



HAL
open science

Réactivité de nanoparticules d'oxydes d'orientations définies

Francia Haque

► **To cite this version:**

Francia Haque. Réactivité de nanoparticules d'oxydes d'orientations définies. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2015. Français. NNT : 2015PA066420 . tel-01614462

HAL Id: tel-01614462

<https://theses.hal.science/tel-01614462>

Submitted on 11 Oct 2017

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 Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Institut des NanoSciences de Paris / Equipe Oxydes en basses dimensions

Réactivité de nanoparticules d'oxydes d'orientations définies

Par Francia HAQUE

Thèse de doctorat de Sciences des Matériaux

Dirigée par Jacques JUPILLE et Slavica STANKIC

Présentée et soutenue publiquement le 09 Octobre 2015

Devant un jury composé de :

M. Cédric CARTERET	Professeur (LCPME, Nancy)	Rapporteur
M. Claude HENRY	Directeur de recherche (CINaM, Marseille)	Rapporteur
Mme Sylvie BOURGEOIS	Directeur de recherche (ICB, Dijon)	Examineur
M. Philippe MARCUS	Directeur de recherche (ENSCP, Paris)	Examineur
M. Jacques JUPILLE	Directeur de recherche (INSP, Paris)	Directeur de thèse
Mme Slavica STANKIC	Chargé de recherche (INSP, Paris)	Co-directeur de thèse

*A mes parents,
à mes sœurs et beau-frère,
à mes amis proches,
à Hanna.*

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier mon encadrante Slavica Stankic sans qui je n'aurais fait cette thèse. J'ai commencé par un simple projet expérimental de dix jours avec vous que j'ai poursuivi en stage. Qui aurait cru à ce moment-là que, trois ans plus tard, je serais encore là ? Merci pour votre aide lors de la préparation à l'audition de l'école doctorale. Je me souviens des moments passés à Vienne lors de la première conférence à laquelle j'ai assisté. Je n'oublierai pas non plus l'aide que vous m'avez apportée, la veille du départ, pour finaliser mon premier poster, jusqu'à 22h ! Merci aussi de m'avoir formée pour les synthèses d'échantillons. J'espère avoir pu vous apporter durant ces trois années au moins autant que j'ai reçu de vous.

Un énorme MERCI à Stéphane Chenot, ingénieur d'étude à l'INSP, pour toute l'aide qu'il m'a apportée tout au long de ma thèse. J'ai appris énormément avec toi, depuis l'utilisation des nouveaux accessoires de la boîte à gants jusqu'à l'étuvage du système de recuit sous vide. Et tout particulièrement, merci de m'avoir formée à effectuer les mesures de spectroscopie infrarouge sur le système UHV. Je n'oublierai pas toutes les fois où tu m'as accompagnée pendant les manip IR, même jusqu'à 21h (!). C'est grâce à ton investissement que je peux montrer de beaux résultats en IR dans ce manuscrit.

Cette thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide des personnes qui m'ont permis d'obtenir des résultats. Je remercie Willy Daney de Marcillac (INSP) pour les expériences de photoluminescence, Dominique Demaille (INSP) pour les images de microscopie électronique, Sarah Hidki (INSP) et Benoît Baptiste (IMPMC) pour les mesures de XRD et l'affinement de Reitveld, et Delphine Talbot (PHENIX) pour les mesures AAS qu'elle a faites sur mes échantillons. J'ai pris plaisir à échanger avec chacun de vous lorsque que je vous apportais mes échantillons. Merci à Jasmina Vidic (INRA) avec qui nous avons collaboré au sujet de l'aspect biologique de mon travail. Je remercie également Florence Thibout (LKB) pour la conception et la modification des pièces de verre qu'elle a réalisées de bon cœur et toujours avec le sourire.

Merci à Rémi Lazzarri, responsable de notre équipe, pour les mesures de désorption thermique, ainsi que les graphes correspondants. Je remercie aussi Grégory Cabailh, maître de conférences et membre de notre équipe, pour tout le temps qu'il a consacré aux mesures et aux ajustements des données XPS. Vous vous êtes montrés disponibles pour répondre à mes questions. J'en profite également pour saluer les autres membres du groupe Oxydes en basses dimensions.

Je remercie l'Ecole Doctorale 397 pour avoir financé ma thèse, de même que l'ancien directeur de l'INSP Bernard Perrin, et le directeur actuel Christophe Testelin, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je voudrais également remercier chacun des membres du jury pour l'attention qu'ils portent à mon travail, ainsi que pour avoir accepté de faire partie de mon jury et d'assister à ma soutenance orale.

Pour finir, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers mon directeur de thèse Jacques Jupille, un excellent encadrant et pédagogue. Je ne sais si je pourrais exprimer toute ma gratitude avec de simples mots, mais je tiens à vous dire merci pour toute l'aide et les précieux conseils que vous m'avez apportés. Vous avez toujours été patient et à mon écoute, et vous êtes montré disponible à chaque fois que j'en ai ressenti le besoin, même pendant vos périodes de congés. Chacune des discussions que j'ai eues avec vous a été fructueuse, et m'a

aidé à mieux comprendre ce domaine qu'est la science des surfaces. Je n'oublierai jamais cette discussion que nous avons eue au sujet de mon « après-thèse » qui m'a permis de retrouver une chose essentielle que j'avais perdue. J'ai sincèrement apprécié le travail que nous avons effectué ensemble, et c'est en grande partie à vous que je dois l'écriture de ce manuscrit.

Viennent ensuite toutes les personnes qui n'ont pas directement contribué à mon travail de thèse, mais qui méritent tout de même des remerciements de ma part. Je remercie Max Marangolo de m'avoir suivie et parrainée ces trois dernières années et, plus encore, de m'avoir encouragée à suivre cette voie depuis ma première année de master à Uppsala. Je remercie également les personnes qui contribuent au bon fonctionnement du laboratoire : les informaticiens, les mécaniciens, les gestionnaires et les secrétaires, ainsi que la chargée de communication avec qui j'ai participé à la Fête de la Science. Merci à Richard, Sarah, Cyrille et Francis pour les bons moments que j'ai passés avec vous le peu de fois où je vous ai accompagné au restaurant universitaire.

Je remercie mes amis doctorants de m'avoir soutenue dans les moments difficiles, Magali, LC, Samira et Nicolas, ainsi que les « jeunes » de mon groupe, qu'ils soient encore là ou déjà partis, Rémi, Katya, Jingfeng, Waked, Bulent, Linh et plus particulièrement ma collègue de bureau Miao avec qui j'ai partagé toutes sortes de discussion, même en chinois. J'en profite pour saluer les belles rencontres que j'ai faites lors de mon école d'été en Chine, une merveilleuse expérience que je garderai longtemps en mémoire. Je garde une pensée pour tous mes anciens professeurs sans qui je n'aurais tout simplement pas pu arriver là.

Je ne peux évoquer des remerciements sans parler de mes amies proches, d'ici ou d'ailleurs, à qui je dédie ma thèse. Malgré la distance qui me sépare de l'Afrique du Sud ou de l'île Maurice, mes amies m'ont écoutée, suivie et réconfortée depuis de longues années, et c'est avec leur soutien que j'ai pu avancer pas à pas. J'en profite pour les embrasser, Nathalie, Bintou et toutes mes autres copines, qui ont chacune suivi leur chemin.

Je termine avec les personnes qui me sont les plus chères, à savoir ma famille. Merci à mes parents qui ont fait le sacrifice de quitter leur pays d'origine pour me donner une chance de faire de longues études. Merci à ma petite sœur Fariha de m'avoir aidé à vérifier les références du manuscrit. Merci à ma grande sœur Farhana et mon beau-frère Abdel de m'avoir écoutée dans les moments difficiles, et de m'avoir aidé à tenir jusqu'au bout. C'est auprès de chacun d'eux que j'ai trouvé la force et le soutien de faire cette thèse de doctorat que je leur dédie.

Sommaire

CHAPITRE I : INTRODUCTION	9
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	17
II-1 Synthèse et préparation des échantillons	18
II-1.1 Synthèse de fumées par combustion.....	20
II-1.2 Synthèse chimique en phase vapeur	23
II-1.3 Traitement thermique des échantillons.....	24
II-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	26
II-2.1 Principe de la méthode	27
II-2.2 Appareillage	30
II-3 Spectroscopie de photoémission X	32
II-3.1 Principe de la méthode	32
II-3.2 Appareillage	34
II-4 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible	36
II-5 Photoluminescence	37
II-6 Autres méthodes utilisées	40
CHAPITRE III : FUMÉES DE ZnO COMME CRISTAUX A FACETTES MULTIPLES	42
III-1 Caractérisation des fumées de ZnO obtenues par combustion	44
III-1.1 Structure, morphologie et cristallinité.....	44
III-1.2 Propriétés optiques.....	47
III-1.3 Effet du recuit sur les fumées de ZnO.....	50
III-2 Adsorption de vapeur d'eau sur les fumées de ZnO	55
III-2.1 Suivi par spectroscopie infrarouge.....	55
III-2.2 Signatures des orientations.....	57
III-2.2.1 Les facettes polaires ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(0001)	57
III-2.2.2 Les facettes mixtes ZnO(10 $\bar{1}$ 0).....	58
III-2.2.3 Les facettes mixtes ZnO(11 $\bar{2}$ 0).....	60
III-2.3 Expositions aux pressions de vapeur d'eau supérieures à 10 ⁻¹ mbar.....	61

III-3 Dissociations de types I et II de l'hydrogène sur ZnO	66
III-3.1 Dissociations réversible et irréversible de l'hydrogène sur les poudres de ZnO.....	66
III-3.2 Signatures de l'adsorption irréversible de l'hydrogène sur les facettes orientées	69
III-3.2.1 ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et ZnO(11 $\bar{2}$ 0).....	70
III-3.2.2 ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(0001).....	71
III-3.3 Bandes réversibles par exposition au-delà de P _{H2} = 1 mbar	72
III-3.3.1 Bandes de type I associées à des liaisons O _s -H et Zn _s -H.....	72
III-3.3.2 Bandes de type II associées à des liaisons O _s -H et Zn _s -H	74
III-3.4 Bandes irréversibles dues à l'adsorption sur défauts.....	74
III-4 Conclusion	77

CHAPITRE IV : GROUPEMENTS HYDROXYLE SUR MgO(100) ET SES DEFAUTS

.....	79
IV-1 Nanoparticules de MgO produites par combustion et CVS	82
IV-2 Résultats expérimentaux.....	84
IV-2.1 Photoémission sous excitation X	84
IV-2.1.1 Hydroxylation par adsorption d'eau sur les fumées de MgO.....	84
IV-2.1.2 Déshydroxylation des surfaces de MgO.....	89
IV-2.2 Désorption thermique programmée	92
IV-2.3 Spectroscopie infrarouge	93
IV-2.3.1 Adsorption d'eau sur les poudres CVS et les fumées de MgO	93
IV-2.3.2 Déshydroxylation des surfaces des fumées de MgO	97
IV-2.3.3 Cycles d'adsorption/désorption.....	99
IV-2.3.4 Adsorption d'hydrogène sur les poudres CVS de MgO	100
IV-3 Discussion.....	105
IV-3.1 Quantités adsorbées	105
IV-3.1.1 Photoémission sous excitation de rayons X (XPS)	105
IV-3.1.2 Désorption thermique programmée (TPD).....	108
IV-3.1.3 Quantités adsorbées et états chimiques	112
IV-3.2 Spectroscopie infrarouge	113
IV-3.2.1 Premières étapes de l'adsorption d'eau : sites de basse coordinence et lacunes d'oxygène	
.....	113
IV-3.2.2 Hydroxylation des marches.....	114
IV-3.2.3 Formation d'hydroxydes de magnésium	116
IV-4 Conclusion.....	119

CHAPITRE V : NANOPARTICULES D'OXYDE MIXTE $Zn_xMg_{1-x}O$	121
V-1 Préparation de poudres $Zn_xMg_{1-x}O$.....	123
V-1.1 Combustion de l'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$	123
V-1.2 Synthèse de poudres CVS	125
V-1.2.1 Echantillon $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$	126
V-1.2.2 Echantillon $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x > 0,5$	129
V-2 Adsorption sur $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$	131
V-2.1 Adsorption de H_2O	133
V-2.2 Adsorption de H_2	137
V-3 Application potentielle de $ZnO-MgO$ dans le domaine biomédical.....	143
V-3.1 Interactions des nanoparticules avec les bactéries.....	143
V-3.2 Influence des milieux de culture sur les propriétés de $ZnO-MgO$	145
V-3.2.1 Effets de l'eau.....	146
V-3.2.2 Effets des milieux biologiques	147
V-3.2.3 Détermination du rôle de l'albumine dans le milieu RPMI	149
V-4 Conclusion	150
CHAPITRE VI : CONCLUSION.....	152
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	158

Liste des abréviations

<i>AAS</i>	Atomic Absorption Spectroscopy	Spectroscopie d'absorption atomique
<i>BET</i>	Brunauer, Emmett et Teller	-
<i>CVD</i>	Chemical Vapour Deposition	Dépôt chimique en phase vapeur
<i>CVS</i>	Chemical Vapour Synthesis	Synthèse chimique en phase vapeur
<i>DRIFT</i>	Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform	Spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse
<i>DR UV-vis</i>	Diffuse Reflectance Ultraviolet-Visible	Spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible
<i>ESCA</i>	Electron Spectroscopy Chemical Analysis	Spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique
<i>FTIR</i>	Fourier Transform Infrared	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<i>IR</i>	Infrared	Infrarouge
<i>ML</i>	Monolayer	Monocouche (<i>MC</i>)
<i>PL</i>	Photoluminescence	-
<i>SCCM</i>	Standard Cubic Centimeter per Minute	Standard centimètre cube par minute
<i>SEM</i>	Scanning Electron Microscopy	Microscopie électronique à balayage
<i>TEM</i>	Transmission Electron Microscopy	Microscopie électronique en transmission
<i>TPD</i>	Temperature Programmed Desorption	Désorption en Température Programmée
<i>UHV</i>	Ultra High Vacuum	Ultra-vide
<i>UV</i>	Ultraviolet	-
<i>XPS</i>	X-ray Photoemission Spectroscopy	Spectroscopie photoélectronique X
<i>XRD</i>	X-Ray Diffraction	Diffraction aux rayons X

Les sigles retenus correspondent aux appellations en anglais car ce sont les plus courantes. Dans le texte, les appellations sont données une première fois intégralement et le sigle est utilisé à la suite.

Chapitre I : Introduction

L'adsorption est au centre de la description thermodynamique des surfaces due à Gibbs. Elle détermine l'énergie de surface des solides et par là leurs formes d'équilibre. La maîtrise de l'adsorption, qui requiert la connaissance de sa relation aux conditions de température et de pression, a été une motivation pour l'étude des interactions entre les gaz et les surfaces dans les conditions de l'ultra-vide. Le repère très souvent cité est que chaque site d'une surface est visité une fois par seconde dans une atmosphère gazeuse dont la pression est de 10^{-6} torr ($1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar). Cela correspond à ce qu'on appelle une exposition d'un Langmuir. Le souhait d'observer une surface propre pendant une durée suffisante incite à réduire les pressions dans les enceintes destinées à l'étude des surfaces. La pression résiduelle de l'ordre de 10^{-10} mbar, qui offre plusieurs heures à l'analyse, est universellement atteinte dans les laboratoires. Les travaux conduits dans ces conditions sur des surfaces monocristallines ont contribué de manière considérable à la connaissance de la réactivité des surfaces. L'exemple célèbre de la réaction de synthèse de l'ammoniac montre que les mécanismes identifiés sous vide [Ertl 1982] peuvent être extrapolés [Stoltze 1985] jusqu'aux conditions de production industrielle.

Loin des monocristaux, de nombreux matériaux sont sous forme divisée. Ces objets sont la plupart du temps approchés par des méthodes dont le principe est l'exposition à des pressions telles que tous les sites de surface sont visités en un temps raisonnable. Pour une pastille d'une centaine de milligrammes obtenue par compression d'une poudre d'aire spécifique d'une centaine de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la théorie cinétique des gaz prévoit de manière formelle qu'une pression de 10^{-1} mbar pendant 1 seconde est nécessaire à cette exposition totale. Dans la réalité, des temps et des pressions plus importants sont nécessaires pour permettre la diffusion jusqu'au cœur des échantillons. Ainsi, le temps de réponse de particules de taille de l'ordre de 10 nm utilisées comme détecteurs dans les conditions ambiantes est de l'ordre de cent secondes et il est montré que ce temps dépend fortement des espaces entre nanoparticules [Zhang 2002a, Khanuja 2009]. Sur cette base, une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5} mbar est amplement suffisante pour assurer l'exposition de poudres à un gaz pur.

Cependant, l'absence d'expérimentation dans les conditions de l'ultra-vide gomme l'étape dont l'étude est la motivation première de la science des surfaces, à savoir le recouvrement progressif des surfaces propres des nanoparticules par les gaz présents dans l'atmosphère réactive. Une autre difficulté de l'étude de l'adsorption à la surface des

matériaux divisés est la mauvaise définition des orientations cristallographiques des nanoparticules. Monocristal et poudre restent deux univers expérimentaux séparés ! Cette constatation a motivé le travail présenté ici qui se propose de montrer qu'une clé pour caractériser la surface des particules à un niveau pertinent est la manipulation d'échantillons de poudres dans les conditions de l'ultra-vide avant exposition à des pressions partielles allant de l'ultra-vide à la proximité de l'ambiante. Une telle approche peut potentiellement conjuguer les avantages de l'analyse de la matière divisée - l'importante aire spécifique des échantillons facilite l'étude des adsorbats et de la réactivité par les techniques vibrationnelles où la spectroscopie infrarouge tient une place importante - à ceux de la science des surfaces. Cette stratégie est appliquée aux interactions de la vapeur d'eau et de l'hydrogène avec deux archétypes, l'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium, ainsi qu'avec l'oxyde mixte associé $Zn_xMg_{1-x}O$, suivant des objectifs qui sont détaillés à la suite.

Les orientations cristallographiques des poudres de ZnO

Seul le groupe animé par Wöll s'est penché de manière systématique sur l'adsorption aux surfaces monocristallines de ZnO [Wöll 2007]. Wöll s'étonnait il y a quelques années de ce qu'il n'existait qu'une publication relative à l'analyse vibrationnelle de CO adsorbé sur une surface monocristalline de ZnO [Wöll 2007]. Or, nous n'avons trouvé que trois articles qui traitent de l'analyse par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de l'eau sur des poudres de ZnO [Kittaka 1992, Noei 2008, Viñes 2014].

Les poudres de ZnO sont réputées être dominées par les orientations mixtes de plus faible énergie de surface [Meyer 2003], $ZnO(10\bar{1}0)$ et $ZnO(11\bar{2}0)$, dont des observations expérimentales indiquent qu'elles représentent 80 % de l'aire totale [Scarano 1992, Yin 2006, Viñes 2014], devant les orientations polaires $ZnO(0001)$ et $ZnO(000\bar{1})$.

L'hypothèse que les poudres de ZnO présentent pour l'essentiel ces quatre orientations a permis à Viñes *et al.* d'analyser des spectres DRIFT* correspondant à l'adsorption de l'eau sur des poudres de ZnO sur la base de l'abondance supposée de ces orientations et par référence à des calculs spécifiques à chacune de ces orientations [Viñes 2014]. L'article de Viñes *et al.* [Viñes 2014] propose une approche complète par simulation numérique des interactions des quatre orientations avec l'eau (Figure I-1) et l'hydrogène. L'article recoupe

* Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy

les observations effectuées par l'équipe de Wöll sur ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(10 $\bar{1}$ 0) [Wang 2006, Noei 2008], mais ne dispose d'aucune observation directe sur ZnO(11 $\bar{2}$ 0). Il propose des analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT) de poudres de ZnO dans des conditions expérimentales qui ne sont pas précisées. Les mesures sont vraisemblablement effectuées sous pression atmosphérique puisque le dégazage de la poudre s'effectue sous atmosphère d'azote. L'interaction avec l'eau se traduit par une bande très large comprise entre 2400 et 3750 cm^{-1} dont le traitement permet une description des poids relatifs des différentes orientations, mais pas la caractérisation des comportements individuels de ces orientations (Figure I-2) [Viñes 2014]. Ces résultats n'offrent qu'une vérification très qualitative des simulations numériques très complètes que proposent Viñes *et al.*

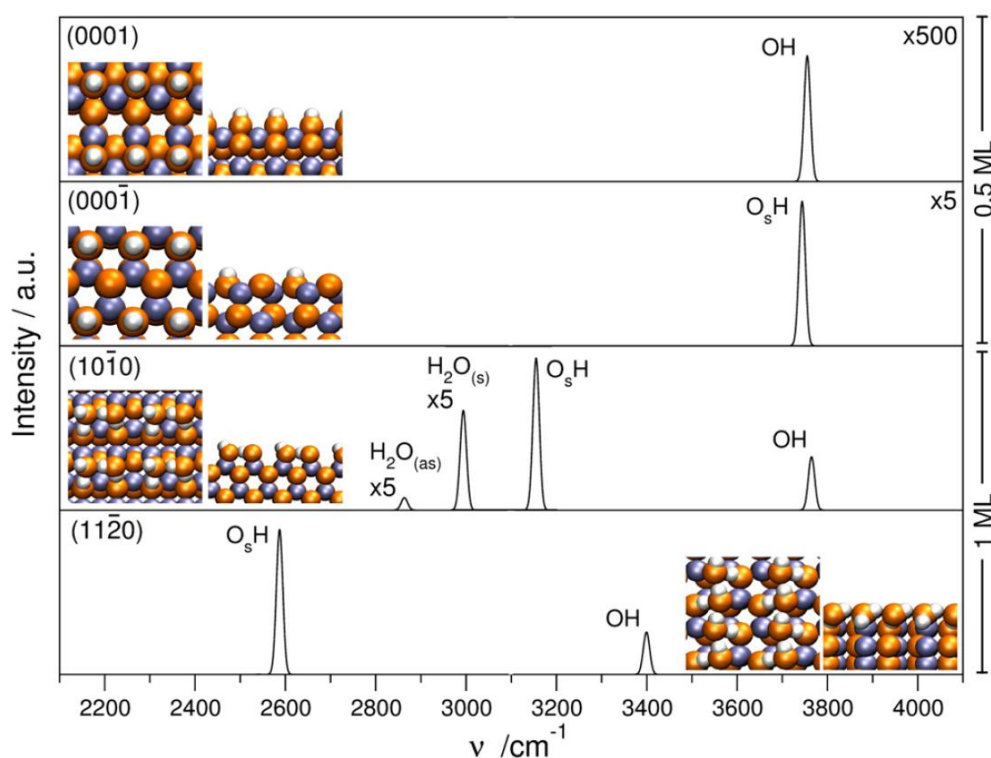


Figure I-1 : Spectres IR simulés des espèces OH à demi-recouvrement sur les surfaces polaires ZnO(0001) et ZnO(000 $\bar{1}$) et à recouvrement complet sur les surfaces non-polaires (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) [Viñes 2014], reproduite avec la permission de l'éditeur *American Chemical Society*.

