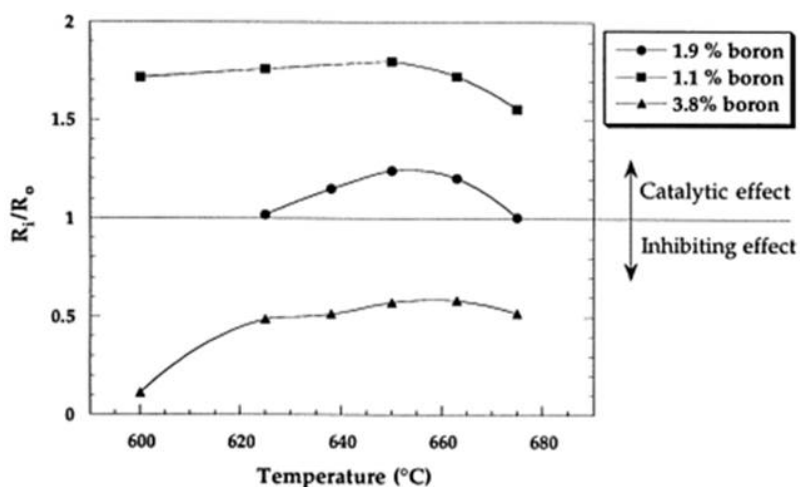


FIGURE 88 : Influence de la température de réaction sur l'effet mixte de catalyseur et d'inhibiteur d'oxydation pour une surface de C (carbone Saran) dopée au B à différentes concentrations. R_i et R_o représentent les taux de réaction⁴ pour des échantillons dopés et non dopés, d'après Radovic et al. [185].

Certains arguments énoncés plus haut à l'origine de l'effet catalytique et inhibiteur sont tout à fait transférables au cas des NCs-Si dopés B. En effet, la mise en parallèle des spectres XPS et XAS nous a permis de postuler sur la formation de complexes B_2O_3 à moyen et à fort dopage, qui induirait une barrière à la chimisorption de l' O_2 . Par ailleurs, l'hypothèse d'une coordination B-O-Si à faible dopage, va dans le sens d'un effet "catalytique initial du B" comme énoncé par Zhong et comme observé dans nos spectres XPS.

- Une autre hypothèse, liée à nos observations précédentes sur les spectres Raman est à envisager. La diminution de l'effet catalytique du B sur l'oxydation peut également s'expliquer par la précipitation du B à l'intérieur du NC. Sur des NCs non-recuits, nous avons vu que le B s'agrège dans le NC lorsque sa concentration augmente. On peut donc envisager que le même effet survient sur des NCs oxydés, lorsque la concentration en atomes dopants devient suffisamment importante pour favoriser l'agrégation. Dans ce

4. $R = -dm/mdt$ où m représente la masse de carbone et t le temps d'oxydation. Le taux de réaction R peut-être compris comme la quantité de carbone oxydée par unité de carbone résiduel et par unité de temps, d'après Zhong et al. [184]

cas, le B présent en plus faible proportion en surface verrait son effet catalytique diminuer. Cet effet n'est toutefois pas totalement différent de l'hypothèse évoquée plus haut, concernant l'inhibition par formation de complexes B_2O_3 . La différence réside surtout sur la localisation des agrégats de Bore.

Les résultats d'XPS sur des NCs-Si isolés ont mis en évidence l'effet mixte "catalyseur et inhibiteur" du dopage au B sur l'oxydation, ainsi que l'effet catalyseur du dopage au P. Ces effets, directement visibles sur les spectres XPS ont pu être corrélés à l'environnement chimique des hétéroatomes grâce aux résultats en photoabsorption et aux données de spectroscopie Raman. Le fait de mettre en évidence la réactivité des hétéroatomes sur des systèmes aussi dilués que les NPs en phase gazeuse constitue une prouesse technique et montre la portée de cette technique. Bien-entendu, ces premiers résultats constituent une démonstration de faisabilité et nécessitent d'être complétés par d'autres mesures XPS. En outre, cette étude nous montre que pour répondre à des questions de plus en plus complexes, il devient important de croiser différentes méthodes expérimentales.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à un système d'étude dont l'importance est largement avérée tant au niveau fondamental, que dans les sciences appliquées et l'industrie. Le travail colossal dédié à la compréhension des propriétés des NCs-Si permet leur intégration technologique dans des systèmes toujours plus complexes, générant des enjeux économiques de taille. Cette quête vers la performance suggère une maîtrise quasi-parfaite des propriétés des NCs-Si. Nous avons vu cependant que malgré tout l'intérêt apporté à ce matériau dans la littérature, de nombreux points cruciaux restent flous, comme l'état de surface des NCs et l'effet du dopage.

La première partie de ce chapitre nous a permis de voir que la spectroscopie de rayons X-mous de NPs en phase gazeuse par rayonnement synchrotron constitue une méthode puissante pour étudier une réaction à la base de la catalyse : l'oxydation de surface. Nous avons vu qu'en faisant varier les conditions d'oxydation (oxydation native/oxydation thermique) et la température de recuit, les spectres de photoémission s'en trouvent modifiés et permettent de suivre les différents degrés d'oxydation. Ces informations peuvent être directement corrélées aux dynamiques d'oxydation proposées par Deal et Grove.

Les effets induits par la réduction de la taille des nanocristaux ont été observés pour des NCs de 5 nm, dont le spectre, pour un recuit à 650 °C, révèle un environnement chimique totalement différent des autres tailles. Ce résultat est en accord avec les modèles théoriques qui suggèrent l'existence d'une double liaison Si=O à la surface des petits agrégats de Si. Cette double liaison peut être corrélée avec la mise en évidence de contraintes interfaciales importantes sous l'effet de l'oxydation, comme l'a montré Dalla Torre. Ces résultats constituent la première preuve expérimentale que des NCs de 5 nm subissent des contraintes interfaciales importantes, à l'origine d'un réarrangement des liaisons dans la couche d'oxyde. En outre, la dépendance en taille (entre des NCs de 7 nm et 5 nm) et la dépendance en température (recuit à 250 ° et 650 °C pour des NCs de 5 nm), nous a permis de fixer un "seuil d'apparition" à cet effet de contraintes, montrant que les propriétés électroniques (confinement quantique) ne constituent pas la seule spécificité des NPs dont le diamètre est inférieur ou égal au rayon de Bohr, et que les propriétés surfaciques jouent également un rôle primordial.

La seconde partie était centrée sur une problématique liée aux applications récentes des NCs-Si : le dopage des NCs, dont le but est d'optimiser la conductivité et les propriétés optiques, à la base du "*band-gap engineering*". Si l'inclusion d'hétéroatomes dans les NCs se révèle être une technique efficace pour améliorer les caractéristiques optoélectroniques des NCs, de nombreuses divergences sont encore observées dans la littérature quant à la reproductibilité des mesures de PL et de conductivité. Par une étude détaillée, il apparaît que les différentes méthodes de synthèse et de dopage utilisées semblent être à l'origine de ces divergences. Il en résulte des propriétés de surface et une insertion des hétéroatomes non reproductibles. Il est donc crucial de pouvoir déterminer la manière dont les impuretés (atomes dopants) vont s'insérer dans

le NC.

Les études de spectroscopie de photoélectrons et de photoabsorption nous amènent à conclure que dans nos conditions de synthèse, les atomes de B se situent préférentiellement à l'interface Si-c/SiO_x et diffusent vers la surface sous l'effet de l'oxydation. L'absence de signal direct des atomes de P sur les spectres XPS ou XAS pose une limite à notre méthode expérimentale. Des mesures additionnelles seraient nécessaires en couplant d'autres méthodes pour évaluer le taux d'atomes dopants. Cependant, l'effet sur l'oxydation observé en XPS et les résultats rapportés sur ce type de NCs permettent d'affirmer qu'une partie des dopants de P s'insère en surface.

La ségrégation en surface des atomes de B indique que l'oxyde formé en surface a une influence sur la diffusion des impuretés, comme évoqué par Hao *et al.* [178]. Ce résultat important montre donc que l'état de surface des NCs n'est pas une donnée annexe et influe directement sur les propriétés atomiques.

De manière réciproque, nous avons mis en évidence, par le biais des spectres XPS de NCs recuits et oxydés, que les hétéroatomes ont eux-même une influence sur la dynamique d'oxydation, et que cette influence peut être vue comme un effet de rétroaction dans le cas du B. En conformité avec le mécanisme de Cabrera-Mott, le P "donneur d'électrons" catalyse l'oxydation. Cet effet est accru avec le taux de dopage. Les atomes de B présentent un effet plus paradoxal sur l'oxydation qui dépend du taux de dopage : à faible taux de dopage, un effet catalytique est observé, tandis qu'un fort dopage inhibe l'oxydation. Ce résultat a été rapproché du comportement très similaire rapporté dans la littérature, concernant le dopage au B d'une surface de Carbone.

Ce chapitre témoigne ainsi de l'efficacité de la spectroscopie de rayons X-mous en phase gazeuse par rayonnement synchrotron à étudier des réactions de surface, et de son aptitude à apporter une réponse à une problématique se situant à la base de l'ingénierie actuelle : l'inclusion d'hétéroatomes dans des systèmes de dimension nanométrique. Le fait de pouvoir confirmer la présence d'hétéroatomes et de mettre en évidence leur réactivité sur des nano-systèmes peu denses en phase gazeuse, constitue une réussite technique. Bien-entendu, des mesures additionnelles avec un taux de comptage plus important sont nécessaires pour apporter une réponse plus précise sur la localisation des dopants. Enfin, ce chapitre nous montre l'importance de croiser d'autres techniques expérimentales pour répondre à des problématiques de plus en plus complexes.

Chapitre 6

Les nanoparticules fonctionnalisées

L'étude de NPs par spectroscopie d'électrons à l'aide du rayonnement synchrotron offre un large potentiel pour l'exploration des propriétés surfaciques des nanosystèmes isolés, et permet d'entrevoir des mécanismes réactionnels ayant lieu à la surface des NPs. Nous avons vu précédemment que le cas des NPs isolées (en phase gazeuse) offre l'avantage unique de s'affranchir des effets induits par un substrat, permettant d'étudier différents processus physico-chimiques (adsorption de l'eau, oxydation, diffusion d'hétéroatomes) et des systèmes de plus en plus complexes.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à un dernier cas de figure, caractérisé par une complexité plus importante : les nanoparticules fonctionnalisées. La difficulté de mise en œuvre de ce type de NPs et des expériences synchrotron sur de tels systèmes explique en quoi il s'agit ici d'un aboutissement à la démonstration de faisabilité de notre méthode expérimentale. Pour cette étude, nous nous sommes intéressés à un cas spécifique de NPs fonctionnalisées : des nanoparticules glycosylées ("**GlycoNP**"), en l'occurrence un polymère de styrène fonctionnalisé par des dérivés de glucose (monomère lactose). Notre choix s'est porté sur ces systèmes car ils soulèvent un intérêt multiple en Physique (du fait du caractère mixte molécule/NP) mais également en biotechnologie et médecine, dont les enjeux seront exposés dans ce chapitre, constituant sans doute la justification première de l'utilisation de ces NPs.

Nous allons voir ici comment la spectroscopie de photoélectrons permet de sonder ce type d'architecture moléculaire et de comprendre comment la molécule d'intérêt est liée à la surface de la NP.

6.1 Applications des nanoparticules fonctionnalisées

Les nanoparticules fonctionnalisées suscitent un intérêt nouveau et de plus en plus croissant dans le monde des nanosciences. Ce type de nanosystèmes s'obtient en accrochant des molécules d'intérêt ciblé à la surface de la NP, lui conférant ainsi une fonction d'hôte ou de vecteur. Ces systèmes mixtes NP/molécules permettent de tirer profit des avantages des NPs (grande surface spécifique, réactivité accrue, propriétés électroniques et magnétiques spécifiques), tout en lui apportant une fonctionnalité particulière par l'accrochage de molécules. Il est alors possible de créer des matériaux "intelligents", dont les applications répondent aux besoins de multiples domaines, notamment en biomédecine et optoélectronique (Fig. 89).

Les applications biomédicales des NPs connaissent notamment un fort développement depuis une vingtaine d'années et répondent au concept de *vectorisation des médicaments*. Ce type de traitement thérapeutique permet d'apporter sélectivement un principe actif de manière ciblée dans l'organisme, jusqu'à la zone pathologique. Il en résulte une meilleure sélectivité tissulaire du traitement, une diminution des effets indésirables dus à une action trop globale du principe actif, et une diminution des quantités et des coûts liés à l'encapsulation des molécules thérapeutiques. Ainsi, en 2007, le marché de la nanopharmaceutique a été évalué à environ 2.7 milliards de dollars. Différents matériaux peuvent être utilisés selon les applications envisagées et les propriétés escomptées :

- forte absorption optique de l'or (Au) pour les traitements anticancéreux par irradiation
- fluorescence des semiconducteurs CdSe/ZnS utilisés comme marqueurs biologiques
- propriétés magnétiques des ferrites de manganèse [186], de l'oxyde de fer et du Cobalt

Une liste de nanostructures biologiques utilisées pour les traitements antiviraux a été établie par Lembo et collaborateurs [187]. Les nanosystèmes à usage thérapeutique peuvent se présenter sous plusieurs formes (liposomes, micelles, dendrimères, NPs polymères...) mais nous retiendrons 2 formes les plus courantes à l'état nanoparticulaire : les nanosphères (réseau enchevêtré de macromolécules parfois réticulées formant une matrice polymère poreuse) et les nanocapsules (enveloppe de polymère sphérique), dont la taille, variant entre 1 et 100 nm, permet d'internaliser le principe actif et de traverser les barrières physiologiques [188].

Loin de constituer un domaine purement "théorique", les NPs à usage thérapeutique sont bel et bien implantées dans le monde biomédical, et semblent apparaître comme la solution si longtemps recherchée aux traitements anticancéreux et à la sélectivité médicamenteuse. Les tests *in vivo* permettant de suivre le devenir des NPs fonctionnalisées dans l'organisme ou même de comparer la biodistribution des nanosystèmes après injection sont nombreux, témoignant du niveau déjà avancé des études sur le sujet [191, 192].

Parallèlement au marché biomédical, les NPs fonctionnalisées sont au centre d'un second secteur émergent : l'électronique moléculaire. La nanoélectronique constitue le deuxième domaine à l'origine du développement des recherches associées aux NP fonctionnalisées. Celles-ci, utilisées notamment dans les systèmes électro-optiques et les jonction moléculaires [186, 190] permettraient de diminuer la taille et le coût des transistors ou de créer des biocapteurs tout en contrôlant les propriétés chimiques et électroniques par la nature de

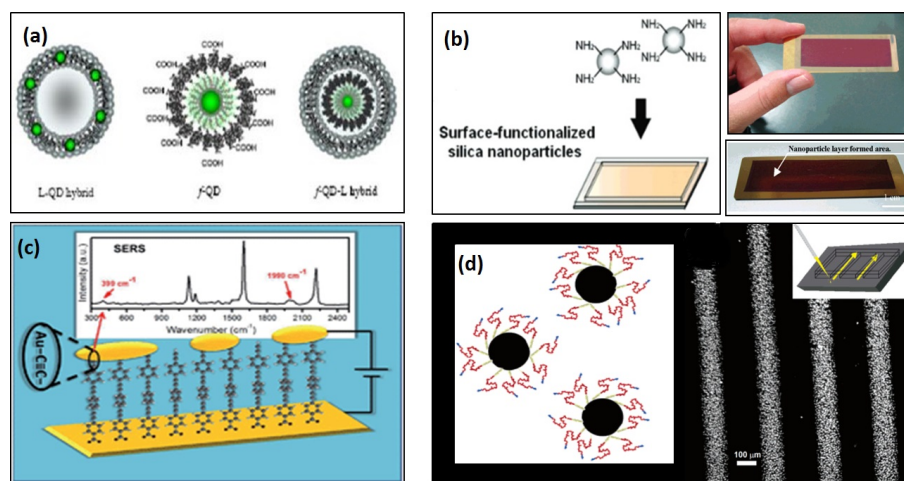


FIGURE 89 : (a) Structure hybride Liposome-QD pour des applications combinées en thérapeutique et diagnostique (marquage par fluorescence) , Copyright AZoNano.com, Pr. Kostarelos (University of London) – (b) Biopuce constituée de NPs Si fonctionnalisées permettant de détecter les réactions antigène/anticorps [189] –(c) Jonction moléculaire à usage nanoélectronique constituée de NPs d'or fonctionnalisées [190] – (d) Représentation schématique de NPs magnétiques biofonctionnalisées utilisées en tant que biocapteur (Gauche) et observation du motif par microscopie (Droite) [186].

la molécule greffée. Enfin, la nanophotonique est un autre secteur émergeant, représentant une nouvelle composante d'un marché considérable au 21^{ème} siècle¹.

Qu'elles soient biomédicales ou optoélectroniques, les applications des NPs soulèvent deux aspects importants :

- la taille, et surtout les propriétés de surface des NPs fonctionnalisées constituent un paramètre influençant de manière critique leurs propriétés. Dans une problématique biologique, Maldiney *et al.* [191] affirment que ces deux paramètres "peuvent influencer la stabilité et la biodistribution des NPs", tandis que Loos *et al.* [193] ont montré, sur des tests *in vivo*, que le groupement fonctionnel a également un rôle prépondérant dans l'internalisation des NPs par les cellules.

S'intéressant aux propriétés surfaciques des matériaux, Browne *et al.* [194] ont étudié par XPS et AFM l'adsorption de protéines sur des surfaces de polystyrène (PS) et observe que le caractère polaire ou apolaire d'une surface influence directement l'adsorption de la molécule et son réarrangement conformationnel.

Dans les jonctions moléculaires, Osorio *et al.* [190] mettent en évidence le rôle critique du contact électrode-molécule dans le transport électrique en étudiant par XPS et XAS la nature de la liaison molécule-NP (voir Fig. 89c).

- la plupart des applications biologiques nécessitent un processus photonique pour activer, sonder ou dis-

1. Voir par exemple : <https://www.photonics21.org>.

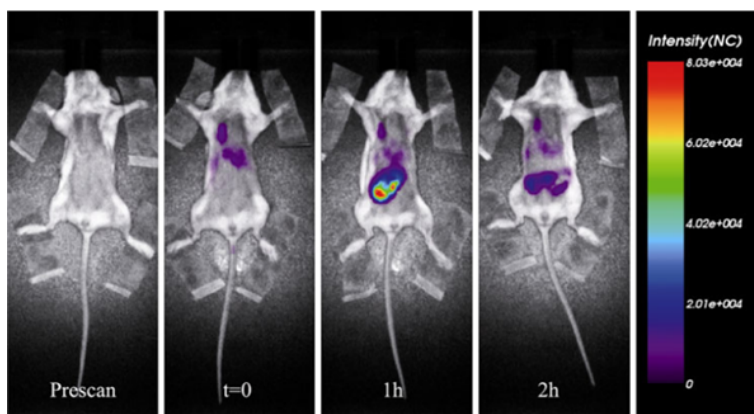


FIGURE 90 : Tests *in-vivo* réalisés sur des souris ayant pour but d'étudier la biodistribution des NPs au cours du temps, d'après Tosi et al. [192].

socier les NPs fonctionnalisées, en fonction de l'application envisagée (échauffement IR pour traitement de cellules tumorales, fluorescence UV pour marquage biologique, excitation RX pour radiothérapie), mettant ainsi le processus d'interaction photon/matière au centre des études sur ces nanosystèmes.

Si les propriétés intrinsèques des NPs sont cruciales pour leurs applications biologiques, les propriétés de surface deviendront d'autant plus importantes que des molécules seront greffées à leur surface. Il apparaît donc primordial de comprendre les mécanismes d'adsorption et l'organisation à l'échelle atomique de l'interface entre le ligand et la NP. L'interaction RX/NP s'est avérée efficace pour sonder l'extrême surface des NPs. Nous allons voir ici quelles informations structurales nous pouvons tirer de cette méthode expérimentale, en se rapprochant des processus photoniques d'intérêt biologique directement applicables en radiothérapie, en l'occurrence l'interaction des RX avec des NPs libres.

6.2 Étude structurale de NPs de polystyrène fonctionnalisées au lactose

6.2.1 Applications des NPs de PS

Si le polystyrène (PS) constitue aujourd'hui l'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie plastique, son corollaire à l'état nanoparticulaire est tout aussi prisé. Les nanosphères de PS, dont la biocompatibilité est encore sujet à controverse [193], possèdent toutefois des qualités qui en font un cas d'étude, souvent même utilisé en métrologie. En effet, la méthode de synthèse est bien maîtrisée, et les suspensions de NPs exhibent une faible polydispersité et une homogénéité de forme. Les modifications de surface (fonctionnalisation) aboutissent généralement à des NP-PS homogènes, formant des colloïdes stables dans les fluides biologiques. Ainsi, les NP-PS sont très utilisées dans les biocapteurs, en photonique et dans les matériaux auto-assemblés [195] et constituent un matériau d'étude idéal pour comprendre les interactions "nano-bio".

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser préférentiellement à des NPs de PS fonctionnalisées avec un dérivé de glucose, en l'occurrence un monomère lactose (Fig. 91). Ce type de nanosystème, généralement appelé "GlycoNP", suscite un intérêt majeur du fait de la présence des dérivés glycosylés à la surface de la majorité des cellules biologiques (protéoglycanes, glycoprotéines).

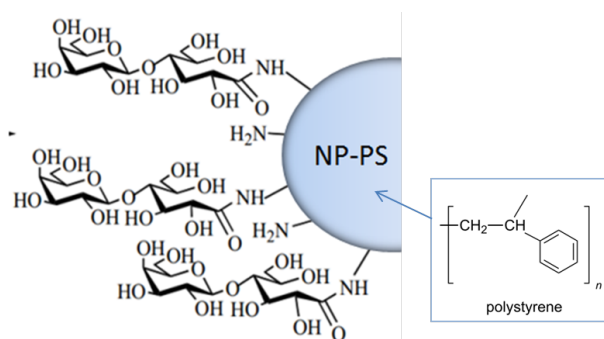


FIGURE 91 : Représentation schématique d'une nanoparticule de polystyrène (NP-PS) fonctionnalisée avec un monomère lactonolactone [196].

Les GlycoNP sont synthétisées à l'Institut de chimie moléculaire et des matériaux d'Orsay (CNRS/Université Paris-Sud, "ICCMO"), au sein du laboratoire "Synthèse des Molécules et Macromolécules Bioactives" (SM2B), où elles sont étudiées dans un cadre chimique et biologique pour leurs applications dans les films antibactériens. La présence de NPs fonctionnalisées avec des dérivés glycosylés ou d'autres groupements fonctionnels a montré avoir une influence sans équivoque sur la virulence, l'adhésion et la prolifération bactérienne. Des études sur les interactions entre ces nanosystèmes et la souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* ont d'ailleurs été réalisées par N. Fritsch-Vinson *et al.* (Fig. 92), montrant que des "interactions électrostatiques existent entre les bactéries et les NPs" par fixation de ces dernières sur les flagelles de la bactérie.

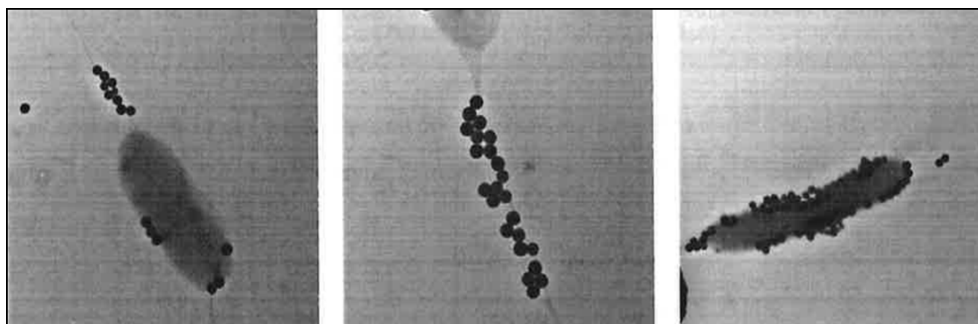


FIGURE 92 : Image MET d'une souche bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* en présence de NPs fonctionnalisées, synthétisées au SM2B, d'après Fritsch-Vinson [197].

Dans une problématique centrée sur la physique du système, le but de nos expériences synchrotron sera de comprendre (1) comment le lactose est adsorbé à la surface des NP-

PS, et (2) tenter d'entrevoir quels sont les mécanismes d'interaction de molécules adsorbées sur la surface des NPs avec le rayonnement synchrotron ainsi que les conséquences de cette interaction.

6.2.2 Synthèse et structure

6.2.2.1 Protocole de synthèse

Les GlycoNP sont synthétisées par voie chimique, par polymérisation radicalaire du styrène en émulsion sans tensioactif [196]. La synthèse des NP-PS et le greffage du monomère lactose se fait par un procédé en une étape au cours de la synthèse. Dans un réacteur chauffé à 70 °C dans un bain d'huile, on introduit 100 mL d'eau distillée ultrapure, 13.2 mL de styrène (Sigma Aldrich) et 0.6 mL de divinylbenzène, préalablement filtrés sur alumine basique.

La quantité de monomère lactose varie de 0.5 à 1.5% en masse par rapport au styrène, en fonction du taux de greffage que l'on souhaite obtenir. Le réacteur de synthèse est maintenu sous agitation constante à 300 tours/min et sous pression inerte. La réaction de polymérisation du styrène est initiée dès l'ajout d'un amorceur de synthèse, l'acide 4, 4'-azobis(4-cyanovalérique). Après décomposition de l'amorceur radicalaire, un radical styrénique est formé, selon le mécanisme réactionnel représenté ci-dessous (Fig. 93). La solubilité de l'amorceur est améliorée à pH basique [198] et doit donc être préalablement dissout dans une solution d'hydroxyde de sodium à 0.5%.

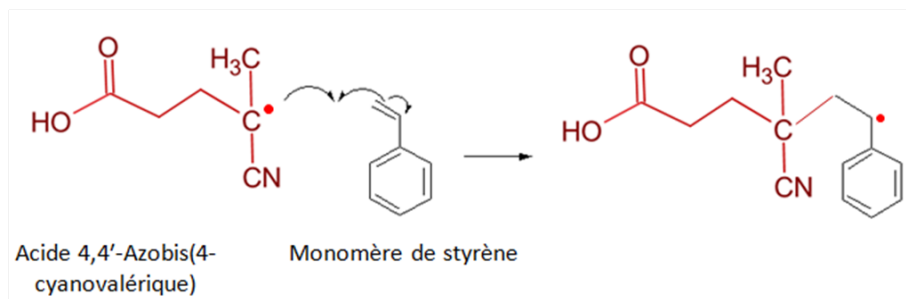


FIGURE 93 : Mécanisme d'amorçage de la réaction de polymérisation par l'acide 4, 4'-azobis(4-cyanovalérique).