L'objectif est ici d'explorer la possibilité d'utiliser les poudres de ZnO comme une combinaison de cristaux et d'individualiser les signatures vibrationnelles des différentes orientations, par adsorption contrôlée de vapeur d'eau et d'hydrogène à partir des conditions de l'ultra-vide.

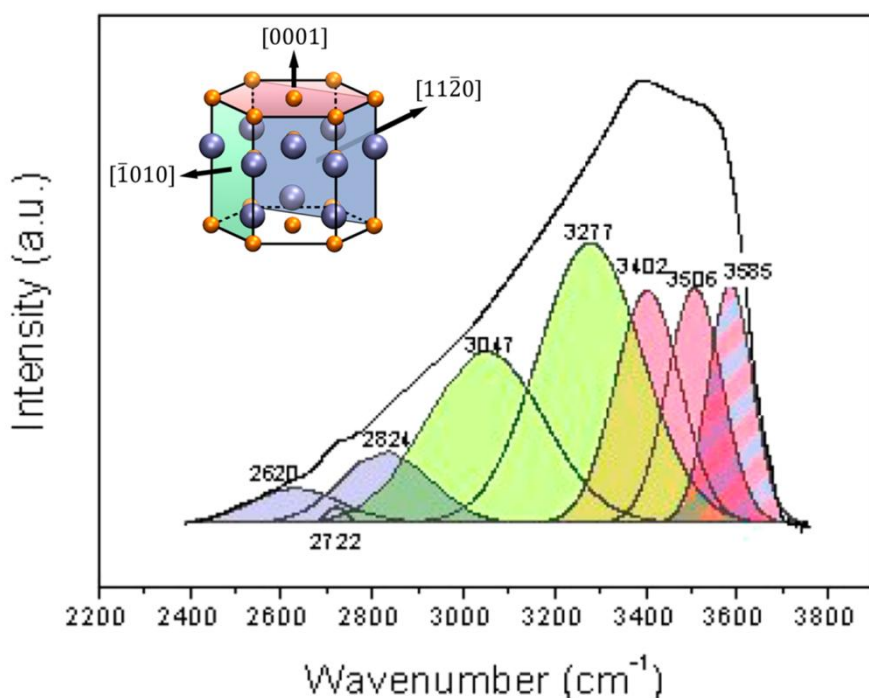


Figure I-2 : Spectre DRIFT de la région des groupements hydroxyle lors de l'exposition de poudres de ZnO à la vapeur d'eau. Les contributions relatives aux différentes orientations sont déduites des simulations numériques [Viñes 2014], reproduite avec la permission de l'éditeur *American Chemical Society*.

La pérennité de la structure MgO(100) lors d'expositions à l'eau en question

L'orientation (100) qui domine les échantillons cristallins de MgO ne dissocie pas la molécule d'eau isolée, et ce quel que soit son support [Cabailh 2011]. Par contre, à température ambiante, des études sur monocristaux MgO(100) ont montré que cette surface s'hydroxyle complètement lors d'une exposition à une pression partielle de vapeur d'eau égale ou supérieure à 10⁻³ mbar [Liu 1998, Abriou 1999], mais sans que l'augmentation de la pression d'exposition ou la durée de l'exposition amènent à une interaction avec les couches plus profondes de l'oxyde : le recouvrement reste limité à une monocouche de groupements hydroxyle [Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a, 2011b]. Les études sur poudres de MgO amènent à une conclusion similaire quant au résultat de l'exposition à des pressions proches de l'ambiante. Le mécanisme de cette hydroxylation n'est pas compris.

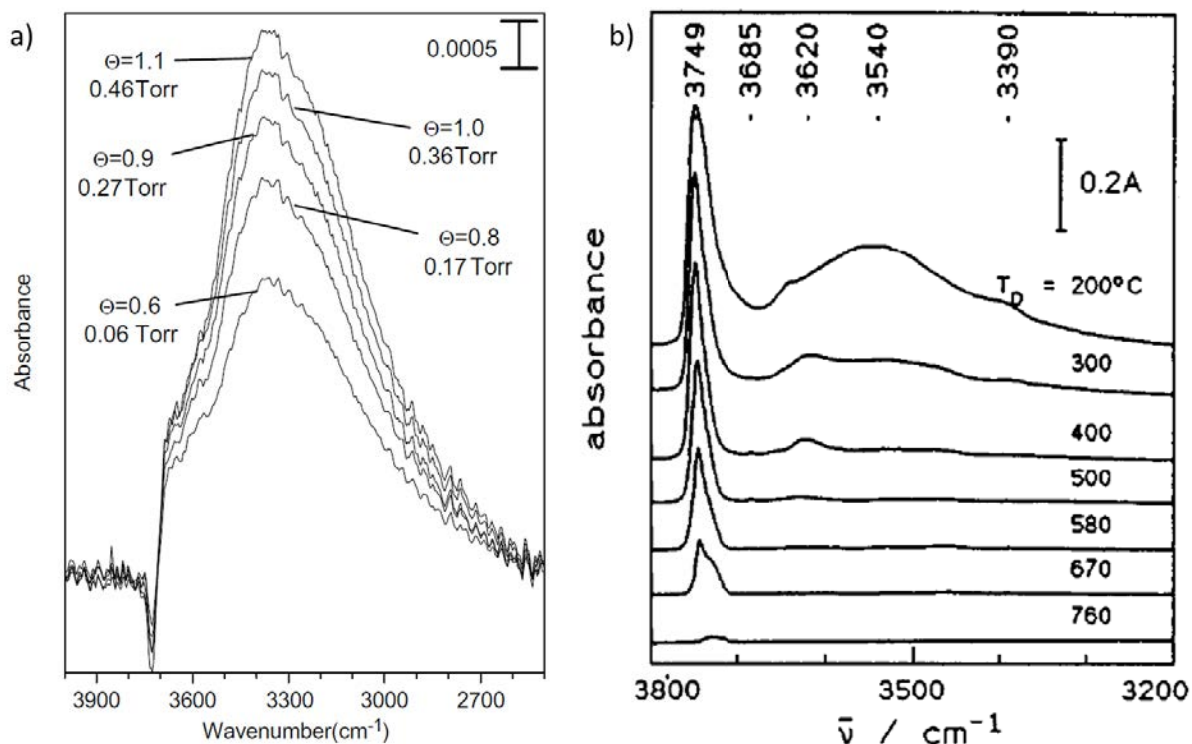


Figure I-3 : Spectres FTIR d'adsorption d'eau sur MgO(100) recuit à 373 K sous vide pendant deux jours [Foster 2005] et de déshydroxylation de poudres de MgO après hydroxylation complète [Knözinger 1993a], reproduites avec la permission de l'éditeur *Elsevier*. Ces deux figures correspondent à la même gamme de recouvrement, de l'ordre de la monocouche ou de la fraction de monocouche.

Les analyses de surface conduites sur MgO reposent pour la plupart sur le postulat que des cycles d'adsorption et de désorption sont innocents par rapport à la structure superficielle. Ainsi, des études sur des surfaces de cristaux ont été conduites en faisant varier le degré d'humidité (la méthode consiste à exposer l'échantillon à une pression proche de l'ambiante et à jouer sur la température pour faire évoluer le degré d'humidité) [Newberg 2011a, 2011b] ou en jouant sur la pression mais sans effectuer de recuits à température élevée sous ultra-vide (Figure I-3a) [Foster 2002, 2004, 2005]. Enfin, les études de l'adsorption d'eau par spectroscopie infrarouge sur poudres de MgO consistent à exposer les échantillons de poudre à des pressions élevées de vapeur d'eau avant de procéder à des recuits successifs à des températures croissantes (Figure I-3b) [Coluccia 1988, Knözinger 1993a, Diwald 2002]. Des résultats différents sont obtenus dans des conditions qui sont en principe comparables sans que l'on comprenne l'origine des écarts observés (Figure I-3).

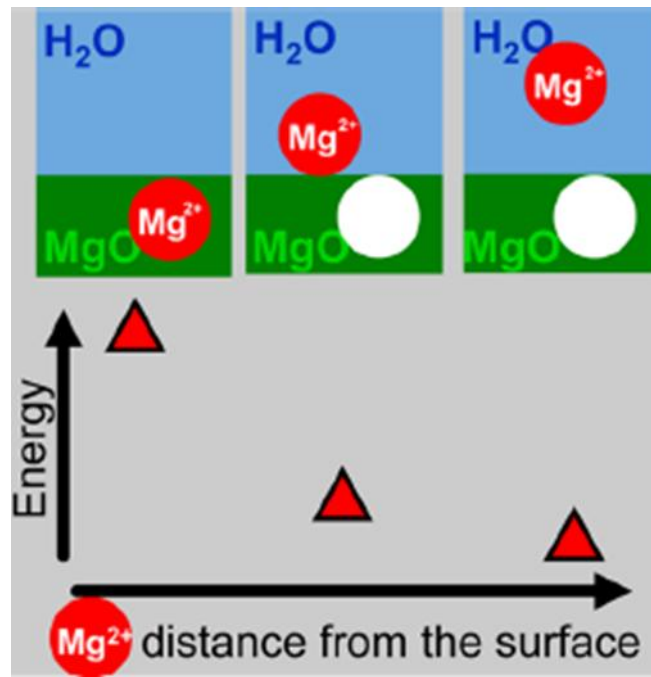


Figure I-4 : Prédiction que l'adsorption d'eau à la surface MgO(100) conduit à l'extraction d'ions Mg^{2+} . Représentation schématique [Oncak 2015], reproduite avec la permission de l'éditeur *American Chemical Society*.

Or le postulat du maintien de la structure de surface lors de l'adsorption/désorption d'eau sur MgO(100) a été mis en cause expérimentalement [Abriou 1999] et très récemment, par un calcul [Oncak 2015] (Figure I-4). L'objectif présent est d'examiner des poudres de MgO exposées à des pressions partielles d'eau et, à titre de référence pour certaines conformations de groupements hydroxyle de surface [Knözinger 1993b], d'hydrogène. Les mesures sont effectuées en parallèle sur les mêmes objets par spectroscopie infrarouge, photoémission X et désorption thermique afin de combiner l'analyse vibrationnelle à la détermination des quantités adsorbées et des déplacements chimiques.

Sites de surface de l'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$

Il a été montré que les nanoparticules d'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$ riche en magnésium sont des cristallites cubiques qui conservent la structure et la maille de l'oxyde de magnésium et dont les sites de surface sont décorés par de l'oxyde de zinc qui adopte une maille cubique [Stankic 2010]. Le présent travail se propose de tester ce modèle par la comparaison de l'interaction de l'eau et de l'hydrogène avec $Zn_xMg_{1-x}O$ aux études détaillées des interactions de ces mêmes gaz avec les nanoparticules de ZnO et de MgO.

Par ailleurs, les synthèses réalisées ci-dessus ont offert la possibilité d'examiner l'action antibactérienne et la cytotoxicité d'une combinaison de nanoparticules de ZnO et de MgO, en particulier pour déterminer si l'action conjointe des deux types de particules réunissait les bonnes propriétés bactéricides de ZnO et la faible cytotoxicité de MgO.

Au centre de nombreux travaux, l'analyse de l'adsorption sur les surfaces de nanoparticules fait face à une double problématique : déterminer les mécanismes et contrôler les orientations cristallographiques. Pour répondre au premier défi, le recouvrement peut être varié en modifiant la température. Par exemple, lors d'exposition à la vapeur d'eau, la variation du degré d'humidité est réputé être équivalente à une variation de pression [Newberg 2011a, 2011b]. Le second point est que la mauvaise maîtrise des orientations cristallographiques des nanoparticules est un frein à l'étude des réactions sensibles à la structure. Cet obstacle a motivé un développement spectaculaire des méthodes de synthèse qui permettent de contrôler la taille et la cristallographie des nanoparticules de nombreux oxydes dont la cérine [Aneggi 2014], l'hématite [Zheng 2006], l'oxyde cuivrique [Zhou 2006], l'oxyde de cobalt [Hu 2008] et l'oxyde de titane [Deiana 2013]. La voie qui est proposée ici n'est donc pas unique. L'objectif est de montrer qu'elle est porteuse d'une spécificité.

Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre sont décrites toutes les techniques expérimentales utilisées lors de la synthèse, la préparation et la caractérisation des échantillons étudiés au cours de cette thèse. Deux méthodes de synthèse ont été employées pour obtenir des nanoparticules de tailles différentes. Un recuit a été appliqué sur chacun des échantillons pour obtenir une surface propre avant chaque mesure spectroscopique. La diffraction aux rayons X et les microscopies électroniques en transmission et à balayage ont permis d'analyser la structure cristalline et la morphologie des nanoparticules. La composition des oxydes mixtes a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique. L'étude de surface des poudres a été faite en combinant les spectroscopies infrarouge, de photoémission X et de désorption thermique. Enfin, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible et par photoluminescence.

II-1 Synthèse et préparation des échantillons

Les méthodes de synthèse en phase liquide permettent un contrôle flexible de la structure, de la composition et de la morphologie des nanomatériaux [Niederberger 2009]. Le procédé sol-gel est une technique très utilisée dans les domaines de sciences des matériaux et dans l'ingénierie des céramiques. Il est conduit dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques. Le principe est de dissoudre un précurseur alcoolate dans un solvant puis de le ramener à l'état solide d'une manière contrôlée. De nombreux composés mixtes à stœchiométrie contrôlée peuvent être préparés simplement en jouant sur les proportions des précurseurs. Les particules résultant de cette technique sont de très petite taille et peuvent être facilement frittées. Néanmoins, bien que la technique ne nécessite pas l'utilisation d'appareils sophistiqués, le coût élevé des précurseurs alcoolates utilisés, la maîtrise délicate des synthèses et, dans certains cas, la durée de mise en œuvre, limitent les applications. Une autre méthode de synthèse par chimie douce de nanoparticules est la coprécipitation [Cushing 2004]. Elle permet l'obtention de produits de précurseurs par précipitation simultanée de deux cations. Le pH du milieu réactionnel détermine la nature et la stœchiométrie du précipité, ce qui rend très difficile l'obtention d'une stœchiométrie donnée et constitue un inconvénient majeur de la synthèse. La synthèse hydrothermale est une autre méthode de préparation de nanoparticules qui a plusieurs

avantages, telles que l'utilisation d'un équipement simple et l'obtention de cristaux. Elle consiste à mettre en autoclave un précurseur de l'oxyde à préparer, par exemple un gel d'hydroxyde, à une température supérieure à 373 K sous une pression autogénérée. Les propriétés comme la taille et la morphologie peuvent être contrôlées en ajustant la durée et la température de la réaction et la concentration des précurseurs. Cependant, cette méthode inclut l'utilisation d'un autoclave à coût élevé pour travailler dans des conditions de hautes températures et de hautes pressions.

Les réactions en phase gazeuse sont souvent employées pour la production à bas coût de grandes quantités de nanopoudres. Les principaux avantages des réactions en phase gazeuse sont une durée de synthèse courte et l'obtention de poudres constituées de nanoparticules cristallines et d'une grande pureté. Ces réactions regroupent les méthodes de dépôt chimique en phase vapeur (sous différentes conditions de pressions, assisté par aérogel ou plasma, etc.), les méthodes de combustion et l'épitaxie en phase vapeur. Nous avons choisi d'employer des méthodes de synthèse en phase gazeuse à partir de réactifs purs (métal et oxygène, Table II-1). Tous les échantillons étudiés ont été préparés au laboratoire par deux méthodes : la préparation de fumées d'oxydes métalliques par combustion et la synthèse chimique en phase vapeur.

La combustion des métaux dans une atmosphère oxydante conduit à la production du plus petit protoxyde du métal [Yetter 2009]. Yetter *et al.* classent les procédés en deux catégories suivant l'énergie nécessaire pour sublimer le métal par rapport à l'énergie d'oxydation. Lorsque le métal n'est pas volatil, la réaction est initiée par des réactions de surfaces hétérogènes et se poursuit par l'évaporation de l'oxyde. L'autre catégorie regroupe les métaux volatils pour lesquels le métal est évaporé avant que la réaction d'oxydation ait lieu en phase gazeuse. L'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium qui sont utilisés dans le présent travail sont formés de cette manière (Figure II-1). La combustion de magnésium métallique dans une atmosphère oxygénée produit une fumée composée de nanoparticules cubiques de tailles très dispersées qui, allant d'une dizaine de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, correspondent à une surface spécifique d'environ $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Hacquart 2005]. Ces cristallites cubiques présentent des faces (100) où les ions oxygène et magnésium sont rangés suivant des structures cubiques à faces centrées imbriquées. En reprenant la méthode de synthèse de MgO par combustion, des fumées de ZnO ont été produites à partir de zinc métallique.

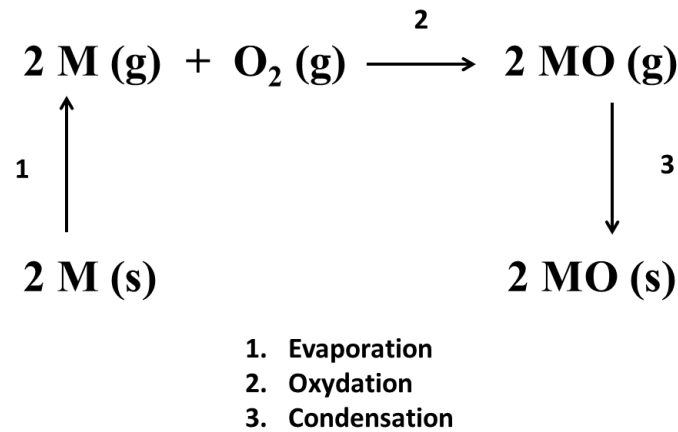


Figure II-1 : Réaction de combustion d'un métal M [Stankic 2011].

Un autre procédé de synthèse est le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) où un film solide est préparé à partir de la phase gazeuse par une réaction chimique [Hitchman 1993]. La synthèse chimique en phase vapeur (CVS) est une méthode qui en dérive. Elle conduit à la formation de nanoparticules au lieu de couches minces [Winterer 2002, Lorke 2012]. Les poudres obtenues par cette voie présentent une distribution de taille assez homogène. Cette méthode permet de préparer des nanoparticules de très petite taille. Ainsi, les échantillons de MgO produits par CVS ont une surface spécifique d'environ $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Knözinger 2000], qui correspond à des cubes de 3 à 10 nm de côté. Cette méthode présente aussi l'avantage d'avoir un contrôle sur la taille des cristallites par le choix de l'atmosphère oxydante [Stankic 2005].

II-1.1 Synthèse de fumées par combustion

Les fumées sont préparées par combustion de rubans métalliques sous atmosphère contrôlée formée d'un mélange de dioxygène et d'argon à pression normale dans une boîte à gants en acier inoxydable (Figure II-2). Celle-ci, conçue pour être mise sous vide, est reliée à une jauge à capacitance permettant une lecture de la pression allant de 10^{-1} mbar à 1 bar. Les gaz sont introduits à l'aide de vannes sur deux entrées différentes : l'une pour l'argon et l'autre pour le dioxygène. Un schéma du dispositif est présenté sur la Figure II-3.

La boîte à gants est évacuée au préalable à l'aide d'une pompe à palettes, jusqu'à atteindre une pression inférieure à 10^{-1} mbar. Plusieurs cycles de pompage/introduction sont

effectués à l'argon pour réduire au mieux la pression résiduelle de vapeur d'eau. L'argon et le dioxygène sont ensuite introduits en proportions désirées pour préparer les poudres.

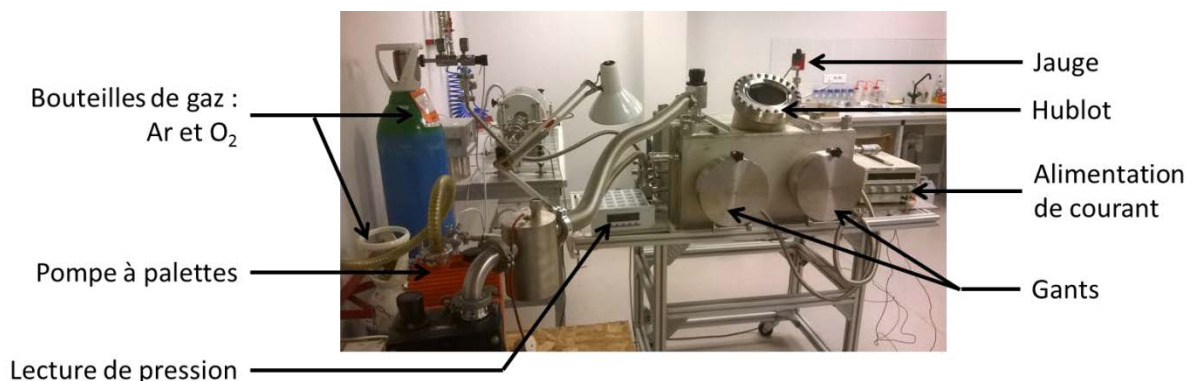


Figure II-2 : Boîte à gants utilisée pour la synthèse des oxydes par combustion de métaux.

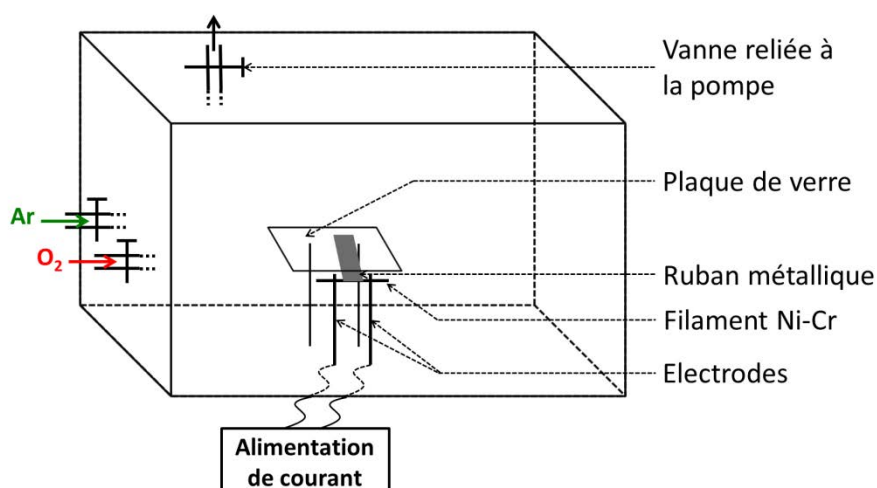


Figure II-3 : Schéma de l'intérieur de la boîte à gants.

Le protocole de synthèse de MgO par combustion de magnésium a été mis au point dans une étude précédente [Hacquart 2006]. Le principe de cette méthode est de brûler des rubans de magnésium d'épaisseur de l'ordre du dixième de millimètre (Table II-1) sous pression normale en initiant la combustion par un fil en nickel-chrome chauffé par effet Joule, à l'aide d'une alimentation de courant. Ces rubans sont montés de façon inclinée et la combustion débute à leur extrémité basse de façon à ce que la combustion se propage plus aisément. La fumée produite se dépose par convection sur un support placé au-dessus du ruban. Les poudres de ZnO ont été produites de la même manière à la seule différence que la fumée collectée provient directement de cavaliers de zinc accrochés sur le fil Ni-Cr.

Pour les expériences de photoluminescence et de réflectance diffuse UV-visible, la poudre est recueillie sur une plaque de verre puis stockée sous vide dynamique ($P < 10^{-5}$ mbar) dans une cuvette en quartz. Pour les mesures de spectroscopie infrarouge, la poudre est déposée sur un substrat de silicium qui est lui-même monté sur une pelle en molybdène spécialement adaptée au manipulateur du dispositif infrarouge. En effet, le silicium est transparent au rayonnement infrarouge dans la gamme de longueur d'onde qui correspond à la vibration d'élongation des OH et du mode de déformation de la molécule H₂O. Les poudres peuvent être ainsi analysées par spectroscopie infrarouge en transmission [Hacquart 2005]. Pour l'analyse par photoémission et désorption thermique, la poudre est déposée sur une pelle métallique dédiée au dispositif expérimental. Dans tous les cas, seule la fumée déposée sur le substrat est utilisée. Les résidus de combustion ne sont pas récupérés pour éviter les incertitudes sur la morphologie et la composition des nanoparticules.

Produit	Pureté (%)	Fournisseur
Ar	99,999	Air Liquide
O ₂	99,995	Air Liquide
Zn foil	99,99	Advent Material Research
Mg foil	99,97	Goodfellow
Zn ₁₀ Mg ₉₀ foil	-	Goodfellow
Mg turnings	99,98	Alfa Aesar
Ni80/Cr20 wire	-	Goodfellow
Mg Standard for AAS [†]	-	Sigma Aldrich
Zn Standard for AAS	-	Sigma Aldrich

Table II-1 : Liste des produits utilisés pour les différentes synthèses et analyses.

[†] Atomic Absorption Spectroscopy

II-1.2 Synthèse chimique en phase vapeur

La synthèse est effectuée dans un réacteur à flux (Figure II-4) [Knözinger 1993a]. Le métal chauffé jusqu'à sublimation est oxydé dans une atmosphère oxygénée. Néanmoins, à la différence de la méthode de combustion, l'évaporation et l'oxydation se font dans des enceintes séparées, ce qui a un impact significatif sur la taille des nanoparticules.

L'appareil est constitué de deux tubes en quartz de diamètres différents, montés l'un dans l'autre de façon concentrique à l'intérieur d'un four cylindrique à deux zones (Figure II-5). Deux débitmètres massiques permettent de contrôler le débit des gaz entrant dans le système, l'un inerte et l'autre oxydant, en l'occurrence l'argon et le dioxygène. Les débits utilisés sont 1000 SCCM[‡] pour Ar et 900 SCCM pour O₂. Une pompe à palettes permet d'opérer sous flux dynamique, à une pression d'environ 50 mbar.



Figure II-4 : Photo du dispositif utilisé pour la synthèse CVS.

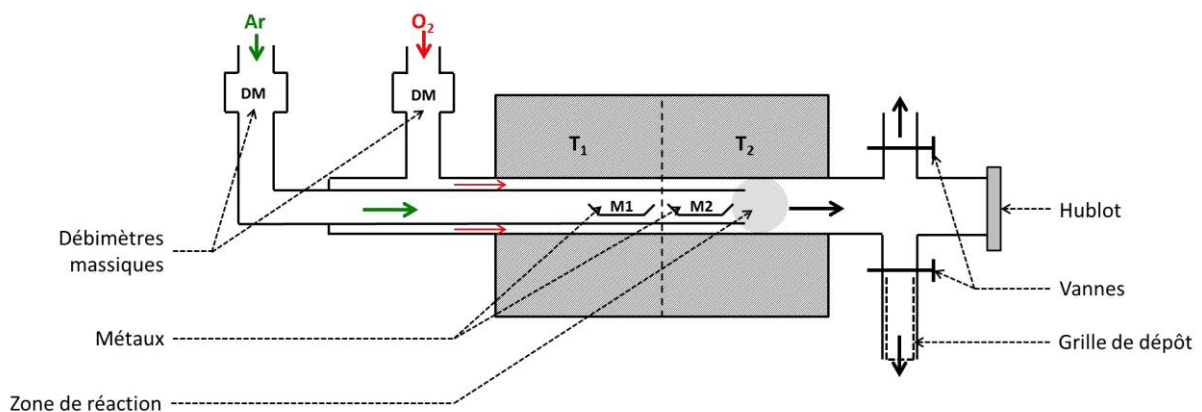


Figure II-5 : Schéma du montage CVS.

[‡] Standard Cubic Centimeter per Minute

Les gaz circulent dans chacun des deux tubes, à savoir l'argon dans le tube interne et le dioxygène dans le tube externe (Figure II-5). Des nacelles en céramique contenant les métaux, des copeaux (turnings) de Mg et/ou des rubans de Zn, sont placées dans le tube interne. Ainsi, l'argon véhicule les atomes des métaux évaporés vers la zone de réaction qui se trouve à l'extrémité du tube interne. Les atomes métalliques réagissent ensuite avec le dioxygène à la sortie du tube interne. Les agrégats formés sont transportés par le flux continu de gaz vers la sortie du four où il y a condensation rapide causée par un gradient de température. La poudre formée est recueillie sur une grille en acier inoxydable.

Dans ce système, plusieurs paramètres ont une influence directe sur la forme, la taille et la composition de surface des nanoparticules :

- les températures des zones ;
- la pression du système ;
- le flux des gaz ;
- la nature de l'agent oxydant.

Au cours de cette étude, les seules variables ont été les températures des zones du four. Les autres paramètres sont restés constants.

Pour les caractérisations optiques, la poudre déposée sur la grille est récupérée, puis introduite dans une cuvette en quartz et stockée sous vide dynamique à $P < 10^{-5}$ mbar, comme dans le cas des fumées. En revanche, pour les mesures de spectroscopie infrarouge, la poudre est compressée manuellement à l'aide d'une matrice et d'un poinçon cylindrique en acier inoxydable dans une boîte à gants remplie d'un gaz inerte. La pastille est ensuite fixée sur une pelle en molybdène puis introduite dans le système d'analyse.

II-1.3 Traitement thermique des échantillons

Les mesures spectroscopiques requièrent la préparation d'échantillons soigneusement dégazés par un recuit sous vide. A cet effet, les poudres stockées sous vide dynamique sont introduites dans un four.

Mesures sous haut-vide : spectroscopies de photoluminescence et de réflectance diffuse UV-visible

Deux protocoles de recuit, l'un sous atmosphère réductrice et l'autre oxydante, ont été appliqués sur ZnO. Dans le premier cas, l'échantillon est chauffé sous vide dynamique à 773 K à une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-6} mbar, avec une température montante de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Il est gardé sous vide pendant 1 h puis est retiré du four. Les mesures de spectroscopie se font ensuite à température ambiante. Dans le cas du recuit sous atmosphère oxydante [Scarano 2006], le dioxygène sous pression de 100 mbar est introduit au bout d'une heure de recuit sous vide à 773 K de façon à compenser la perte en oxygène de ZnO. L'échantillon est ensuite gardé sous cette atmosphère pendant 30 min à 773 K puis refroidi jusqu'à température ambiante (Figure II-6).

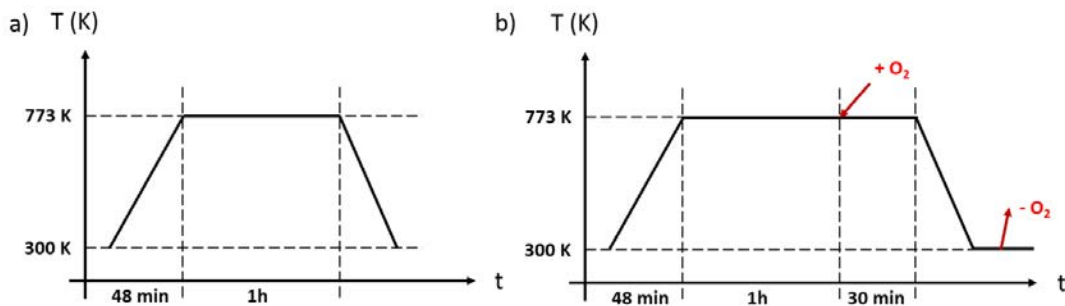


Figure II-6 : Protocoles de recuit a) sous vide et b) sous dioxygène appliqués aux funées de ZnO.

Le recuit appliqué aux échantillons de MgO préparés par CVS suit le protocole décrit par Knözinger *et al.* [Knözinger 2000]. Il vise à dégazer les nanoparticules et, surtout, améliorer leur structure. Les échantillons sont recuits sous vide dynamique avec une rampe de $5 \text{ K}/\text{min}$ à $P < 10^{-5}$ mbar (Figure II-7) puis, à partir de 873 K, ils sont exposés au dioxygène sous une pression de 20 mbar afin d'éliminer les contaminants organiques. A 1123 K, après un court palier de température, le gaz est évacué puis l'échantillon est chauffé à 1173 K pendant au moins une heure sous vide dynamique pour assurer le dégazage de la surface.

Les oxydes mixtes $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ont, quant à eux, subi des recuits différents selon leur composition. Lorsque $x > 0,5$, les échantillons ont été recuits en suivant le modèle de ZnO. Et dans le cas où $x < 0,5$, les poudres de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ont été traités comme les poudres de MgO.

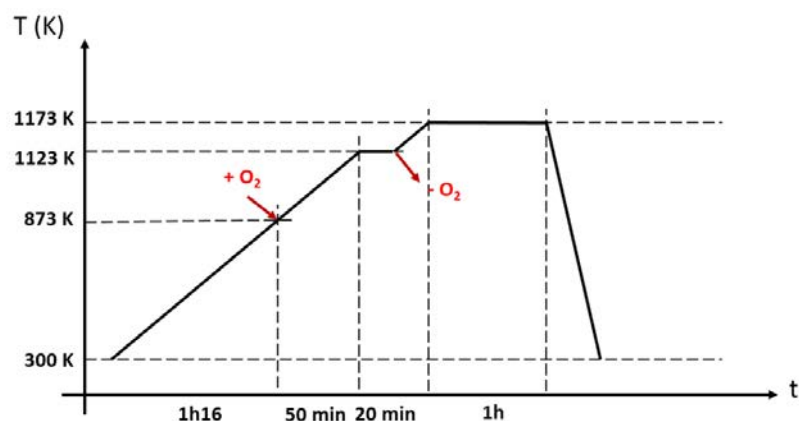


Figure II-7 : Protocole de recuit des fumées de MgO.

Mesures sous ultra-vide (UHV) : spectroscopies infrarouge et de photoémission X

Pour les mesures de spectroscopies infrarouge et de photoémission X, tous les échantillons sont recuits sous ultra-vide sans traitement au dioxygène dans le four relié à la chambre d'analyse.

II-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Depuis plusieurs décennies, la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR) a été appliquée à l'analyse des matériaux à grande aire spécifique et des adsorptions associées [Little 1966, Bell 1980]. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en est une déclinaison particulière [Griffiths 1986]. C'est un outil puissant pour l'étude de surface des solides polycristallins. Elle permet notamment de caractériser les espèces adsorbées sur la surface des poudres nanostructurées. Noei *et al.* ont utilisé la spectroscopie IR en transmission sous ultra-vide sur des poudres de nanoparticules de ZnO pour observer la chimisorption de l'hydrogène [Noei 2010]. Ils ont démontré que non seulement une adsorption dissociative hétérolytique de H₂ a lieu en surface, mais qu'il y a également une diffusion de l'hydrogène en volume, qui est révélée par une augmentation de la concentration de porteurs de charges au cœur des nanoparticules de ZnO. De même, l'adsorption de l'eau sur le MgO a été analysée par spectroscopie IR par Diwald *et al.* pour caractériser les propriétés chimiques des surfaces

de nanoparticules de MgO produites par CVD, à travers les groupements OH formés [Diwald 2002].

II-2.1 Principe de la méthode

La spectroscopie infrarouge est fondée sur une interaction rayonnement-matière où une énergie est absorbée par un ensemble moléculaire, ionique ou radicalaire. L'énergie d'une molécule comprend une énergie cinétique de translation liée à la température, et une énergie propre qui représente la somme de plusieurs termes mettant en jeu des énergies de transitions différentes (Figure II-8) :

- rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie : $\Delta E_r \sim 10^{-3} \text{ eV}$;
- vibrations des atomes autour de leur position d'équilibre : $\Delta E_v \sim 10^{-1} \text{ eV}$;
- énergie des électrons $\Delta E_e \sim 1 \text{ eV}$.

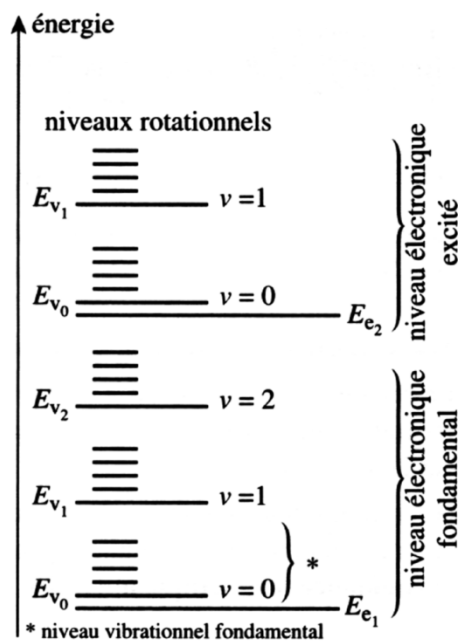


Figure II-8 : Niveaux d'énergie d'une molécule.

Suivant le modèle d'un oscillateur harmonique, une molécule peut être vue comme un système constitué de deux balles (atomes) de masses m_A et m_B liées par un ressort (liaison) de constante de raideur k plus ou moins grande dont les vibrations apparaissent à des fréquences

déterminées ν . Ces fréquences de vibration dépendent des forces interatomiques, de la masse des atomes ainsi que des longueurs et des angles de liaisons. Elles sont décrites par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec σ le nombre d'onde en cm^{-1} associé à la fréquence de vibration ν de la liaison par $\sigma = \frac{\nu}{c}$, c la vitesse de la lumière dans le vide en $m.s^{-1}$, k la constante de raideur de la liaison en $N.m^{-1}$ et μ la masse réduite du système qui vaut : $\mu = \frac{m_A.m_B}{m_A+m_B}$ en kg .

Les variations de moment dipolaire associées aux vibrations des liaisons créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. Comme la constante de force d'une liaison donnée est indépendante de la nature de la molécule, les fréquences caractéristiques permettent d'analyser la structure des molécules. Les fréquences de groupe sont classées en vibrations d'élongation (stretching) ou de déformation (bending) suivant que les déplacements des noyaux portent sur les longueurs ou les angles de liaison. Par exemple, la molécule d'eau isolée en phase vapeur possède trois modes normaux de vibration (Figure II-9), c'est-à-dire des vibrations dans lesquelles tous les noyaux oscillent avec la même fréquence. Toute vibration possible de la molécule peut être décrite comme une superposition de ces modes. Les trois modes normaux de vibration de l'eau sont [Eisenberg 1969] :

- Elongation symétrique des liaisons O-H à $3656,65\text{ cm}^{-1}$;
- Elongation asymétrique des liaisons O-H à $3755,79\text{ cm}^{-1}$;
- Déformation ou flexion $1594,59\text{ cm}^{-1}$.

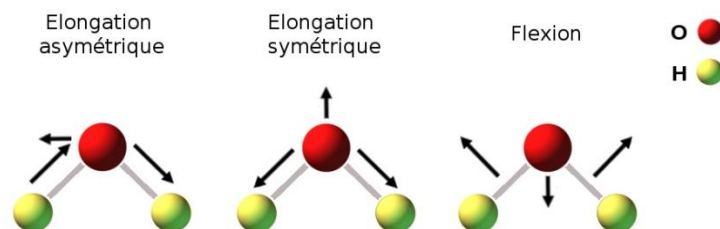


Figure II-9 : Modes de vibration de la molécule H_2O .

Pour décrire l'absorption de l'échantillon à des fréquences de vibration caractéristiques, on définit les grandeurs suivantes :

- la transmittance $T = \frac{I}{I_0}$ exprimée en % ;
- l'absorbance $A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}$;

avec I_0 et I les intensités des faisceaux incident et transmis respectivement, des grandeurs sans unité.

Ainsi, les spectres obtenus sont représentés par la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon en fonction des nombres d'onde correspondant aux énergies de la gamme IR. La Figure II-10 est un exemple de spectre FTIR obtenu sur des fumées de ZnO dans le vide. On observe la présence d'un pic d'absorption intense à 570 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison Zn-O du réseau cristallin. On constate également une augmentation de l'intensité du signal vers les hautes fréquences qui résulte de la diffusion de Rayleigh des nanoparticules.

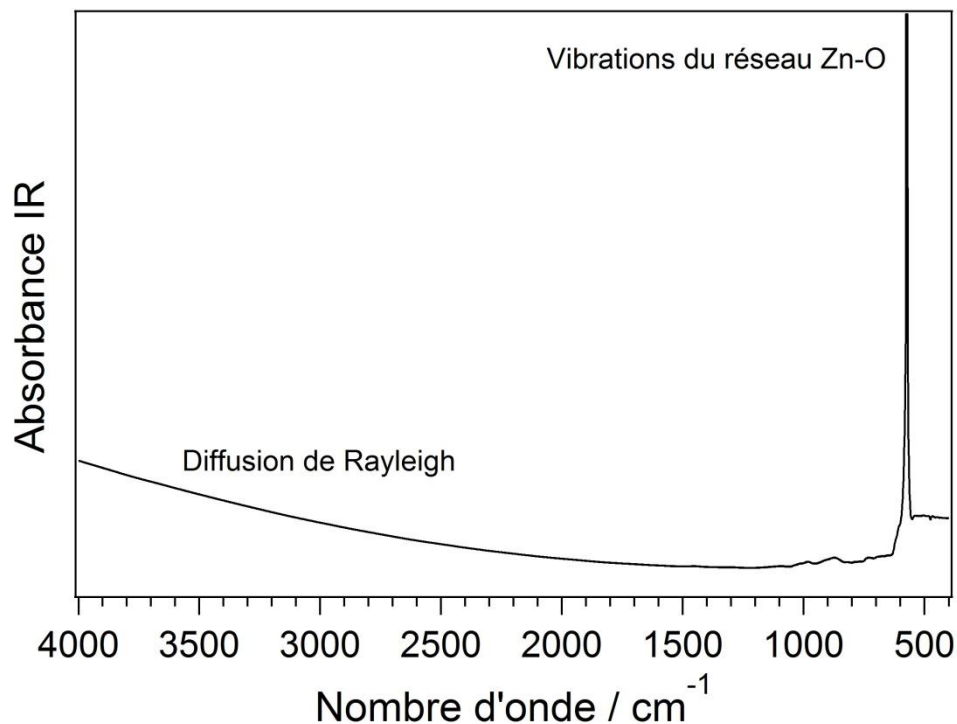


Figure II-10 : Spectre FTIR de ZnO sous vide (10^{-9} mbar).

A l'inverse de la spectroscopie IR qui est dispersive, le principe de la spectroscopie par transformée de Fourier est de générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson (Figure II-11). Le spectre est obtenu par la transformée de Fourier de celui-ci.

L'avantage de cette technique est qu'elle permet d'obtenir des spectres avec une résolution et une précision élevées en peu de temps et tout en ayant un bon rapport signal sur bruit.

En pratique, la radiation électromagnétique IR émise par la source est divisée en deux faisceaux F_1 et F_2 par une lame séparatrice. Le faisceau F_1 est réfléchi par un miroir fixe M_1 , et le faisceau F_2 est réfléchi par un miroir mobile M_2 . La combinaison de ces deux faisceaux donne lieu à une interférence des deux ondes qui est constructive ou destructive selon la position du miroir mobile, et on obtient alors l'interférogramme qui est analysé.

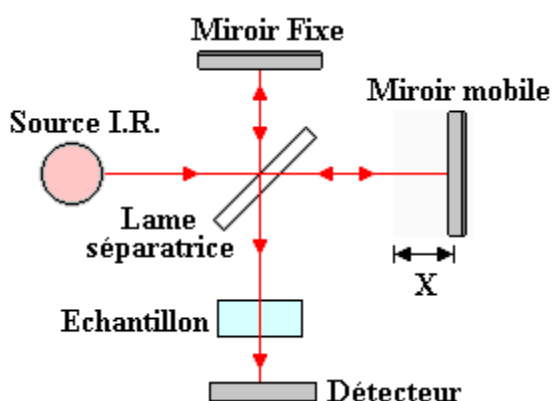


Figure II-11 : Schéma d'un interféromètre de Michelson.

II-2.2 Appareillage

Les analyses FTIR sont effectuées dans une chambre ultra-vide (gamme 10^{-10} mbar) équipée d'un four installé dans une chambre annexe reliée à un sas d'introduction (Figure II-12). Le spectromètre, constitué d'un interféromètre de Michelson, est un Vertex 70 fourni par Bruker. La source utilisée est un global qui émet du proche infrarouge à l'infrarouge lointain ($13000-400\text{ cm}^{-1}$). Le faisceau suit un chemin optique constitué de miroirs paraboliques, avant de traverser la chambre d'analyse UHV. Cette chambre est une enceinte cylindrique faite en acier inoxydable qui possède des hublots de ZnSe, transparent dans le visible et dans l'IR, qui permet à la fois de laisser passer le faisceau et de voir l'échantillon à l'intérieur. Elle est reliée à une pompe turbomoléculaire et à une pompe ionique permettant d'atteindre une pression résiduelle située dans la gamme des 10^{-10} mbar. L'échantillon, de diamètre 25 mm comme celui du faisceau, est placé à la verticale à l'intérieur de cette enceinte, ce qui permet de mesurer la transmission de l'échantillon. Le signal transmis par

celui-ci est ensuite récupéré par un détecteur MCT 316 refroidi à l'azote liquide qui détecte entre 10000 cm^{-1} et 600 cm^{-1} .