Afin d'étudier l'état de surface des NP-PS par XPS, nous disposons également de deux autres échantillons de NPs en suspension :

- des nanoparticules cationiques ($NH_3^+ Cl^-$)
- des nanoparticules anioniques ($SO_3^- K^+$)

Ces deux types de NPs nous serviront de référence pour l'étude XPS. La comparaison de ces échantillons avec les GlycoNP nous permettra de comprendre l'évolution des spectres en fonction de la nature du ligand de surface. Les trois échantillons que nous étudierons par spectroscopie sont représentés schématiquement sur la Figure 95.

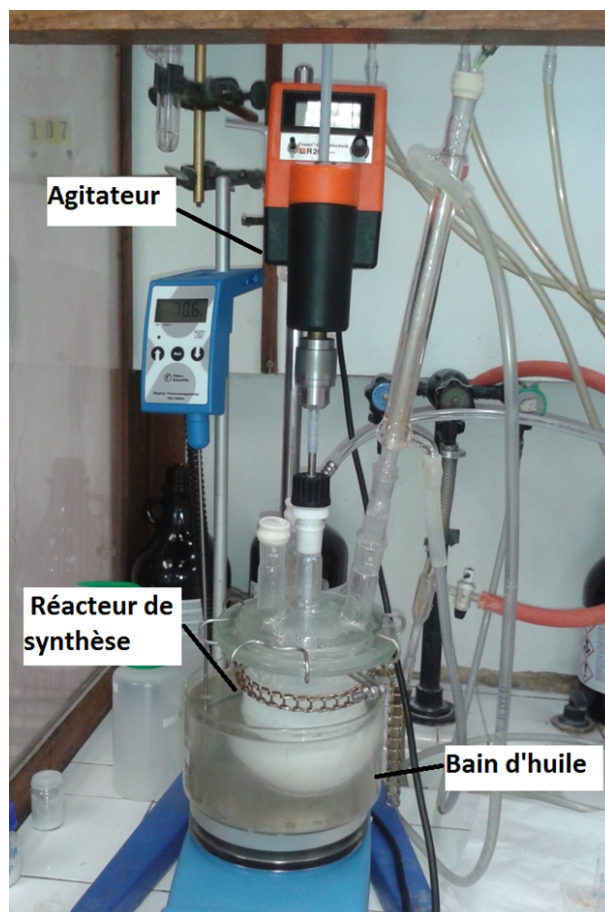


FIGURE 94 : Photo du montage expérimental utilisé pour la synthèse des NP-PS fonctionnalisées.

Après synthèse, les suspensions de NPs subissent une étape de filtration moléculaire sous forme de dialyse dont le protocole est décrit en **Annexe E**.

6.2.2.2 Caractérisation préliminaire

Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie et la taille des NPs synthétisées est contrôlée par microscopie électronique à balayage. Cette caractérisation a été réalisée par F. Brisset à l'ICCMO (*Université Paris-Sud, Orsay, plateforme MEB*). La Figure 96 représente les profils MEB de GlycoNP issues de deux synthèses différentes. Les NPs des deux échantillons présentent le même morphotype, caractérisé par une forme homogène et sphérique des NPs. Pour l'ensemble des synthèses effectuées, un diamètre moyen du cœur de PS égal à 400-500 nm a été déduit de ces profils.

6.2. ÉTUDE STRUCTURALE DE NPS DE POLYSTYRÈNE FONCTIONNISÉES AU LACTOSE

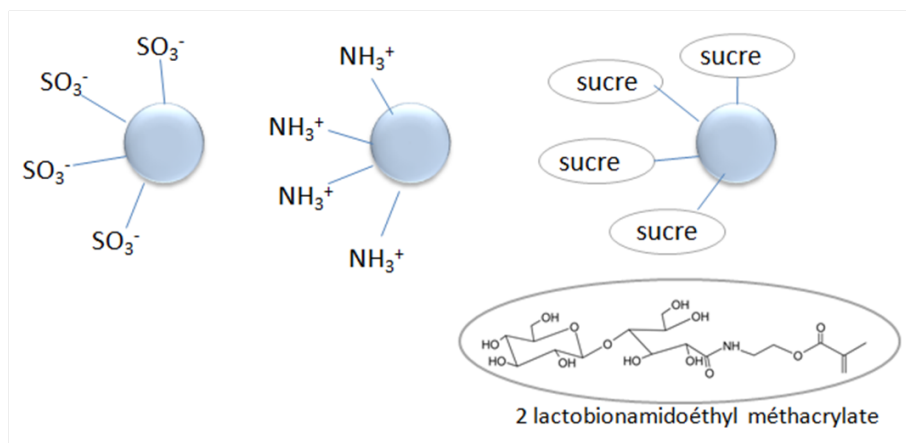


FIGURE 95 : Schéma des systèmes étudiés par XPS en phase gazeuse sur la ligne PLEIADES. De gauche à droite : NPs fonctionnalisées avec SO_3^- , NPs fonctionnalisées avec NH_3^+ et GlycoNP fonctionnalisées avec le 2-lactobionamidoéthyl (monomère lactose).

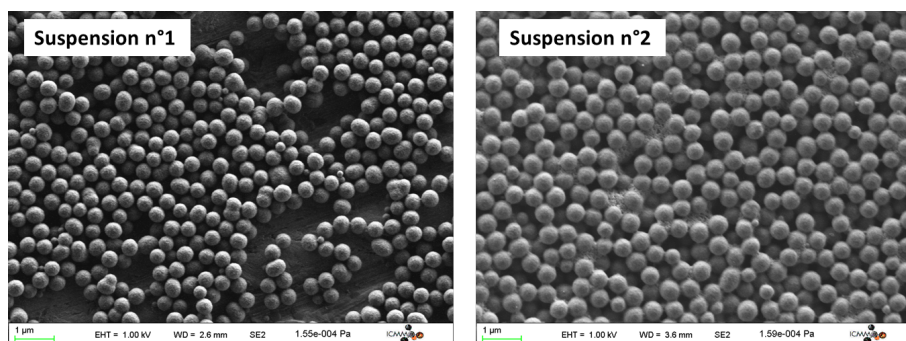


FIGURE 96 : Caractérisation MEB des GlycoNP synthétisées pour les expériences synchrotron. Les prélèvements ont été faits sur deux suspensions issues de deux synthèses différentes.

Caractérisation de la taille et influence de la durée réactionnelle

Durant chaque synthèse, plusieurs prélèvements à intervalle de temps régulier ont été faits afin de voir l'effet de la durée de réaction sur le diamètre moyen des NPs. Les mesures sont effectuées par diffusion de la lumière (DLS) avec un appareil commercial (*Zetasizer Nano ZS*) qui permet d'obtenir le diamètre hydrodynamique des GlycoNP en solution, celui-ci incluant l'épaisseur de la couche de molécules greffées et le cœur de la NP.

Les résultats pour une synthèse sont portés sur la Fig. 97 (*droite*) qui reflète le comportement général observé pour toutes les synthèses.

Durant les premières heures de la réaction (1 à 2h à partir de l'ajout de l'amorceur) la taille des NPs reste stable et centrée autour de 150-200 nm, puis subit une forte inflexion au delà de 3h (180 min), où la taille de la population augmente et se caractérise également par une forte polydispersité. Le diamètre moyen se stabilise aux alentours de 400 min soit après 6h de réaction. Le profil observé suit parfaitement la cinétique

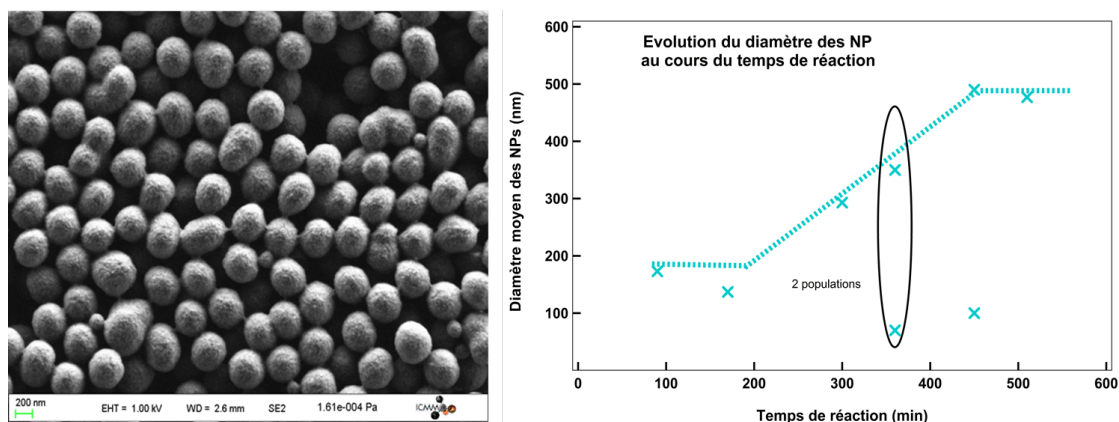


FIGURE 97 : Caractérisation par DLS de la taille des GlycoNP au cours de la réaction. Le profil MEB en fin de réaction est visible sur la figure de gauche.

de nucléation homogène décrit par la loi de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

Compte-tenu de ces résultats, le choix a été fait de maintenir la réaction de polymérisation suffisamment longtemps (entre 10 - 18h) afin d'éviter la nucléation de plusieurs populations de tailles différentes, tout en maintenant un bon taux de conversion du styrène en polystyrène. Pour des durées de réaction de l'ordre de 18h, la taille des NPs, centrée autour de 500-600 nm en DLS, se situe dans la gamme de focalisation de notre lentille aérodynamique.

6.3 Spectres XPS de photoionisation en couche interne

6.3.1 Limites expérimentales et difficulté de mise en œuvre des expériences synchrotron

L'approche "bottom-up" de synthèse des GlycoNP par voie chimique nous oblige à considérer l'influence de tous les réactants dans la solution de NPs. Nous avons vu dans la section précédente qu'une filtration moléculaire de la solution était nécessaire afin de s'affranchir en partie des molécules de réactif subsistant dans la solution. Mais la dialyse n'élimine pas la totalité des espèces moléculaires en solution.

Les premières expériences XPS réalisées sur la ligne PLEIADES sur ces nanosystèmes ont d'ailleurs montré une très forte proportion de molécules "libres", comme illustré par le signal de photoélectrons de la Fig. 99 (droite) qui, au lieu de former un faisceau focalisé de NPs centré sur l'image du détecteur du spectromètre, s'apparente ici à un jet de molécules libres, non focalisées.

Afin de comprendre ce phénomène et de caractériser la contenance du jet de NPs, la mise en aérosol des GlycoNP a fait l'objet d'expériences préliminaires. Les expériences ont été menées au CEA -Saclay (IRAMIS/NIMBE), avec un montage comparable à celui utilisé sur la ligne de lumière PLEIADES, constitué d'un atomiseur et d'une lentille aérodynamique permettant de focaliser le faisceau de NPs (Fig. 98). Un substrat en tungstène est placé en aval du faisceau de NPs, afin de réaliser des dépôts de l'aérosol de GlycoNP.

6.3. SPECTRES XPS DE PHOTOIONISATION EN COUCHE INTERNE

Les sécheurs à gel de silice n'ont pas été insérés pour ces mesures. Les dépôts sont ensuite caractérisés par Microscopie électronique à balayage (MEB), visibles sur la Figure 99 (Gauche). Les clichés MEB des dépôts de GlycoNP mettent en évidence une très grande quantité de surfactant, dans lequel sont "noyées" les NPs (indiquées par des flèches), ce qui confirme les observations en spectroscopie. Sur la base de ces premières observations, nous avons tenté de minimiser la quantité de surfactant par optimisation des étapes de synthèse chimique et de dialyse, ainsi que par l'insertion de sécheurs après l'atomiseur.

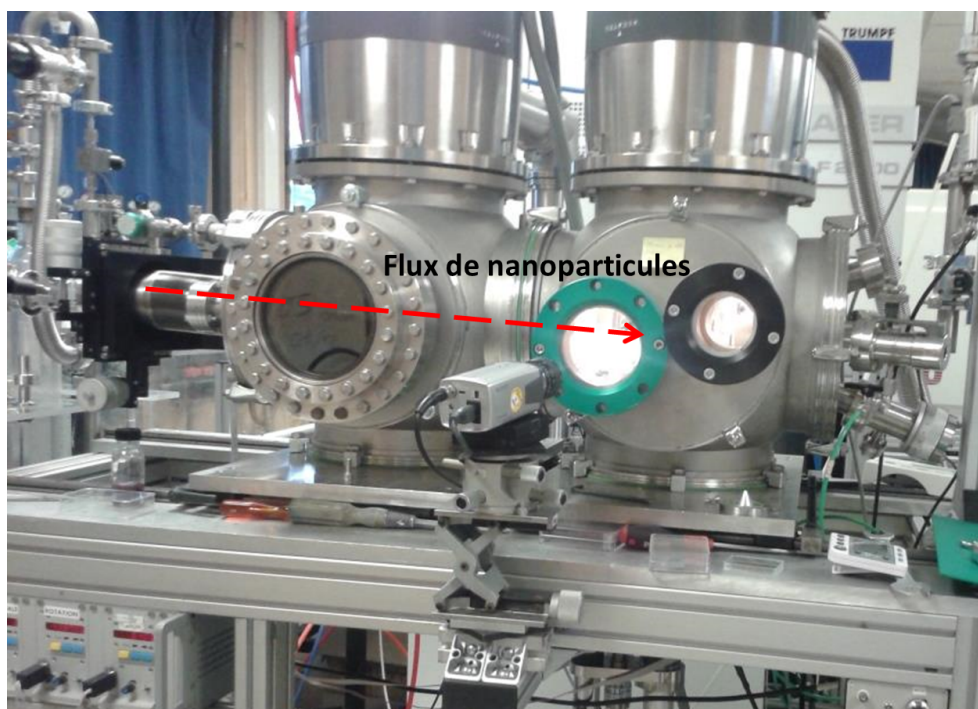


FIGURE 98 : Montage expérimental d'aérosolisation (CEA-Saclay) ayant servi à réaliser les dépôts de GlycoNP. Les GlycoNP sont ici dispersées dans une solution d'éthanol.

6.3.2 Mise en évidence du greffage dans les spectres S 2p et N 1s

6.3.2.1 Spectres S 2p des NP $-(SO_3^-)$

Les spectres XPS de photoionisation en couche interne des NP-PS fonctionnalisées ont été obtenus sur la ligne de lumière PLEIADES du synchrotron SOLEIL avec le même montage expérimental que celui décrit dans le **Chapitre 1**. L'acquisition des spectres a été effectuée grâce au spectromètre haute résolution SCIENTA R4000 avec une énergie de passage de 100 eV et une fente d'entrée de 0.8 mm, fournissant une résolution de 200 meV. Le réseau N° 2 (600 traits/mm) du monochromateur a été utilisé avec une fente de sortie de 150 μm , donnant une résolution expérimentale totale de 250 meV.

Sur la Figure 100, nous pouvons observer le spectre XPS 2p du Soufre correspondant aux NPs anioniques

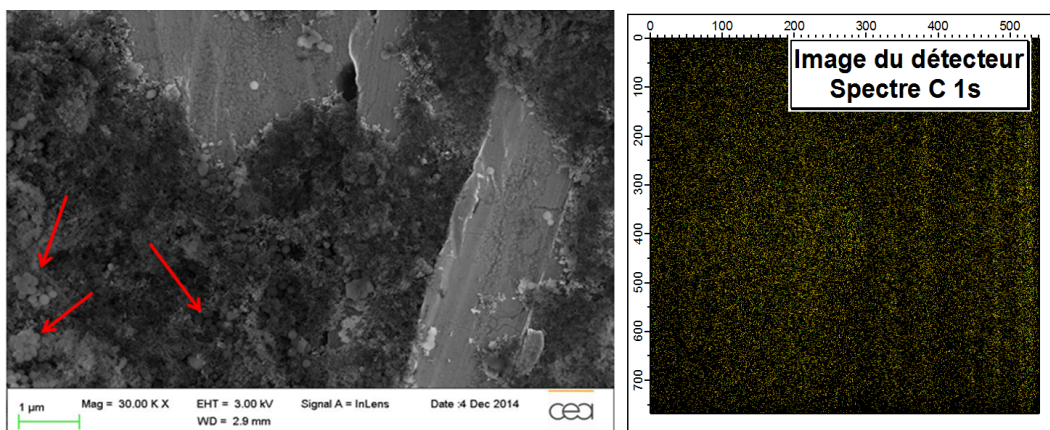


FIGURE 99 : Profil MEB obtenu après dépôt des NPs en phase gazeuse sur un substrat métallique (Gauche) et image du détecteur SCIENTA correspondant aux spectres XPS C 1s des GlycoNP (Droite).

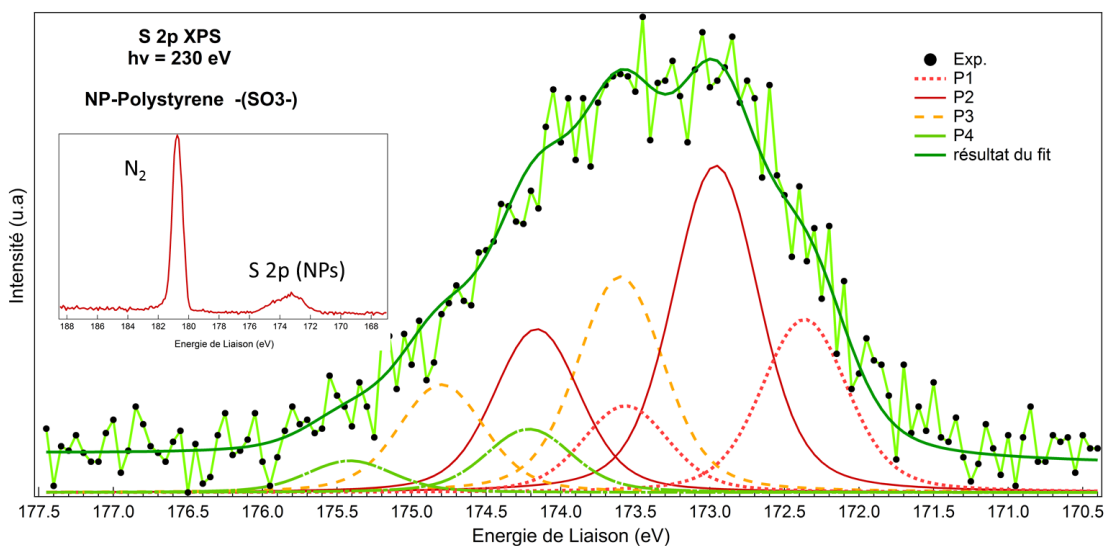


FIGURE 100 : Spectres de photoémission S 2p des NP-PS fonctionnalisées avec des groupements sulfonates, obtenus avec la même résolution expérimentale.

fonctionnalisées par des groupements sulfonates. La calibration en énergie a été réalisée grâce au pic de photoémission du second ordre de l'azote gazeux qui apparaît sur le même spectre (N 1s, voir insert).

L'enveloppe du spectre S 2p présente une structure très large (ligne verte), qui ne laisse pas apprécier les états 2p résultants du couplage spin-orbite. Pourtant, l'écartement énergétique des niveaux S $2p_{1/2}$ et S $2p_{3/2}$, de l'ordre de 1.1 - 1.2 eV [199–201] reste bien au-delà de notre résolution expérimentale (250 meV), ce qui témoigne d'une structure multicomposantes.

Pour comparaison, la Fig. 101a montre le spectre XPS du dioxyde de soufre (SO_2) rapportés par Siggel et

collaborateurs, obtenu par spectroscopie haute résolution en phase gazeuse. Ce spectre présente une structure beaucoup plus simple que celui de la Fig. 100, avec un doublet centré autour de $174.8 + 1.2$ eV. Ceci confirme que dans notre cas, les groupements sulfonates n'admettent pas un seul environnement chimique lorsqu'ils sont liés à la surface de la NP.

Mårtensson et collaborateurs [202] ont d'ailleurs étudié l'adsorption du SO_2 sur une surface de Ru(0001) en mettant en évidence la présence de différents environnements chimiques résultant de nombreux états d'oxydation du S (voir Fig. 101b).

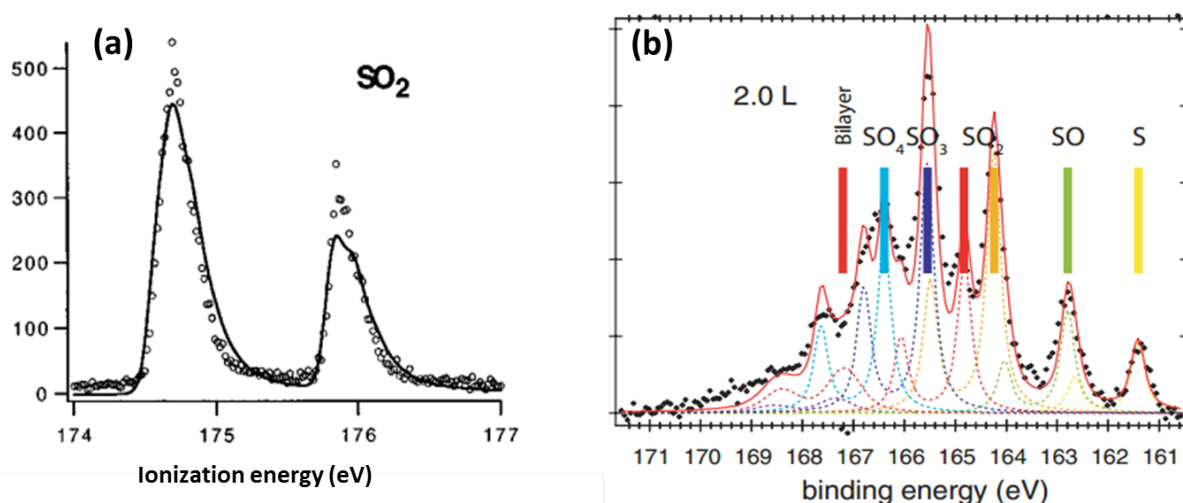


FIGURE 101 : Spectres de photoémission S 2p du dioxyde de soufre (a) en phase gazeuse d'après Siggel et al. [199] et (b) adsorbé sur une surface de Ru(0001), d'après Mårtensson et al. [202].

Le spectre S 2p XPS a donc été déconvolué en différentes composantes, assignées aux doublet $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ séparés de 1.2 eV. Les pics sont *fittés* par des profils de Voigt, et une FWHM de 0.68 eV a été utilisée pour toutes les composantes. Une ligne de base linéaire asymétrique a été soustraite. Le spectre n'étant pas résolu, le choix des composantes peut être sujet à discussion. C'est pourquoi nous présentons seulement une proposition de *fit*, avec une démarche qualitative, en analysant quelles informations peuvent en être tirées. Il est important de préciser que nous avons pris soin d'utiliser le moins de composantes spectrales possible en gardant la même FWHM pour chaque composante, soit 0.68 eV, ce qui est bien supérieure à la largeur instrumentale.

Analyse de la déconvolution du S 2p

Le résultat du fit est présenté sur la Fig. 100. Après déconvolution, le spectre donne lieu à 4 doublets (P1 à P4), dont les positions sont données dans la Table 6.1. La valeur du χ^2 obtenue est égale à 1.59. Les résultats rapportés par plusieurs auteurs sont également indiqués à titre de comparaison.

On remarque que les positions en E_L obtenues dans notre cas sont bien supérieures aux valeurs obtenues

par Mårtensson. Dans son étude, les E_L sont inférieures de près de 10 eV par rapport au spectre de la Fig. 100. La position du SO_2 en phase gazeuse, rapportée par Siggel *et al.* [199] est plus proche de notre gamme d'énergie, avec une différence de +2.5 eV par rapport à notre composante P1. Le SO_2 physisorbé observé par Rodriguez *et al.* [203] est aussi plus proche de nos gammes d'énergies, avec un écart de -2.8 eV par rapport à P1.

L'écart très conséquent par rapport aux valeurs de Mårtensson ne peut être expliqué seulement par l'effet du travail de sortie. Il en résulte une forte dépendance à la nature du substrat sur lequel la molécule est liée (Ru(0001) selon [202]), mais également à la nature de l'interaction entre cette dernière et le substrat. Les résultats de Rodriguez *et al.* pour deux substrats différentes (Cu et Au) mettent d'ailleurs en évidence ces effets. Nos valeurs en E_L sont intermédiaires à celle du SO_2 en phase gazeuse [199] et du SO_2 physisorbé sur Cu [203]. Cette diminution par rapport à la valeur du SO_2 en phase gazeuse [199] nous indique qu'il y a bien une interaction (chimisorption) qui entre en jeu et abaisse l'énergie du système NP/ SO_3 comme nous l'avons introduit au **Chapitre 1**. Mais la différence par rapport aux travaux de Rodriguez et de Mårtensson confirme que les effets de relaxation (écranage de la lacune électronique, voir **Chapitre 1**) sont accrus avec des substrats conducteurs.

D'après la position des pics (Tableau 6.1), chaque composante $S2p_{3/2}$ est séparée de $\sim 0.6eV$. La différence entre le soufre atomique chimisorbé et SO_2 est de 2.9 eV selon la Ref. [202] et d'environ 2 eV selon Rodriguez *et al.*. Dans l'étude de Mårtensson, l'écart entre les autres composantes diminue avec l'état d'oxydation ($\Delta(SO_3-SO_2) = 1.3$ eV et $\Delta(SO_4-SO_3) = 0.8$ eV), tandis que Rodriguez *et al.* observent la même séparation de 2 eV pour chaque composante.

Nos écarts en E_L se rapprochent du $\Delta(SO_4-SO_3)$ obtenu par Mårtensson. Si l'on considère que les états SO_3 et SO_4 sont présents après liaison des groupements sulfonates à la surface de la NP, et que SO_4 correspond au pic décalé à plus forte E_L , les deux autres composantes sont trop proches en énergie pour pouvoir être associées au S atomique. On peut donc envisager que des états d'oxydation intermédiaires, comme ceux induits par des liaisons C-S, contribuent à ces décalages plus faibles.

Cette proposition de *fit* nous montre que le spectre peut être déconvolué avec 4 doublets au minimum, en considérant une FWHM de l'ordre de 0.68 eV. Bien que non quantitative, cette analyse met en évidence le fait que le greffage du sulfonate à la surface des NP-PS ne donne pas lieu à un seul environnement chimique, mais à plusieurs états d'oxydation, pour lesquels au moins SO_3 et SO_4 sont présents. Les deux autres composantes peuvent être induites par des liaisons S- C_x qui expliquerait le décalage chimique moins important que celui rapporté dans la littérature pour les états d'oxydation SO_x . La présence de l'état SO_2 n'est pas exclu.

Ces spectres nous montrent d'une part que l'adsorption de molécules est effective à la surface des NP-PS et qu'il est possible de mettre en évidence différents environnements chimiques par XPS sur des NPs en phase gazeuse.

6.3. SPECTRES XPS DE PHOTOIONISATION EN COUCHE INTERNE

TABLE 6.1 : Position (en eV) de chaque composante S 2p_{3/2} des spectres de photoémission S 2p, obtenus après déconvolution.

Position des pics (en eV)	P1	P2	P3	P4
NP -(SO ₃ ⁻)	172.35	172.95	173.6	174.2

TABLE 6.2 : Position (en eV) des composantes spectrales des spectres XPS S 2p, obtenus dans la littérature.