Les acquisitions sont effectuées en transmission à l'aide du logiciel OPUS en utilisant une résolution de 4 cm^{-1} et en faisant 250 scans sur une gamme de $4000\text{-}560\text{ cm}^{-1}$. Avant toute série de mesures, un blanc est effectué sur le porte-échantillon seul. Toutes les acquisitions qui suivent sont corrigées par cette référence afin de ne considérer que les signaux provenant de l'échantillon.

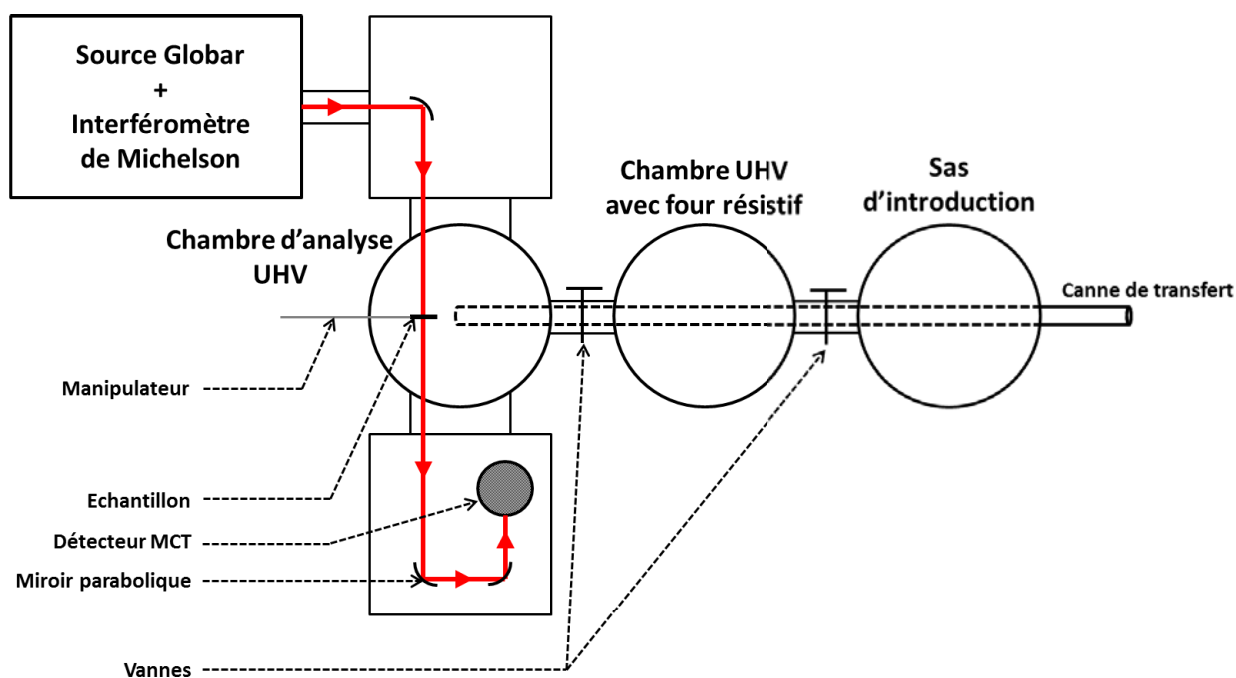


Figure II-12 : Schéma du montage expérimental du système FTIR pour l'analyse sous ultra-vide.

Pour procéder aux analyses par spectroscopie FTIR, l'échantillon préparé sur une pelle (cf. II-1.1 et II-1.2) est introduit dans le sas d'introduction rempli d'azote et fixé sur une canne de transfert (Figure II-12). Le sas est ensuite pompé à l'aide d'une pompe primaire et d'une pompe turbomoléculaire jusqu'à obtenir une pression de 10^{-7} mbar. Puis la pelle est transférée dans un four résistif haute température qui se trouve dans une chambre UHV sphérique en acier inoxydable séparée du sas par une vanne manuelle. Le four est constitué de deux plaques en molybdène reliées à une alimentation régulée en courant (Figure II-13). L'échantillon, confiné entre les deux plaques de manière à minimiser les gradients de température, est recuit par rayonnement. La température du four est mesurée par un thermocouple de type K ayant une gamme de mesure entre 73 K et 1473 K. Toute l'enceinte est pompée par une pompe à

palettes et une pompe turbomoléculaire. La pression résiduelle du four est de 10^{-10} mbar, et peut monter jusqu'à 10^{-6} mbar lors du dégazage de l'échantillon. Une fois le recuit sous vide terminé, l'échantillon peut être transféré dans la chambre d'analyse sous ultra-vide (UHV) où se trouve un porte-échantillon adapté à la pelle et placé sur un manipulateur.

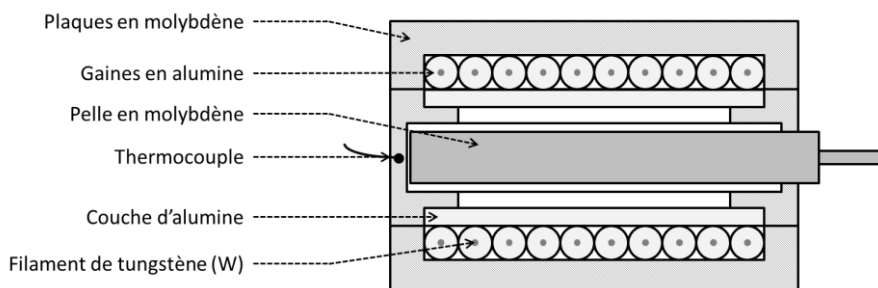


Figure II-13 : Schéma du four résistif sous UHV utilisé pour la préparation des échantillons avant les mesures FTIR.

II-3 Spectroscopie de photoémission X

La spectroscopie de photoémission X (XPS) repose sur la détermination de l'énergie de liaison des électrons des niveaux électroniques des atomes par effet photoélectrique sous l'irradiation d'un rayonnement X.

II-3.1 Principe de la méthode

Le principe de la photoémission (Figure II-14) est que l'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ par le cortège électronique d'un atome conduit à l'émission d'électrons dont l'énergie cinétique est donnée par :

$$E_c = h\nu - E_l - W$$

où E_c est l'énergie cinétique dans le vide de l'électron éjecté, $h\nu$ l'énergie du photon incident, E_l l'énergie de liaison de l'électron après relaxation de l'environnement de l'atome émetteur, W l'énergie nécessaire à l'électron pour franchir la frontière matériau-vide (travail de sortie). Les valeurs de W et $h\nu$ étant connus, l'analyse en énergie cinétique des photoélectrons permet

de déterminer les énergies de liaison. La valeur nécessairement positive de l'énergie cinétique limite le domaine d'énergie de liaison accessible pour une énergie donnée de photons incidents. L'énergie des photons incidents doit être au moins égale au travail de sortie. En pratique, on utilise des photons UV pour l'analyse des niveaux électroniques de valence (qui n'est pas utilisée dans ce mémoire) et des photons X pour les niveaux électroniques de cœur.

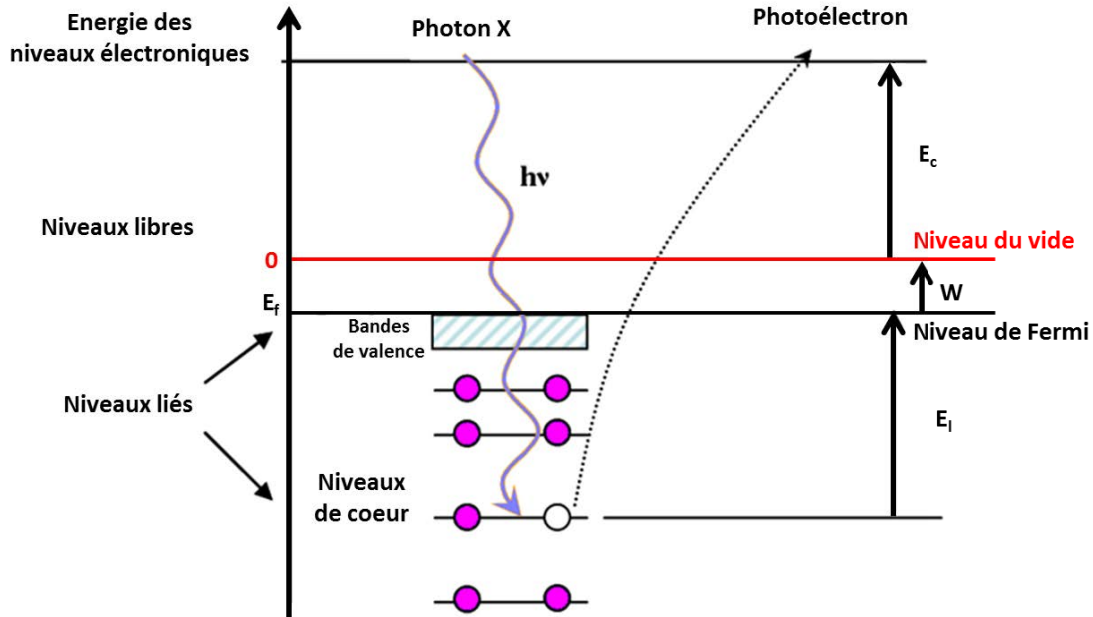


Figure II-14 : Schéma de principe de la photoémission à partir du cortège électronique d'un atome soumis à un rayonnement X.

La photoémission fournit des spectres spécifiques de tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium. Elle permet de caractériser les états chimiques par l'étude des déplacements en énergie des niveaux de cœur qui sont induits par l'environnement (déplacement chimique), d'où le nom d'ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis). Associée à des sections efficaces d'ionisation tabulées, la photoémission est une méthode quantitative. Aux énergies cinétiques considérées, qui sont comprises entre quelques dizaines et un millier d'électronvolts, le libre parcours moyen élastique des électrons dans les solides est de l'ordre de la fraction de nanomètre à quelques nanomètres. Ainsi les électrons qui contribuent au signal ne proviennent que d'une mince couche superficielle dont l'épaisseur est de l'ordre du libre parcours moyen. Le formidable développement de la méthode vient de sa capacité unique pour l'analyse chimique de l'extrême surface des matériaux.

II-3.2 Appareillage

Les expériences de photoémission ont été réalisées dans un bâti ultra-vide avec une pression résiduelle de 10^{-10} mbar. Les photoélectrons ont été collectés en émission normale par un analyseur hémisphérique Omicron EA125 de 125 mm de rayon. La source d'excitation X est une anticathode duale Mg/Al sans monochromateur. Les raies d'émission $K\alpha_1$ principales de Mg et Al ont des énergies respectives de 1253,6 eV et 1486,6 eV. L'analyseur est précédé d'une optique électrostatique offrant différentes conditions de focalisation et de magnification. La zone analysée et en partie la résolution peuvent être fixées par des séries de fentes en entrée de l'analyseur et devant les détecteurs (cinq channeltrons). Le travail de sortie de l'analyseur est préalablement calibré sur une référence (raie 3d de l'argent). L'énergie de liaison se déduit de l'énergie cinétique mesurée par une relation qui inclut le potentiel de sortie de l'analyseur qui n'est pas connu. L'instrument doit donc être calibré, ce que l'on fait au moyen des raies 3d de l'argent qui sont intenses et peu sensibles aux atmosphères résiduelles communément rencontrées. L'énergie de passage a été fixée à 50 eV ou 20 eV suivant les résolutions et taux de comptage voulus. Aucun système de compensation de charges n'a été utilisé lors de ce travail durant lequel seuls les déplacements chimiques ont été considérés. Un schéma expliquant le principe de la mesure est présenté en Figure II-15.

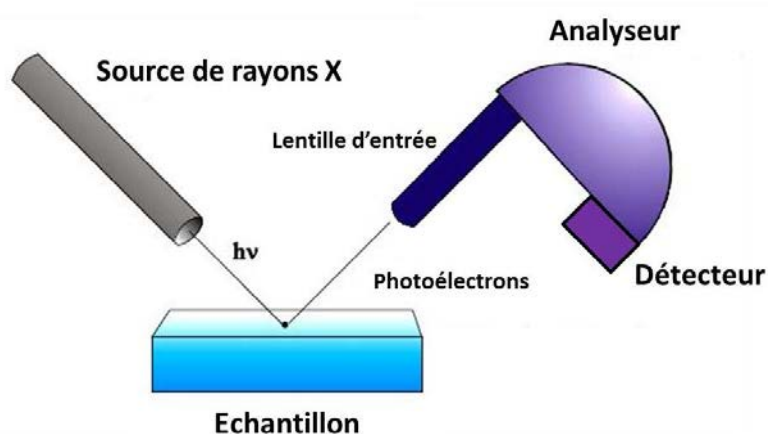


Figure II-15 : Principe du montage expérimental XPS.

Les analyses par photoémission ont été effectuées parallèlement aux analyses infrarouge sur des fumées déposées sur des porte-échantillons adaptés à l'appareil ultra-vide qui héberge la photoémission. Les échantillons ont été dégazés sous vide par chauffage à 1173 K puis exposés à des pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-7} et 1 mbar dans une

chambre annexe de l'appareil avant d'être analysés par XPS après transfert sous ultra-vide. Un spectre XPS de fumée de MgO est montré Figure II-16 comme exemple.

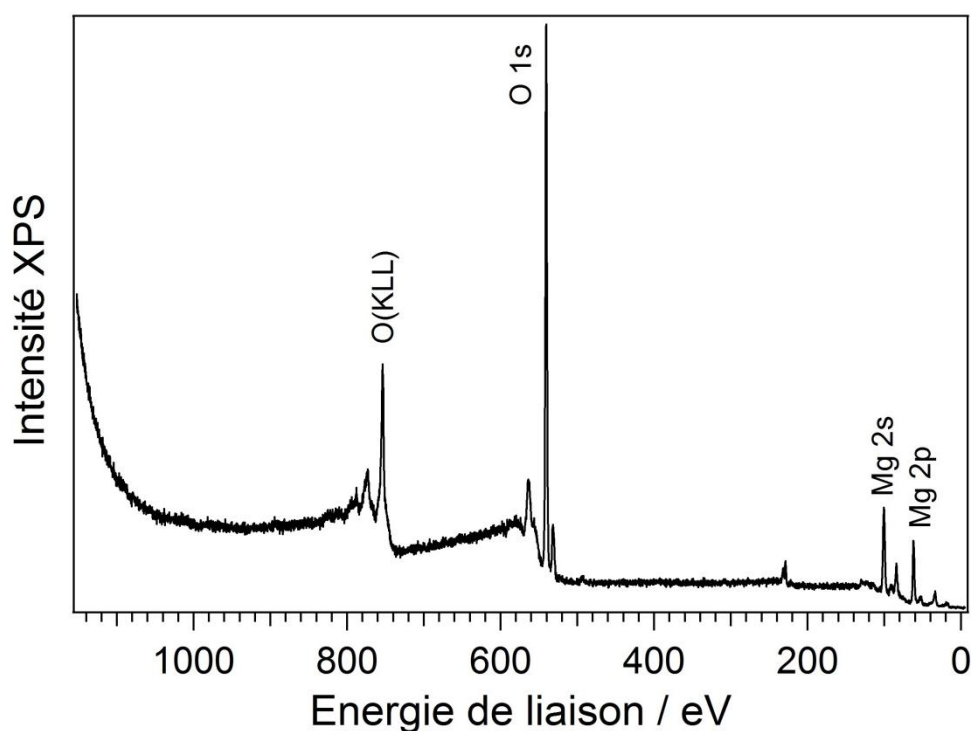


Figure II-16 : Spectre XPS des fumées de MgO sous vide.

Les spectres de niveaux de cœur ont été ajustés avec une somme de fonctions Voigt et un fond calculé avec un modèle Shirley-plus-polynomial. Les paramètres utilisés pour l'ajustement sont la position du pic, sa hauteur, sa largeur et sa forme (une convolution gaussienne et lorentzienne), le 'branching ratio' et le 'spin orbit split'. Le 'spin-orbit-split', le 'branching ratio' et les largeurs lorentziennes sont maintenues constantes lors de l'ajustement. Une méthode des moindres carrés est utilisée pour optimiser l'ajustement. Les spectres ont été ajustés en utilisant un nombre minimum de composantes et un nombre minimal de paramètres sont laissés libres. Les 'branching ratios' théoriques sont utilisés comme point de départ et sont laissés initialement libres. Une fois établis, ces rapports sont fixés pour effectuer les ajustements.

Enfin, des mesures de désorption thermique programmée (TPD) ont été effectuées grâce à un spectromètre de masse monté sur l'appareil ultra-vide (voir paragraphe IV-3.1.2).

II-4 Spectroscopie de réflectance diffuse UV-Visible

La spectroscopie UV-visible permet notamment de sélectionner une énergie d'excitation pour les mesures de photoluminescence, et d'estimer la largeur de la bande interdite E_g des isolants et des semiconducteurs, en utilisant l'équation de Kubelka-Munk. Un faisceau qui interagit avec une matière peut être absorbé, transmis ou réfléchi. La technique d'absorption UV-Visible est plutôt utilisée pour analyser des échantillons liquides ou gazeux, et la réflectance pour les échantillons solides. Etant donné que cette étude porte sur des poudres qui sont diffusantes, les mesures sont effectuées par réflectance diffuse et non par réflectance spéculaire.

Les contributions dues à l'absorption et à la diffusion qui sont mêlées dans les mesures de réflectance sont séparées grâce au modèle de Kubelka et Munk [Kubelka 1931]. Ce modèle est valable lorsque la taille des particules est comparable ou plus petite que la longueur d'onde de la lumière incidente. Les particules doivent être beaucoup plus petites que les dimensions de l'échantillon [Escobedo Morales 2007, Dzimbeg-Malcic 2011]. La théorie fonctionne le mieux sur des matériaux où plus de la moitié de la lumière incidente est réfléchi et moins de 20 % absorbée, ce qui est le cas des poudres nanostructurées. La conversion de la réflectance en absorbance s'effectue grâce à la relation :

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

K est le coefficient d'absorption en m^{-1} et S le coefficient de diffusion en m^{-1} . $F(R_\infty)$, fonction de Kubelka-Munk qui correspond à l'absorbance, et R_∞ , réflectance de l'échantillon sont des nombres sans dimension. Dans le cas de semiconducteurs cristallins, la largeur de bande interdite peut être déduite sur la base du modèle de Tauc [Tauc 1972, Tauc 1974, Smith 1978, Ghobadi 2013].

Les mesures d'absorption UV-visible ont été effectuées par un spectrophotomètre Varian Cary 5000 UV Vis NIR, à double faisceau ultraviolet, visible et proche infrarouge en mode réflectance diffuse à l'aide d'une sphère intégrante (Figure II-17). La sphère d'intégration est une enceinte creuse dont les parois réfléchissent les rayonnements. Elle est munie d'un orifice où l'on place l'échantillon à analyser et de deux entrées de faisceaux, pour

la référence et pour l'analyse. Le logiciel utilisé pour l'acquisition des données est Cary WinUV.

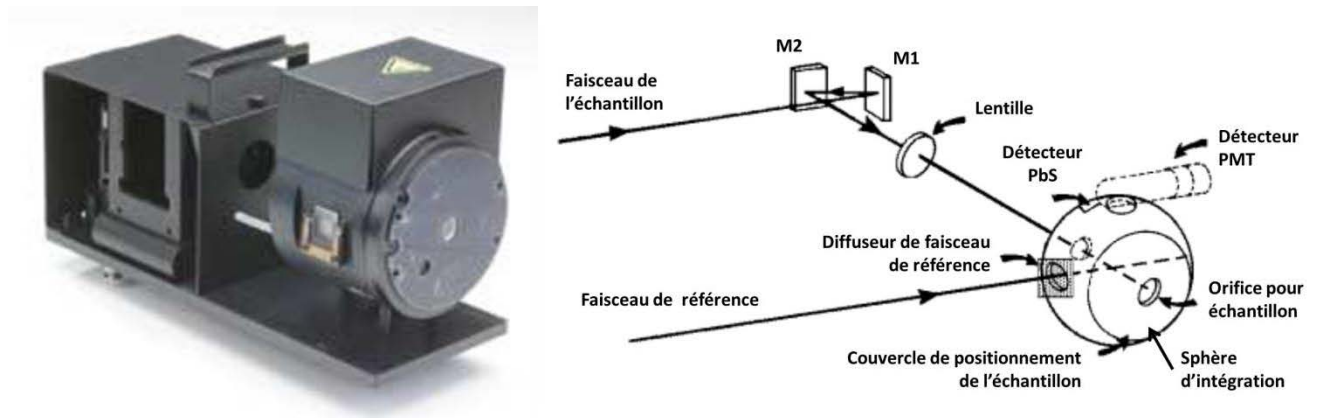


Figure II-17 : Sphère intégrante utilisée pour les mesures de réflectance diffuse sur poudres.

Les mesures de réflectance sont faites par rapport à une référence, une pastille de BaSO_4 . Pour l'analyse, l'échantillon est plaqué contre la sphère au niveau de l'orifice (voir partie droite de la Figure II-17). Le faisceau provenant de la source est divisé en deux par une séparatrice : un faisceau de référence et un faisceau pour l'analyse. Les rayonnements réfléchis sont diffusés dans la sphère avant d'être mesurés par le détecteur. En parallèle, on analyse le faisceau de référence. La réflectance de l'échantillon est automatiquement corrigée par celle du disque de BaSO_4 et par le faisceau de référence : il s'agit de la méthode de substitution.

II-5 Photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une des techniques expérimentales les plus utilisées pour étudier la structure électronique d'un matériau. Typiquement, un faisceau de lumière est absorbé par un échantillon puis l'excès d'énergie apporté au matériau se dissipe de façon non-radiative ou radiative, auquel cas il y a émission spontanée de lumière, c'est-à-dire une luminescence. La luminescence est collectée et analysée spectralement, et apporte des informations sur la présence d'états excités et la nature des sites photoluminescents. Cette

technique présente l'avantage de posséder une grande sensibilité, d'être non destructive et sans contact avec l'échantillon.

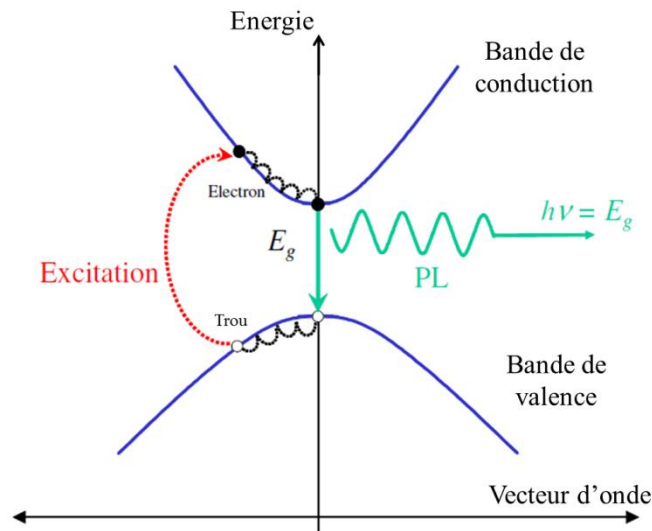


Figure II-18 : Processus de recombinaison radiative de l'exciton.

L'excitation E_{exc} d'un électron de la bande de valence d'un semiconducteur vers la bande de conduction par une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite E_g se traduit par la formation d'une paire électron-trou liée, appelée exciton. Après thermalisation, l'électron se recombine avec le trou en émettant un photon d'une énergie caractéristique de l'énergie du *gap* : il s'agit d'une recombinaison radiative de l'exciton (Figure II-18). Du fait de la dissipation d'énergie, l'énergie émise est plus faible que l'énergie d'excitation : la relation $E_{exc} \geq E_{em}$ (ou $\lambda_{exc} \leq \lambda_{em}$) est appelée loi de Stokes.

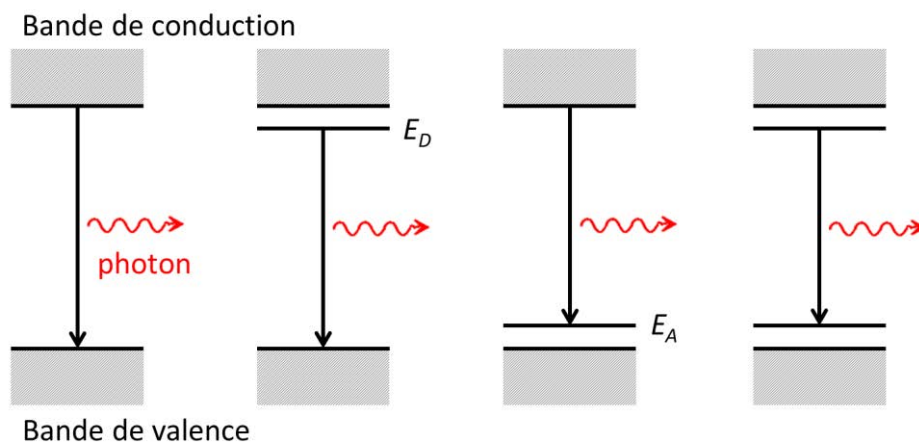


Figure II-19 : Différent processus possibles mettant en jeu la recombinaison radiative de paires électrons-trous.

Lorsqu'un échantillon contient des défauts, donneurs ou accepteurs, les niveaux d'énergie de ceux-ci, situés au sein de la bande interdite, participent à la recombinaison. La transition de l'électron de la bande de conduction à la bande de valence se fait alors en deux étapes : une première transition vers le niveau d'énergie correspondant au défaut, suivi de la recombinaison avec le trou dans la bande de valence (Figure II-19). L'analyse d'un spectre de photoluminescence permet ainsi l'identification de défauts ou d'impuretés spécifiques.

Les mesures de photoluminescence ont été effectuées par un fluorimètre PTI QuantaMaster™ 400 de la société PTI *Photon Technology International* (Figure II-20). Cet appareil est constitué de quatre parties :

- une source constituée d'une lampe à arc au xénon de puissance 75 W ;
- deux monochromateurs, l'un en excitation et l'autre en émission, constitués chacun d'un seul réseau et de miroirs concaves qui permettent de sélectionner les longueurs d'onde d'excitation et d'émission ;
- deux détecteurs : une photodiode pour l'excitation permettant de faire une correction sur la fluctuation de la lampe, et un photomultiplicateur de modèle PTI 914 qui détecte le signal d'émission de l'échantillon ;
- un logiciel sur ordinateur FelixGX pour l'acquisition des données.

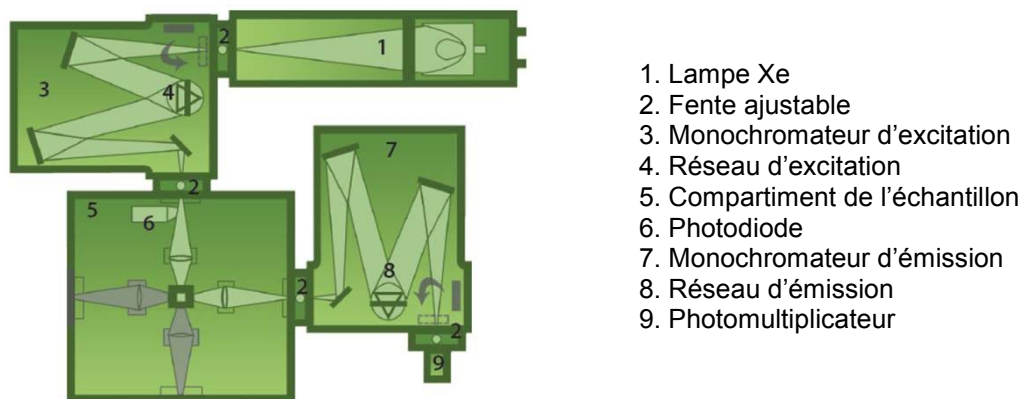


Figure II-20 : Schéma du fluorimètre utilisé pour les mesures de photoluminescence.

La gamme spectrale des monochromateurs pour l'excitation et pour l'émission est de 185 à 680 nm. La largeur des fentes de l'ordre du millimètre, correspond à une résolution spectrale de 5 nm fixée pour nos mesures. La gamme de détection des deux détecteurs est de 250-800 nm.

II-6 Autres méthodes utilisées

La structure cristalline des échantillons a été analysée par diffraction aux rayons X (XRD). L'analyse a été réalisée, pour certains échantillons, à l'INSP, sur un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MRD, de géométrie θ - 2θ , avec une anode Cu qui génère une radiation à 1,54 Å et opérant à 40 kV et 30 mA. D'autres échantillons ont été analysés à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Powder de géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ , qui est adapté aux mesures sur poudres. Nos échantillons ont été transférés dans des porte-échantillons contenant une pastille de Si, qui bloque les signaux provenant du support. La source de rayons X est une anode de Cu qui génère une radiation $K\alpha$ à une longueur d'onde de 1,54 Å opérant à 40 kV and 40 mA. Les données ont été analysées par affinement Rietveld en utilisant le logiciel High Score Plus.

La morphologie des nanoparticules a été observée par deux méthodes de microscopie électronique. Certaines images ont été obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) à l'IMPMC avec un microscope électronique LaB6 JEOL JEM 2100 (JEOL, Japan) opérant à 200 kV et avec une résolution de 0,18 nm. La caméra utilisée dans cette technique est une caméra CCD « ultrascan 2k » avec un système JEOL MDS (Minimum Dose System) qui protège l'échantillon du faisceau avant le scan et qui réduit l'irradiation pendant la capture d'image. D'autres images ont été prises avec un microscope électronique à balayage (SEM) à l'INSP, un modèle SUPRA 40 ZEISS qui a un canon FEG de type Schottky et une tension d'accélération variable en continu de 20 V à 30 kV. Sa résolution est de 1 nm à 15 kV et 1,9 nm à 1 kV. Il est équipé de deux détecteurs d'électrons secondaires : un Everhart-Thornley situé dans la chambre et un "In-Lens" de haute efficacité.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées à l'IMPMC sur un spectromètre Jobin-Yvon T64000. La source utilisée est un laser d'argon de longueur d'onde 514,4 nm (vert). Le faisceau incident suit un chemin optique constitué d'une série de miroirs, diaphragmes et de filtres avant d'entrer en contact avec l'échantillon placé sous vide statique. La détection de la diffusion se fait avec une caméra CCD.

La composition des oxydes mixtes $Zn_xMg_{1-x}O$ a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (AAS) au laboratoire de Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX). Les mesures ont été effectuées par un spectromètre

Analyst 100 de Perkin-Elmer. Les dosages ont été faits par des lampes à cathodes creuses de la marque Hitachi. Avant chaque mesure, l'appareil a nécessité un calibrage par des étalons de Zn et de Mg (Table II-1).

Chapitre III : Fumées de ZnO comme cristaux à facettes multiples

L'objectif du présent chapitre est de tenter d'identifier les signatures vibrationnelles des adsorptions d'eau et d'hydrogène sur les orientations polaires (0001) et (000 $\bar{1}$) et non-polaires (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) qui sont supposées dominer la cristallographie de surface des nanoparticules de ZnO. L'étude est entamée dans les conditions de l'ultra-vide afin de saisir les toutes premières étapes de l'adsorption, puis continuée jusqu'à atteindre des pressions partielles proches de l'ambiante.

L'analyse de l'adsorption dans les conditions de l'ultra-vide requiert une préparation de surface appropriée, or il a été montré lors de la préparation de surface de monocristaux de ZnO que l'obtention de surfaces nues de ZnO est délicate [Wöll 2007]. De plus les moyens utilisés pour les cristaux ne sont pas applicables à l'étude des poudres. Les échantillons utilisés ici ont donc été caractérisés par des techniques d'analyse de volume. ZnO est un semiconducteur à large bande interdite ($E_g = 3,37$ eV) dont certaines propriétés rejoignent celles de GaN, qui possède une bande interdite similaire ($\sim 3,4$ eV à température ambiante). Cependant, comparé à GaN, l'oxyde de zinc possède une énergie de liaison excitonique de 60 meV (2,4 fois supérieure à l'énergie thermique à température ambiante $k_B T = 25$ meV) suffisamment élevée pour observer une luminescence même à température ambiante qui apparaît prometteuse pour des applications dans le domaine de l'optoélectronique. La connaissance et la caractérisation des défauts, essentielle à la maîtrise d'un semiconducteur, sont dans le cas de ZnO l'objet de vifs débats [Kohan 2000, Van de Walle 2000, Janotti 2005, Janotti 2007, Janotti 2009, McCluskey 2009, Zeng 2010]. Dans les conditions ambiantes de pression et de température, la structure cristalline hexagonale wurtzite de ZnO, thermodynamiquement la plus stable, présente plusieurs types de défauts donneurs (lacunes d'oxygène V_O , interstitiels de zinc Zn_i et antisites de zinc Zn_O) ou accepteurs (lacunes de zinc V_{Zn} , interstitiels d'oxygène O_i et antisites d'oxygène O_{Zn}).

Par rapport au présent projet, il importe de vérifier la cristallinité des nanoparticules de ZnO et de caractériser leurs défauts. Ce chapitre se compose alors en quatre parties :

- III-1. Caractérisation des fumées de ZnO par SEM, XRD, spectroscopies Raman, DR UV-visible et PL : morphologie, cristallinité et défauts des nanoparticules
- III-2. Adsorption d'eau sur ZnO suivie par FTIR : identification des signatures des orientations cristallines
- III-3. Adsorption d'hydrogène sur ZnO
- III-4. Conclusion

III-1 Caractérisation des fumées de ZnO obtenues par combustion

III-1.1 Structure, morphologie et cristallinité

Les nanoparticules de ZnO obtenues par combustion à l'air (cf. II-1.1) ont été observées par microscopie électronique à balayage. Les images présentées Figure III-1, indiquent que les fumées de ZnO sont constituées de nanoparticules agrégées dont les tailles et les formes sont relativement hétérogènes. On peut distinguer des particules en forme de tétrapodes et des bâtonnets (Figure III-1b) à l'intérieur même d'un agrégat (Figure III-1a). De façon générale, les tétrapodes et les bâtonnets ont des longueurs variant de plusieurs dizaines à quelques centaines de nanomètres et des diamètres inférieurs à 100 nm (Figure III-1b). Une surface spécifique d'environ $S_{\text{BET}} = 4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a été mesurée par la méthode BET[§].

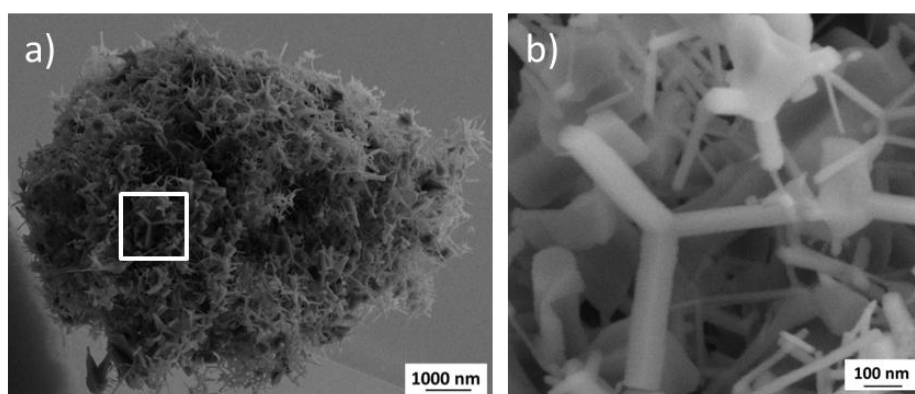


Figure III-1 : Images SEM d'un échantillon de ZnO obtenu par combustion à l'air où l'on distingue a) un agrégat de nanoparticules et b) un agrandissement présentant des tétrapodes et des bâtonnets qui constituent l'agrégat.

Comme prévu, le diffractogramme de la poudre de ZnO fraîchement synthétisée, présenté Figure III-2, caractérise une structure purement wurtzite qui, d'après la finesse des raies, est de bonne qualité cristalline. Sur la Figure III-2, chaque pic de diffraction positionné à des angles 2θ différents est annoté par le plan de diffraction (hkl) correspondant. Un diffractogramme de ZnO provenant de la base de données Crystallographic Open Database (COD) [Schreyer 2014] est présenté en rouge à titre de comparaison. Les paramètres de mailles déterminés par affinement de Rietveld sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$, en accord avec

[§] Brunauer, Emmett et Teller

diverses études expérimentales qui ont relevé des valeurs allant de 3,2475 à 3,2501 Å et de 5,2042 à 5,2075 Å pour les paramètres de a et c de la maille de ZnO de structure wurtzite [Özgur 2005].

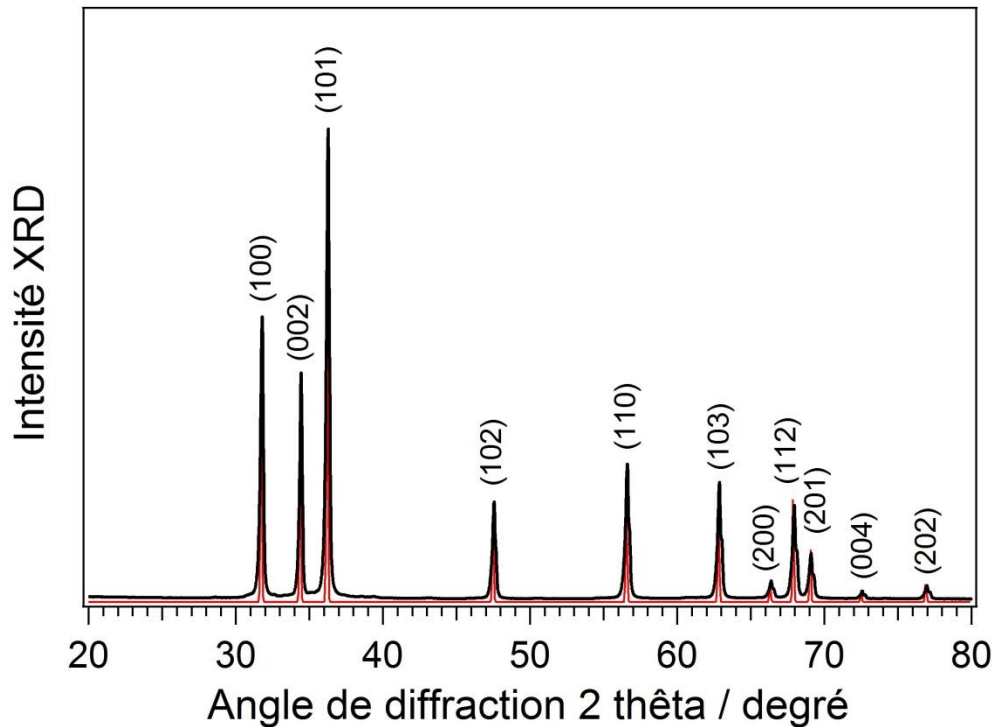


Figure III-2 : Diagramme de diffraction des rayons X des fumées de ZnO (noir) comparé à un diffractogramme de la base COD (rouge) [Schreyer 2014].

Les poudres de ZnO ont été analysées par spectroscopie Raman à température ambiante avec une source laser d'argon de $\lambda_{exc} = 514,5$ nm (Figure III-3). Chaque bande du spectre correspond à un phonon optique au point Γ de la première zone de Brillouin. Dans un tel spectre, l'intensité et la finesse des raies témoignent de l'ordre cristallographique. Les deux pics Raman de fréquence 100 et 438 cm^{-1} , sont attribués aux modes de basse et de haute fréquence E_2^{low} et E_2^{high} , qui sont associés aux modes de vibration du zinc et de l'oxygène. Ces deux pics étroits et de haute intensité confirment la bonne cristallinité des poudres. L'attribution de chaque bande est présentée dans la Table III-1 [Cusco 2007, Scepanovic 2010].

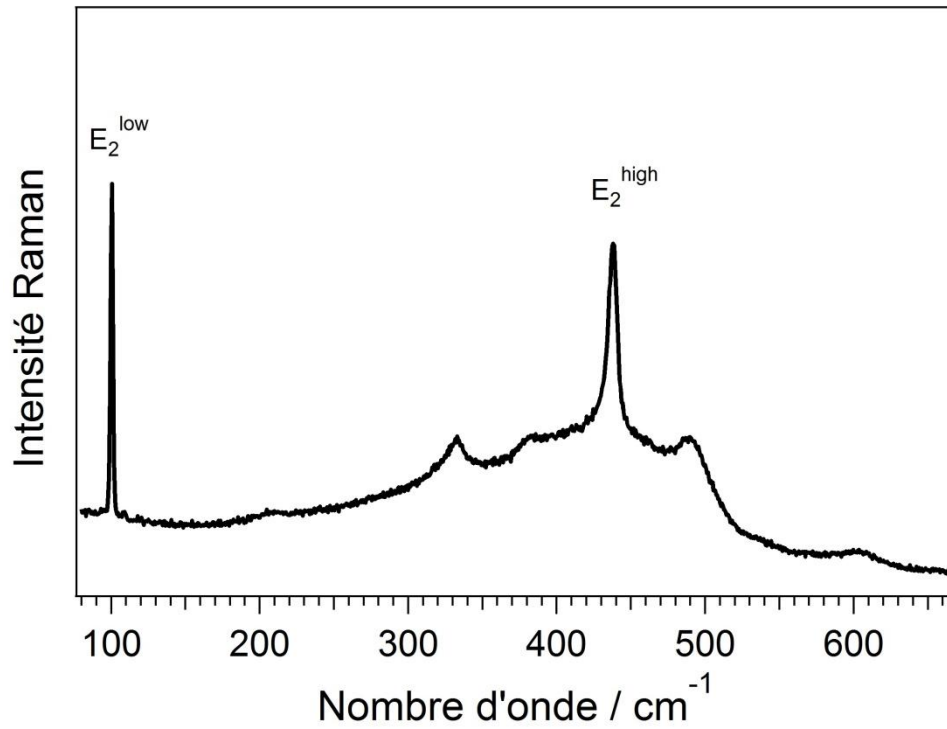


Figure III-3 : Spectre de diffusion Raman des fumées de ZnO sous vide à température ambiante.

Modes	Présent travail	[Cusco 2007]	[Scepanovic 2010]
E_2^{low}	100	99	99
$2TA^{**}$; $2 E_2^{\text{low}}$	~ 200	203	-
$E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$	333	333	331
$A_1(\text{TO})$	~ 380	378	384
$E_1(\text{TO})$	~ 408	410	410
E_2^{high}	438	438	439
$2LA^{\dagger\dagger}$	~ 490	483	484
?	~ 600	-	-

Table III-1 : Positions des bandes de diffusion Raman relevé sur le spectre présenté Figure III-3 et comparaison avec les observations d'autres auteurs [Cusco 2007, Scepanovic 2010].

** Acoustique transversal
 †† Acoustique longitudinal

III-1.2 Propriétés optiques

Les propriétés d'absorption des poudres de ZnO ont été étudiées par réflectance diffuse (DR UV-visible). Le spectre correspondant, présenté en gris sur la Figure III-4, révèle un seuil d'absorption typiquement observée autour de 380 nm pour le ZnO. En utilisant la méthode de Tauc (cf. II-4) la largeur de bande interdite est évaluée à $E_g = 3,26$ eV, ce qui est proche de la valeur couramment mesurée sur monocristaux de ZnO ($E_g = 3,37$ eV) [Djurisic 2006, Janotti 2009]. La différence avec la valeur tabulée de E_g peut être attribuée à la présence de défauts dans le réseau du ZnO, mais également aux limites d'une technique qui est peu sensible pour la détermination de E_g .

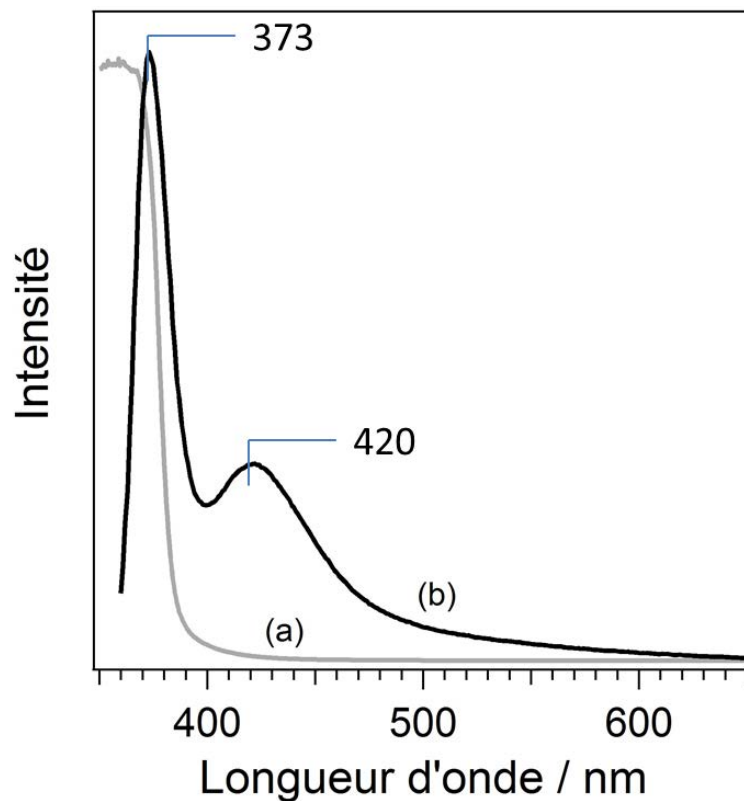


Figure III-4 : Spectres de (a) DR UV-visible et (b) photoluminescence de ZnO enregistrés à température ambiante et sous conditions de haut-vide statique.