Résultats de la littérature S 2p XPS		
S 2p XPS	Positions (eV)	Attribution
SO ₂ /Ru(0001) [202]	161.4	S
	162.7	SO
	164.3	SO ₂
	165.6	SO ₃
	166.4	SO ₄
S 2p (gaz) [199]	174.8	SO ₂
Cysteine/Au [201]	161.9	adsorption Cys/Au
	161.2	S/Au
SO ₂ /Au/MgO(100) [203]	~ 164.5	SO ₂ /Au
	~ 166.2	SO ₃
	~ 168.2	SO ₄
SO ₂ /Cu/MgO(100), 250 K [203]	~ 169.5	SO ₂ (100 K) phys.
	~ 162.2	S chimi.
	~ 164.2	SO ₂ chimi.
	~ 166.2	SO ₃
	~ 168.2	SO ₄

6.3.2.2 Spectres N 1s des NP -(NH₃⁺)

Les spectres XPS N 1s ont également été enregistrés pour les NPs cationiques (Fig. 102-a). Les spectres ont été obtenus avec une énergie de photons de 460 eV et sont représentés sur une échelle en E_L . Le pic fin centré à 409.9 eV correspond au signal N 1s de l'azote atmosphérique résiduel ayant servi à la calibration en énergie. Bien que le signal émergeant des NPs soit très faible (structure large autour de 413 eV), il est intéressant de comparer l'influence de la charge des NPs. Les spectres N 1s obtenus sur des NPs de Si commerciales fonctionnalisées avec des groupements aminopropyl (b) et des NPs-PS fonctionnalisées avec un

second monomère aminé (c) sont montrés pour comparaison. Pour les NP-(NH_3^+) ainsi que pour les NPs Si(-aminopropyl), le pic de photoémission est décalé vers les E_L supérieures par rapport au N_2 "neutre" de l'azote gazeux. Cette composante est attribuée aux groupements NH_3^+ et NH_2 .

Le second monomère (Fig. 102-c) comporte une chaîne carbonée plus longue et plusieurs atomes de N de coordinations différentes (NH_3^+ , NH_2 et NH_2^+). Deux structures semblent émerger dans le spectre : l'une décalée comme précédemment vers les E_L supérieures, l'autre vers les E_L inférieures (407.5 eV) par rapport au $N_2(g)$. Par analogie avec les deux spectres précédents, la première structure est associée aux groupements NH_3^+ et NH_2 , tandis que la composante à 407.5 eV est attribuée au groupement NH_2^+ .

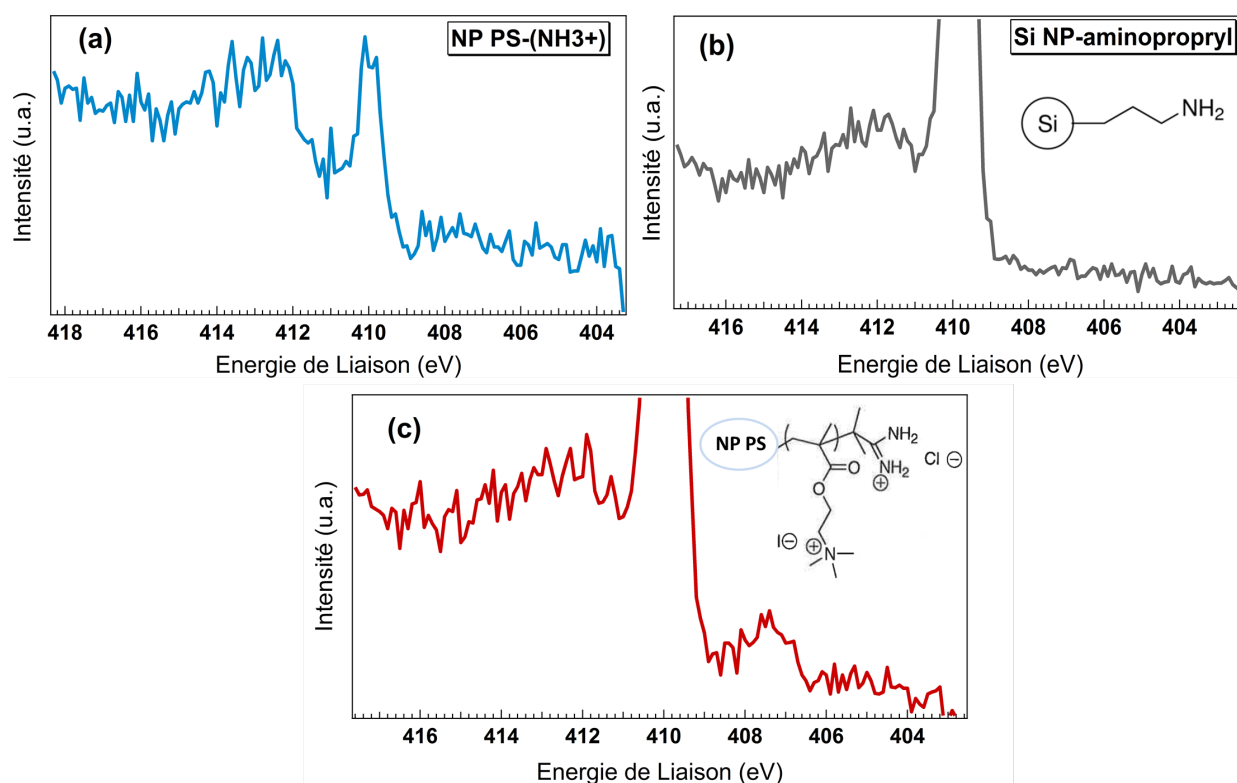


FIGURE 102 : Spectres de photoémission N 1s des NP-PS fonctionnalisées avec NH_3^+ (a). Les spectres N 1s obtenues sur des NPs de Si commerciales fonctionnalisées avec des groupements aminopropyl (b) et des NP-PS fonctionnalisées avec un second monomère aminé (c) sont rajoutés pour comparaison.

Conclusion

Après avoir vu la preuve du greffage sur les NPs "simples" anioniques et cationiques en montrant qu'il est possible de différencier les environnements chimiques résultant des interactions entre la molécule et la NP, nous allons voir à présent si le greffage est effectif avec des molécules d'intérêt biologique, en l'occurrence le lactose.

Comme le lactose comprend des cycles carbonés, tout comme le cœur de la NP-PS, il

pourrait être difficile de différencier la signature spectroscopique de ces deux entités. C'est pourquoi les NPs "simples" étudiées dans la section précédente, ne contenant pas de longues chaînes carbonées à leur surface, vont nous servir ici de référence pour définir la signature spectroscopique provenant du cœur de la NP.

6.3.3 Spectres C 1s XPS

L'acquisition des spectres a été effectuée grâce au spectromètre haute résolution SCIENTA R4000 avec une énergie de passage de 100 eV et une fente d'entrée de 0.8 mm, fournissant une résolution de 200 meV. Le réseau N° 2 (600 traits/mm) du monochromateur a été utilisé avec une fente de sortie de 150 μm , donnant une résolution expérimentale totale de 334 meV.

Les spectres de la Fig. 103 (NPs de référence) et Fig. 104 (GlycoNP et monomère lactose) ont été enregistrés durant deux séries de mesures différentes, en utilisant la même résolution instrumentale et l'Ar en tant que gaz porteur. Pour chaque spectre C 1s, le spectre de photoémission Ar 2p a été enregistré afin de permettre une calibration en énergie.

6.3.3.1 Spectres C 1s XPS des NPs de référence

Un pic principal est présent sur les spectres de la Fig. 103, centré autour de 288.5 eV. Les pics de faible intensité, situés à 283.3 eV et 285.4 eV, correspondent aux raies satellites de l'Ar 2p [204] et leur position a été utilisée pour vérifier la calibration en énergie. Les NPs cationiques (NH_3^+) et anioniques (SO_3^-) ne comportant pas de groupement organique à leur surface, la composante située à 288.5 eV ne peut donc être attribuée qu'au carbone provenant de la NP. En outre, pour les deux types de NP, ce pic apparaît à la même position, et ne semble pas influencé par l'environnement chimique dû à l'interface ligand/nanoparticule, comme en témoigne la superposition des raies satellites de l'Ar.

6.3.3.2 Spectres C 1s XPS des GlycoNP

Les spectres C 1s correspondant aux GlycoNP et au monomère lactose sont présentés sur la Fig. 104. Lors de ces mesures, l'Ar a été utilisé comme gaz porteur. Pour comparaison, le spectre correspondant aux NP-(SO_3^-) a été reporté sur la même Figure.

L'intensité relative des raies satellites de l'Ar par rapport au pic principal du carbone est beaucoup plus grande sur ces spectres. Le recouvrement des pics satellites de l'Ar avec le signal C 1s, et le poids important du gaz porteur sur le signal de photoémission est gênant pour différencier leur contribution respective. C'est pourquoi, **des mesures additionnelles ont été effectuées en utilisant N_2 en tant que gaz porteur, et ces spectres seront utilisés pour la déconvolution présentée dans la section 6.3.4.**

Toutefois, plusieurs observations peuvent être faites sur les résultats de la Fig. 104. La résolution instrumentale étant la même pour les deux séries de mesure, on remarque que les spectres correspondant aux GlycoNP sont plus larges que le spectre de référence, et exhibent donc plusieurs autres composantes, qui peuvent être

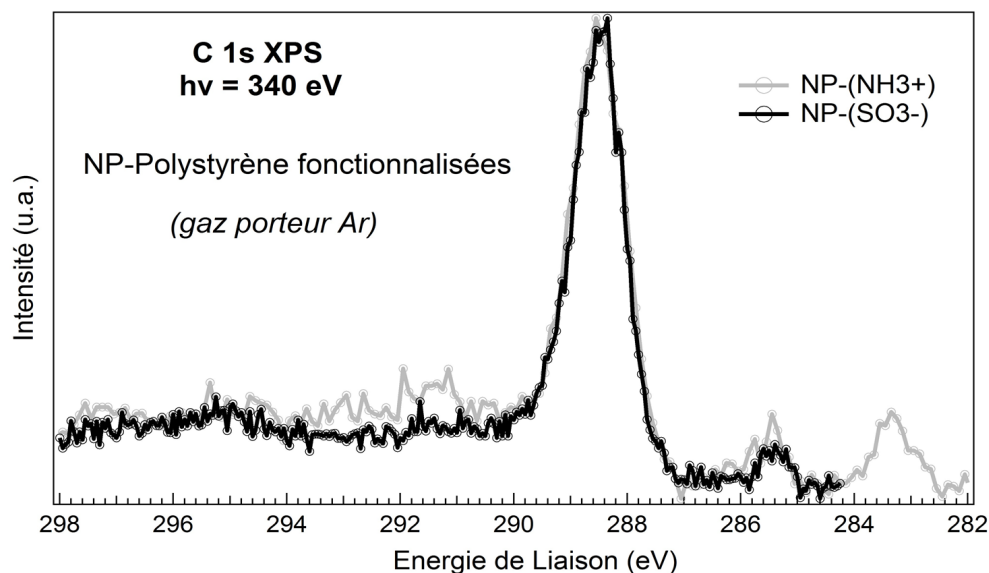


FIGURE 103 : Spectres de photoémission C 1s des NP-PS fonctionnalisées avec différentes molécules (NH_3^+ et SO_3^-), obtenus avec la même résolution expérimentale et calibrés en énergie. L'Ar a été utilisé comme gaz porteur pour enregistrer les spectres.

attribuées sans ambiguïté à la présence de lactose à la surface des NPs. Le spectre C 1s du lactose est décalé vers les E_L supérieures. Les spectres des GlycoNP sont à une position intermédiaire entre le spectre C 1s des NPs de référence et celui du lactose. Il semble donc que le cœur PS de la NP soit encore visible sur le signal de photoémission C 1s des GlycoNP. Le taux de fonctionnalisation est également un paramètre influant puisque le spectre des GlycoNP à 1.5% en lactose est décalé dans le sens des hautes énergies, de manière similaire au C 1s du lactose. Mais la position intermédiaire en énergie associée aux spectres des GlycoNP semble indiquer un décalage chimique (effet stabilisateur) résultant d'une liaison covalente.

6.3.4 Déconvolution des spectres XPS C 1s

6.3.4.1 Déconvolution spectrale pour les NPs de référence anioniques et cationiques

La Figure 105 présente la déconvolution des spectres C 1s correspondant aux NPs de référence, anioniques et cationiques. Comme précédemment, des fonctions de Voigt ont été utilisées pour fitter chaque composante et une ligne de base de type *Shirley background* a été soustraite. Pour permettre une comparaison entre les différents spectres, les mêmes largeurs Gaussienne et Lorentzienne ont été utilisées entre chaque spectre, soit une FWHM de 986 eV pour chaque composante spectrale.

Les résultats du *fit* pour ces 3 échantillons sont présentés dans le Tableau 6.3. Pour comparaison, les résultats de la littérature, obtenus sur des surfaces de PS ont été reportés. Les spectres C 1s XPS des NP-PS anioniques (SO_3^-) et cationiques (NH_3^+) peuvent être *fittés* par 2 composantes (C1 et C2) ayant la même

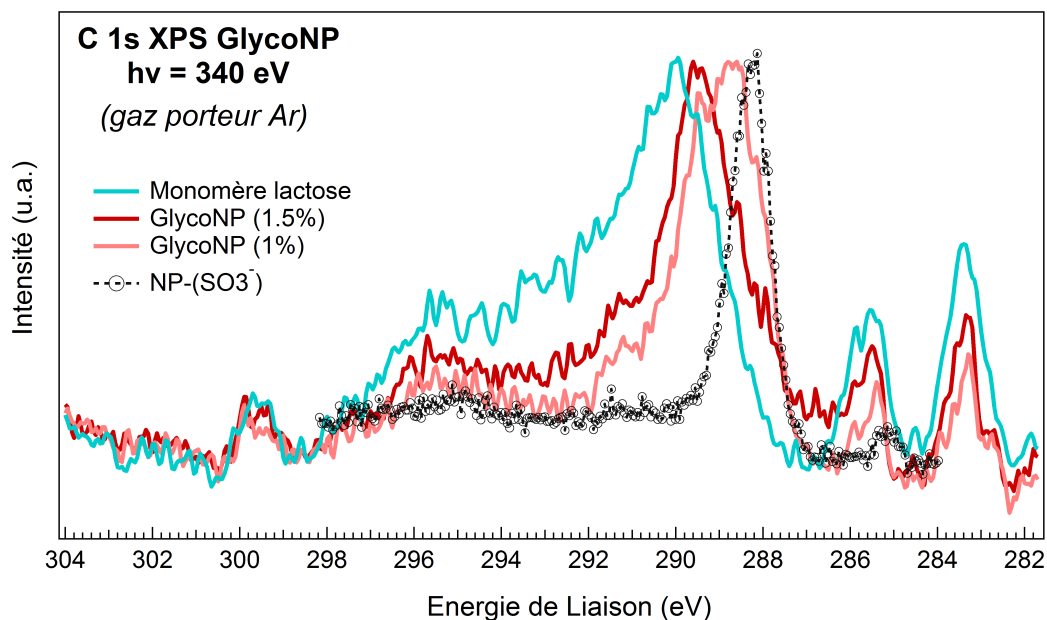


FIGURE 104 : Spectres de photoémission $C\ 1s$ des GlycoNP avec différents pourcentages de monomère lactose greffé (rouge et rose), et spectre $C\ 1s$ du monomère lactose (bleu). Pour comparaison le spectre $C\ 1s$ des $NP-SO_3^-$ a été reporté en pointillés sur la même figure. Les spectres ont été obtenus avec la même résolution expérimentale et calibrés en énergie.

énergie de liaison pour les 2 échantillons et séparés l'un de l'autre de 0.6 eV. Sur des surfaces de PS bulk, les résultats de la littérature rapportent la présence de deux composantes majoritaires situées à 284.7 - 285 eV attribuées aux groupements hydrocarbonés du cycle aromatique C-C et de la chaîne aliphatique C-H [194,205-208]. La séparation de seulement 0.3 eV entre ces deux composantes, rapportée dans la littérature, est en dessous de notre résolution expérimentale (334 meV) et ne nous permet pas de les dissocier.

Teare *et al.* [206] ainsi que Browne *et al.* [194] observent en outre, sur des surfaces de PS oxydées, la présence de composantes additionnelles situées à + 1.5 eV (respectivement +1.7 eV) par rapport au C de volume (voir Tableau 6.3), résultant de la présence de groupements ester C-OR et acide carboxylique. Le spectre $C\ 1s$ du Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) rapporté dans la ref. [209], confirme également la présence d'une composante décalée de +1.6 eV par rapport au C principal et attribué au $\underline{C}-O$.

L'écart en énergie entre les pics C1 et C2 dans notre situation est bien inférieur (0.6 eV) à ces positions relatives, ce qui semble indiquer un environnement moins électronégatif que le C impliqué dans une liaison C-O. Le soufre et l'azote ayant des électronégativités intermédiaires à celle de l'oxygène (3.04 et 2.58 respectivement, [210]) le pic **2** situé à 289.05 eV, peut donc être associé à des liaisons avec le soufre et l'azote. Il est toutefois étonnant que la position des pics C2 soit identique pour les deux environnements azoté et soufré. Ceci est sans doute dû à l'effet mésomère électroattracteur des groupements $-NH_3^+$ et $-SO_3^-$ qui doit modifier l'électronégativité par rapport aux atomes S et N isolés.

Toutefois, un large pic satellite est présent uniquement sur le spectre des NP- NH_3^+ à +3.0 eV. Ce pic est lié à la liaison du NH_3^+ à la surface de la NP.

En outre, la différence en énergie entre nos données expérimentales (288.45 eV) en phase gazeuse et la position des groupements C hydrocarbonés sur du PS massif (284.7 eV) nous informe sur la valeur du travail de sortie, approximativement égale à 3.75 eV.

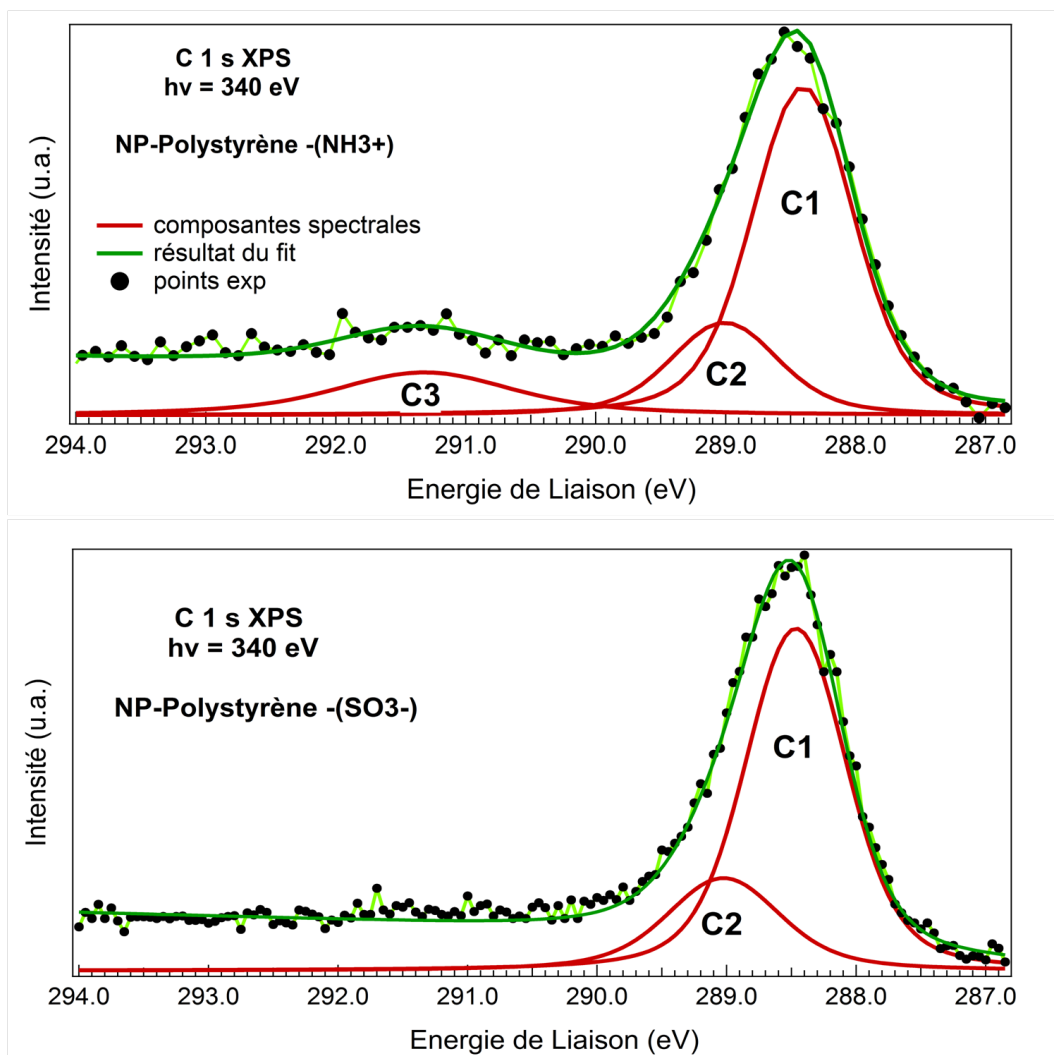


FIGURE 105 : Déconvolution des spectres de photoémission C 1s des NP-PS fonctionnalisées avec NH_3^+ (haut) et SO_3^- (bas).

6.3. SPECTRES XPS DE PHOTOIONISATION EN COUCHE INTERNE

TABLE 6.3 : Positions (en eV \pm 0.1 eV) de chaque composante des spectres de photoémission C 1s des NPs de référence, obtenues après déconvolution, et résultats rapportés dans la littérature sur des surface de PS.

Échantillon	Position pic 1	Position pic 2	Position pic 3
NP $-(NH_3^+)$	288.45	289.05 (+0.6 eV)	+3.0 eV
NP $-(SO_3^-)$	288.45	289.05 (+0.6 eV)	-

Résultats de la littérature (surface de PS)		
C 1s XPS	Positions (eV)	Liaison
M. Browne <i>et al.</i> [194]	284.7	C aromatique
	+0.3	C-C, C-H
	+1.4	C-OR
	+2.6	C=O
	+4.9	O-C=O
	+6.5	shake-up $\pi \rightarrow \pi^*$
Teare <i>et al.</i> [206]	284.7	C-C, C-H
	+1.5	C-OR
	+3.0	C=O
	+4.5	O-C=O
	+5-8	$\pi \rightarrow \pi^*$
Lubarsky <i>et al.</i> [205]	285	C-C
	+7	C-O

6.3.4.2 Déconvolution du spectre C 1s du monomère lactose

Le spectre du monomère lactose non greffé est représenté sur la Figure 106. Pour chaque composante, nous avons choisi les mêmes largeurs spectrales que celles utilisées lors de la déconvolution des spectres des NPs de référence pour faciliter la comparaison.

L'enveloppe présente une allure beaucoup plus complexe que précédemment et 4 composantes peuvent être

utilisées pour le *fit* des points expérimentaux. Les positions sont données dans le Tableau 6.4, ainsi que les décalages relatifs par rapport au pic α . L'allure du spectre est cohérente avec les résultats de la littérature. En effet, Stevens *et al.* a identifié les positions en énergie associées aux groupements carbonés dans les spectres C 1s XPS de différents saccharides [211]. Les spectres C 1s obtenus avec le gluconolactone et le lactose monohydrate sont représentés sur la Fig. 107, ainsi que les positions rapportées par l'auteur. D'après la Fig. 107, 4 composantes sont présentes sur les spectres des deux molécules. Les deux premières composantes, positionnées aux faibles E_L sont très similaires en position et en intensité pour les deux molécules. Ces deux composantes sont assimilées respectivement aux liaisons C–C/C–H (285 eV) et C–O (~ 286.7 eV). L'attribution de ces composantes est confirmée par d'autres résultats obtenus sur des dérivés gluciques différents [212,213]. Les composantes situées aux E_L supérieures diffèrent selon la constitution du cycle. Dans la molécule de gluconolactone, le groupement carbonyle impliqué dans la fonction ester O–C=O entraîne un décalage chimique plus important en énergie, à l'origine du pic situé à 289.3 eV, tandis que le C en position alpha admettra un décalage moins important à 287.4 eV. Dans la molécule de lactose, le C doublement coordonné avec l'O aura une position intermédiaire, à 288.1 eV. Ces résultats très intéressants mettent clairement en évidence l'effet de la fonction ester sur le décalage chimique des groupements carbonés. Les positions des groupements carbonés obtenus dans d'autres travaux sont résumés dans le Tableau 6.5. Comme les positions absolues ne peuvent pas être directement comparées entre les différentes études, seuls les décalages relatifs par rapport au C des liaisons C–C/C–H sont utilisés. Les résultats de Stevens *et al.* pour la gluconolactone sont aussi représentés. D'après les ref. [212] et [213], le pic associé au C–O constitue la composante majoritaire (intensité maximale), ce qui est en conformité avec les spectres de Stevens et collaborateurs. En outre, toujours en adéquation avec les trois études, le C aliphatique a une contribution beaucoup plus faible et correspond au pic de plus faible E_L puisqu'étant **le moins électronégatif**.

Ces observations sont cohérentes avec les résultats expérimentaux de la Fig. 106 et nous permettent donc d'assigner les composantes α et β aux C impliqués dans des liaisons C–C/C–H et C–O respectivement. Les deux autres pics ont un décalage relatif plus faible, mais tout à fait comparable, avec les positions du Tableau 6.5. Étant donné que notre monomère de lactose comporte un groupement carbonyle, la présence du pic δ décalé de +4.4 eV peut être attribuée au C de la fonction ester O–C=O, comme observé par Stevens et collaborateurs à une position très similaire (+4.3 eV). La composante intermédiaire à +2 eV est donc assimilée au C en position de "second voisin" C–O–C=O, comme observé par Stevens à +2.4 eV sur le spectre de la molécule de gluconolactone (Fig. 107).