Le spectre en noir sur la Figure III-4 représente un spectre de photoluminescence de ZnO obtenu avec une longueur d'onde d'excitation de $\lambda_{exc} = 350$ nm ($E_{exc} = 3,54$ eV). L'échantillon de ZnO présente une bande relativement étroite et intense dans la région UV à 373 nm (3,32 eV), communément appelée « Near Band Edge » (NBE). La bande NBE obtenue est en accord avec la plupart des études de photoluminescence effectuées sur ZnO

qu'elle soit sous forme massive ou nanostructurée [Djurisic 2006, Fonoberov 2006, Willander 2009, Kim 2011].

Une bande plus large apparaît dans la région du visible. Centrée autour de 420 nm (2,95 eV), elle correspond à une émission bleue [Zeng 2010]. La traîne qui s'étend jusqu'à 650 nm indique la présence d'une autre bande visible, très large et peu intense. Les conditions expérimentales du présent travail, qui ne nécessitent ni dopants ni réactifs hydrogénés, permettent d'écarter la présence de défauts extrinsèques et, par conséquent, les émissions visibles ne sont attribuées qu'à des défauts intrinsèques.

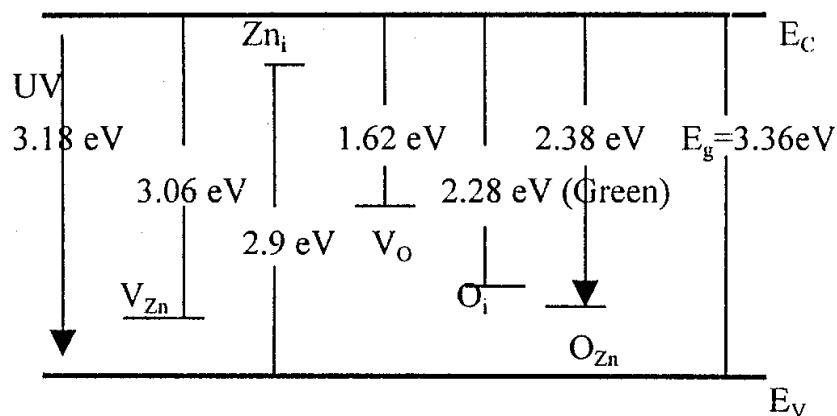


Figure III-5 : Niveaux d'états des lacunes, interstitiels et antisites de zinc et d'oxygène dans les couches minces de ZnO [Lin 2001], reproduite avec la permission de l'éditeur *The Electrochemical Society*.

La plupart des études sur la luminescence visible ont porté sur les émissions verte et jaune, mais très peu concernent le bleu car il est rare d'observer des bandes bleues d'intensité significative [Zeng 2010]. Zeng *et al.* ont mis en évidence cette émission bleue sur des échantillons préparés par des méthodes de synthèse non-stœchiométriques [Zeng 2010]. Ces auteurs jugent que les procédés qu'ils ont utilisés, de même que les conditions de recuit sous atmosphère riche en zinc, produisent des nanoparticules de ZnO dont les défauts dominants sont des atomes interstitiels de zinc Zn_i . L'hypothèse leur a permis d'attribuer la bande d'émission bleue à la recombinaison radiative entre un électron photogénéré au niveau de défauts complexes impliquant Zn_i et un trou de la bande de valence, et ce grâce à une excitation d'énergie inférieure à la largeur de bande interdite de ZnO qui prouve l'excitation depuis la bande de valence vers un état présent dans la bande interdite. Cette suggestion est en accord avec la distribution en énergie des niveaux de défauts calculés par la méthode FP-

LMTO^{**} présentée Figure III-5 [Lin 2001]. Selon Van de Walle *et al.* [Kohan 2000, Van de Walle 2000, Janotti 2005, Janotti 2007, Janotti 2009], les défauts les plus stables sont, dans ZnO, les lacunes d'oxygène et les lacunes de zinc. Les atomes de zinc interstitiels sont au contraire considérés comme très instables par ces auteurs. Cependant Van de Walle *et al.* admettent que des entités complexes formées à partir de zinc interstitiel peuvent présenter une plus grande stabilité, ce qui peut réconcilier leurs calculs avec l'analyse de Zeng *et al.*

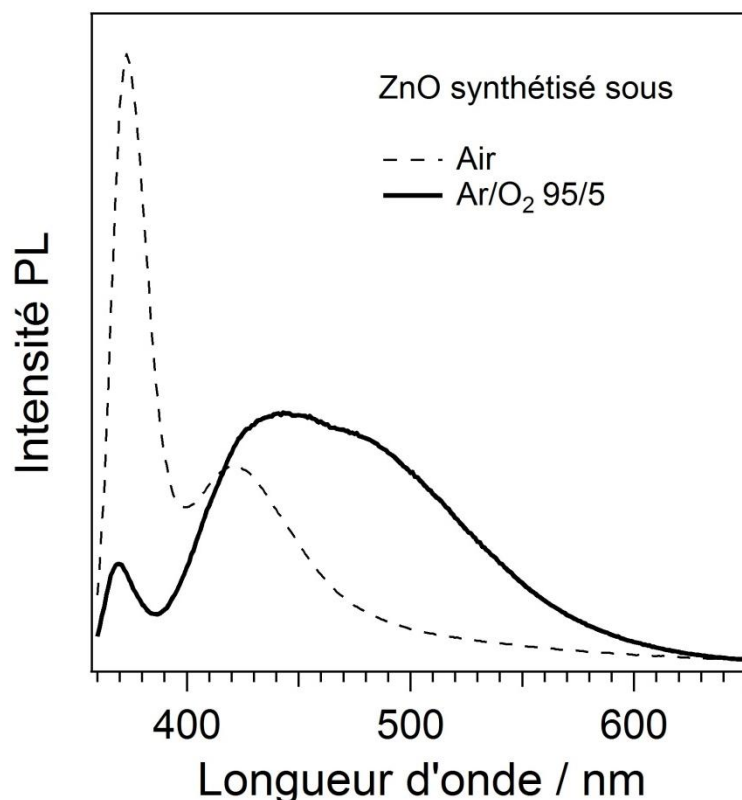


Figure III-6 : Spectres PL de ZnO synthétisé à l'air (trait discontinu) et sous atmosphère de composition Ar/O₂ (95/5) (trait continu).

Afin de vérifier l'hypothèse relative à l'origine de la bande d'émission bleue, un échantillon de stœchiométrie différente a été préparé en réduisant la pression partielle en oxygène de l'atmosphère de synthèse (Ar/O₂ : 95/5). Visuellement, ces fumées apparaissaient avec une couleur légèrement plus jaune, révélatrice d'une concentration de défauts plus importante [Locker 1972, Mitra 1989]. Sur la Figure III-6, le spectre PL de cet échantillon est comparé à celui de la Figure III-4, tous deux obtenus avec la même excitation $\lambda_{exc} = 350$ nm ($E_{exc} = 3,54$ eV), où une différence de propriétés optiques due à des conditions de synthèse différentes est apparente. L'échantillon préparé sous atmosphère pauvre en oxygène présente

^{**} Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital

un spectre dominé par des émissions visibles contrairement à l'échantillon décrit précédemment.

Le profil de la bande visible amène à supposer qu'elle est constituée de plusieurs contributions, dont deux bandes d'émission bleue situées à 440 et 480 nm, et éventuellement d'une contribution minoritaire d'émission verte observée au-delà de 500 nm si l'on se fonde sur la caractérisation des bandes opérée par Zeng *et al.* sur la base des énergies d'excitation [Zeng 2010]. Cette bande large et plus intense que la bande NBE traduit une concentration de défauts plus élevée. En effet, la diminution de l'émission UV parallèle à l'augmentation en intensité des émissions visibles suggère une densité de défauts plus importante dont les niveaux d'énergie présents dans le *gap* inhibent le signal UV en empêchant la recombinaison électron-trou de la bande de conduction à la bande de valence. Du fait de la procédure appliquée, on peut supposer que ces émissions bleues soient reliées à des transitions impliquant des niveaux d'énergie associés aux interstitiels de zinc Zn_i en accord avec la suggestion de Zeng *et al.* [Zeng 2010].

III-1.3 Effet du recuit sur les fumées de ZnO

Afin d'étudier l'évolution des poudres en fonction de la température et de fixer la température de recuit, les nanoparticules de ZnO ont été chauffées sous vide dynamique à différentes températures jusqu'à 773 K. A cette température, les polluants communs (CO_2 , H_2O) sont éliminés sans que la structure du solide soit affectée [Scarano 2006, Drouilly 2012]. Ce protocole est généralement employé pour décontaminer la surface du matériau et pour en contrôler les défauts.

Les spectres PL en fonction de la température du recuit, obtenus en utilisant les mêmes paramètres que ceux utilisés pour enregistrer les spectres montrés Figure III-4, sont présentés Figure III-7. La diminution d'intensité progressive du spectre en fonction de la température du recuit suggère une perte de cristallinité que l'on peut associer à une perte en oxygène en accord avec ce qui a déjà été observé sur ZnO recuit sous vide [Zhang 2002b, Wei 2007]. D'autre part, le recuit à 773 K sous vide résulte en une élimination presque totale de toutes les émissions visibles. En effet, le rapport d'intensité des deux bandes d'émission (I_{vis}/I_{NBE}), indiqué dans la Table III-2 pour chaque mesure, diminue drastiquement. Cela montre que le

recuit sous vide élimine les Zn_i associés à l'émission bleue. Une hypothèse est que le zinc interstitiel qui est très mobile et susceptible de diffuser vers la surface avec le recuit (énergie de diffusion 0,6 eV [Janotti 2011]) participe à des entités qui n'entraînent pas de transitions radiatives visibles.

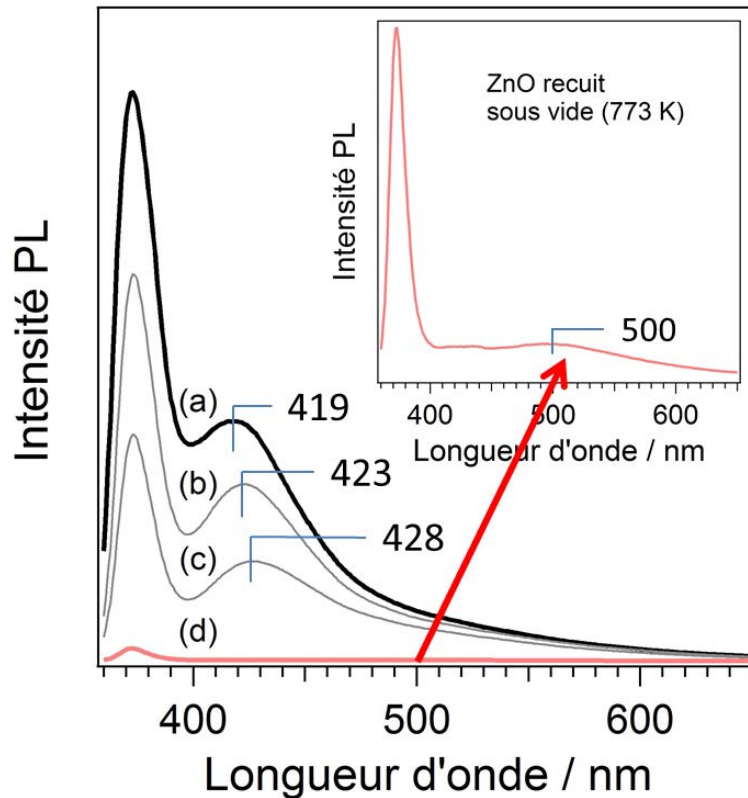


Figure III-7 : Spectres PL de ZnO recuit sous haut-vide dynamique ($P \sim 10^{-6}$ mbar) à des températures différentes : (a) 293 K (non recuit), (b) 473 K, (c) 623 K et (d) 773 K (rose). Le spectre d'émission PL de ZnO recuit à 773 K est changé d'échelle dans un insert, pour des raisons de visibilité.

$T_{\text{recuit}} (K)$	$I_{\text{vis}}/I_{\text{NBE}}$
293	0,42
473	0,46
623	0,44
773	0,10

Table III-2 : Caractéristiques des bandes d'émission de ZnO recuit sous vide dynamique.

Le spectre Raman de l'échantillon recuit à 773 K se caractérise par une diminution en intensité du pic E_2^{high} et l'apparition d'une bande à 560 cm^{-1} (Figure III-8a). La perte en

intensité du pic E_2^{high} , qui correspond au mouvement des atomes d'oxygène, est associée à une perte d'oxygène. Quant à la bande centrée à 560 cm^{-1} , elle a été attribuée aux lacunes d'oxygène de surface V_{O}^+ [Xiong 2007]. Ainsi, les mesures Raman confirment la perte de cristallinité que l'on explique par un déficit en oxygène. Cependant, la pente caractéristique observée par réflectance diffuse (Figure III-8b) est presque inchangée ce qui signifie, en accord avec les résultats de PL, que le traitement thermique sous vide n'affecte pas la largeur de la bande interdite. L'absorption plus importante observée aux longueurs d'onde élevées peut correspondre à l'excès de zinc métallique qui résulte du recuit sous vide et dont on a fait l'hypothèse, dans le paragraphe précédent, qu'il diffuse vers la surface.

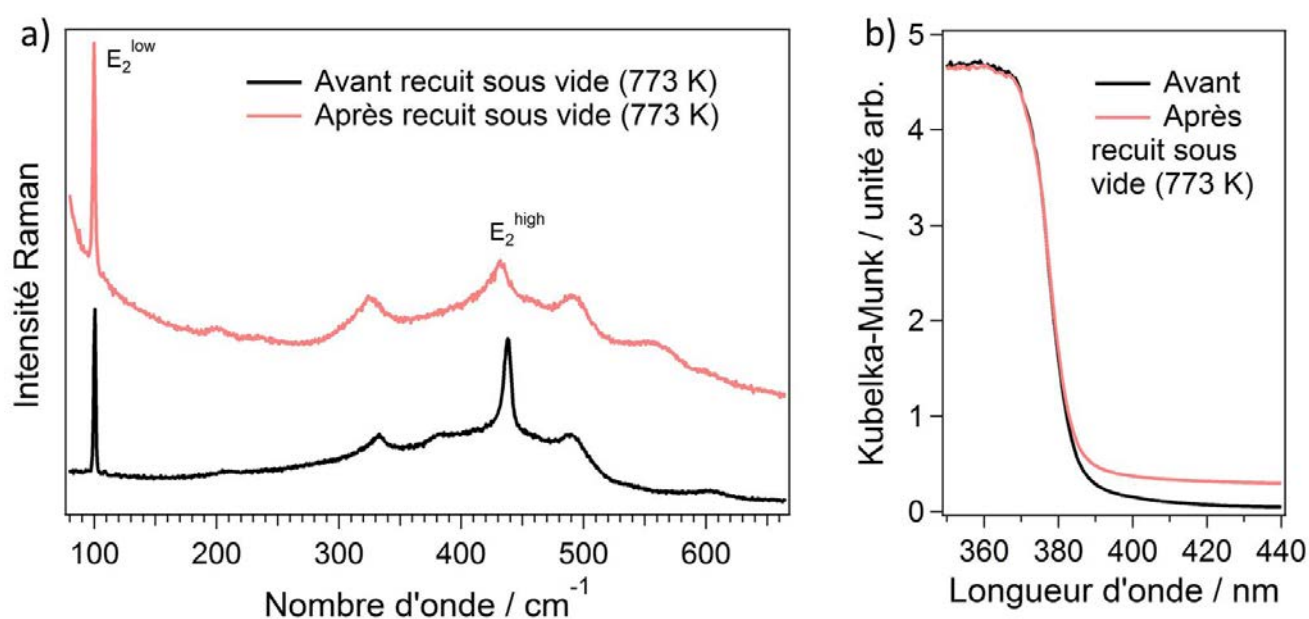


Figure III-8 : Spectres a) Raman et b) DR UV-visible de ZnO avant (noir) et après (rose) recuit sous vide.

Le recuit sous oxygène sous une pression partielle de 100 mbar, efficace pour la décontamination du ZnO, a été appliqué par Scarano *et al.* pour leurs mesures spectroscopiques [Scarano 2006]. Cependant, ce traitement thermique induit de nouveaux types de défauts. Le recuit sous O_2 de ZnO à température élevée entraîne une émission supplémentaire en photoluminescence (Figure III-9, courbe a) centrée autour de 580 nm (2,14 eV). Déjà observée sur ZnO, cette bande jaune a été attribuée aux interstitiels d'oxygène O_i par de nombreux auteurs [Lin 2001, Heo 2005, Djurisic 2006, Sun 2011, Gheisi 2014]. En revanche, l'observation faite ici que cette bande est éliminée par un maintien sous vide prolongé (Figure III-9, courbe b) est une nouveauté. En plus de la disparition de l'émission jaune, l'élimination de l'oxygène interstitiel, sans doute par recombinaison et évacuation

d'oxygène moléculaire, provoque la réapparition de la bande d'émission bleue plus prononcée, centrée à 430 nm (2,88 eV), et résulte en une émission UV plus intense (Figure III-9, courbe b).

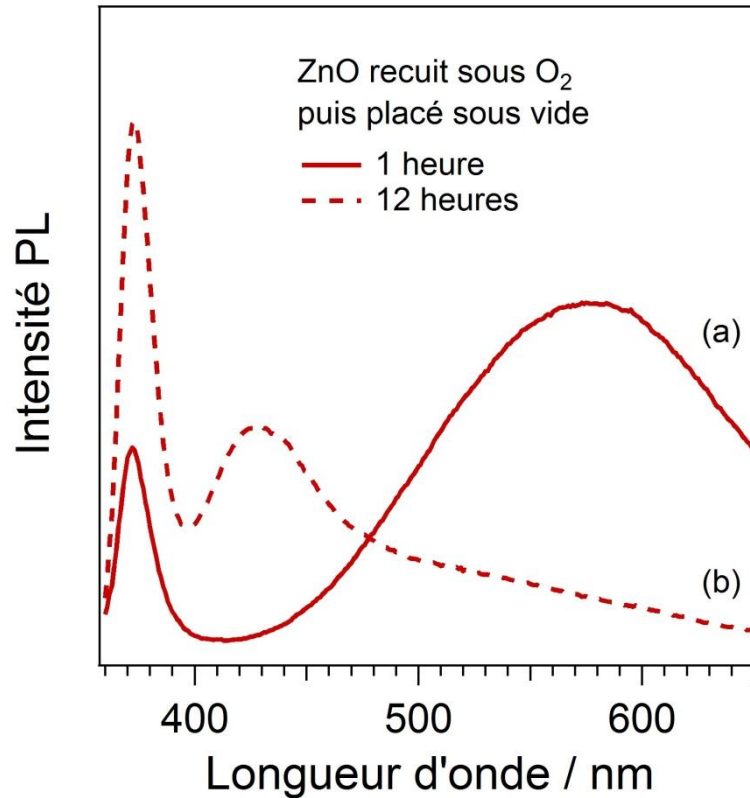


Figure III-9 : Spectres PL d'un échantillon de poudres de ZnO recuit à 773 K sous une pression partielle de 100 mbar de O₂, puis placé sous vide pendant (a) une heure et (b) douze heures.

En conclusion, le recuit sous vide affecte la qualité cristalline de l'oxyde et provoque sans doute un écart à la stœchiométrie. Le chauffage sous oxygène semble ramener l'échantillon à son état initial, à savoir une couleur parfaitement blanche, une réapparition de la bande d'émission bleue mais légèrement décalée vers le rouge, et une nette amélioration de la qualité cristalline dégradée par le recuit sous vide, comme on peut voir sur le spectre Raman de ZnO recuit sous oxygène (Figure III-10) qui est très similaire à celui de la Figure III-3. Cependant, ce recuit sous 100 mbar, et donc à une pression proche de l'ambiante, amène à traiter l'échantillon dans des conditions qui sont très éloignées de l'UHV. La propreté de la surface n'est alors plus garantie. Nous avons donc choisi de préparer les poudres de ZnO par un simple recuit sous UHV à 773 K. Les spectres de photoluminescence, s'ils témoignent d'une perte de cristallinité, ne présentent que peu de défauts (Figure III-7). C'est l'étude des

adsorptions d'eau et d'hydrogène qui indiqueront le poids des structures régulières dans les orientations présentées par les nanoparticules de fumées de ZnO ainsi préparées.

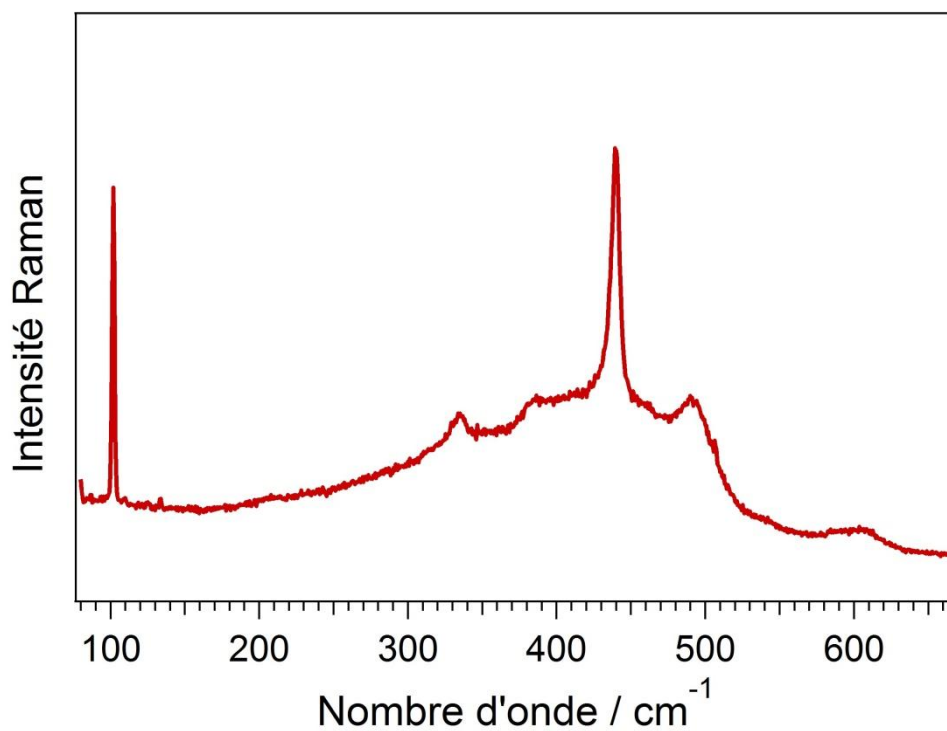


Figure III-10 : Spectre Raman de ZnO recuit à 773 K sous une pression partielle de 100 mbar de O₂. Notons la réapparition du pic E₂^{high} à 438 cm⁻¹, diminué précédemment par le recuit sous vide.

III-2 Adsorption de vapeur d'eau sur les fumées de ZnO

III-2.1 Suivi par spectroscopie infrarouge

Sur la Figure III-11 sont présentés les spectres FTIR, obtenus par transmission, des fumées de ZnO déposées sur un substrat de silicium (cf. II-1.1). L'échantillon a subi au préalable un recuit à 773 K sous vide dans des conditions UHV ($\sim 10^{-9}$ mbar). Après exposition des poudres de ZnO pendant 5 minutes à des pressions de vapeur d'eau allant de 10^{-7} à 10 mbar, les mesures ont été effectuées sous vide dynamique ($P < 10^{-4}$ mbar) et à température ambiante. Dans la mesure où l'aire spécifique des surfaces de la poudre est de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (cf. III-1.1), les temps d'exposition de 5 minutes permettent d'exposer toute la surface de la poudre à la vapeur d'eau, comme discuté chapitre IV (paragraphe IV-2.3.1) dans le cas des fumées de MgO (avec une surface spécifique d'aire $5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, paragraphe IV-2.1.1). Les spectres IR collectés correspondent donc à des surfaces de ZnO saturées aux pressions considérées.

Les premières bandes sont visibles dès une exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar. On distingue alors plusieurs types de bandes :

- des bandes relativement étroites et intenses à des fréquences de 3673 et 1617 cm^{-1} ;
- un épaulement de la bande à 3673 cm^{-1} , situé entre 3685 et 3700 cm^{-1} ;
- une bande étroite et d'intensité moyenne à 3617 cm^{-1} ;
- plusieurs bandes très larges et d'intensité remarquable dans la région $2400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$.
On distinguera les bandes centrées à 3420 , 3240 , 3150 , 2850 et 2500 cm^{-1} , cette dernière étant peu intense.

Ces fréquences sont répertoriées Table III-3 où elles sont comparées aux données publiées par les autres groupes et identifiées lors de la discussion qui est menée ci-dessous. Notons que les conditions expérimentales ne nous permettent pas de nous affranchir de la présence d'un doublet à $2400\text{-}2300 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations du CO_2 qui ne sera pas considéré lors de la discussion. Figure III-11 et Table III-3, les fréquences des bandes sont indiquées suivant un code de couleurs associées aux différentes orientations de surface discutées à la suite.

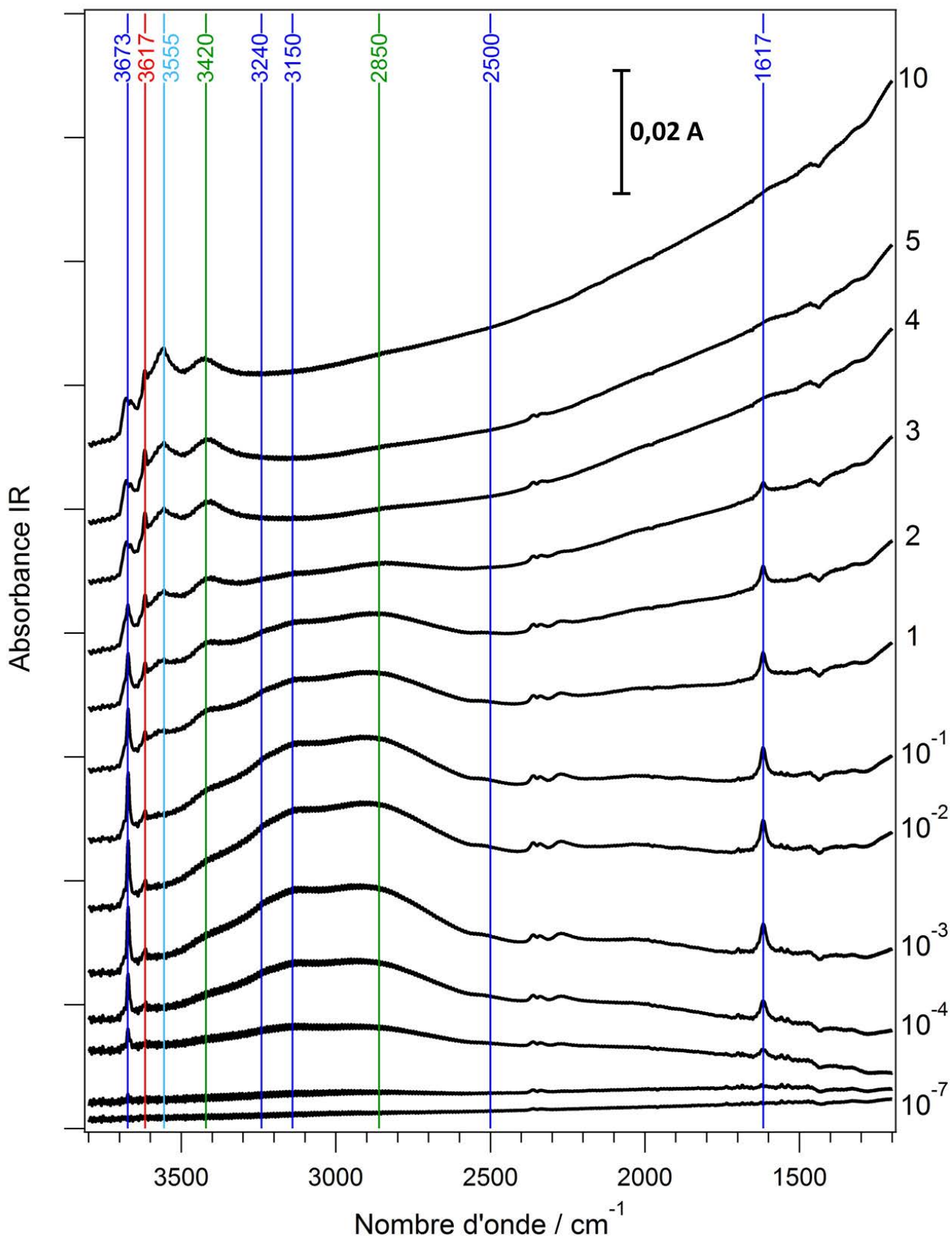


Figure III-11 : Adsorption de H_2O sur ZnO : spectres FTIR enregistrés sous vide ($P < 10^{-4}$ mbar) après exposition sous différentes pressions partielles de vapeur d'eau. Les valeurs $P_{\text{H}_2\text{O}}$ en mbar sont indiquées à droite. L'attribution des bandes dont les nombres d'onde sont indiqués (cm^{-1}) aux différentes orientations hydroxylées est

discutée dans le texte. Le code couleur retenu sera le même dans ce qui suit : rouge (000 $\bar{1}$), bleu foncé et bleu clair (10 $\bar{1}$ 0) ($P_{\text{H}_2\text{O}} < \text{ et } > 10^{-1}$ mbar) et vert (11 $\bar{2}$ 0).

III-2.2 Signatures des orientations

III-2.2.1 Les facettes polaires ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(0001)

La bande étroite à 3617 cm^{-1} est clairement visible après exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ mbar, et elle est même déjà présente dès l'exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ mbar. Cette raie n'est pas la plus intense du spectre, mais elle est la signature unique d'une orientation bien définie et il est donc commode de la discuter en premier. Elle a été attribuée aux groupements hydroxyle formés sur l'orientation polaire ZnO(000 $\bar{1}$) [Noei 2008] très active pour l'adsorption de l'hydrogène. Compte tenu de sa terminaison oxygène, cette surface ne peut présenter qu'un seul type de groupe OH. Aucune autre bande IR n'est attendue. L'observation effectuée par spectroscopie infrarouge correspond à l'identification à la surface d'un monocristal ZnO(000 $\bar{1}$) d'une bande unique à 3620 cm^{-1} [Noei 2008] et à la prévision par Viñes *et al.* d'une raie à 3744 cm^{-1} [Viñes 2014]. La formation de groupements OH par adsorption de proton sur ZnO(000 $\bar{1}$) polaire est très exothermique, avec une énergie calculée de 412 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cadre de la structure (1 x 2) qui est thermodynamiquement la plus favorable [Viñes 2014]. Alors que l'intensité de cette bande, très tôt affirmée, varie légèrement en fonction de la pression de vapeur d'eau, sa fréquence de vibration est indépendante de la pression jusqu'à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10$ mbar. La signature vibrationnelle des liaisons $\text{O}_s\text{-H}$ formées sur ZnO(000 $\bar{1}$) ne dépend donc pas de la pression d'exposition. Noei *et al.* ont proposé que l'adsorption dissociative de l'eau sur ZnO(000 $\bar{1}$) ait lieu sur des lacunes d'oxygène [Noei 2008].

Sur les poudres, il est aussi possible que des adsorptions complémentaires aient lieu sur des facettes ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(0001) qui sont toutes les deux présentes [Viñes 2014]. La surface polaire ZnO(0001), de terminaison Zn, est hydroxylée par une adsorption des OH^- sur les atomes de surface de zinc. Cependant, les signaux provenant des OH adsorbés ne sont pas jugés observables d'après les calculs de Viñes *et al.* car donnant lieu à des signaux IR cent fois moins intenses que ceux de $\text{O}_s\text{-H}/\text{ZnO}(000\bar{1})$ [Viñes 2014].

Observée en parfait accord avec Noei *et al.* [Noei 2008] et Viñes *et al.* [Viñes 2014], la bande à 3617 cm^{-1} attribuée à l'hydroxylation des facettes d'orientation polaire ZnO(000 $\bar{1}$) est donc la seule attendue pour les orientations polaires ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(0001). Cette bande est repérée en rouge Figure III-11 et Table III-3.

III-2.2.2 Les facettes mixtes ZnO(10 $\bar{1}$ 0)

Sur la série de spectres IR présentés Figure III-11, on observe la formation des bandes étroites à 3673 cm⁻¹ et 1617 cm⁻¹ par exposition à P_{H₂O} = 10⁻⁶ mbar. Lors d'expositions à des pressions de vapeur d'eau croissantes comprises entre 10⁻⁶ et 10⁻² mbar, l'intensité de ces bandes étroites se renforce tandis que d'autres bandes plus larges apparaissent à 3420 cm⁻¹, 3240 cm⁻¹, 3150 cm⁻¹, 2850 cm⁻¹ et 2500 cm⁻¹. Elles augmentent progressivement en intensité sans que le profil du spectre change. Leur stabilité sous vide à température ambiante démontre qu'il s'agit d'espèces chimisorbées.

Les bandes à 3673 cm⁻¹ et 1617 cm⁻¹ sont attribuées à l'hydroxylation de ZnO(10 $\bar{1}$ 0). La première est associée à la vibration d'élongation des espèces OH adsorbées sur les atomes Zn [Noei 2008] ou plus précisément, aux groupements OH qui, coadsorbés avec des molécules H₂O, forme la couverture hydroxylée/hydratée de ZnO(10 $\bar{1}$ 0) à température ambiante sous vide (Figure III-12) [Wang 2006]. La bande à 1617 cm⁻¹ est associée à la vibration de déformation des molécules d'eau.

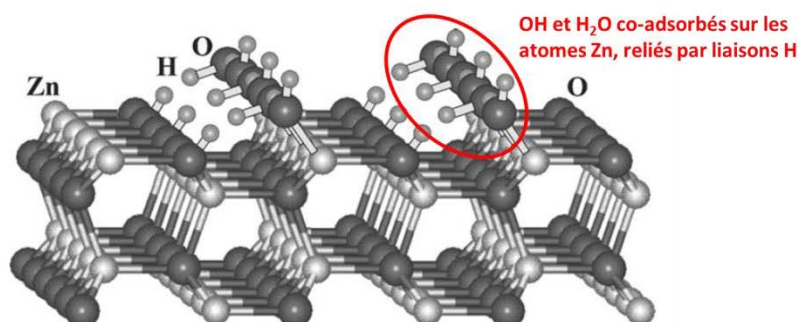


Figure III-12 : Modèle de Wang *et al.* représentant la dissociation partielle de H₂O sur la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) [Wang 2006], reproduite avec la permission de l'éditeur *Royal Society of Chemistry*.

Sur monocristaux de ZnO(10 $\bar{1}$ 0), Wang *et al.* ont observé une bande large à une fréquence de 3195 cm⁻¹ qu'ils ont attribuée aux modes d'élongation des OH dans les molécules H₂O non dissociées reliés par des liaisons hydrogène aux groupements OH à l'origine du signal à 3673 cm⁻¹ (Figure III-12). Toutes les bandes observées entre 2500 et 3500 cm⁻¹ ont également été vues lors d'une précédente étude par FTIR sur poudres exposées à la vapeur d'eau [Noei 2008]. Cependant, elles n'ont pas été commentées. Viñes *et al.* ont, quant à eux, calculé plusieurs bandes sur la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) au contact de l'eau, à 3765, 3155, 2994 et 2864 cm⁻¹. Alors que la bande à 3765 cm⁻¹ est associée sans ambiguïté aux

élongations des OH provenant des molécules d'eau partiellement dissociées, observée à 3677 cm^{-1} par Wang *et al.*, l'hypothèse de Viñes *et al.* diffère de celle de Wöll *et al.* [Wang 2006, Noei 2008] concernant les autres bandes.

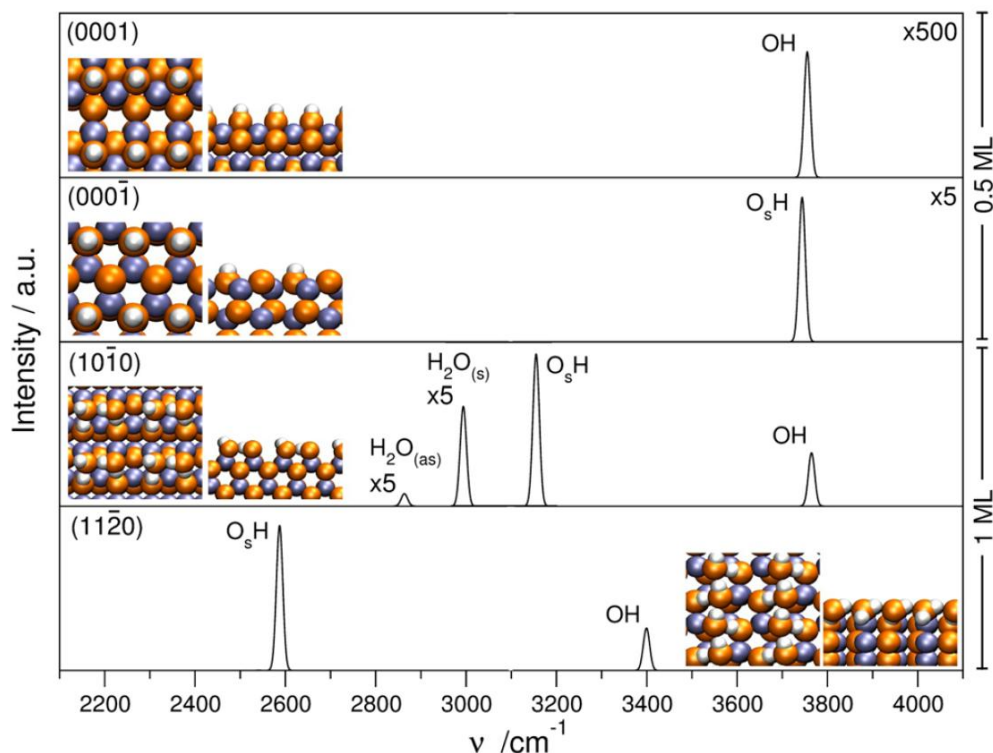


Figure III-13 : Spectres IR simulés des espèces OH à demi-recouvrement sur les surfaces polaires ZnO(0001) et ZnO(0001 $\bar{1}$) et à recouvrement complet sur les surfaces non-polaires (1010 $\bar{1}$) et (1120 $\bar{1}$), reprise de la Figure I-1 [Viñes 2014], reproduite avec la permission de l'éditeur *American Chemical Society*. Notons la très faible intensité de la bande attendue sur ZnO(0001) qui ne permet pas de la détecter, de même que les faibles intensités des bandes associées aux vibrations d'élongations symétrique et asymétrique de H₂O sur ZnO(1010 $\bar{1}$). Les bandes attendues sur ZnO(1120 $\bar{1}$) sont, quant à elles, d'intensité significative, notamment celle attendue à 2587 cm^{-1} associée aux O_sH.

D'après Viñes *et al.*, la bande large observée expérimentalement à 3195 cm^{-1} regroupe un ensemble de contributions, calculées à 3155, 2994 et 2864 cm^{-1} et attribuées de manière respective aux élongations O_s-H et aux modes d'élongation symétrique et asymétrique de l'eau non dissociée. D'après les simulations numériques, la bande à 2864 cm^{-1} est d'intensité très faible par rapport aux deux autres et ne peut sans doute pas être observée dans cette bande large (Figure III-13). La faible intensité attendue de cette bande ne nous permet pas de l'attribuer à la bande observée ici à 2850 cm^{-1} de très forte intensité. En revanche, une bande située à 2500 cm^{-1} présente une intensité qui correspond à celle attendue de la bande prévue à 2864 cm^{-1} par Viñes *et al.*, ce qui nous amène à l'associer au mode d'élongation asymétrique

de la molécule d'eau. Les bandes à 3155 et 2994 cm^{-1} calculées par Viñes *et al.* peuvent être rapprochées des deux bandes que nous observons ici à 3240 et 3150 cm^{-1} (Figure III-13) et sont à une fréquence très comparable à la bande relevée par Wang *et al.* par HREELS à 3195 cm^{-1} avec une résolution moins bonne que celle de la spectroscopie infrarouge, d'autant que cette bande large présente en son sommet une sorte de plateau [Wang 2006] qui rappelle le profil du couple de raies que nous observons à 3150-3240 cm^{-1} . Associées sans ambiguïté à l'hydroxylation/hydratation de la surface $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ par comparaison avec l'expérience sur monocristal [Wang 2006] et le calcul [Viñes 2014], les quatre raies à 3673, 3240, 3150 et 1617 cm^{-1} sont repérées en bleu foncé Figure III-11 et Table III-3, ainsi que la bande à 2500 cm^{-1} dont l'attribution est moins certaine.

L'épaulement à 3685-3700 cm^{-1} de la bande à 3673 cm^{-1} (Figure III-11) a été aussi observé par Wöll *et al.* [Wang 2006, Noei 2008] qui l'ont associé aux elongations OH des molécules H_2O isolées sur la surface. L'accroissement relatif de l'intensité de cet épaulement (par rapport à la bande à 3673 cm^{-1}) avec la pression d'exposition de l'eau semble contredire l'hypothèse de Wang *et al.* pour qui la bande 3673 cm^{-1} et l'épaulement témoignent d'une conformation superficielle définie. La description de Viñes *et al.*, qui suggèrent que la contribution vibrationnelle des molécules H_2O adsorbées de façon non-dissociative sur $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ apparaît à des fréquences inférieures à 3000 cm^{-1} , est plus conforme aux spectres présentés ici puisqu'elle explique l'origine des deux bandes observées à 3150 et 3240 cm^{-1} . Dans ces conditions, l'épaulement à 3685-3700 cm^{-1} reste inexpliqué bien qu'il appartienne au spectre vibrationnel de la surface $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ hydroxylée puisqu'il a été observé sur monocristal par Noei *et al.*

III-2.2.3 Les facettes mixtes $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$

Les spectres présentés Figure III-11 incluent des bandes que ne justifie pas l'adsorption de l'eau sur les surfaces $\text{ZnO}(000\bar{1})$ et $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, ce qui amène à considérer les contributions associées aux facettes $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$. Bien qu'elles n'aient pas été observées directement à ce jour, il est pertinent de considérer la dissociation de l'eau sur cette surface pour plusieurs raisons. L'énergie de la surface non-polaire $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ est bien inférieure à celle des surfaces polaires et équivalente à celle de $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$: son abondance est donc vraisemblablement proche de cette dernière [Meyer 2003]. D'après les simulations de Viñes *et al.*, la surface $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ hydroxylée devrait présenter des bandes à 3399 et 2587 cm^{-1} , attribuées aux espèces $\text{O}_s\text{-H}$ et $\text{Zn}_s\text{-OH}$ adsorbées sur les atomes de O et de Zn de la surface

ZnO(11 $\bar{2}$ 0). Il est attendu que ces signaux aient une intensité comparable à ceux associés à ZnO(10 $\bar{1}$ 0) [Viñes 2014]. En s'appuyant sur ces calculs, nous pouvons attribuer la bande relativement large centrée autour de 3420 cm⁻¹, d'intensité moyenne mais bien marquée, qui apparaît à P_{H₂O} = 10⁻⁴ mbar, aux élongations des OH adsorbés sur les atomes de zinc. Quant aux espèces O_s-H de la surface ZnO(11 $\bar{2}$ 0), elles sont associées à la bande observée autour de 2850 cm⁻¹ d'intensité comparable à celle prévue par le calcul à 2587 cm⁻¹ malgré la différence de position. Ces bandes sont pointées en vert Figure III-11 et Table III-3.

L'analyse des spectres IR relatifs à l'adsorption de la vapeur d'eau à des pressions inférieures à 10⁻¹ mbar sur fumées de ZnO peut être considérée comme fiable car, excepté l'épaule à 3685-3700 cm⁻¹, elle ne laisse aucun des éléments des spectres sans explication et s'effectue en parfait accord avec les expériences conduites sur monocristaux et avec les calculs.