6.3.4.3 Déconvolution du spectre C 1s des GlycoNP

Comme dans le cas du monomère lactose, la déconvolution du spectre correspondant aux GlycoNP a été réalisée avec les données obtenues en utilisant N_2 comme gaz porteur. En effet, comme nous l'avons vu sur la Fig. 104, la présence des raies satellites de l'Ar, utilisé comme gaz porteur, empêche de dissocier le signal provenant des NPs. Une analyse quantitative ne

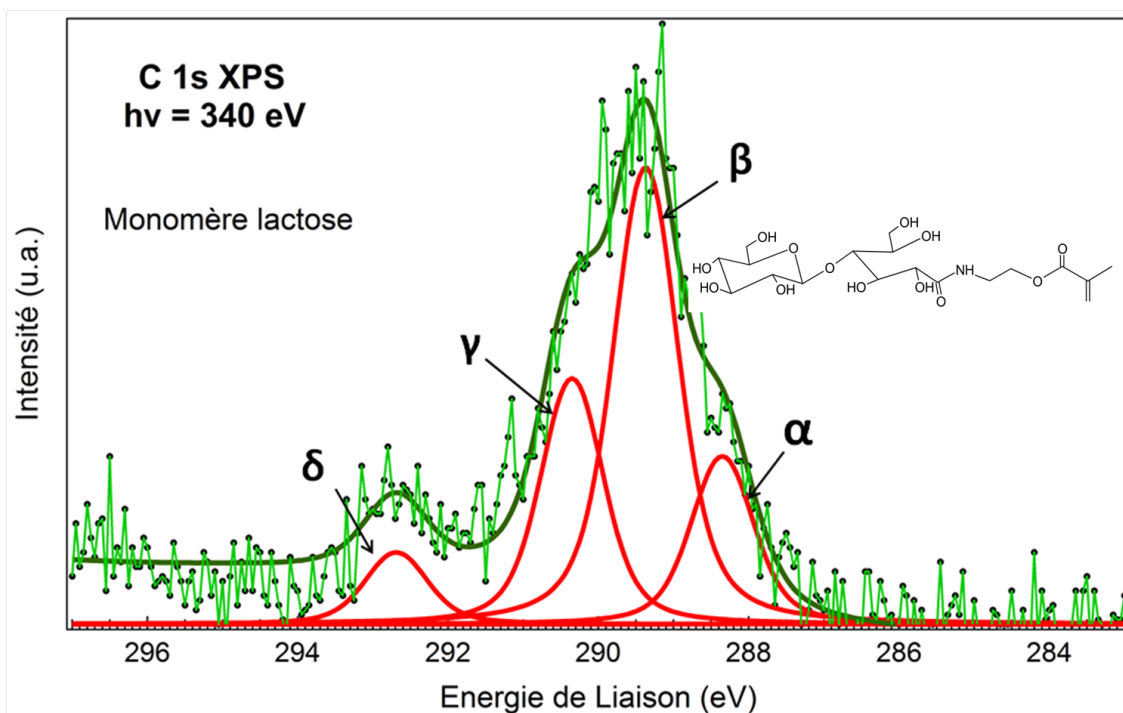


FIGURE 106 : Déconvolution du spectre C 1s XPS du monomère lactose non greffé, pour lequel N₂ a été utilisé comme gaz porteur. Les composantes de déconvolution sont représentées en rouge, le tracé vert foncé représente le résultat de fit. Les points expérimentaux sont représentés par les points noirs reliés par le tracé vert.

peut être réalisée, car les spectres des NPs de référence de la Fig. 105 ont été enregistrés en utilisant l'Ar, et un léger décalage en énergie, dû à des artefacts de mesure, nous empêche de superposer les spectres des NPs de référence et celui des GlycoNP obtenu avec N₂. Cette limite complexifie quelque peu la déconvolution et l'attribution des composantes spectrales dans le cas des GlycoNP. Par conséquent, nous présenterons ici une proposition de fit et de composantes spectrales, en discutant les hypothèses utilisées, sans toutefois pouvoir avérer du caractère absolu de cette déconvolution étant donné les limites expérimentales.

Une proposition de déconvolution du spectre des GlycoNP est représentée sur la Figure 108. Comme précédemment, pour chaque composante, les mêmes largeurs spectrales ont été utilisées, chaque pic ayant une FWHM de 987 meV. Les positions sont données dans le Tableau 6.6, ainsi que les décalages relatifs par rapport au pic α . Comme dans les cas précédents, la première composante (notée "1") ayant l' E_L la plus petite (286 eV) est attribuée aux carbones C-C/C-H. Cette composante est visiblement décalée des autres pics, comme en témoigne l'enveloppe du spectre (points expérimentaux et résultat du fit). Ce décalage important indiquerait un environnement chimique différent. Par conséquent le pic 1 a été attribué au signal de photoémission provenant de la NP de PS, tandis que les pics notés α à δ ont été attribués au signal

TABLE 6.4 : Positions (en eV \pm 0.1 eV) de chaque composante du spectre C 1s XPS du monomère lactose non greffé, obtenues après déconvolution. Les décalages relatifs par rapport à la position du pic α sont aussi indiqués.

Composante spectrale	pic α	pic β	pic γ	pic δ
Positions (eV)	288.3	289.4	290.3	292.7
Décalage relatif (eV)	-	+1.1	+2	+4.4 eV
Attribution	C-C, C-H	C-O	C=O, O-C-O	O-C=O

TABLE 6.5 : Positions (en eV) des composantes spectrales présentes dans le spectre de photoémission C 1s de plusieurs mono- et disaccharides, d'après la littérature.

C 1s XPS	Positions (eV)	Liaison
Glucose/Ag(111) [212]	288.3	C-C, C-H
	+1.5	C-O
	+2.9	O-C-O, C=O
	+4.3	contamination
poudre de Maltose [213]	\sim 285	contamination
	\sim +1.5	C-OH
	\sim +2.7	O-C-O
	\sim +4	(oxydation, acide carbonique)
Gluconolactone [211]	285	C-C
	+1.6	C-O
	+2.4	C-O-C=O
	+ 4.3	O-C=O

provenant du greffage du monomère lactose à la surface de la NP. **Cette attribution est appuyée par la Fig. 104, où l'on voit un recouvrement partiel du spectre des NPs-SO₃ et celui des GlycoNP, qui confirme que l'on voit encore la surface de la NP sur ces dernières.**

La composante α est positionnée à 287 eV. La différence de 1 eV par rapport au pic 1 associé à la NP est conforme au décalage observé sur la Fig. 104 entre le spectre XPS du monomère lactose et celui des GlycoNP (à 1.5%). Par conséquent, le pic α a été attribué à la première composante du lactose, en l'occurrence aux liaisons C-C/C-H.

Les positions relatives des autres pics par rapport au pic α sont indiquées dans le Tableau 6.6.

Hypothèse et discussion sur l'assignement des pics

La composante β a une intensité maximale et est décalée de +1.6 eV par rapport à α (voir Tableaux 6.6 et 6.7). Par conséquent, le pic β est associé aux groupements C-OH, qui sont majoritaires dans le lactose. Ce

6.3. SPECTRES XPS DE PHOTOIONISATION EN COUCHE INTERNE

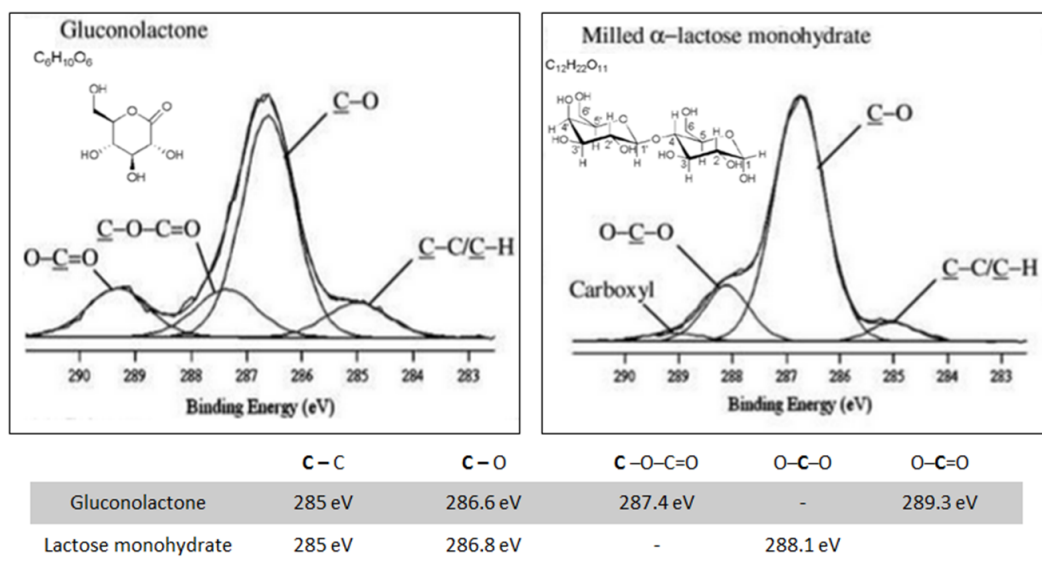


FIGURE 107 : Spectres $C\ 1s$ XPS du gluconolactone et du lactose monohydrate, d'après Stevens *et al.* Les formules chimiques sont incluses en insert à titre indicatif. Les positions de chaque composante spectrale sont portées dans le Tableau en dessous de la figure, [211].

décalage est parfaitement conforme aux valeurs obtenues dans la littérature [211–213] pour les groupements C–OH.

Le pic noté γ est minimal et décalé de +2.2 eV. De même, le pic est attribué aux liaisons C=O et O–C–O, très proche de la valeur obtenues par Stevens *et al.* [211].

Pour *fit*ter les points, un pic additionnel, noté "2" a dû être ajouté, et semble donc lié au greffage de la molécule. Cette composante doit avoir une électronégativité intermédiaire entre C–C/C–H (pic α) et C–OH (β) Par ailleurs, le pic δ , qui était associé au groupement carbonyle de la molécule (Fig. 106 à +4.4 eV), est absent du spectre. On peut envisager que le groupement carbonyle est impliqué dans des liaisons avec la NP et/ou avec des molécules voisines, ce qui tend à supprimer le groupement O–C=O de la fonction ester. Le carbonyle est en effet un centre réactif, du fait de la présence d'un O nucléophile et du C électrophile, comme illustré sur la Figure 109. Dans la fonction ester (O–C=O), le caractère électrophile du C est d'autant plus renforcé ici par la présence d'un autre atome d'O électronégatif. Une réaction d'attaque nucléophile serait envisageable, et la réaction d'addition est d'autant plus favorisée que le C est destabilisé, c'est à dire qu'il est électrophile.

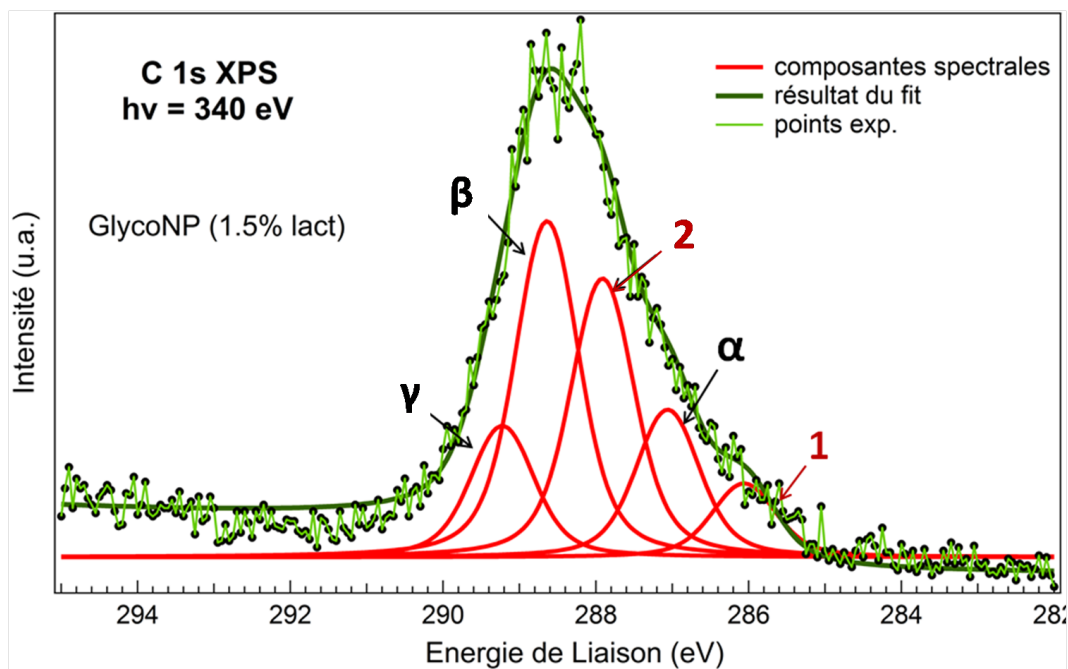


FIGURE 108 : Déconvolution du spectre C 1s XPS des GlycoNP (NPs de PS fonctionnalisées avec le monomère lactose à 1.5% en masse, en utilisant N₂ comme gaz porteur). Les composantes de déconvolution sont représentées en rouge, le tracé vert foncé représente le résultat de fit. Les points expérimentaux sont représentés par les points noirs reliés par le tracé vert.

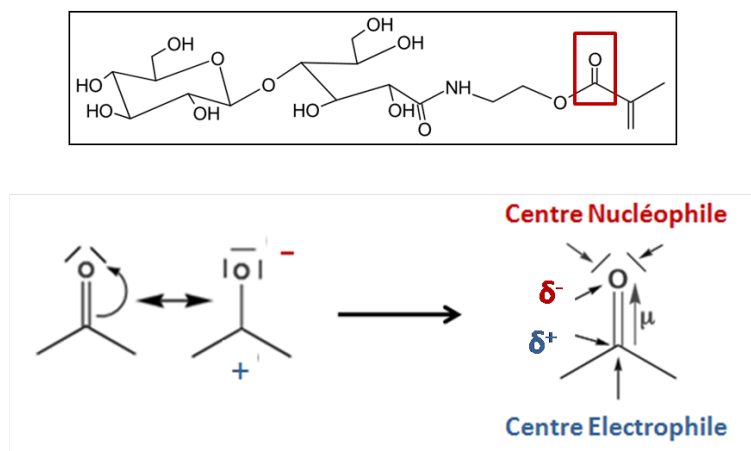


FIGURE 109 : Principe de la polarisation d'un groupement carbonyle, dû au caractère électrophile et nucléophile de O et C respectivement.

Mais un autre groupement réactif est celui du C quaternaire dans le méthacrylate. Le groupement $-C=CH_2$ assure la liaison entre le monomère lactose et le styrène de la NP.

Le mécanisme est proposé sur le schéma de la Fig. 110. La polymérisation du styrène est tout d'abord amorcée

6.3. SPECTRES XPS DE PHOTOIONISATION EN COUCHE INTERNE

TABLE 6.6 : Positions (en eV \pm 0.1 eV) de chaque composante du spectre C 1s XPS des GlycoNP, obtenues après déconvolution. Les décalages relatifs par rapport à la position du pic α sont aussi indiqués.

Composante spectrale	pic 1	pic α	pic 2	pic β	pic γ
Positions (eV)	286	287	287.9	288.6	289.2
Décalage relatif ($/\alpha$, eV)	-	-	+0.8	+1.6	+2.2 eV
Attribution	C-C, C-H (NP)	C-C, C-H (lact.)	NP-lact	C-O	C=O, O-C-O

par l'acide 4,4-Azobis(4-cyanovalérique), comme présenté sur la Figure 93. La double liaison éthylénique du monomère lactose va permettre au monomère de se lier avec le styrène, en formant un radical qui sera porté par le C quaternaire du monomère. La présence du radical va permettre la propagation de la réaction de copolymérisation entre le lactose et le styrène.

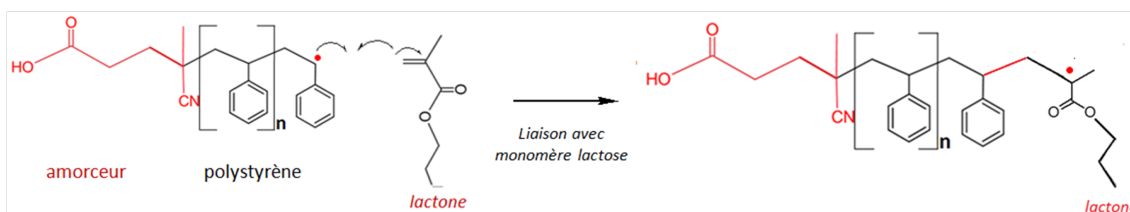


FIGURE 110 : Mécanisme réactionnel de copolymérisation du styrène avec le monomère lactose (2-lactobionamidoéthyl). Pour alléger le schéma, seul le groupe méthacrylate est représenté.

Deux observations importantes peuvent être faites :

- selon ce mécanisme réactionnel et la position de la liaison éthylénique, le monomère lactose n'est pas lié en son extrémité avec la NP comme une structure "en brosse", mais se trouverait plutôt étendu sur la surface
- le radical C formé, (et potentiellement le centre O nucléophile), peuvent aussi servir de point d'ancrage pour d'autres molécules de lactose, et pas seulement de liaison lactose-NP styrénique. Dans cette configuration, on s'attend donc à avoir un "réseau enchevêtré" de plusieurs monomères lactose liés entre eux et étendus sur la surface de la NP. Ce type de géométrie moléculaire est d'ailleurs connue en chimie des polymères dans les procédés de fonctionnalisation de surface de type "grafting from" et "grafting to" [214]. Lors de ces méthodes de fonctionnalisation, le choix du solvant a prouvé avoir une influence sur la structure "en brosse" ou en "micelle" des chaînes greffées [214]. Cette configuration est illustrée sur la Fig. 111.

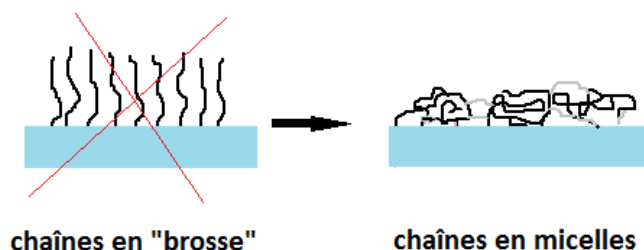


FIGURE 111 : Schéma des géométries possibles des copolymères après fonctionnalisation d'une surface, dans les procédés "grafting from" et "grafting to".

Dans notre cas d'étude, la fonctionnalisation est effectuée en une seule étape par copolymérisation du polystyrène et du monomère lactose. Dans cette configuration, on s'attend à obtenir un "réseau enchevêtré" des deux chaînes polymères. L'état de surface serait donc constitué de chaînes de monomères lactose, assimilable à une configuration désordonnée "en micelles". **Ainsi, dans les spectres de photoémission des GlycoNP, la composante 2 qui apparaît après greffage du lactose, peut être attribuée à plusieurs contributions : les liaisons C (lactose)–C (NP) mais aussi C (lactose)–C (lactose) par les groupements carbonyle et/ou les radicaux C·**

TABLE 6.7 : Intensité relative de chaque composante du spectre C 1s XPS du monomère lactose et des GlycoNP par rapport au pic α .

Intensités relatives	$I_{pic2}/pic\alpha$	$I_{pic\beta}/pic\alpha$	$I_{pic\gamma}/pic\alpha$	$I_{pic\delta}/pic\alpha$
monomère lactose	-	2.7	1.4	0.4
GlycoNP (1.5± lact)	1.9	2.3	0.9	-
Attribution	liaison NP–molécule	C–OH	C=O, O–C–O	O–C=O

6.4 Spectres XPS en bande de Valence (BV)

La structure de bande observée dans les spectres de valence peut révéler des informations sur l'environnement chimique des éléments et ainsi sur la structure moléculaire du polymère. Les spectres obtenus pour les trois types de NPs (Fig. 112) sont cohérents avec les spectres de valence connus pour le PS, permettant d'assigner aisément les structures caractéristiques du PS.

Le spectre de valence du PS est très proche de celui du benzène [215, 216], avec un fort caractère C 2s associé aux liaisons C–C et C 2p associé aux orbitales moléculaires (OM) $p\pi$ des liaisons C–H en dessous de 15 eV. Les bandes électroniques centrées autour de 17 eV et 21.5 eV sont plus larges que dans le cas du benzène, dû aux OM supplémentaires associées au squelette carboné du polyéthylène dans le cas du styrène.

Il est surtout intéressant ici de voir l'influence du groupement d'attache sur les spectres. Le bord de la BV

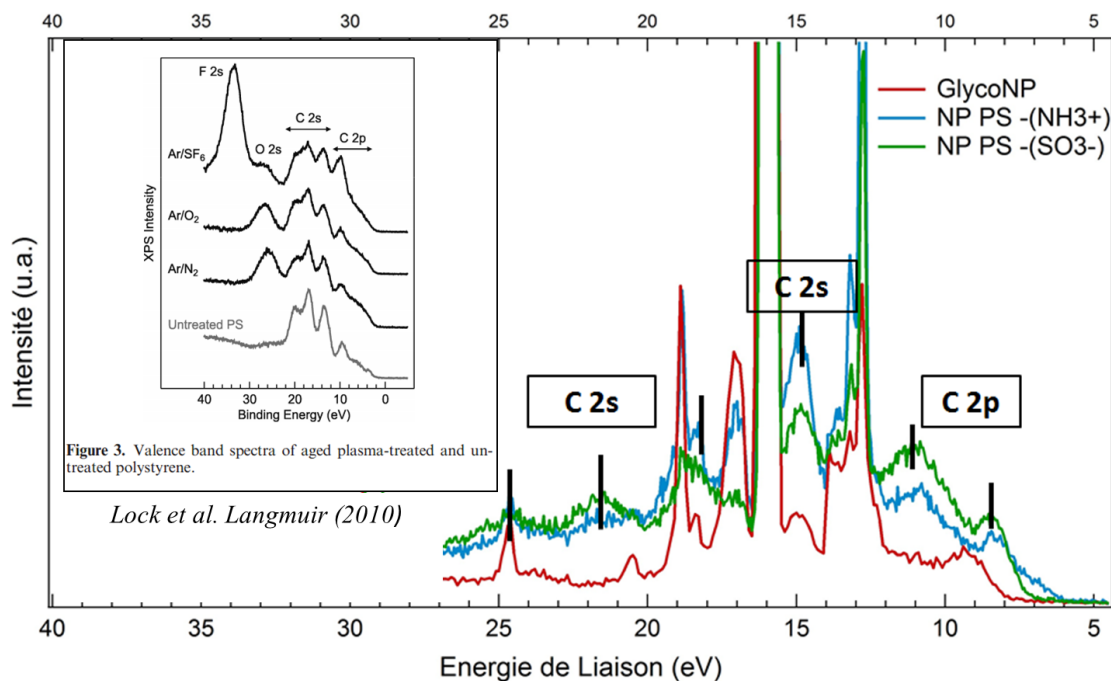


FIGURE 112 : Spectres de Valence des NP-PS fonctionnalisées avec différentes molécules et spectre de valence du PS, d'après Lock et al. [215].

est décalé vers les plus grandes E_L (écartement du niveau de Fermi) dans le sens $NH_3^+ < SO_3^- < GlycoNP$. La séparation du bord de la BV par rapport au niveau de Fermi est généralement interprétée comme une augmentation de charges négatives.

Il est étonnant de remarquer que les structures $p\pi$ à 11 eV et C 2s à 21.5 eV sont absentes dans le spectre correspondant aux GlycoNP, ce qui conduirait à conclure à une diminution des OM liantes C-C et des liaisons C-H, tandis que la bande qui émerge à 9.5 eV peut être liée à l'apparition d'un caractère O 2p lié aux O du cycle pyranose contenu dans le monomère lactose. Les OM O 2p peuvent alors être impliquées dans des liaisons de type O 2p-H et O 2p-C 2p [217] avec affaiblissement des liaisons C-C et C-H.

6.5 Spectres VUV en bande de valence

6.5.1 Ligne de lumière DESIRS : Instrumentation

Afin de compléter les données en BV, des expériences de spectroscopie de photoélectrons ont été menées sur les GlycoNP dans le domaine VUV sur la ligne de lumière DESIRS du synchrotron SOLEIL. L'instrumentation de la ligne de lumière DESIRS offre en outre la possibilité d'étudier des NPs en phase gazeuse, grâce à une installation comparable à celle de la ligne PLEIADES. Une description de l'instrumentation utilisée pour nos expériences est donnée en Annexe F.

6.5.2 Informations structurales sur les GlycoNP

Les spectres VUV de photoélectrons des GlycoNP enregistrés à différentes énergies de photon (8.5 eV, 10 eV, 11 eV et 13 eV) sans coïncidence, sont représentés sur la Figure 113. Les distributions en énergie de liaison sont obtenues par intégration des images VMI. Un décalage du maximum du spectre vers les E_L supérieures est observé à mesure que l'énergie de photon augmente. Une comparaison avec le spectre XPS obtenu sur la ligne PLEIADES nous montre que ces bandes correspondent aux OM C 2p π - π^* .

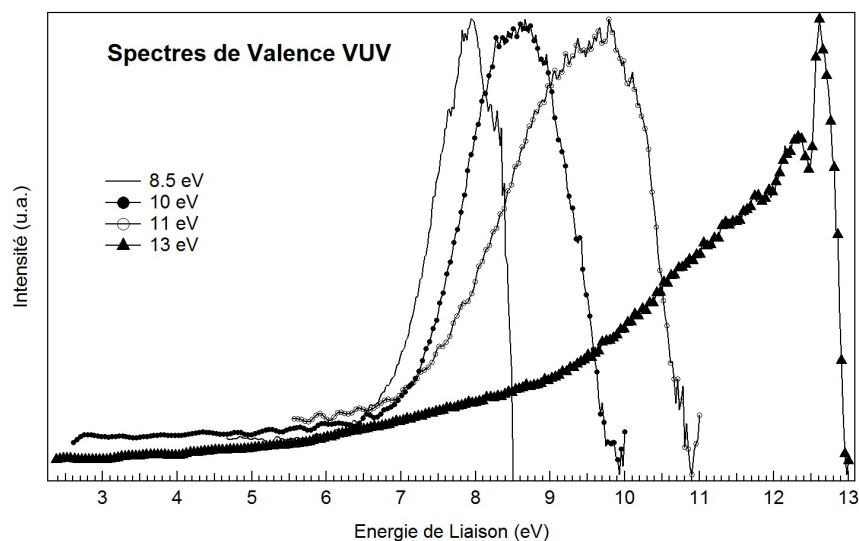


FIGURE 113 : Spectres de Valence VUV des GlycoNP obtenus avec différentes énergies de photons.

Après soustraction du spectre de valence correspondant à l'eau et normalisation en intensité des spectres de la Fig. 114a, la comparaison des spectres de valence des GlycoNP à ceux du lactose seul ou de NP PS de référence (Fig. 114a) nous permet de tirer plusieurs informations sur l'état de surface des NP.

6.5.2.1 Nature des liaisons NP/molécule greffée

Aucune différence ne peut être établie entre le spectre correspondant aux GlycoNP avec 1% de lactose et celui correspondant aux NP-(SO_3^-), les deux spectres étant parfaitement superposables. Cette première observation tend à prouver que le groupement fonctionnel à la surface des deux catégories de NP n'est pas visible à cette énergie de photon, ou se trouve en dessous du seuil de détection. Il semble donc que seulement le cœur de la NP soit sondé pour ces deux échantillons.

Toutefois le spectre des GlycoNP comportant un plus fort taux de lactose greffé à la surface (1.5 % par rapport au styrène) diffère des deux spectres précédents. Ce dernier admet des états supplémentaires en bord de bande de valence, (caractérisé par une largeur plus importante vers les E_L inférieures), ainsi qu'une énergie d'ionisation plus petite. Cette différence est attribuée à la quantité supérieure de lactose greffé en surface

puisque les deux échantillons ne diffèrent que par ce paramètre. Wilson et collaborateurs [218] ont montré, par une étude de spectroscopie de coïncidence PEPICO sur des nanosystèmes de Glycine, que l'énergie d'ionisation peut être déduite par interpolation du tracé de l'énergie cinétique des photoélectrons en fonction de l'énergie de photon. Une telle approche n'a pas pu être utilisée dans notre cas du fait du manque de points expérimentaux. L'énergie d'ionisation a donc été évaluée à partir de la Fig. 114a par la méthode des tangentes qui donne une énergie d'ionisation de 7.2 eV pour les NPs-PS et 7.0 eV pour les GlycoNP à 1.5% de lactose. Cette valeur est parfaitement cohérente avec la valeur du potentiel d'ionisation de la bande π^* rapportée par Piraux *et al.* [216].

Il est intéressant de noter que l'énergie d'ionisation du monomère lactose seul (environ 7.9 eV) est supérieure à celle des NPs, tandis que l' E_i des GlycoNP (1.5%) diminue et ne se déplace donc pas dans le sens "NP+lactose" comme escompté. Ce comportement suggère une modification des états électroniques (hybridation des OM) sous l'effet du greffage et non une simple interaction de type van der Waals (physisorption).

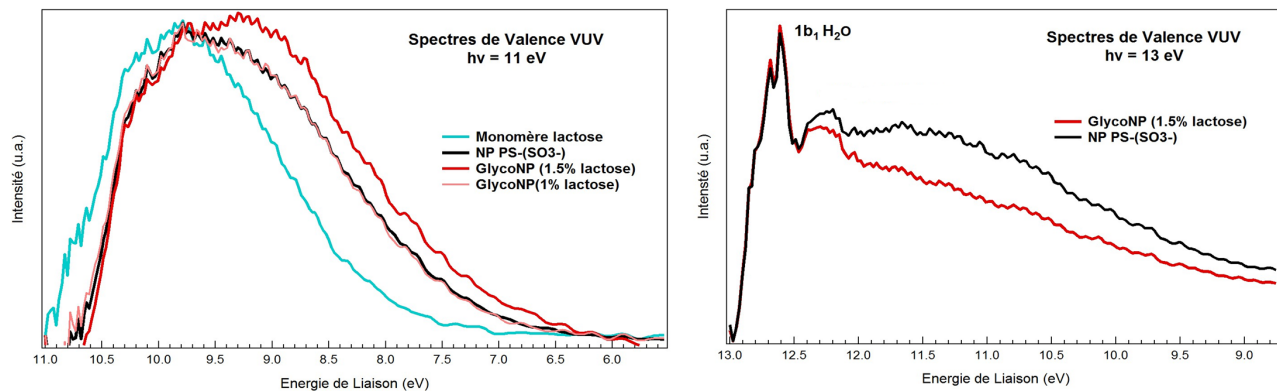


FIGURE 114 : Spectres de Valence VUV des GlycoNP à 11eV (a) et à 13 eV (b). Les spectres du monomère de lactose et de NP PS-(SO₃⁻) ont également été enregistrés pour comparaison.

6.5.2.2 Interaction des photons UV avec les NPs

La distribution angulaire des photoélectrons de valence exhibe un profil asymétrique connu sous le nom de "*shadowing effect*". Cet effet, déjà rapporté par Gaie-levrel *et al.* [35] sur des NPs de tryptophane a été étudié pour la première fois par Wilson *et al.* [218]. Liu *et al.* [219] ont également mis en évidence l'effet *shadowing* après interaction de NPs de Si avec des photons X.

Cet effet, mis en évidence pour différents types de NPs, apparaît lorsque la profondeur de pénétration des photons et la profondeur d'échappement des électrons sont comparables aux dimensions de la particule. L'asymétrie de la distribution angulaire des photoélectrons est visible le long de la direction de propagation du rayonnement synchrotron sur la Figure 115. Du fait de la profondeur de pénétration finie des photons, l'intensité du signal de photoélectrons en regard du SR (I_{avant}) sera supérieure à l'intensité du côté opposé de la direction d'incidence du SR ($I_{arriere}$). Sur la Figure 115, on remarque très clairement que cet effet

"shadowing" est fortement dépendant de l'énergie des photons UV.

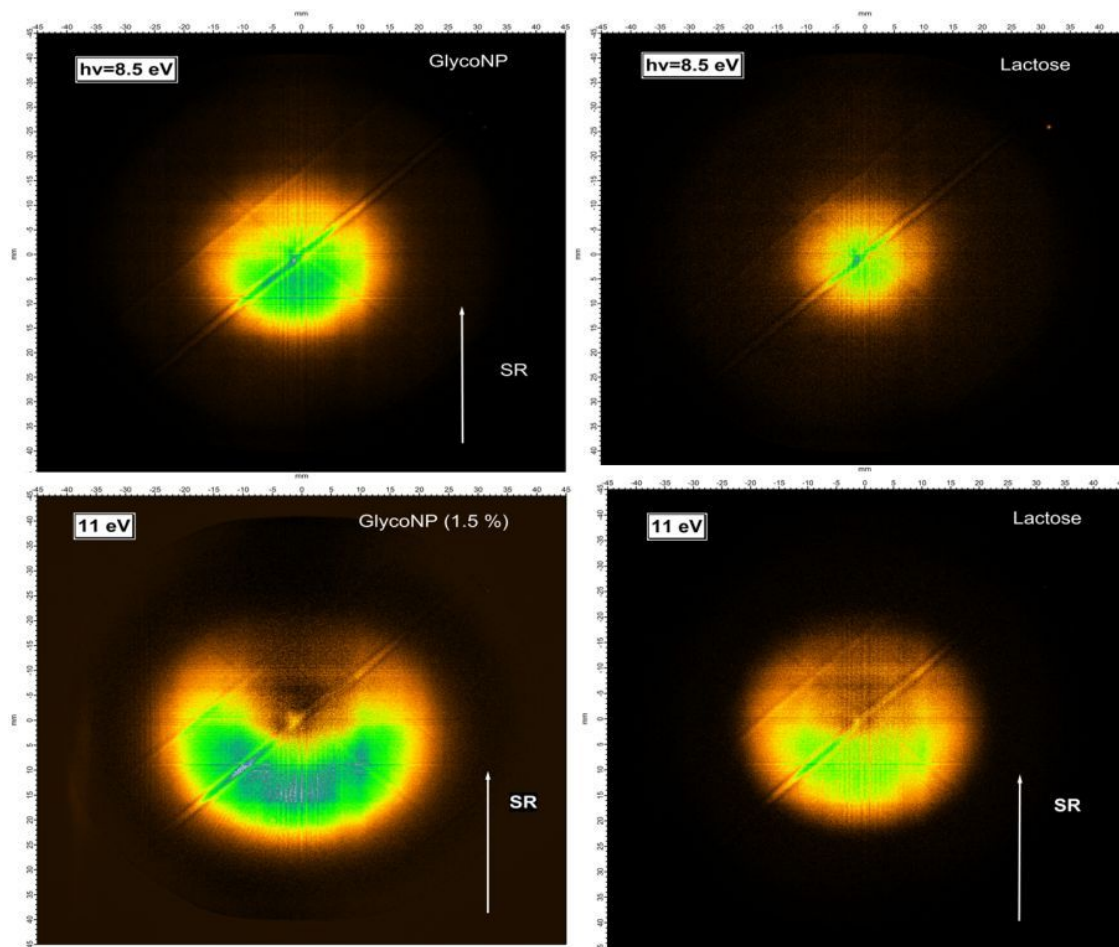


FIGURE 115 : Effet "shadowing" apparaissant après photoexcitation des GlycoNP par des photons UV, à deux énergies différentes. L'image VMI des GlycoNP (gauche) est comparée à l'image VMI du monomère lactose (droite). La direction d'incidence du rayonnement synchrotron est représentée par une flèche (SR).

La paramètre d'asymétrie a été calculé selon l'expression :

$$\alpha = (I_{arriere} - I_{avant}) / (I_{arriere} + I_{avant}) \quad (6.1)$$

$I_{avant,arriere}$ représentent les intensités du signal de photoélectron obtenues par intégration des images VMI. Le signal de l'eau a initialement été soustrait afin d'éliminer le *background*. L'image résultante a été intégrée, après une transposition droite/gauche afin de sélectionner respectivement le signal de photoélectron en regard du SR (I_{avant}), et opposé au SR ($I_{arriere}$). Les valeurs de α sont portées dans le Tableau 6.8. Une nette différence est observée à 8.5 eV et à 10-11 eV. Les valeurs de α du lactose sont inférieures à celles des

GlycoNP, mais l'asymétrie est non négligeable comme en témoigne la Figure 115 et les valeurs à 10 et 11 eV. On suppose que les chaînes de monomère lactose s'agglomèrent en solution et forment elle-même des NPs lors de l'atomisation, ce qui explique l'asymétrie observée.

TABLE 6.8 : Paramètres d'asymétrie calculés d'après les images VMI des photoélectrons, après photoexcitation UV des GlycoNP à 3 énergies de photons. Les valeurs du lactose ont également été calculées pour comparaison.

Énergie d'excitation	8.5 eV	10 eV	11 eV
α GlycoNP	0.12	0.53	0.57
α lactose	0.04	0.32	0.39

Le libre parcours moyen des électrons dans la gamme d'énergie de travail (soit 0-6 eV d'après la Fig. 114a) est plus élevé que celui obtenu avec les RX-mous. En effet, en-dessous de 10 eV la courbe universelle du libre parcours moyen (lpm) des électrons augmente de manière exponentielle. Le lpm des électrons à 1.5 eV E_c (soit 9.5 eV en E_L , correspondant au maximum du spectre des GlycoNP) a été évalué en utilisant l'équation de Seah *et al.* [105] pour les composés organiques, d'après la Figure 116, ce qui aboutit à une valeur de 20.87 nm. La profondeur sondée est normalement considérée comme étant égale à 3 fois l'IMFP des photoélectrons [31, 220]. Sous cette condition, la profondeur serait de 60 nm ce qui correspond à des électrons issus du cœur de polystyrène de la NP et pas uniquement aux premières couches atomiques où se trouvent les molécules. Cet effet pourrait donc expliquer que le spectre des GlycoNP à 1% ne diffère pas de celui des NP PS-(SO_3^-).

La différence des GlycoNP à 1% et 1.5% était également visible en couche interne, sur les spectres C 1s XPS, où l'IMFP des électrons est bien inférieur (~ 1.8 nm).

6.5.2.3 Hypothèses sur l'orientation des molécules

Du fait qu'aucun fragment ionique provenant du lactose n'ait été observé sur les spectres TOF, et que le signal de photoélectrons ne soit sensible qu'à une épaisseur minimale de lactose, il semblerait que les molécules ne soient pas "verticalement alignées" sur la surface des NPs mais formeraient une couche repliée sur elle-même, enrobant les NPs.

L'adsorption de copolymères telles que les protéines a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature, du fait de sa pertinence par rapport à de nombreux domaines (biomédical, biophysique, biologie cellulaire). Browne *et al.* [194] ont notamment montré que l'adsorption de protéines sur la surface de PS peut engendrer un réarrangement conformationnel de la protéine, selon le caractère polaire ou apolaire de la surface traitée par irradiation. Cette idée est soutenue par Rabe *et al.* [221], qui montrent que la protéine aura tendance à s'orienter le long de la surface lorsque celle-ci est hydrophobe. Il propose un modèle selon lequel les agrégats de protéines adsorbés sur une surface hydrophobe auront tendance à « s'étaler » le long de la surface en

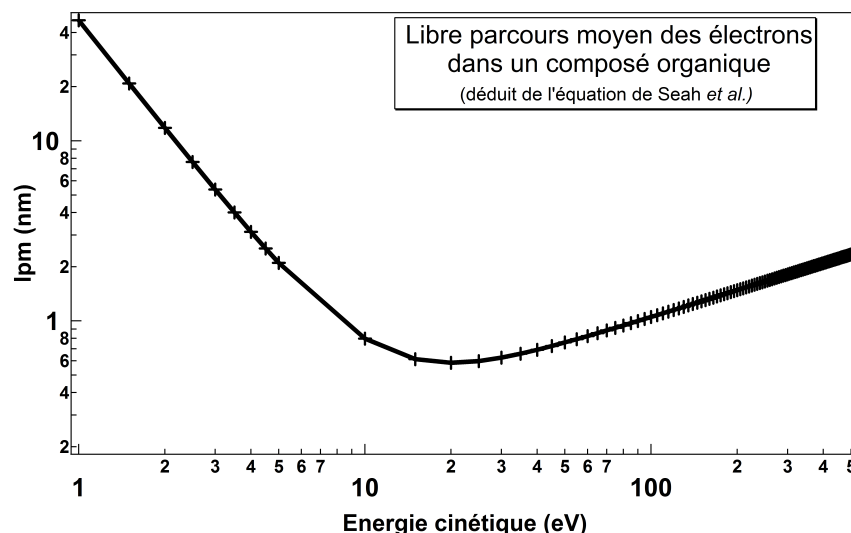


FIGURE 116 : Courbe universelle du libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie cinétique, calculé d'après l'équation de Seah *et al.* [105], pour des composés organiques.

formant des interactions fortes, tandis qu'une surface hydrophile conduira à des interactions faibles (liaisons H), voire une désorption complète de la protéine (voir Fig. 117). La Figure 117 propose une représentation schématique [221] du réarrangement conformationnel des protéines qui tendent à minimiser les interactions électrostatiques répulsives entre elles à fort taux de couverture.

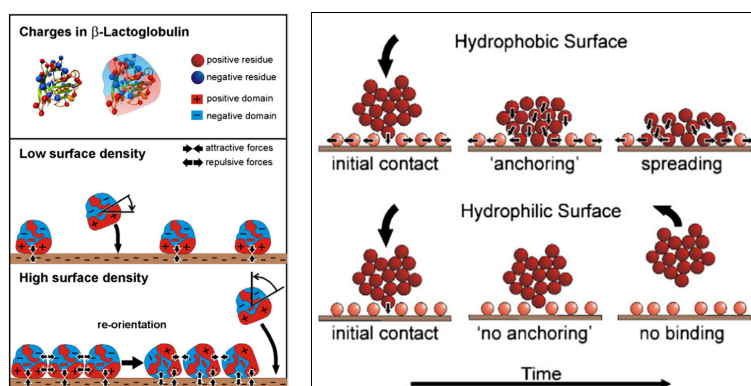


FIGURE 117 : Représentation schématique des mécanismes de réarrangement conformationnel de protéines adsorbées sur une surface (gauche) et de l'influence du caractère polaire/apolaire de la surface sur le mode d'adsorption d'un agrégat de protéines (droite), d'après Rabe *et al.* [221].

Même si les protéines constituent des polypeptides de taille importante, difficilement comparables au lactose, des mécanismes similaires de répulsion électrostatiques entre les molécules peuvent être envisagés pour expliquer l'adsorption du lactose sur **une surface hydrophobe telle que le PS**. Nous avons vu

d'ailleurs que le comonomère lactose forme un réseau enchevêtré en micelles qui s'étale sur la surface de la NP, ce qui va dans le sens du mécanisme d'adsorption proposé sur la Figure 117.

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que la spectroscopie RX haute résolution appliquée sur des NPs en phase gazeuse permet de sonder des structures aussi complexes que des systèmes ligands-nanoparticules. La fonctionnalisation de surface, sujet émergeant en science des matériaux, s'est étendue il y a peu d'années au cas des NPs, permettant une accordabilité des fonctions de la NPs pour un usage en biotechnologie et nanotechnologie. Malgré la complexité des études *in vivo* de systèmes NPs/groupements fonctionnels, où le groupement fonctionnel peut même s'étendre à des macromolécules complexes, des brins d'ADN et des chaînes polypeptidiques, une question triviale mais non moins fondamentale émerge encore : comment le groupement fonctionnel est lié à la surface de la NP ? Comment la nature de ces liaisons influe sur la stabilité et les fonctionnalités du système ? Nous avons vu que l'XPS de NPs en phase gazeuse permet d'adresser ces questions en évaluant l'efficacité du greffage NP/molécule. De plus, il est possible de mettre en évidence l'environnement chimique du groupement fonctionnel voire même de proposer des mécanismes de liaison et des schémas conformationnels. La comparaison des spectres de photoémission C 1s entre la molécule non adsorbée, les NPs de référence et les GlycoNP a notamment permis de mettre en évidence un environnement chimique différent, de manière subséquente au greffage des molécules à la surface des NPs. La déconvolution des spectres et l'analyse des décalages chimiques permet de proposer des schémas réactionnels sur la liaison molécule/NP. Bien-entendu, la confirmation de ces hypothèses doit s'appuyer sur les mécanismes connus en chimie organique. Par ailleurs, en travaillant avec plusieurs énergies de photons excitateurs, il est possible de mettre en évidence des effets plus subtiles. Si la spectroscopie de rayons X-mous offre l'avantage d'une extrême sensibilité à la surface, l'utilisation des photons UV ayant une profondeur de pénétration plus importante a montré que le signal de photoélectrons est dépendant du taux de fonctionnalisation. Ce résultat, couplé à l'absence de fragment ionique dans les spectres TOF, confirment que les molécules seraient étalées le long de la surface en formant "une couche" (chaîne en micelles), qui a pour effet d'atténuer le lpm des électrons.

Des problématiques plus fondamentales peuvent être étudiées concernant l'interaction des NP-PS avec le rayonnement synchrotron. La distribution angulaire des photoélectrons après interaction des photons UV avec les NPs présente un profil asymétrique, connu sous le nom d'effet "*shadowing*". Cet effet apparaît lorsque la profondeur de pénétration des photons est du même ordre de grandeur que les dimensions de la NP et que la profondeur d'échappement des électrons.

Ces résultats présentent un intérêt particulier pour les applications biomédicales. En effet, les NPs fonctionnalisées sont de plus en plus utilisées en tant que vecteur de molécules dans l'organisme pour former des complexes protéines-ligands. Mais les résultats obtenus dans ce chapitre nous montrent que les molécules ne sont pas forcément orientées "en brosse" à la surface de la NP, ce qui ne favorisera pas la formation de complexes avec d'autres biomolécules. Ainsi, le matériau utilisé, et surtout, la molécule liée en surface constituent des paramètres cruciaux pour ces applications.

Par ailleurs, l'interaction "rayonnement RX ou UV/NP" devient la nouvelle alternative en radiothérapie. Mais l'utilisation *in vivo* des NPs sous irradiation nécessite d'abord de comprendre comment les photons incidents vont interagir avec la NP. L'effet *shadowing*, étudié ici sur les NP-PS, met en évidence un résultat important en radiobiologie : le volume de la NP qui sera photoexcité après interaction photon/NP est asymétrique, et dépend des dimensions de la NP et de l'énergie des photons excitateurs.

Les résultats présentés dans ce chapitre, portant sur l'étude par spectroscopie de photoélectrons de NPs isolées fonctionnalisées, nous montrent que la méthode implémentée sur la ligne de lumière PLEIADES permet de répondre à des problématiques physiques et biologiques sur des nanosystèmes complexes. La compréhension des mécanismes surfaciques nécessite de coupler les résultats physiques de spectroscopie, aux connaissances chimiques des mécanismes réactionnels, plaçant à nouveau la spectroscopie de photoélectrons appliquée sur des NPs comme une technique "multi-domaines".

Chapitre 7

Conclusion et perspectives

Du fait de l'utilisation des nanosystèmes à l'échelle industrielle, l'évolution des méthodes de caractérisation des nanoparticules est devenue au moins aussi importante que l'évolution des techniques de nanosynthèse elles-même.

Mais comment concevoir des méthodes de caractérisation de plus en plus performantes, lorsque la taille et les propriétés physico-chimiques des systèmes que l'on souhaite étudier sont à la frontière entre l'atome isolé et le solide massif? Comment sonder les nano-objets avec les techniques conventionnelles (microscopies, spectroscopies) sans interférer avec leurs propriétés?

Les travaux présentés dans cette thèse apportent une double réponse. Tout d'abord en montrant le rôle de la spectroscopie par rayonnement synchrotron dans l'étude des propriétés surfaciques des matériaux. Ensuite, en montrant la capacité à faire évoluer un domaine phare de la physique fondamentale, en l'occurrence **la spectroscopie haute résolution en phase gazeuse** (appliquée à des atomes et des molécules), vers des systèmes plus complexes et des questionnements à vocation appliquée.

Depuis plus d'un demi-siècle, la spectroscopie de photoémission avait déjà prouvé toute l'étendue de sa puissance pour la spéciation chimique et pour investiguer la réactivité de surface des matériaux, jusqu'à devenir une technique incontournable en science des matériaux, tant pour les sciences "fondamentales" que pour le domaine industriel. La méthode couplée aux avantages certains du rayonnement synchrotron (accordabilité en énergie, haute brillance) a ouvert la voie à un champ de recherche très pointu, permettant de sonder les propriétés de la matière à l'échelle atomique.

Mais durant de très longues années, la spectroscopie de photoémission appliquée aux solides, et la spectroscopie appliquée à la matière diluée (atomes et molécules) ont évolué de manière indépendante, jusqu'à créer deux communautés physiques bien distinctes : la **physique du solide** d'une part, et la **physique atomique et moléculaire** d'autre part.

Avec l'émergence des nanosystèmes et leur inclusion quasi-incontournable dans les technologies modernes, les deux domaines commencent à se recouper : si le physicien du solide doit commencer à travailler sur des matériaux aux dimensions nanométriques, pour aborder le virage des nouveaux matériaux et technologies

actuelles, le physicien "atomique" doit s'intéresser à des systèmes plus gros, afin de comprendre comment les mécanismes de désexcitation intra et inter-atomiques (jusqu'alors étudiés pour les atomes et les molécules) évoluent lorsque l'on "rapproche" plusieurs centaines à plusieurs milliers d'atomes.

Ce travail de thèse constitue un illustration évidente de ce double besoin, et se situe à la convergence entre ces domaines, qui semblent se rapprocher autour du thème des NPs. Nous avons tenté de tirer profit des bénéfices de l'une et l'autre des méthodes, à savoir l'extrême sensibilité des RX-mous à la surface des matériaux, et le caractère isolé des systèmes en phase gazeuse pour "construire" une nouvelle approche : **l'étude de la surface des NPs isolées par spectroscopie XPS haute résolution en phase gazeuse.** Cette technique initialement appliquée à des agrégats de gaz rares, a vu le jour avec les travaux préliminaires de Tchapyguine, Rühl et Björneholm qui ont énormément contribué à ce domaine. Mais l'utilisation de cette méthode "hybride" d'XPS appliquée à des nanosystèmes isolés, ne peut se faire sans un certain compromis, et une perte subséquente de résolution. Dans le **Chapitre 1**, nous avons posé les concepts de base de cette méthode en montrant que contrairement à la spectroscopie du solide qui s'intéresse à une face cristalline précise, où l'arrangement des atomes est "maîtrisé", ici l'information sera moyennée entre plusieurs surfaces et plusieurs orientations possibles de la NP. De plus, contrairement au cas des atomes et molécules, dont la structure électronique, peut, dans la majorité des cas, être déduite des spectres de photoémission à ultra-haute résolution, offrant une précision des niveaux vibrationnels voire même des effets rotationnels, ici l'élargissement résultant de la densité d'états, de l'orientation et de la densité de matière dans la région d'interaction, aboutira à un fort élargissement spectral. En étant conscient des difficultés techniques à surmonter liées à cette méthode, nous avons vu néanmoins que, pour la première fois, les propriétés intrinsèques de surface des NPs peuvent être obtenues sans interaction avec un substrat et sans effet de charge. Dans le **Chapitre 3**, nous avons tenté de mettre en évidence la nature des informations "structurales" qui peuvent être tirées par cette approche. La notion de section efficace de photoionisation est au centre de l'information structurale, mais nous avons vu que les informations qu'elle revêt vont évoluer lorsque la taille du système croît. Cette évolution nous a conduit à nous intéresser à des effets concrets, de réactivité de surface (**Chapitre 4**), de problèmes d'oxydation, de localisation d'atomes dopants (**Chapitre 5**) et de fonctionnalisation de surface (**Chapitre 6**). Nous avons vu, dans un degré de complexité progressivement croissant, que des phénomènes réactionnels de plus en plus poussés peuvent être étudiés sur des NPs isolées.

Dans le **Chapitre 4**, notre étude s'est portée sur le cas des **NPs de TiO_2 , l'un des nanomatériaux les plus utilisés à l'échelle industrielle, dans les matériaux de construction (les ciments, verres, peinture) pour ses propriétés photocatalytiques de dépolluant.** L'étude par XPS des NPs de TiO_2 isolées a montré que la surface des NPs est déjà fortement modifiée par son environnement, puisque les NPs se trouvent naturellement "hydratées" à l'air ambiant. Plus encore, nous avons montré que la surface des NPs était propice à l'adsorption dissociative de l'eau sous forme d'espèces hydroxylées. Ce résultat est d'une importance cruciale pour les applications en photocatalyse, où les radicaux hydroxyles jouent un grand rôle

dans la décomposition oxydo-réductrice des polluants.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il est possible de contrôler et de suivre par XPS l'hydratation *in-situ* des NPs sous forme d'aérosol. Ces interactions eau/NP sont tout aussi importantes pour les applications nanomédicales puisque la réactivité des NPs intégrées *in vivo* se trouvera modifiée par leur interaction avec les fluides biologiques.

Il faut souligner que la **difficulté de mise en œuvre de ces premières expériences, liée à l'atténuation trop importante du signal de photoémission dans la couche d'eau enrobant les NPs, a nécessité un travail de longue haleine afin d'adapter et optimiser les conditions de mise en aérosol des NPs. L'aboutissement de ce long travail d'optimisation a permis de réduire considérablement le temps d'acquisition des spectres, avec une excellente intensité du signal de photoémission, permettant de définir les conditions opératoires pour envisager de nouvelles expériences sur ces systèmes.**

Dans le **Chapitre 5**, nous nous sommes intéressés au second nanomatériau le plus utilisé, pour ses applications en nanoélectronique, en photovoltaïque et en biotechnologie : les nanocristaux de Si (NCs-Si). Cette étude répondait à un besoin concret du CEA-Saclay pour caractériser l'oxydation de surface des NCs-Si et localiser les atomes dopants, afin de concevoir la nouvelle génération de cellules photovoltaïques (cellules tandem tout Silicium). L'oxydation contrôlée du SiO_2 sous sa forme stœchiométrique et la présence d'atomes dopant optiquement actifs sont deux conditions *sine qua non* à l'efficacité de conversion des cellules photovoltaïques. Les expériences synchrotron réalisées avec notre méthode ont permis, pour la première fois, de **suivre par XPS l'oxydation** en fonction de la température de recuit et/ou des conditions d'oxydation. Les résultats uniques obtenus par XPS sont cohérents avec les modèles empiriques de dynamiques d'oxydation native et thermique. En outre, **des effets uniques de taille ont été mis en évidence**, puisque pour les plus petits NCs (~ 5 nm) les spectres XPS diffèrent de toutes les autres tailles. Cet effet montre que pour les NCs de faible diamètre, l'oxydation est limitée par des contraintes de surface. En allant encore plus loin, nous avons étudié l'effet du dopage sur l'oxydation, et observé que les NCs dopés n (par insertion de Phosphore) s'oxydent plus vite que les NCs dopés p (par inclusion de Bore). Une limite apparaît toutefois : l'absence de signal de photoémission des hétéroatomes ne nous permet pas d'évaluer leur localisation dans le NC. Ceci résulte sans doute de la trop faible densité d'atomes dopants sondés par le faisceau synchrotron, qui dépend non seulement de la concentration des dopants dans le NC, mais également de la densité de NCs dans la région d'interaction. Malgré cette limite, les résultats probants, concernant **l'oxydation de surface des NCs-Si dopés**, ont ouvert la voie à l'étude de la catalyse hétérogène sur des nanosystèmes isolés.

Enfin, dans le dernier Chapitre, nous avons suivi la continuité logique de ces expériences et nous nous sommes orientés vers des nanosystèmes fonctionnalisés. La possibilité d'accrocher des molécules biofonctionnelles à la surface de NPs offre le double avantage de tirer profit des propriétés des NPs et de la sélectivité

moléculaire. A cet effet, les NPs de polystyrène fonctionnalisées sont sans équivoque un système incontournable en nanomédecine, où les polymères constituent un matériau enrobant de choix pour les systèmes cœur/coquille. Dans le **Chapitre 6**, notre étude a porté sur des NPs de PS fonctionnalisées avec des molécules "simples" (SO_3^- et NH_3^+) et avec des molécules d'intérêt biologiques beaucoup plus complexes comme les dérivés glycosylés. Ces systèmes ont une application industrielle dans l'élaboration de films anti-bactériens à usage publique.

Lors de ces expériences, les challenges techniques étaient importants : stabilité des suspensions de NPs, stabilité de l'édifice lors de la mise sous aérosol et influence du gaz porteur sur les spectre... Mais les résultats XPS ont prouvé l'efficacité de la méthode à différencier l'environnement chimique de l'interface NP-ligand. Plus encore, l'extrême sensibilité à la surface, offert par la spectroscopie de RX-mous a permis, par le biais des spectres C 1s XPS, d'observer une différence d'interface à deux taux de greffage très proches.

Les résultats obtenus en XPS ont également confirmé l'orientation des molécules sur la surface. Cette information est cruciale pour les applications biomédicales où la molécule est utilisée comme point d'ancrage pour former des complexes molécule/ligand. Enfin, l'interaction même des photons (UV et RX) avec les NPs isolées apporte une information clé en radiobiologie : celle de la capacité à irradier un volume limité de la NP. En se rapprochant au mieux des conditions en milieu biologique, à savoir des NPs non supportées et des gammes d'énergie d'intérêt biologique, nous avons pu montrer que la méthode de spectroscopie de photoémission en phase gazeuse permet d'adresser ces questions au centre de la thérapie par rayonnements ionisants.

L'ensemble de ces études permet de répondre à notre questionnement : la méthode de spectroscopie de photoémission, peut être appliquée à des nanosystèmes en phase gazeuse et apporte des informations structurales et réactionnelles à la surface des NPs. La nature des informations diffère de celles obtenues sur des solides ou des atomes. En effet, on ne peut atteindre une résolution atomique comme attendue pour la spectroscopie atomique et moléculaire. On ne peut corroller les mécanismes réactionnels proposés à l'arrangement atomique du solide. Mais le principal atout de cette technique est de permettre de **se rapprocher au mieux des conditions naturelles d'utilisation des NPs**. En effet, lorsqu'elles sont incluses dans des matériaux nanostructurés, utilisées *in vivo* ou présentes dans dans les aérosols atmosphériques, les NPs ne sont pas orientées selon une face cristalline spécifique. La méthode de spectroscopie de photoélectrons de NPs isolées, outre le fait de s'affranchir de la présence d'un substrat, offre l'avantage unique de sonder la surface des NPs pour répondre à des questions d'ordre appliqué. La ligne de lumière PLEIADES, qui se veut être une ligne de sciences physiques fondamentales, a réussi son challenge d'établir un pont avec les sciences physiques appliquées, ce qui contribue à la richesse de ses thématiques.

Ces expériences ont constitué une preuve de principe. **A présent que ce pas a été franchit, et que les limites ont été définies, des mécanismes de plus en plus poussés et des systèmes de plus en plus complexes peuvent être envisagés.** L'une des récentes expériences a d'ailleurs consisté à étudier

l'oxydation, non plus *ex-situ*, mais *in-situ* de NCs de Si, dont les résultats puissants offrent une information sur la dynamique d'oxydation thermique.

Dans de futures expériences potentielles, nous pouvons aisément envisager d'étudier l'activité photocatalytique des NPs de TiO_2 après excitation avec une source UV, voire même de s'intéresser aux réactions catalytiques survenant à la surface des NPs de TiO_2 avec des molécules plus complexes, utilisées en chimie. A moyen terme, une étude temporelle sur la dégradation des molécules à la surface des NPs pourrait être envisagée, en faisant varier les conditions opératoires.

Les NCs-Si ayant d'ores-et-déjà offert des résultats très prometteurs sur les processus d'oxydation, il serait intéressant de compléter les données XPS sur les NCs dopés, en évaluant préalablement la densité de dopants sur les mêmes échantillons en parallèle des mesures XPS et XAS. Cette information est primordiale pour évaluer le seuil de sensibilité de notre technique. C'est à cette seule condition qu'il sera alors possible de répondre plus précisément à la question de la localisation des hétéroatomes, en faisant varier l'énergie de photons au cours de ces futures expériences.

Concernant les NPs fonctionnalisées, les premiers résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ouvrent la voie à une multitude d'études potentielles captivantes : si la question de la photofragmentation n'a pu trouver d'évidence expérimentale, nous pourrions envisager des expériences de thermodésorption sur ces mêmes systèmes. La comparaison des systèmes étudiés ici (dérivés de lactose) avec d'autres dérivés glucidiques (maltose, fructose) serait également un point intéressant. En particulier, des expériences de photofragmentation par excitation RX/UV (similaires à notre étude) sur des molécules connues pour s'orienter "en brosse" à la surface des NPs permettraient de valider ou d'infirmer nos conclusions.

En outre, des processus plus fondamentaux peuvent être mis à l'étude, comme l'influence de la polarisation du rayonnement incident, ou la comparaison des dynamiques de fragmentation de la molécule libre et liée à la surface de la NP, par spectroscopie Auger. Ces études "fondamentales" peuvent s'étendre à d'autres systèmes que ceux présentés dans cette thèse (orientation des nanotubes de carbone, propriétés électroniques des quantum dots) et générer des expériences à venir. Il faut toutefois préciser que pour envisager de telles études (déjà répandues en spectroscopie moléculaire) sur nos systèmes peu denses, il faut tout d'abord maîtriser rigoureusement les conditions opératoires et minimiser la variabilité des échantillons au cours du temps d'expérience.

Enfin, notons que la méthode revêt un intérêt particulier pour répondre à des questionnements industriels, comme la spéciation chimique de la contamination de l'eau par les NPs, ou l'émission d'aérosols nanoparticulaires par les pots catalytiques, cheminées industrielles... Ce dernier point pourrait s'appuyer sur le développement d'un banc d'essais expérimental sur la ligne.

Il faut souligner que les réponses apportées dans ce manuscrit, n'ont pu émerger sans l'apport d'autres techniques expérimentales, et les connaissances d'équipes pluridisciplinaires. Les spectres acquis par la ligne de lumière TEMPO, les expériences réalisées au Laboratoire de Métrologie et d'Essais (LNE-Paris) et sur

la plateforme XPS de l'Université de Versailles, les expériences VUV menées sur la ligne DESIRS, ou les synthèses effectuées à l'Université d'Orsay ou au CEA-Saclay, mettent en évidence un fait prépondérant : **ce n'est pas une technique mais la convergence de plusieurs techniques, et la richesse des connaissances scientifiques d'équipes pluridisciplinaires, qui permettra d'apporter des réponses sur les propriétés structurales et les mécanismes réactionnels très complexes qui surviennent à la surface des NPs.**

ANNEXES

Annexe A

Ligne de lumière et instrumentation

Spectromètre d'électrons VG-SCIENTA

VG-SCIENTA R4000 est un spectromètre commercial haute résolution avec analyseur hémisphérique, développé pour l'analyse en énergie des électrons lors des expériences de spectroscopie de photoélectrons. Pour les expériences XPS, il permet la détection d'électrons dans la gamme 5 - 1500 eV. L'interface logiciel est assurée grâce au bus informatique Tango et une passerelle informatique entre Tango et le logiciel Igor Pro, développée par le groupe informatique de contrôle et d'acquisition de SOLEIL. L'acquisition des données est réalisée via une interface fonctionnant sous le logiciel commercial Igor Pro de *Wavemetrics*. Le spectromètre est positionné tel que son axe principal est perpendiculaire à la direction de propagation du RS.

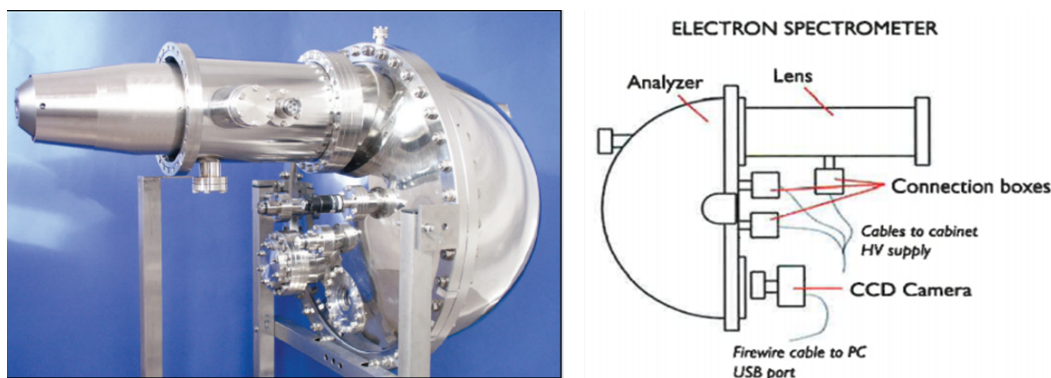


FIGURE 118 : Gauche : Photo du spectromètre VG-SCIENTA R4000 - Droite : représentation schématique des éléments constitutifs du spectromètre.

L'analyseur hémisphérique est un système à déflexion électrostatique constitué de deux hémisphères concentriques dont les armatures sont portées à un potentiel $+$ et $- V_0/2$. Cette différence de potentiel définit "l'énergie de passage" des électrons (E_{passage}). Les électrons qui seront détectés sont ceux pour lesquels l' E_c est égale à $\pm 10\%$ de la valeur de E_{passage} .

Trois éléments principaux composent le spectromètre (Fig. 118) :

La lentille électrostatique

Après interaction avec le RS, les électrons photoémis sont collectés par une lentille électrostatique et transférés jusqu'à la fente d'entrée de l'analyseur hémisphérique. Le rôle de la lentille est double, puisqu'elle permet de focaliser les électrons et de réduire leur énergie cinétique initiale à l'énergie de passage choisie pour la mesure.

L'analyseur

L'analyseur hémisphérique, de rayon moyen égal à 200 mm est un élément dispersif permettant de séparer les électrons en fonction de leur énergie cinétique. La trajectoire des électrons est déviée grâce à un champ électrostatique radial produit par une différence de potentielle (ddp) entre les deux hémisphères. La valeur de la ddp est dépendante de l'énergie de passage. Le rayon de courbure des trajectoires dépendra des énergies incidentes des électrons.

Le système de détection

Le système de détection fournit une image bidimensionnelle du plan de focalisation des électrons qui sortent de l'analyseur permettant leur analyse en énergie et en angle d'émission. La détection est constituée d'un écran fluorescent à phosphore, placé derrière deux galettes de microcanaux (détecteur MCP), couplés à une caméra CCD. Les MCP permettent de multiplier le nombre d'électrons incidents jusqu'à un million. Le pulse d'électrons est alors accéléré jusqu'à l'écran phosphorescent produisant un flash lumineux détectable par la caméra CCD. La position sur l'image donne une information sur l'énergie et sur la distribution angulaire.

La résolution en énergie est étroitement dépendante de la largeur de la fente d'entrée du spectromètre. Le pouvoir résolvant est donné par : $RP = E_P / \Delta E = 2r/s$ où r représente le rayon de l'analyseur hémisphérique et s la largeur de la fente d'entrée du spectromètre.

L'introduction des échantillons gazeux se fait grâce à une cellule à gaz installée dans la chambre du spectromètre. Les expériences réalisées sur les agrégats et NPs nécessitent de relier le spectromètre à un environnement échantillon plus complexe, qui est décrit dans la section 2.2.2.

Annexe B

Création et focalisation des agrégats de gaz rares

Contrairement aux NPs, la production d'agrégats de gaz rare est faite *in-situ* de manière continue, en amont de la région d'interaction. Les agrégats sont produits par expansion adiabatique à travers une tuyère conique ("*conical nozzle*") convergente-divergente. La configuration de la MPSC pour ce type d'expérience doit par conséquent être légèrement modifiée.

La taille des agrégats est contrôlée par la géométrie de la tuyère ainsi que par les conditions expérimentales (pression, température).

Les travaux de Hagena & Obert [85], et plus récemment de Tchapyguine [23], E. Rühl [24] et Björneholm [22] ont apporté une énorme contribution à la compréhension et à la maîtrise des conditions de production des agrégats. Une revue détaillée décrivant les méthodes de production des agrégats et des résultats obtenus dans la littérature a été faite par Björneholm [22].

Comme précédemment, la MPSC est séparée de la chambre d'analyse par un écorceur (identique à la configuration "nanoparticules") assurant le pompage différentiel.

L'entrée de gaz se fait du côté gauche (Fig. 120). Un long tube supporte l'ensemble de la tuyère, du système de refroidissement, du thermocouple et des contacts électriques. La tuyère est située à l'extrémité droite et est prise entre deux blocs de Cu reliés à un système de refroidissement (et/ou chauffage) par effet Peltier. Cet échangeur thermique permet de refroidir ou chauffer la tuyère en assurant un bon contact thermique entre les deux parties. La tuyère a un demi-angle de divergence de 10° sur une longueur de 5 mm avec un diamètre de $100 \mu\text{m}$ au niveau du col (Fig. 119). La distance minimale sortie de tuyère-écorceur est de 10 mm.

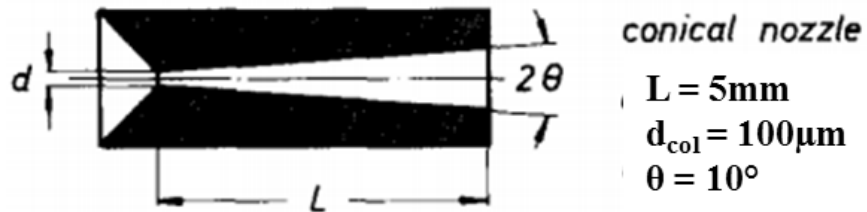


FIGURE 119 : Schéma de la géométrie d'une tuyère conique convergente-divergente, modifié à partir du schéma d'Hagena & Obert, [85].

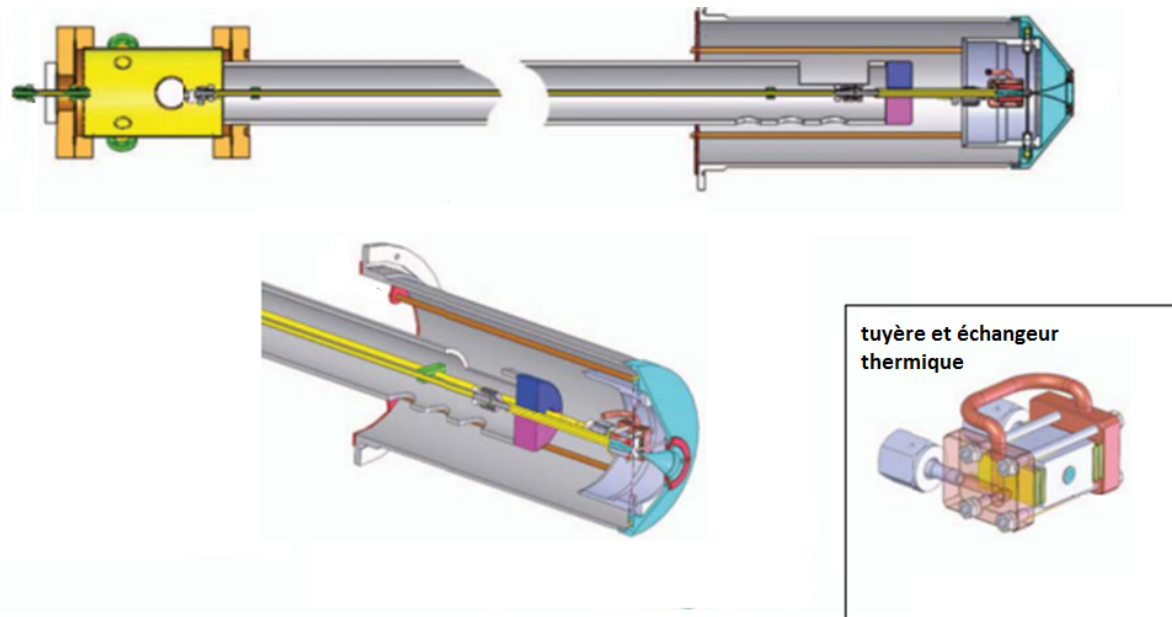


FIGURE 120 : Schéma de la canne utilisée dans la MPSC pour la production d'agrégats et de la tuyère située à l'intérieur d'un échangeur thermique (blocs en Cu), d'après Lindblad et al., [57].

Annexe C

Caractérisation de la focalisation des NPs par LIBD : détails techniques

Une description détaillée du montage peut être trouvée dans la référence [63]. Par conséquent, nous ne donnerons ici qu'une description sommaire du montage utilisé par F. Barreda *et al.* lors de cette étude de caractérisation des conditions de focalisation, qui se situe plutôt en amont du sujet traité dans cette thèse.

Pour l'expérience LIBD, la MPSC en configuration "nanoparticules" a été reliée à une chambre de test sous vide. Le faisceau de NPs isolées est généré avec la chaîne d'aérosolisation (atomiseur). Le faisceau laser issu d'une diode Laser pulsée Q-switch (*Boreas, Eolite, France*) de taux de répétition variable entre 1 kHz et 25 kHz, émettant dans l'infrarouge ($\lambda = 1030$ nm) interagit avec le faisceau de NPs dans la chambre de test maintenue à une pression de l'ordre de 10^{-6} mbar dans les conditions expérimentales. Le signal laser est conduit jusqu'à la région d'interaction grâce à une fibre optique de 6 m de long, dont l'ouverture numérique est égale à 0.05 et le diamètre de cœur est de $105 \mu\text{m}$. Le faisceau laser est collimaté grâce à une lentille UV de longueur focale 100 mm, puis focalisé avec un objectif de microscope d'ouverture numérique égale à 0.25. Un miroir dichroïque à 45° est utilisé entre la lentille et l'objectif pour dévier le faisceau (voir Fig. 121).

Les photons émis par le plasma sont détectés grâce à un photomultiplicateur (*PMT R212, Hamamatsu, Japon*) placé en regard du plasma et équipé d'un miroir à cavité laser afin de filtrer le signal qui provient directement du laser. L'ensemble du système optique est monté sur des platines motorisées, permettant un déplacement en X et Z et un scan du faisceau de NPs (Fig. 121-Gauche). Les expériences d'interaction laser/NPs ont été réalisées initialement sur une suspension de Tryptophane. Une cartographie 1D (scan en X) et 2D (scan X-Z) du faisceau a été réalisée (Fig. 121-Droite) en mode comptage. Le profil reconstruit présente une allure purement Lorentzienne avec une FWHM de $70 \pm 6 \mu\text{m}$ et une largeur totale de $211 \mu\text{m}$.

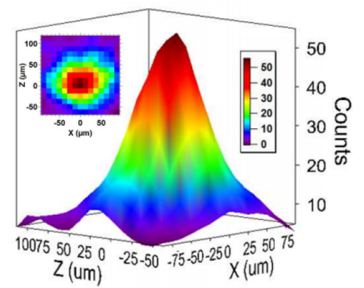
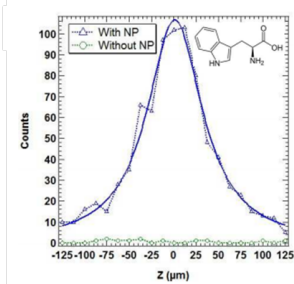
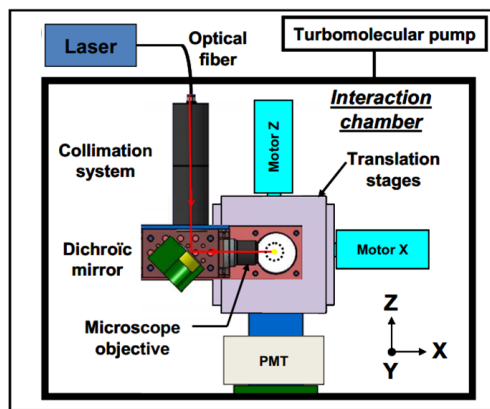


FIGURE 121 : Gauche : Schéma du montage expérimental utilisé lors des études de focalisation des NPs par l'ADLS. Droite : profil 2D et 3D d'un faisceau de NPs (Tryptophane) reconstitué grâce à la détection LIBD, d'après Barreda et al. [63].

Annexe D

Protocole de préparation des échantillons et expérience synchrotron

Les NCs-Si étudiés sur la ligne PLEIADES ont été synthétisés au CEA-Saclay par Sublemontier et collaborateurs, grâce à une technique de pyrolyse Laser. La méthode de synthèse est décrite en détails dans la Ref. [153]. Cette technique de synthèse a déjà été rapportée par d'autres groupes dans la littérature [156, 222]. Le dispositif de pyrolyse Laser développé au CEA s'insère dans un projet d'élaboration de couches nanocomposites pour des cellules photovoltaïques "tout Silicium" par pulvérisation cathodique magnétron, comme décrit dans les travaux de thèse de H. Kintz [153].

Les nanocristaux sont synthétisés en phase gazeuse dans un réacteur à pyrolyse, par interaction d'un laser CO_2 avec des précurseurs gazeux, constitués d'un mélange de silane ($SiH_4(g)$) dilué dans un gaz inerte (He ou Ar) qui assure un flux laminaire. L'enceinte de pyrolyse est maintenue sous vide, à une pression variant entre 0.2 et 1 bar. La densité de puissance du Laser est de $10^7 W/cm^2$. Pour la pulvérisation magnétron, les NPs sont entraînées par un jet supersonique de gaz à travers un système tuyère-buse, jusqu'à la chambre de dépôt. La pression dans la chambre de propagation du jet est de $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar. Mais pour la synthèse des NPs et leur étude XPS, les nanoparticules sont collectées sous forme de poudre sur une grille située en aval de la région d'interaction dans le réacteur de pyrolyse. Le montage expérimental est représenté sur la Fig. 122, empreintée de la Ref. [153].

Pour éviter toute oxydation "non contrôlée" à l'air ambiant, les NPs sont transférées dans une boîte à gants purgée à l'azote. Des recuits sont ensuite réalisés sous oxygène moléculaire à différentes températures. Pour les expériences synchrotron, les NPs sont dispersées dans des suspensions d'éthanol ultrapur à une concentration de 1g/L, afin d'être atomisées sous forme d'aérosol comme décrit dans le Chapitre 1.

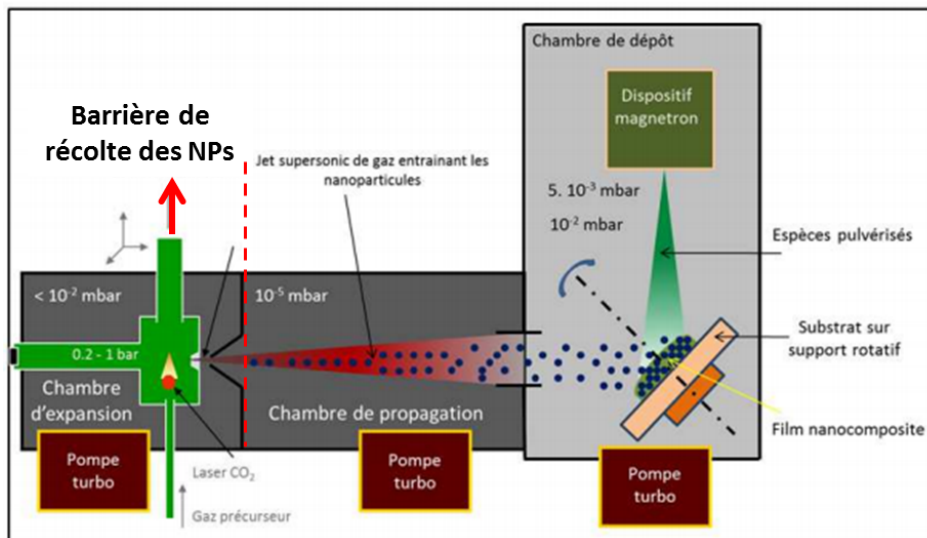
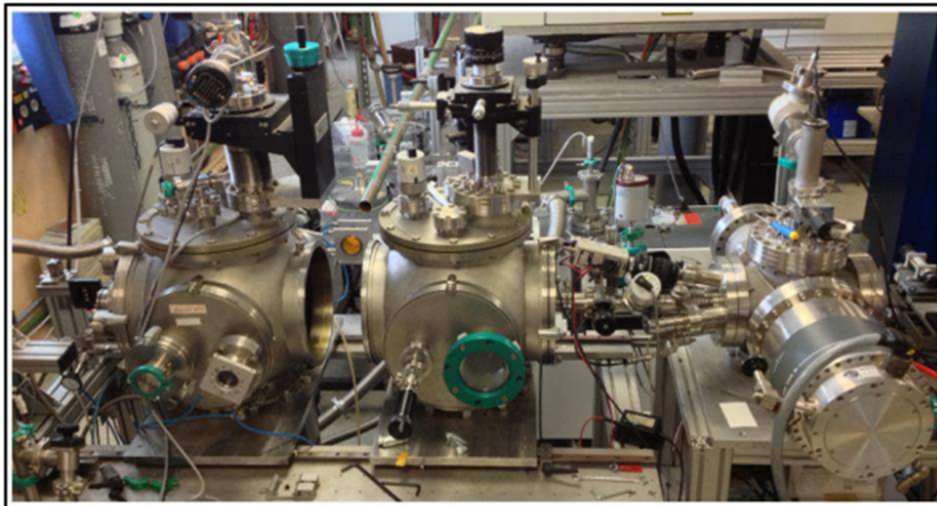


FIGURE 122 : Photographie du montage de pyrolyse Laser et pulvérisation magnétron développé au CEA-Saclay (haut) et schéma de principe du montage (bas), d'après H. Kintz [153].

Annexe E

Méthode de purification des suspensions de GlycoNP

Après synthèse, les suspensions de NPs fonctionnalisées subissent une étape de filtration moléculaire sous forme de dialyse, permettant de séparer les molécules selon leur taille par diffusion des espèces à travers une membrane poreuse semi-perméable.

Les membranes commerciales utilisées se présentent sous la forme de rouleaux de dialyse (*Sigma Aldrich*, "Dialysis tubing cellulose membrane", Diamètre 16 mm) découpés selon des bandes de 20 cm environ pour former des "boudins de dialyse". Avant remplissage, les bandes doivent subir un cycle de lavage (voir Fig. 123-Gauche) dont le protocole est le suivant :

- les membranes sont trempées au minimum durant 4h dans de l'eau distillée sous agitation afin de retirer les traces de glycérol
- les composés soufrés sont ensuite éliminés par un bain de sulfide de sodium porté à 80 ° C durant 1 min puis un rinçage à l'eau distillée (2 min), suivi d'une immersion dans une solution d'acide sulfurique et un rinçage à l'eau distillée

Après ce traitement, les membranes sont remplies par la solution de NPs et immergées dans un récipient d'eau distillée durant plusieurs jours sous agitation constante (voir Fig. 123-Droite).

Rinçage des membranes
de dialyse



FIGURE 123 : Photographie de l'étape de lavage des membranes de dialyse (Gauche) et de la filtration des solutions de NPs dans les boudins de dialyse (Droite).

Annexe F

Ligne de lumière DESIRS : Instrumentation

La gamme spectrale de la ligne DESIRS, qui s'étend de 5 à 40 eV offre une parfaite complémentarité à la gamme d'énergie de PLEIADES (7 - 1000 eV avec des performances optimales autour de 100 eV). L'interaction des photons UV avec la matière diluée permet de reproduire des processus de photoionisation ayant lieu dans la nature (milieu interstellaire, ionosphère) et de comprendre la structure de la matière en lien avec des problématiques en chimie, en radiobiologie et exobiologie [223]. L'instrumentation de la ligne de lumière DESIRS offre en outre la possibilité d'étudier des NPs en phase gazeuse, grâce à une installation comparable à celle de la ligne PLEIADES.

L'instrumentation de la ligne de lumière DESIRS offre en outre la possibilité d'étudier des NPs en phase gazeuse, grâce à une installation comparable à celle de la ligne PLEIADES (voir Fig. 124). Celle-ci se compose d'une ligne d'aérosolisation permettant de créer un jet de NPs qui est focalisé dans la région d'interaction grâce à une lentille aérodynamique. Une ou deux buses (*skimmer*) peuvent être montées en aval de la lentille afin de s'affranchir du gaz porteur et de maintenir une pression de 10^{-9} mbar dans la chambre de l'analyseur. Les mesures sont effectuées grâce au spectromètre de coïncidence DELICIOUS III de la ligne DESIRS [224], combinant un spectromètre VMI ("*Velocity Map Imaging*") qui fournit une projection 2D de la distribution des vitesses à un analyseur à temps de vol (TOF, *Time of Flight*), permettant d'opérer dans un mode de spectroscopie de type "coïncidence photoélectron-photoion" (PEPICO).



FIGURE 124 : Photographie du montage pour l'étude des NPs en phase gazeuse (Gauche) et du spectromètre DELICIOUS III (Droite) de la ligne de lumière DESIRS.

Bibliographie

- [1] S. Suga and A. Sekiyama. *Photoelectron Spectroscopy : Bulk and Surface Electronic Structures*, volume 176. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
- [2] R. Vanselow and H. Russell. *Chemistry and Physics of Solid Surfaces IV*, volume 20. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982.
- [3] D. W. Turner and M. I. Al. Jobory. Determination of ionization potentials by photoelectron energy measurement. *J. Chem. Phys.*, 37(1) :3007, 1962.
- [4] D. W. Turner. Photoelectron spectroscopy. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 21(1) :107–128, 1970.
- [5] J. H.D. Eland. An introduction to ultraviolet photoelectron spectroscopy in the gas phase. In *Photoelectron Spectroscopy (Second Edition)*. Butterworth-Heinemann, 1984.
- [6] K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, and S. Iwata. *Handbook of HeI photoelectron spectra of fundamental organic molecules*. Japan Scientific Societies Press., Tokyo and Halsted press., New-York, 1981.
- [7] Pour la Science. La coupe de lycurgue, Accessed : 22th July 2015. Available at http://www.pourlascience.fr/ewb_pages/a/article-la-coupe-d-invisibilite-25670.php.
- [8] C. Joachim and L. Plévert. *Nanosciences : la révolution invisible*. Science ouverte. Seuil, 2008.
- [9] E. Marceau. Catalyse hétérogène : une affaire de surface(s), Accessed : 1th July 2015. Available at <http://www.espci.fr/sites/www.espci.fr/IMG/pdf/Marceau-ESPCI.pdf>.
- [10] E.-D. Ciuculescu. *Synthèse et étude des propriétés de nanoparticules magnétiques de type cœur-coquille*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007.
- [11] C. Naccache. Catalyse hétérogène dans les procédés industriels. *Techniques de l'ingénieur Chimie verte : optimisation des modes de séparation, d'activation et de synthèse*, base documentaire : TIB493DUO(j1255), 2015.
- [12] P. Urchaga. *Préparation et caractérisations physicochimiques de nanoparticules de Platine à distribution de taille et de forme contrôlées*. PhD thesis, Université de Poitier, 2006.
- [13] D. R. Strongin, S. R. Bare, and G. A. Somorjai. The Effects of Aluminum Oxide in Restructuring Iron Single Crystal Surfaces for Ammonia Synthesis. *J. Catal.*, (103) :289–301, 1987.

-
- [14] D. Boulaud and A. Renoux. Physique des aérosols partie 1. *Techniques de l'ingénieur États de la matière*, base documentaire : TIB109DUO(af3612), 2015.
- [15] Wang C.-S., S. K. Friedlander, and L. Mädler. Nanoparticle aerosol science and technology : an overview. *China Particuology*, 3(5) :243 – 254, 2005.
- [16] Z. Hammadi, J.-P. Astier, and R. Morin. Protein Crystallization Induced by a Localized Voltage 2007. *Cryst. Growth Des.*, 7(8) :1472–1475, 2007.
- [17] Z. Hammadi, J.-P. Astier, R. Morin, and S. Veessler. Spatial and Temporal Control of Nucleation by Localized DC Electric Field. *Cryst. Growth Des.*, 9(8) :3346–3347, 2009.
- [18] E. Rühl, P.G.F. Bisling, B. Brutschy, and H. Baumgärtel. Photoionization of aromatic van der waals complexes in a supersonic jet. *Chem. Phys. Lett.*, 126(3–4) :232 – 237, 1986.
- [19] E. Rühl, H.W. Jochims, C. Schmale, E. Biller, A.P. Hitchcock, and H. Baumgärtel. Core-level excitation in argon clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 178(5–6) :558 – 564, 1991.
- [20] E. Rühl, C. Schmale, H. C. Schmelz, and H. Baumgärtel. The double ionization potentials of argon clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 191(5) :430 – 434, 1992.
- [21] E. Rühl, C. Heinzl, and H.W. Jochims. Fluorescence of Ar(2p)-excited argon clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 211(4) :403 – 409, 1993.
- [22] O. Björneholm, G. Öhrwall, and M. Tchapyguine. Free clusters studied by core-level spectroscopies. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A*, 601(1-2) :161 – 181, March 2009.
- [23] M. Tchapyguine, R. Feifel, R.R.T. Marinho, M. Gisselbrecht, Sorensen S.L., A. de Brito Naves, N. Mårtensson, S. Svensson, and O. Björneholm. Selective probing of the electronic structure of free clusters using resonant core-level spectroscopy. *Chem. Phys.*, 289(1) :3 – 13, 2003.
- [24] E. Rühl. Core level excitation, ionization, relaxation, and fragmentation of free clusters. *Int. J. Mass Spectrom.*, 229(3) :117–142, October 2003.
- [25] M. Lundwall, M. Tchapyguine, G. Öhrwall, R. Feifel, A. Lindblad, A. Lindgren, S. Sörensen, S. Svensson, and O. Björneholm. Radial surface segregation in free heterogeneous argon/krypton clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 392(4–6) :433 – 438, 2004.
- [26] H. Bergersen, M. Abu-samha, A. Lindblad, R.R.T. Marinho, D. Céolin, G. Öhrwall, L.J. Sæthre, M. Tchapyguine, K.J. Børve, S. Svensson, and O. Björneholm. First observation of vibrations in core-level photoelectron spectra of free neutral molecular clusters. *Chem. Phys. Lett.*, 429(1–3) :109 – 113, 2006.
- [27] J. Shu, K.R. Wilson, A. N. Arrowsmith, M. Ahmed, and S. R. Leone. Light Scattering of Ultrafine Silica Particles by VUV Synchrotron Radiation. *Nano Lett.*, 5(6) :1009–1015, 2005.
- [28] K.R. Wilson, S. Zou, J. Shu, E. Rühl, S.R. Leone, G.C. Schatz, and M. Ahmed. Size-Dependent Angular Distributions of Low-Energy Photoelectrons Emitted from NaCl Nanoparticles. *Nano Lett.*, 7(7) :2014–2019, 2007.

- [29] Berg M. J., Wilson K. R., Sorensen C. M., Chakrabarti A., and Ahmed M. Discrete dipole approximation for low-energy photoelectron emission from nacl nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 113(3) :259 – 265, 2012.
- [30] S. Zherebtsov, T. Fennel, J. Plenge, E. Antonsson, I. Znakovskaya, A. Wirth, O. Herrwerth, F. Suszmann, C. Peltz, I. Ahmad, S. A. Trushin, V. Pervak, S. Karsch, M. J. J. Vrakking, B. Langer, C. Graf, M. I. Stockman, F. Krausz, E. Rühl, and M. F. Kling. Controlled near-field enhanced electron acceleration from dielectric nanospheres with intense few-cycle laser fields. *Nat. Phys.*, 113(3) :259 – 265, 2012.
- [31] E. Antonsson, M. Patanen, C. Nicolas, J.J. Neville, S. Benkoula, A. Goel, and C. Miron. Complete Bromide Surface Segregation in Mixed NaCl / NaBr Aerosols Grown from Droplets. *Phys. Rev. X*, 5(1) :011025, March 2015.
- [32] K.R. Wilson, H. Bluhm, and M. Ahmed. ‘*Aerosol Photoemission*’, *Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy*. Taylor & Francis Inc., 2011.
- [33] J. Meinen, S. Khasminskaya, M. Eritt, T. Leisner, E. Antonsson, B. Langer, and E. Rühl. Core level photoionization on free sub-10-nm nanoparticles using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.*, 81(8) :085107, August 2010.
- [34] E. R. Mysak, D. E. Starr, K. R. Wilson, and H. Bluhm. Note : A combined aerodynamic lens/ambient pressure x-ray photoelectron spectroscopy experiment for the on-stream investigation of aerosol surfaces. *Rev. Sci. Instrum.*, 81(1) :016106, January 2010.
- [35] F. Gaie-Levrel, G.A. Garcia, M. Schwell, and L. Nahon. VUV state-selected photoionization of thermally-desorbed biomolecules by coupling an aerosol source to an imaging photoelectron/photoion coincidence spectrometer : case of the amino acids tryptophan and phenylalanine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(15) :7024–7036, April 2011.
- [36] E. Antonsson, H. Bresch, R. Lewinski, B. Wassermann, T. Leisner, C. Graf, B. Langer, and E. Rühl. Free nanoparticles studied by soft x-rays. *Chem. Phys. Lett.*, 559(0) :1 – 11, 2013.
- [37] M. A. Brown, I. Jordan, Beloqui R. A., A. Kleibert, H. J. Wörner, and J. A. Van Bokhoven. In situ photoelectron spectroscopy at the liquid/nanoparticle interface. *Surface Science*, 610 :1–6, 2013.
- [38] D.D. Sarma, Pralay K. Santra, Sumanta Mukherjee, and Angshuman Nag. X-ray photoelectron spectroscopy : A unique tool to determine the internal heterostructure of nanoparticles. *Chem. Mater.*, 25(8) :1222–1232, 2013.
- [39] Sumanta Mukherjee, Abhijit Hazarika, Pralay K. Santra, Ahmed L. Abdelhady, Mohammad Azad Malik, Mihaela Gorgoi, P. O’Brien, O. Karis, and D.D. Sarma. Determination of internal structures of heterogeneous nanocrystals using variable-energy photoemission spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 118(28) :15534–15540, 2014.

-
- [40] M. Tchapyguine, C. Zhang, T. Andersson, and O. Björneholm. Tuning the oxidation degree in sub-10 nm silver-oxide nanoparticles : from Ag_2O monoxide to $AgO_x(x > 1)$ superoxide. *Chem. Phys. Lett.*, 600 :96 – 102, 2014.
- [41] O. Sublemontier, C. Nicolas, D. Aureau, M. Patanen, H. Kintz, X.-J. Liu, M.-A. Gaveau, J.-L. Le Garrec, E. Robert, F.-A. Barreda, A. Etcheberry, J.B. Mitchell, and C. Miron. X-ray photoelectron spectroscopy of isolated nanoparticles. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(19) :3399–3403, 2014.
- [42] P. P. Edwards, R. L. Johnston, and C. N. R. Rao. On the Size-Induced Metal-Insulator Transition in Clusters and Small Particles, in *Metal Clusters in Chemistry*. Wiley, 3(1) :583–592, 1999.
- [43] C. Miron and P. Morin. *Photoelectron and Coincidence Spectroscopy*. Number 1. John Wiley & Sons, Ltd., 2011.
- [44] C. Miron. *Spectroscopie Auger de Molécules Polyatomiques : Rôle du Mouvement Nucléaire et de la Sélectivité de l'Excitation*. PhD thesis, Université Paris-Sud, Orsay, 1997.
- [45] H. Tissot. *Beyond the gap of pressure : XPS studies of interfaces at near ambient pressure*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris Centre, September 2014.
- [46] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy : Principles and Applications, Edition 2*. Springer Science Business Media, 2013.
- [47] F. Wooten. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, Inc. New-York & London, 1972.
- [48] Y.-P. Sun, C.-K. Wang, and F. Gel'mukhanov. Rotational doppler effect in x-ray photoionization. *Phys. Rev. A*, 82 :052506, November 2010.
- [49] T.D. Thomas, E. Kukk, K. Ueda, T. Ouchi, K. Sakai, T.X. Carroll, C. Nicolas, O. Travnikova, and C. Miron. Experimental observation of rotational doppler broadening in a molecular system. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :193009, May 2011.
- [50] P.H. Citrin, P. Eisenberger, and D.R. Hamann. Phonon broadening of x-ray photoemission linewidths. *Phys. Rev. Lett.*, 33 :965–969, October 1974.
- [51] P. S. Bagus, C. R. Brundle, and F. Parmigiani. Mechanisms Responsible for the Shifts of Core-Level Binding Energies Between Surface and Bulk Atoms of Metals. *Surf. Sci. Rep.*, 19 :265–283, 1993.
- [52] N. Mårtensson and B. Johansson. Core level binding energy shifts between free and condensed atoms. *Solid State Commun.*, 32 :791–794, 1979.
- [53] N. Mårtensson. On the origin of core-level binding energy shifts. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 75 :209–223, 1995.
- [54] R.L. Martin and Shirley D.A. *Electron Spectroscopy : Theory, Techniques and Applications*. Academic Press, 1977.

BIBLIOGRAPHIE

- [55] B. Lagarde, F. Sirotti, A. Taleb-Ibrahimi, C. Miron, and F. Polack. On the contribution of gratings with laterally graded groove depths to the design and performances of SOLEIL soft X-ray monochromators. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 425(15) :152022, March 2013.
- [56] T. Tritscher, J. Farnsworth, E. Filimundi, S. Elzey, H.-G. Horn, and O.F. Bischof. Fast Particle Size Distribution Measurements with SMPS utilizing a Novel Classifier. *Conf. Paper*, January 2014.
- [57] A. Lindblad, J. Söderström, C. Nicolas, and E. Robert. A multi purpose source chamber at the PLEIADES beamline at SOLEIL for spectroscopic studies of isolated species : Cold molecules, clusters, and nanoparticles. *Rev. Sci. Instrum.*, 84 :1–11, 2013.
- [58] X. Zhang, K.A. Smith, D.R. Worsnop, J. Jimenez, T. Jayne, C.E. Kolb, J.T. Jayne, and E. Charles. A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System : Part I . An Individual Lens or Nozzle. *Aerosol Sci. Technol.*, 36(October 2011) :617–631, 2002.
- [59] P.S.K. Liu, R. Deng, K.A. Smith, L.R. Williams, J.T. Jayne, M.R. Canagaratna, K. Moore, T.B. Onasch, D.R. Worsnop, and T. Deshler. Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System : Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, 41(8) :721–733, July 2007.
- [60] X. Wang, F.E. Kruis, and P.H. McMurry. Aerodynamic Focusing of Nanoparticles : I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles. *Aerosol Sci. Technol.*, 39(7) :611–623, July 2005.
- [61] X. Wang and P.H. McMurry. An experimental study of nanoparticle focusing with aerodynamic lenses. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258(1-3) :30–36, December 2006.
- [62] X. Wang and P.H. McMurry. A Design Tool for Aerodynamic Lens Systems. *Aerosol Sci. Technol.*, 40(5) :320–334, June 2006.
- [63] F.-A. Barreda, C. Nicolas, J.-B. Sirven, F.-X. Ouf, Lacour J.-L., E. Robert, S. Benkoula, J. Yon, C. Miron, and O. Sublemontier. In-situ characterization of nanoparticle beams focused with an aerodynamic lens by Laser-Induced Breakdown Detection. *Sci. Rep.*, accepted manuscript, 2015.
- [64] P. Morin and C. Miron. Ultrafast dissociation : An unexpected tool for probing molecular dynamics. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 185(8-9) :259–266, September 2012.
- [65] O. Travnikova, V. Kimberg, R. Flammioni, X.-J. Liu, M. Patanen, C. Nicolas, S. Svensson, and C. Miron. On Routes to Ultrafast Dissociation of Polyatomic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4 :2361–2366, 2013.
- [66] L. Douillard. Spectrométrie d’absorption des rayons x, Accessed : 22th June 2015. Available at <http://iramis.cea.fr/Phocea/file.php?class=coursfile=/ludovic.douillard/>.
- [67] S.T. Kim, K.M. Choudhary, S.N. Shah, J.H. Lee, G.M. Rothberg, M.L. Den Boer, and G.P. Williams. Photoemission extended Xray absorption fine structure of oxidized Al films. *J. Vac. Sci. Technol., A*, 5(4) :623–626, 1987.

-
- [68] P.S. Mangat, Y. Huttel, K.M. Schirm, Z. Hurych, and P. Soukiassian. Photoemission extended X-ray absorption fine structure (PEXAFS) : a new approach to probe surface and interface atomic geometry. *J. Phys. IV*, 4(9) :461–466, 1994.
- [69] N. Mårtensson, J. Soderstrom, S. Svensson, O. Travnikova, M. Patanen, C. Miron, L.J. S, K.J. Borve, T.D. Thomas, J.J. Kas, F.D. Vila, and J.J. Rehr. On the relation between X-ray Photoelectron Spectroscopy and XAFS. *J. Phys. : Conf. Ser.*, 430 :012131, April 2013.
- [70] J. Söderström, N. Mårtensson, O. Travnikova, M. Patanen, C. Miron, L.J. Sæthre, K.J. Børve, J.J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila, T.D. Thomas, and S. Svensson. Nonstoichiometric intensities in core photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :193005, May 2012.
- [71] C. Miron, C. Nicolas, O. Travnikova, P. Morin, Y. Sun, F. Gel'mukhanov, N. Kosugi, and V. Kimberg. Imaging molecular potentials using ultrahigh-resolution resonant photoemission. *Nat. Phys.*, 8(2) :135–138, December 2011.
- [72] D. Ayuso, M. Kimura, K. Kooser, M. Patanen, E. Plésiat, L. Argenti, S. Mondal, O. Travnikova, K. Sakai, A. Palacios, E. Kukk, P. Decleva, K. Ueda, F. Martín, and C. Miron. Vibrationally Resolved B 1s Photoionization Cross Section of BF₃. *J. Phys. Chem. A*, 119(23) :5971–8, June 2015.
- [73] E. Plésiat, L. Argenti, E. Kukk, C. Miron, K. Ueda, P. Decleva, and F. Martín. Intramolecular electron diffraction in vibrationally resolved *k*-shell photoionization of methane. *Phys. Rev. A*, 85 :023409, February 2012.
- [74] K. Ueda, C. Miron, E. Plésiat, L. Argenti, M. Patanen, K. Kooser, D. Ayuso, S. Mondal, M. Kimura, K. Sakai, O. Travnikova, A. Palacios, P. Decleva, E. Kukk, and F. Martín. Intramolecular photoelectron diffraction in the gas phase. *J. Chem. Phys.*, 139(12) :124306, September 2013.
- [75] M. Patanen, C. Nicolas, X.-J. Liu, O. Travnikova, and C. Miron. Structural characterization of small Xe clusters using their 5s correlation satellite electron spectrum. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(25) :10112–7, July 2013.
- [76] Liu X.-J., N.A. Cherepkov, S.K. Semenov, V. Kimberg, F. Gel'mukhanov, G. Prümper, T. Lischke, T. Tanaka, M. Hoshino, H. Tanaka, and K. Ueda. Young's double-slit experiment using core-level photoemission from N₂ : revisiting cohen–fano's two-centre interference phenomenon. *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys.*, 39(23) :4801, 2006.
- [77] S.E. Canton, E. Plésiat, J.D. Bozek, B.S. Rude, P. Decleva, and F. Martín. Direct observation of young's double-slit interferences in vibrationally resolved photoionization of diatomic molecules. *P. Natl Acad. Sci.*, 108(18) :7302–7306, 2011.
- [78] R.K. Kushawaha, M. Patanen, R. Guillemin, L. Journal, C. Miron, M. Simon, M.-N. Piancastelli, C. Skates, and P. Decleva. From double-slit interference to structural information in simple hydrocarbons. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 110(38) :15201–6, September 2013.

BIBLIOGRAPHIE

- [79] E. Rühl, C. Heinzl, A.P. Hitchcock, and H. Baumgärtel. Ar 2p spectroscopy of free argon clusters. *J. Chem. Phys.*, 98(4) :2653, 1993.
- [80] E. Rühl, C. Heinzl, A. P. Hitchcock, H. Schmelz, C. Reynaud, and H. Baumgärtel. K-shell spectroscopy of Ar clusters. *J. Chem. Phys.*, 98(9), May 1993.
- [81] M. Tchapyguine. Cluster science with synchrotron radiation and photoelectron spectroscopy, 2008.
- [82] M. Lundwall, W. Pokapanich, H. Bergersen, A. Lindblad, T. Rander, G. Ohrwall, M. Tchapyguine, S. Barth, U. Hergenbahn, S. Svensson, and O. Björneholm. Self-assembled heterogeneous argon/neon core-shell clusters studied by photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 126(21) :214706, June 2007.
- [83] L.S. Cederbaum, J. Zobeley, and F. Tarantelli. Giant Intermolecular Decay and Fragmentation of Clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 79 :4778, 1997.
- [84] T. Jahnke. Interatomic and intermolecular Coulombic decay : the coming of age story. *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys.*, 48 :082001, 2015.
- [85] O. F. Hagena. Cluster Formation in Expanding Supersonic Jets : Effect of Pressure, Temperature, Nozzle Size, and Test Gas. *J. Chem. Phys.*, 56(5) :1793, 1972.
- [86] M. Patanen, S. Benkoula, C. Nicolas, E. Antonsson, Goel A., J. Neville, and C. Miron. Interatomic scattering in energy dependent photoelectron spectra of Ar Clusters. *J. Chem. Phys.*, (25), July 2015. accepted manuscript.
- [87] K. Nakata and A. Fujishima. TiO_2 photocatalysis : Design and applications. *J. Photoch. Photobio. C*, 13(3) :169–189, September 2012.
- [88] M. Umar and H. Abdul Aziz. *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, Chapter 8*. In-Tech, January 2013. Available at <http://www.intechopen.com/books/organic-pollutants-monitoring-risk-and-treatment/photocatalytic-degradation-of-organic-pollutants-in-water>.
- [89] A. Fujishima, T.N. Rao, and D.A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photoch. Photobio. C*, 1 :1–21, 2000.
- [90] A. Fujishima, X. Zhang, and D.A. Tryk. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.*, 63(12) :515 – 582, 2008.
- [91] F. Labat, P. Baranek, and C. Adamo. Structural and electronic properties of selected rutile and anatase TiO_2 surfaces : an ab initio investigation. *J. Chem. Theory Comput.*, 4(2) :341–352, 2008.
- [92] R.S. Kavathekar, N.J. English, and J.M.D. MacElroy. Spatial distribution of adsorbed water layers at the TiO_2 rutile and anatase interfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 554 :102–106, December 2012.
- [93] N.M. Dimitrijevic, B.K. Vijayan, O.G. Poluektov, T. Rajh, K.A. Gray, H. He, and P. Zapol. Role of Water and Carbonates in Photocatalytic Transformation of CO_2 to CH_4 on Titania. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(11) :3964–3971, 2011.

-
- [94] U. Diebold. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48(5-8) :53–229, January 2003.
- [95] M.B. Hugenschmidt, L. Gamble, and C.T. Campbell. The interaction of H₂O with a TiO₂(110) surface. *Surf. Sci.*, 302(3) :329–340, February 1994.
- [96] M.A. Henderson. Structural sensitivity in the dissociation of water on TiO₂ single-crystal surfaces. *Langmuir*, 7463(10) :5093–5098, 1996.
- [97] M.A. Henderson. The interaction of water with solid surfaces : fundamental aspects revisited. *Surf. Sci. Rep.*, 46 :1–308, 2002.
- [98] R.L. Kurtz, R. Stockbauer, T.E. Madey, E. Roman, and J.L.D.E. Segovia. Synchrotron Radiation Studies of H₂O Adsorption on TiO₂ (110). *Surf. Sci.*, 218 :178–200, 1989.
- [99] J. Matthiesen, J. Hansen, S. Wendt, E. Lira, R. Schaub, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, and B. Hammer. Formation and Diffusion of Water Dimers on Rutile TiO₂ (110). *Phys. Rev. Lett.*, 102(22) :226101, June 2009.
- [100] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlström, M.D. Rasmussen, P. Thosttrup, L.M. Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, and F. Besenbacher. Oxygen vacancies on TiO₂(110) and their interaction with H₂O and O₂ : A combined high-resolution STM and DFT study. *Surf. Sci.*, 598(1-3) :226–245, December 2005.
- [101] V.N. Koparde and P.T. Cummings. Molecular Dynamics Study of Water Adsorption on TiO₂ Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 111(19) :6920–6926, 2007.
- [102] H. Cheng and A. Selloni. Hydroxide ions at the water/anatase TiO₂(101) interface : structure and electronic states from first principles molecular dynamics. *Langmuir*, 26(13) :11518–25, jul 2010.
- [103] R. Pugliese and G. Paolucci. Atomic calculation of photoionization cross-sections and asymmetry parameters., Accessed : 20th July 2015. <https://vuo.elettra.eu/services/elements/WebElements.html>.
- [104] M.A. Brown, R. Seidel, S. Thürmer, M. Faubel, J.C. Hemminger, J.A. van Bokhoven, B. Winter, and M. Sterrer. Electronic structure of sub-10 nm colloidal silica nanoparticles measured by in situ photoelectron spectroscopy at the aqueous-solid interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13(28) :12720–12723, July 2011.
- [105] M.P. Seah and W.A. Dench. Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces : A standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Path in Solids. *Surf. Interface Anal.*, 1(1) :2–11, 1979.
- [106] N. Ottosson, M. Faubel, S.E. Bradforth, P. Jungwirth, and B. Winter. Photoelectron spectroscopy of liquid water and aqueous solution : Electron effective attenuation lengths and emission-angle anisotropy. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 177(2-3) :60–70, March 2010.
- [107] D. Emfietzoglou, I. Kyriakou, I. Abril, R. Garcia-Molina, I.D. Petsalakis, H. Nikjoo, and A. Pathak. Electron inelastic mean free paths in biological matter based on dielectric theory and local-field corrections. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 267(1) :45–52, January 2009.

BIBLIOGRAPHIE

- [108] H. Nikjoo, S. Uehara, D. Emfietzoglou, and A. Brahme. Heavy charged particles in radiation biology and biophysics. *New J. Phys.*, 10(7) :075006, July 2008.
- [109] A. Opitz, M. Scherge, S.I.-U Ahmed, and J.A. Schaefer. A comparative investigation of thickness measurements of ultra-thin water films by scanning probe techniques. *J. Appl. Phys.*, 101 :1–24, January 2007.
- [110] R.A. Spurr and H. Myers. Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with an X-Ray diffractometer. *Anal. Chem.*, 29(5) :760–762, 1957.
- [111] C. Rath, P. Mohanty, A.C. Pandey, and N.C. Mishra. Oxygen vacancy induced structural phase transformation in TiO₂ nanoparticles. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 42(20) :205101, October 2009.
- [112] S.-W. Yeh, H.-H. Ko, H.-M. Chiang, Y.-L. Chen, J.-H. Lee, C.-M. Wen, and M.-C. Wang. Characteristics and properties of a novel in situ method of synthesizing Mesoporous TiO₂ nanopowders by a simple coprecipitation process without adding surfactant. *J. Alloys Compd.*, 613 :107–116, November 2014.
- [113] J. Matharu, G. Cabailh, and G. Thornton. Synthesis of TiO₂ (110) ultra-thin films on W(100) and their reactions with H₂O. *Surf. Sci.*, 616(110) :198–205, October 2013.
- [114] H. Perron, J. Vandenborre, C. Domain, R. Drot, J. Roques, E. Simoni, J.-J. Ehrhardt, and H. Catalette. Combined investigation of water sorption on TiO₂ rutile (110) single crystal face : XPS vs. periodic DFT. *Surf. Sci.*, 601(2) :518–527, January 2007.
- [115] A. Iwabuchi, C.-K. Choo, and K. Tanaka. Titania Nanoparticles Prepared with Pulsed Laser Ablation of Rutile Single Crystals in Water. *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys.*, 108 :10863–10871, 2004.
- [116] L.-Q. Wang, D.R. Baer, M.H. Engelhard, and A.N. Shultz. The adsorption of liquid and vapor water on TiO₂ (110) surfaces : the role of defects. *Surf. Sci.*, 344 :237–250, 1995.
- [117] S. Södergren, H. Siegbahn, H. Lindstro, A. Hagfeldt, and S.-E. Lindquist. Lithium Intercalation in Nanoporous Anatase TiO₂ Studied with XPS. *J. Phys. Chem. B*, 101(16) :3087–3090, 1997.
- [118] E.L. Bullock, L. Patthey, and S.G. Steinemann. Clean and hydroxylated rutile TiO₂ (110) surfaces studied by x-ray photoelectron spectroscopy. *Surf. Sci.*, 352–354(95) :504–510, September 1996.
- [119] L.E. Walle, A. Borg, P. Uvdal, and A. Sandell. Probing the influence from residual Ti interstitials on water adsorption on TiO₂ (110). *Phys. Rev. B*, 86(20) :205415, November 2012.
- [120] P.Y. Jouan, C. Peignon, Ch. Cardinaud, and G. Lempérière. Characterisation of TiN coatings and of the TiN/Si interface by x-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.*, 68 :595–603, 1993.
- [121] Benoit R., Durand Y., Narjoux B., and Quintana G. Spectra and data base for XPS, AES, UPS and ESCA, photoelectrons., Accessed : 8th December 2014. Available at <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php>.

- [122] G. Ketteler, S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, D.E. Starr, D.F. Ogletree, H. Ogasawara, A. Nilsson, and M. Salmeron. The Nature of Water Nucleation Sites on TiO_2 (110) Surfaces Revealed by Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2(110) :8278–8282, 2007.
- [123] M. Patel, G. Mallia, L. Liborio, and N.M. Harrison. Water adsorption on rutile TiO_2 (110) for applications in solar hydrogen production : A systematic hybrid-exchange density functional study. *Phys. Rev. B*, 86(4) :045302, July 2012.
- [124] C.M. Yim, C.L. Pang, and G. Thornton. Oxygen Vacancy Origin of the Surface Band-Gap State of TiO_2 (110). *Phys. Rev. Lett.*, 104(3) :036806, January 2010.
- [125] T.K. Sham and M.S. Lazarus. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies of clean and hydrated TiO_2 (rutile) surfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 68(2) :426–432, 1979.
- [126] D.A. Duncan, F. F. Allegretti, and D.P. Woodruff. Water does partially dissociate on the perfect TiO_2 (110) surface : a quantitative structure determination. *Phys. Rev. B*, 86(045411), 2012.
- [127] S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron, and A. Nilsson. In-situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20(110) :184025, 2007.
- [128] A. Slaoui. Nanostructures pour cellules photovoltaïques inorganiques. *Techniques de l'ingénieur Innovations en nouvelles énergies*, base documentaire : TIB503DUO(nm5200), 2015.
- [129] L.J. Borrero-Gonzalez, L.A.O. Nunes, M.R.B. Andreetta, J. Wojcik, P. Mascher, Y.A. Pusep, D. Comedi, and F.E.G. Guimaraes. The role of quantum confinement and crystalline structure on excitonic lifetimes in silicon nanoclusters. *J. Appl. Phys.*, 108(1) :013105, 2010.
- [130] C. Javaux. *Etude de la réduction du phénomène de clignotement dans les nanocristaux semi-conducteurs de CdSe/CdS à coque épaisse*. PhD thesis, Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.
- [131] S.P. Purohit and K.C. Mathur. Photoabsorption and photoelectric process in Si nanocrystallites. *Appl. Phys. Lett.*, 98(4) :043106, 2011.
- [132] P. Spinicelli. *Contrôle des propriétés quantiques de fluorescence des nanocristaux semi-conducteurs*. PhD thesis, Paris-Diderot - Paris VII, 2009.
- [133] U. Woggon, H. Giessen, F. Gindele, O. Wind, B. Fluegel, and N. Peyghambarian. Ultrafast energy relaxation in quantum dots. *Phys. Rev. B*, 54(24) :681–690, 1996.
- [134] G.D. Scholes and G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nat. Mater.*, 5 :683–696, 2006.
- [135] J. Oh, H.-C. Yuan, and H.M. Branz. An 18.2%-efficient black-silicon solar cell achieved through control of carrier recombination in nanostructures. *Nature nanotechnology*, 7(11) :743–748, November 2012.
- [136] M.V. Wolkin, J. Jorne, and P.M. Fauchet. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots : The Role of Oxygen. *Phys. Rev. Lett.*, 82(1) :197–200, 1999.

BIBLIOGRAPHIE

- [137] N.-M. Park, T.-S. Kim, and S.-J. Park. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 78(17) :2575, 2001.
- [138] D. König, J. Rudd, M.A. Green, and G. Conibeer. Impact of interface on the effective band gap of Si quantum dots. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(6-7) :753–758, June 2009.
- [139] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, M. Galli, and T.F. Krauss. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics. *Nat. Nanotechnol.*, 9(1) :19–32, January 2014.
- [140] M. Hiruoka, K. Sato, and K. Hirakuri. Correlation between surface composition and luminescence of nanocrystalline silicon particles dispersed in pure water. *J. Appl. Phys.*, 102(024308) :1–4, 2007.
- [141] G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-C. Cho, C.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, and K.-L. Lin. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells. *Thin Solid Films*, 511-512 :654–662, July 2006.
- [142] R.J. Walters, G.I. Bourianoff, and H.A. Atwater. Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals. *Nat. Mater.*, 4(2) :143–146, February 2005.
- [143] A. Polman. Teaching silicon new tricks. *Nat. Mater.*, 1 :10–12, 2002.
- [144] M. Lannoo. The role of dangling bonds in the properties of surfaces and interfaces of semiconductors. *Rev. Phys. Appl.*, 25 :887–894, 1990.
- [145] H. Yu, J.-Q. Zeng, and Z.-R. Qiu. *Silicon Nanocrystals, Chapter 7*. InTech. Available at <http://www.intechopen.com/books/crystalline-silicon-properties-and-uses/silicon-nanocrystals>.
- [146] A. Hemeryck. *Modélisation à l'échelle atomique des premiers stades de l'oxydation du silicium : théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Monte Carlo cinétique*. PhD thesis, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008.
- [147] L. Favaro. *Etude théorique de l'oxydation de la face (100) du silicium par l'eau*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2006.
- [148] J. Dalla Torre, J.-L. Bocquet, Y. Limoge, J.-P. Crocombette, E. Adam, G. Martin, T. Baron, P. Rivallin, and P. Mur. Study of self-limiting oxidation of silicon nanoclusters by atomistic simulations. *J. Appl. Phys.*, 92(2) :1084, 2002.
- [149] R.N. Pereira, D.J. Rowe, R.J. Anthony, and U. Kortshagen. Oxidation of freestanding silicon nanocrystals probed with electron spin resonance of interfacial dangling bonds. *Phys. Rev. B*, 83(15) :155327, April 2011.
- [150] A. Laref, N. Alshammari, S. Laref, and S.J. Luo. Surface passivation effects on the electronic and optical properties of silicon quantum dots. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 120 :622–630, January 2014.
- [151] S. Schuppler, S.L. Friedman, M.A. Marcus, D.L. Adler, and Y.-H. Xie. Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized Si nanocrystals and H-passivated porous Si. *Phys. Rev. B*, 52(7) :4210–4923, 1995.

-
- [152] B. Gelloz and N. Koshida. Mechanism of a remarkable enhancement in the light emission from nanocrystalline porous silicon annealed in high-pressure water vapor. *J. Appl. Phys.*, 98(12) :123509, 2005.
- [153] H. Kintz. *Réalisation de couches minces nanocomposites par un procédé original couplant la pyrolyse laser et la pulvérisation magnétron : application aux cellules solaires tout silicium de troisième génération*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, 2013.
- [154] B.E. Deal and A.S. Grove. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon. *J. Appl. Phys.*, 36(12) :3770, 1965.
- [155] A. Pasquarello, M.S. Hybertsen, and R. Car. Theory of Si 2 p core-level shifts at the Si (001)-SiO₂ interface. *Phys. Rev. B*, 53(16) :942–950, 1996.
- [156] H. Hofmeister, F. Huisken, and B. Kohn. Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane. *Eur. Phys. J. D*, 9 :137–140, 1999.
- [157] C. Lee. Simulation of Silicon thermal oxidation. *Phys. Rev. B*, 36(5) :2793–2798, 1987.
- [158] A. Puzder, A.J. Williamson, J.C. Grossman, and G. Galli. Surface Chemistry of Silicon Nanoclusters. *Phys. Rev. Lett.*, 88(9) :097401, February 2002.
- [159] O. Renault, R. Marlier, M. Gely, B. De Salvo, T. Baron, M. Hansson, and N.T. Barrett. Synchrotron radiation x-ray photoelectron spectroscopy of Si nanocrystals grown onto Al₂O₃/Si surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 87(16) :163119, 2005.
- [160] F.J. Himpsel, F.R. Mc Feeley, A. Taleb-Ibrahimi, and J.A. Yarmoff. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface. *Phys. Rev. B*, 38(9) :6084–6096, 1988.
- [161] Z.H. Lu, M.J. Graham, D.T. Jiang, and K.H. Tan. SiO₂/Si(100) interface studied by Al K α x-ray and synchrotron radiation photoelectron spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 63(21) :2941, 1993.
- [162] J. Oh, H. Yeom, Y. Hagimoto, K. Ono, M. Oshima, N. Hirashita, M. Nywa, A. Toriumi, and A. Kikizaki. Chemical structure of the ultrathin SiO₂/Si(100) interface : An angle-resolved Si 2p photoemission study. *Phys. Rev. B*, 63(20) :205310, April 2001.
- [163] D.-Q. Yang, J.-N. Gillet, M. Meunier, and E. Sacher. Room temperature oxidation kinetics of Si nanoparticles in air, determined by x-ray photoelectron spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 97(2) :024303, 2005.
- [164] K.Z. Zhang, J.N. Greeley, Mark M. Banaszak Holl, and F.R. McFeely. The role of extra-atomic relaxation in determining Si2p binding energy shifts at silicon/silicon oxide interfaces. *J. Appl. Phys.*, 82(5) :2298, 1997.
- [165] C.M. Teodorescu. Image molecular dipoles in surface enhanced raman scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :21302–21314, 2015.

BIBLIOGRAPHIE

- [166] O. Yazyev and A. Pasquarello. Origin of Fine Structure in Si 2p Photoelectron Spectra at Silicon Surfaces and Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 96(15) :157601, April 2006.
- [167] F. Jolly, G. Dufour, and C. Grupp. Oxidized silicon surfaces studied by high resolution Si 2p core-level photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 280 :150–155, 2001.
- [168] M. Fujii, K. Toshikiyo, Y. Takase, Y. Yamaguchi, and S. Hayashi. Below bulk-band-gap photoluminescence at room temperature from heavily P- and B-doped Si nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 94(3) :1990, 2003.
- [169] M. Green. *Third Generation Photovoltaics : Advanced Solar Energy Conversion.*, volume 12. Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [170] D.J. Norris, A.L. Efros, and S.C. Erwin. Doped nanocrystals. *Science (New-York)*, 319(5871) :1776–1779, March 2008.
- [171] G. Conibeer, M. Green, E.-C. Cho, D. König, Y.-H. Cho, T. Fangsuwannarak, G. Scardera, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, S. Huang, D. Song, C. Flynn, S. Park, X. Hao, and D. Mansfield. Silicon quantum dot nanostructures for tandem photovoltaic cells. *Thin Solid Films*, 516(20) :6748–6756, August 2008.
- [172] S. Park, E. Cho, D. Song, G. Conibeer, and M.A. Green. n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(6-7) :684–690, June 2009.
- [173] X.D. Pi, R. Gresback, R.W. Liptak, S.A. Campbell, and U. Kortshagen. Doping efficiency, dopant location, and oxidation of Si nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.*, 92(12) :123102, 2008.
- [174] X.J. Hao, E-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, S.C. Park, G. Conibeer, and M.a. Green. Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dot tandem solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93(2) :273–279, February 2009.
- [175] B.D. Anderson and J.B. Tracy. Nanoparticle conversion chemistry : Kirkendall effect, galvanic exchange, and anion exchange. *Nanoscale*, 6 :12195–12216, 2014.
- [176] M. Xie, D. Li, L. Chen, F. Wang, X. Zhu, and D. Yang. The location and doping effect of boron in Si nanocrystals embedded silicon oxide film. *Appl. Phys. Lett.*, 102(12) :123108, 2013.
- [177] R. Guerra and S. Ossicini. Preferential Positioning of Dopants and Co-Dopants in Embedded. *J. Am. Chem. Soc.*, 136 :4404 – 4409, February 2014.
- [178] X.J. Hao, E.-C. Cho, C. Flynn, Y.S. Shen, G. Conibeer, and M.A. Green. Effects of boron doping on the structural and optical properties of silicon nanocrystals in a silicon dioxide matrix. *Nanotechnology*, 19(42) :424019, October 2008.
- [179] A.B. McLean, L.J. Terminello, and F.J. Himpsel. Electronic structure of Si(111)-B(3 3)R30 studied by Si 2p and B 1s core-level photoelectron spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 41(11) :7694–7700, 1990.
- [180] F.J. Esposito, P. Aebi, T. Tyliczszak, A.P. Hitchcock, M. Kasrai, J.D. Bozek, T.E. Jackman, and S.R. Rolfe. Boron K-shell spectroscopy of boron-doped silicon. *J. Vac. Sci. Technol.*, A, 9(3) :1663, May 1991.

- [181] M.E. Fleet and S. Muthupari. Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES. *J. Non-Cryst. Solids*, 255 :233–241, 1999.
- [182] D. Li and W. Ontario. B K-edge XANES of crystalline and amorphous inorganic materials. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 79 :71–73, 1996.
- [183] L.E. Jones and P.A. Thrower. Influence of Boron on Carbon Fiber Microstructure, Physical Properties, and Oxidation Behavior. *Carbon*, 29(2) :251–269, 1991.
- [184] D.H. Zhong, H. Sano, Y. Uchiyama, and K. Kobayashi. Effect of low-level boron doping on oxidation behavior of polyimide-derived carbon films. *Carbon*, 38(2000) :1199–1206, 1999.
- [185] L.R. Radovic, M. Karra, K. Skokova, and P.A. Thrower. The Role of Substitutional Boron in Carbon Oxidation. *Carbon*, 36(12) :1841–1854, 1998.
- [186] S.G. Grancharov, H. Zeng, S. Sun, S.X. Wang, S.O. Brien, C.B. Murray, J.R. Kirtley, and G.A. Held. Bio-functionalization of Monodisperse Magnetic Nanoparticles and Their Use as Biomolecular Labels in a Magnetic Tunnel Junction Based Sensor. *J. Phys. Chem. B*, 109 :13030–13035, 2005.
- [187] D. Lembo and R. Cavalli. Nanoparticulate delivery systems for antiviral drugs. *Antivir. Chem. Chemoth.*, 21(2) :53–70, January 2010.
- [188] S. Mornet. *Synthèse et modification chimique de la surface de nanoparticules de maghémite à des fins d'applications biomédicales*. PhD thesis, Université de Bordeaux I, 2002.
- [189] T. Endo, K. Kerman, N. Nagatani, H.M. Hiepa, D.-K. Kim, Y. Yonezawa, K. Nakano, and E. Tammiya. Multiple Label-Free Detection of Antigen - Antibody Reaction Using Localized Surface Plasmon Resonance-Based Core - Shell Structured Nanoparticle Layer Nanochip. *Anal. Chem.*, 78(18) :6465–6475, 2006.
- [190] H.M. Osorio, P. Cea, L.M. Ballesteros, I. Gascón, S. Marqués-González, R.J. Nichols, F. Pérez-Murano, P.J. Low, and S. Martín. Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films. *J. Mater. Chem. C*, 2(35) :7348, July 2014.
- [191] T. Maldiney, A. Bessière, J. Seguin, E. Teston, S.K. Sharma, B. Viana, A.J.J. Bos, P. Dorenbos, M. Besodes, D. Gourier, D. Scherman, and C. Richard. The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat. Mater.*, 13(4) :418–426, April 2014.
- [192] G. Tosi, L. Bondioli, B. Ruozi, L. Badiali, G.M. Severini, S. Biffi, A. De Vita, B. Bortot, D. Dolcetta, F. Forni, and M.A. Vandelli. NIR-labeled nanoparticles engineered for brain targeting : in vivo optical imaging application and fluorescent microscopy evidences. *J. Neural Transm.*, 118(1) :145–153, January 2011.
- [193] C. Loos, T. Syrovets, A. Musyanovych, V. Mailänder, K. Landfester, G.U. Nienhaus, and T. Simmet. Functionalized polystyrene nanoparticles as a platform for studying bio-nano interactions. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 5 :2403–2412, January 2014.

BIBLIOGRAPHIE

- [194] M.M. Browne, G.V. Lubarsky, M.R. Davidson, and R.H. Bradley. Protein adsorption onto polystyrene surfaces studied by XPS and AFM. *Surf. Sci.*, 553(1-3) :155–167, March 2004.
- [195] A.K. Boal, F. Ilhan, J.E. Derouchey, T. Thurn-albrecht, T.P. Russell, and V.M. Rotello. Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates. *Nature*, 404 :746–748, April 2000.
- [196] B. Lepoittevin, S. Masson, V. Huc, C. Haut, and P. Roger. Synthesis particles and characterization of glycosylated nanoparticles. *e-Polymers*, (032) :1–15, 2006.
- [197] N. Fritsch-Vinson. Synthèse de nanoparticules fonctionnalisées par polymérisation radicalaire en émulsion sans tensio-actif et étude bactériologique. Master's thesis, Université Paris-Sud ICCMO, 2014.
- [198] A. Gessner, A. Lieske, B. Paulke, and R.H. Mu. Functional groups on polystyrene model nanoparticles : influence on protein adsorption. *J. Biomed. Mater. Res.*, 65A(3) :319–326, 2003.
- [199] M.R.F. Siggel, C. Field, L.J. Sæ thre, K.J. Borve, and T.D. Thomas. High resolution photoelectron spectroscopy of sulfur 2p electrons in H_2S , SO_2 , CS_2 , and OCS. *J. Chem. Phys.*, 105(20) :9035, 1996.
- [200] L. Silipigni, G.D. Luca, T. Quattrone, L.M. Scolaro, G. Salvato, and V. Grasso. An XPS analysis of the interaction of meso -tetrakis(N-methylpyridinium-4-yl)porphyrin with exfoliated manganese thiophosphate. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18(24) :5759–5772, June 2006.
- [201] O. Cavalleri, G. Gonella, S. Terreni, M. Vignolo, P. Pelori, L. Floreano, A. Morgante, M. Canepa, and R. Rolandi. High resolution XPS of the S 2p core level region of the L-cysteine/gold interface. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16(26) :S2477–S2482, July 2004.
- [202] N. Mårtensson, A.B. Preobrajenski, and F. Hennies. Bonding and dynamics of surface systems probed by soft X-rays. *Eur. Phys. J. "Special Topics"*, 169(1) :133–140, May 2009.
- [203] A. Rodriguez, P. Liu, M. Pe, G. Liu, and J. Hrbek. Destruction of SO_2 on Au and Cu Nanoparticles Dispersed on MgO (100) and CeO_2 (111). *J. Phys. Chem. A*, 114(11) :3802–3810, 2010.
- [204] B. Eriksson, S. Svensson, N. Mårtensson, and U. Gelius. The 2p shake-up spectrum of argon : effects of intermediate coupling. *J. Phys. B : At., Mol. Opt. Phys.*, 21(8) :1371–1378, 1999.
- [205] G.V. Lubarsky, M.R. Davidson, and R.H. Bradley. Elastic modulus, oxidation depth and adhesion force of surface modified polystyrene studied by AFM and XPS. *Surf. Sci.*, 558(1-3) :135–144, June 2004.
- [206] D.O.H. Teare and R.H. Bradley. Surface characterization and ageing of ultraviolet – ozone-treated polymers using atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy. *Surf. Interface Anal.*, 283(November 1999) :276–283, 2000.
- [207] C. Girardeaux. Analysis of Polystyrene (PS) by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, 4(2) :130, April 1996.
- [208] W.K. Way, S.W. Rosencrance, N. Winograd, and D.A. Shirley. Polystyrene by xps. *Surf. Sci. Spectra*, 2(1) :67–70, 1993.

-
- [209] A. Doren. Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS. *Surf. Sci. Spectra*, 3(4) :337, October 1994.
- [210] S. Pereck. Les elements chimiques - propriétés - électronégativité (pauling)., June 2013. <http://www.elementschimiques.fr/?fr/proprietes/chimiques/electronegativite-pauling>.
- [211] J.S. Stevens and S.L.M. Schroeder. Quantitative analysis of saccharides by X-ray photoelectron spectroscopy. *Surf. Interface Anal.*, 41(6) :453–462, June 2009.
- [212] S. Dahle, J. Meuthen, W. Viöl, and W. Maus-Friedrichs. Adsorption of silver on glucose studied with MIES, UPS, XPS and AFM. *Appl. Surf. Sci.*, 284 :514 – 522, 2013.
- [213] A. Richter, A. Janke, S. Zschoche, R. Zimmermann, K.-J. Eichhorn, B. Voit, and D. Appelhans. pH-Stable Hyperbranched Poly(ethyleneimine) -Maltose Films for the Interaction with Phosphate Containing Drugs. *New J. Chem.*, Supplement, 2010.
- [214] J. Casimiro. Modifications de matériaux polymères pour des visées antibactériennes., Dec 2011.
- [215] E.H. Lock, D.Y. Petrovykh, P. Mack, T. Carney, R.G. White, S.G. Walton, and R.F. Fernsler. Surface composition, chemistry, and structure of polystyrene modified by electron-beam-generated plasma. *Langmuir*, 26(11) :8857–8868, June 2010.
- [216] J.J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano, and J.J. Verbist. Polymer Primary Structures Studied by ESCA and ECHO Methods. *Phys. Scr.*, 16 :329–338, 1977.
- [217] R. Foerch, G. Beamson, and D. Briggs. XPS Valence band analysis of plasma-treated polymers. *Surf. Interface Anal.*, 17 :842–846, 1991.
- [218] K.R. Wilson, D.S. Peterka, M. Jimenez-Cruz, S.R. Leone, and M. Ahmed. VUV photoelectron imaging of biological nanoparticles : ionization energy determination of nanophase glycine and phenylalanine-glycine-glycine. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8(16) :1884–1890, April 2006.
- [219] X.-J. Liu, C. Nicolas, M. Patanen, E. Robert, V. Kimberg, P. Morin, C. Miron, C. Reynaud, O. Sublemontier, G. Saidani, J.-L. Le Garrec, J.B.A. Mitchell, E. Antonsson, C. Graff, and E. Rühl. The dependance of electron angular distribution from SiO₂ nanoparticles on the particle size and photon energy. *under submission*, 2014.
- [220] J.C. Vickerman and I.S. Gilmore. *Surface Analysis : the Principal Techniques, 2nd Edition*. John Wiley Sons, Chichester, 2009.
- [221] M. Rabe, D. Verdes, and S. Seeger. Understanding protein adsorption phenomena at solid surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162(1-2) :87–106, February 2011.
- [222] M.T. Swihart. Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Colloids Interf. Sci.*, 8 :127–133, 2003.
- [223] L. Nahon, N. De Oliveira, G. A. Garcia, J.-F. Gil, B. Pilette, O. Marcouillé, B. Lagarde, and F. Polack. DESIRS : a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. *J. Synchrotron Radiat.*, 19(4) :508–520, July 2012.

BIBLIOGRAPHIE

- [224] G.A. Garcia, B.K. Cunha de Miranda, M. Tia, S. Daly, and L. Nahon. DELICIOUS III : a multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies. *Rev. Sci. Instrum.*, 84(5) :053112, May 2013.