Enfin, il est à noter que le rapport d'intensité des raies à 3673 et 3617 cm⁻¹ associées à ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et ZnO(000 $\bar{1}$) met en évidence l'abondance des surfaces mixtes par rapport aux surfaces polaires. A abondances identiques, le rapport d'intensité attendu est d'environ 5/3 [Viñes 2014] (Figure III-13). Or, il est de 5 d'après les spectres de la Figure III-11, ce qui correspond à une abondance trois fois supérieure, soit 75 % contre 25 %, en bon accord avec les valeurs habituellement admises (80 %/20 %) [Viñes 2014]. Ce résultat est une indication de la propreté initiale de la surface des poudres car toute pollution aurait été susceptible de modifier l'adsorption sur ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et/ou ZnO(000 $\bar{1}$).

III-2.3 Expositions aux pressions de vapeur d'eau supérieures à 10⁻¹ mbar

A partir d'une exposition à P_{H₂O} = 10⁻¹ mbar, le spectre FTIR du ZnO connaît des changements importants. Mais observons d'abord ce qui ne change pas ou peu. La bande à 3617 cm⁻¹ associée à l'hydroxylation de ZnO(000 $\bar{1}$) n'est pas perturbée. Les deux bandes à 3420 et 2850 cm⁻¹ qui ont été attribuées à l'adsorption dissociative de l'eau sur ZnO(11 $\bar{2}$ 0) sont toujours observées. Cependant, la bande à 3420 cm⁻¹ devient plus intense et la bande à 2850 cm⁻¹ s'élargit, glisse vers les basses fréquences et perd en intensité, bien qu'elle persiste toujours jusqu'aux plus hautes pressions étudiées (Figure III-11). Le comportement similaire

de ces deux bandes conforte l'idée qu'elles soient attribuées à une même orientation de surface (cf. III-2.2.3). De plus, ces deux bandes sont également observées par [Noei 2008] même si cette évolution n'est pas expliquée par ces auteurs.

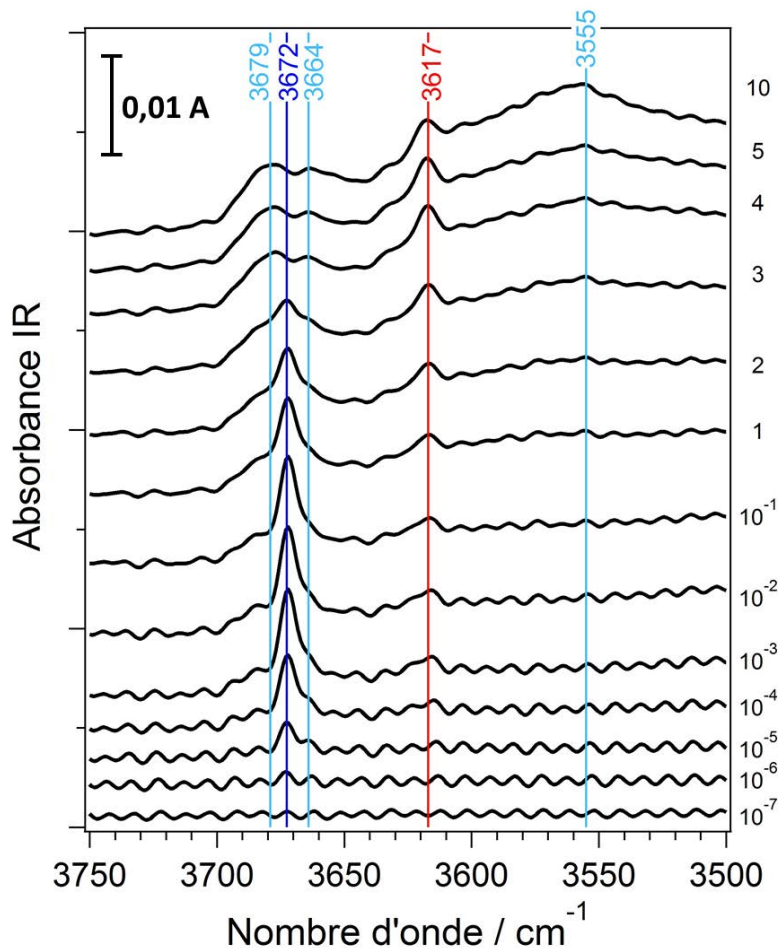


Figure III-14 : Evolution de la bande à 3672 cm^{-1} avec la pression d'exposition $P_{\text{H}_2\text{O}}$ croissante (indiquée sur la droite en mbar). Notons le dédoublement de celle-ci à partir de $P_{\text{H}_2\text{O}} = 3$ mbar en deux bandes distinctes à 3679 et 3664 cm^{-1} , parallèlement à l'apparition d'une bande à 3555 cm^{-1} visible à partir de $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar.

La transformation la plus marquante est la décroissance d'intensité des bandes qui témoignent de l'adsorption dissociative et non dissociative de l'eau sur la surface $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$, jusqu'à disparition totale à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4$ mbar (Figure III-11). L'intensité des bandes associées aux elongations des $\text{Zn}_s\text{-OH}$ et des $\text{O}_s\text{-H}$, à la vibration symétrique et au mode de déformation des molécules H_2O non dissociées à 3673, 3240, 3150, 2500 et 1617 cm^{-1} , diminuent en parallèle, ce qui conforte l'attribution de ces bandes à une même conformation superficielle. Ces évolutions n'ont jamais été expliquées sur une base expérimentale ni prévues théoriquement. L'hypothèse que l'on peut faire à partir du présent travail est que l'exposition

de la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) aux pressions de vapeur d'eau supérieures à 10⁻¹ mbar provoque une transformation des groupements Zn_s-OH et des O_s-H ainsi que l'élimination de l'eau moléculaire. Ce changement s'accompagne de l'apparition d'une nouvelle bande de fréquence 3555 cm⁻¹ visible à partir de P_{H₂O} = 1 mbar, qui peut être associée aux groupements OH qui remplacent la conformation OH-H₂O suite à l'élimination des bandes à 3240, 3150 et 1617 cm⁻¹. Les bandes associées à la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) apparaissant aux plus hautes pressions sont distinguées par une teinte de bleu plus claire Figure III-11 et Table III-3.

Selon Viñes *et al.*, la saturation des atomes de zinc de la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) par l'adsorption de OH se traduit par un déplacement vers le rouge d'environ 15 cm⁻¹, ce qui pourrait correspondre à la nouvelle bande apparue à 3664 cm⁻¹, fréquence plus basse que 3672 cm⁻¹ initialement observée (Figure III-14). Parallèlement, l'épaule de la bande à 3672 cm⁻¹, observée à 3685-3700 cm⁻¹ à partir de P_{H₂O} = 10⁻³ mbar augmente en intensité puis se démarque en présentant un maximum à 3679 cm⁻¹ aux plus hautes pressions d'exposition.

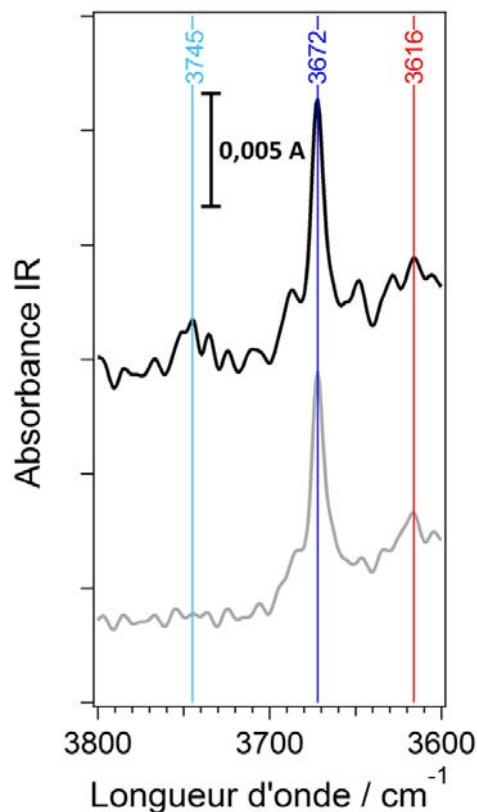


Figure III-15 : Spectres FTIR de ZnO sous H₂O à P_{H₂O} = 10⁻¹ mbar (noir) puis sous vide à P = 10⁻⁵ mbar (gris). Notons que la bande à 3745 cm⁻¹ disparaît après pompage de vapeur d'eau à température ambiante.

L'étude des spectres FTIR obtenus sous vide, après exposition à la vapeur d'eau, permet d'observer clairement les bandes d'absorption relatives aux groupements hydroxyle en s'affranchissant des vibrations de molécules H₂O libres. Cependant, elle ne permet pas d'étudier la réversibilité des liaisons créées à température ambiante, observables uniquement sur les mesures en présence d'eau. Pour cela, la comparaison d'un spectre acquis sous pression partielle de H₂O à un spectre enregistré sous vide est nécessaire (Figure III-15). On observe une bande relativement étroite et d'intensité moyenne, à 3745 cm⁻¹ à partir d'une pression de P_{H₂O} = 10⁻¹ mbar. Cette bande disparaît sous vide à température ambiante. Cette raie métastable rappelle la fréquence à 3736 cm⁻¹ que Viñes *et al.* ont associée aux groupements OH sur ZnO(10 $\bar{1}$ 0) qui proviendraient d'un fragment métastable de la dissociation de l'eau où l'atome d'oxygène des OH forme un pont entre deux atomes Zn adjacents, avec l'atome d'hydrogène pointant vers le vide [Meyer 2006].

Présent travail	Comparaison		Origine
	Mesures sur cristaux et poudres ^{a,b} a : [Wang 2006] b : [Noei 2008]	Calculs [Viñes 2014]	
3745	-	3736	(10 $\bar{1}$ 0) OH ponté sur deux Zn adjacents
3685-3700 → 3679	3709 ^a , 3700 ^b	-	(10 $\bar{1}$ 0) ν (O-H)
3673 → 3664	3677 ^a , 3672 ^b	3765	(10 $\bar{1}$ 0) Zn _s -OH ν (O _w -H) libres → liés
3617	3620 ^b	3744	(000 $\bar{1}$) O _s -H ν (O _s -H)
3555	-	-	(10 $\bar{1}$ 0) ν (O-H)
3420	-	3399	(11 $\bar{2}$ 0) Zn _s -OH ν (O _w -H)
3240		3155	(10 $\bar{1}$ 0) O _s -H ν (O _s -H)
	3195 ^a		
3150		2994	(10 $\bar{1}$ 0) ν_{sym} (O _w -H) de H ₂ O
2850	-	2587	(11 $\bar{2}$ 0) O _s -H ν (O _s -H)
2500	-	2864	(10 $\bar{1}$ 0) ν_{asym} (O _w -H) de H ₂ O
1617	1617 ^b	-	(10 $\bar{1}$ 0) Zn ··· H ₂ O (mode de déformation)

Table III-3 : Fréquences des bandes IR correspondant à l'adsorption de l'eau sur poudres de ZnO (Figure III-11) données en nombre d'onde (cm^{-1}) et comparaison avec les résultats obtenus par d'autres groupes par adsorption de l'eau sur monocristaux et poudres et par le calcul. Les couleurs associées à chacune des orientations suivent le même code utilisé Figure III-11, en distinguant les bandes apparaissant aux hautes pressions d'exposition sur la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) par une nuance plus claire de bleu (Figure III-14). Notons que des bandes comparables à 3555 et 3420 cm^{-1} sont observées par Noei et al. à 3555 et 3448 cm^{-1} , mais attribuées par ces auteurs à des défauts de surface.

III-3 Dissociations de types I et II de l'hydrogène sur ZnO

III-3.1 Dissociations réversible et irréversible de l'hydrogène sur les poudres de ZnO

L'hydrogène est une impureté systématiquement rencontrée dans l'oxyde de zinc, avec une influence avérée sur ses propriétés électroniques et optiques [Van de Walle 2000, Wöll 2007], ce qui est une première motivation pour l'analyse des propriétés de surface de ZnO par adsorption d'hydrogène. Une autre incitation est venue de l'observation que l'oxyde de zinc est un catalyseur efficace pour l'importante synthèse du méthanol à partir de CO et H₂ [Wöll 2007, Strunk 2009, Noei 2010], à côté du principal catalyseur qui reste Cu/ZnO. Des études ont été effectuées par interaction avec des plasmas d'hydrogène [Lavrov 2002 et 2003] ou de l'hydrogène atomique [Noei 2010]. Nous nous focalisons ici sur l'interaction de l'oxyde de zinc avec l'hydrogène moléculaire.

A la suite de la première étude par spectroscopie infrarouge d'Eischens *et al.* sur l'adsorption de molécules sur divers oxydes [Eischens 1958], l'adsorption de l'hydrogène sur l'oxyde de zinc a inspiré de nombreux travaux expérimentaux et théoriques [Eischens 1962, Boccuzzi 1978, Griffin 1982, Ghiotti 1993, French 2003, Catlow 2008, Viñes 2014]. L'adsorption dissociative de l'hydrogène moléculaire sur ZnO [Eischens 1962, Boccuzzi 1978, Griffin 1982, Howard 1984, Hussain 1990, Ghiotti 1993] peut se produire suivant deux types de dissociation :

- homolytique où la molécule H₂ donne deux atomes H· ;
- hétérolytique où la liaison de H₂ se rompt pour donner deux ions H⁺ et H·.

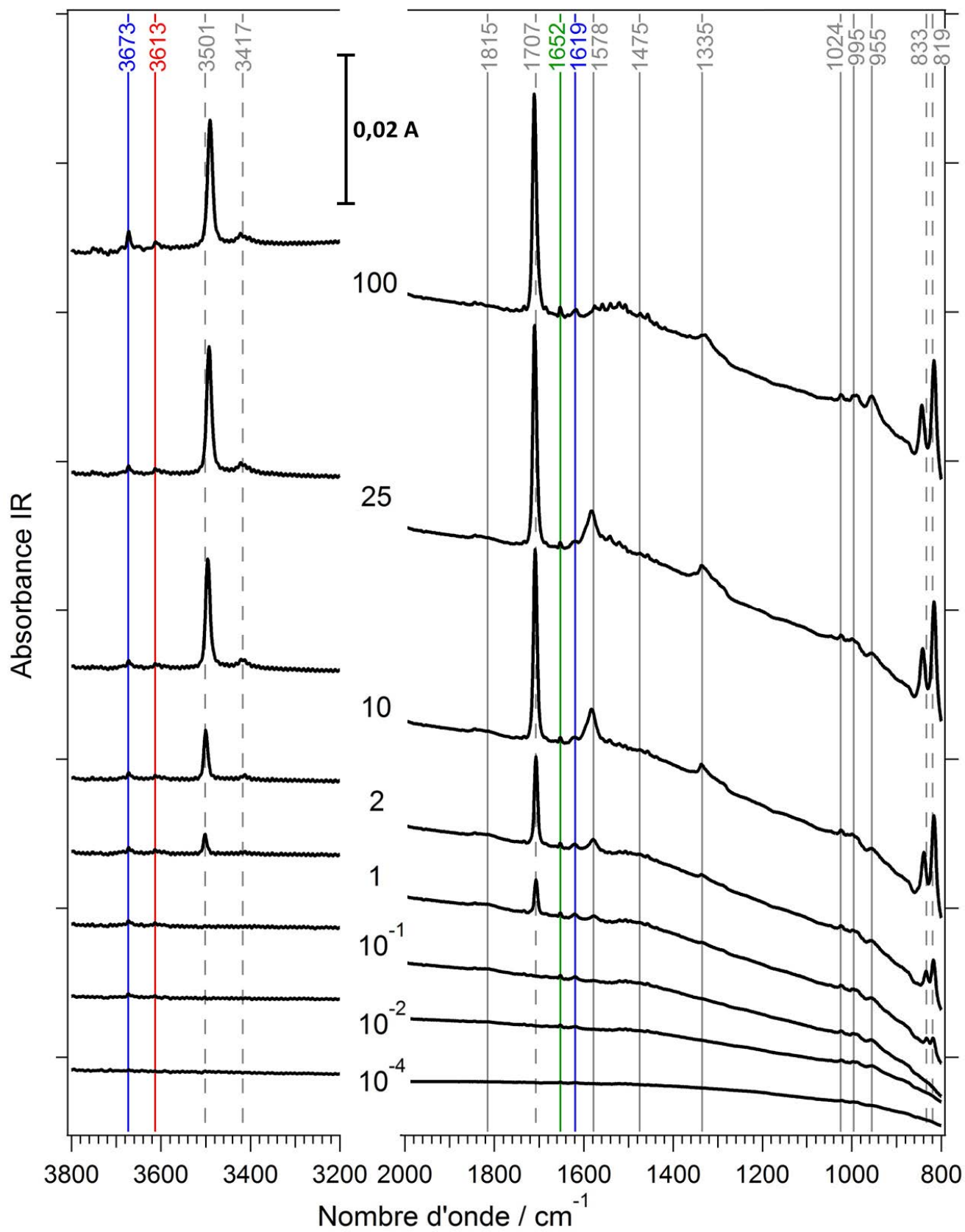


Figure III-16 : Spectres FTIR de ZnO sous H₂ aux pressions P_{H2} indiquées en mbar. Les bandes indiquées en couleur sont associées aux facettes d'orientation de ZnO identifiées en III-2 ((000 $\bar{1}$) en rouge, (10 $\bar{1}$ 0) en bleu et (11 $\bar{2}$ 0) en vert). Les autres

bandes pointées en gris correspondent aux bandes de type I (ligne discontinue) et II (ligne continue).

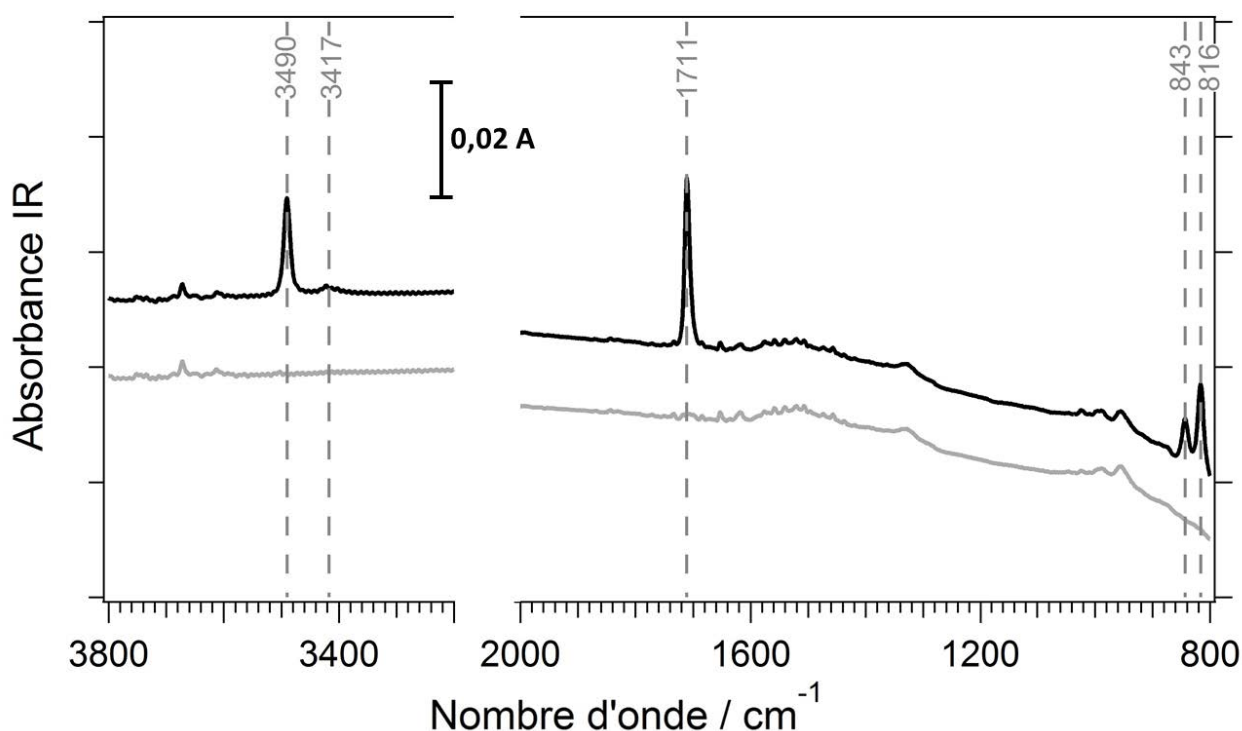


Figure III-17 : Spectres FTIR de ZnO en présence d'hydrogène (noir, $P_{H_2} = 100$ mbar) puis après pompage du gaz à température ambiante (gris, $P < 10^{-4}$ mbar).

Dans les deux cas, cette dissociation est suivie d'une adsorption sur la surface de ZnO pour former des espèces hydroxyle O_s-H et hydrure Zn_s-H . Pour des raisons énergétiques et de configuration, la dissociation hétérolytique est plus favorable [Anderson 1986]. En reprenant les notations communément utilisées [Kokes 1973, Boccuzzi 1978, Howard 1984, Hussain 1990, Ghiotti 1993], les espèces adsorbées peuvent être séparées en deux catégories : l'adsorption d'hydrogène de type I qui est réversible à température ambiante, et celle de type II qui est irréversible. Pour mémoire, on peut également distinguer les adsorptions de types III et IV qui se produisent de manière respective à la température de l'azote liquide (77 K) et aux hautes températures [Howard 1984]. Les spectres infrarouge d'hydrogène adsorbé à température ambiante sur des poudres de ZnO et collectés en présence d'hydrogène sous des pressions proches de l'ambiante présentent un aspect d'ensemble très reproductible. Ils sont dominés par quatre bandes étroites et intenses vers 3500, 1710, 840 et 820 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'élongation O_s-H et Zn_s-H et aux vibrations de déformation associées aux mêmes liaisons [Eischens 1962, Boccuzzi 1978, Griffin 1982, Howard 1984, Hussain 1990, Ghiotti 1993]. Cependant, si la nature des liaisons n'est pas discutée, celle des

sites ne fait pas consensus. En l'absence d'observation expérimentale directe, le point n'est abordé que par le calcul. L'équipe de Catlow suggère que cette adsorption réversible met en jeu des défauts, en particulier de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) polaires terminée oxygène [French 2003, Catlow 2008], alors que Viñes *et al.* proposent que ces espèces métastables résultent du recouvrement à saturation des surfaces polaires ZnO(0001) et ZnO(000 $\bar{1}$).

L'adsorption réversible de l'hydrogène n'a jamais été observée sur cristaux et n'a jamais été associée de manière directe à la cristallographie des poudres. Avec l'appui du travail de simulation numérique effectué par Viñes *et al.*, nous nous proposons d'explorer l'adsorption d'hydrogène sur des poudres de ZnO sur la base de la connaissance des orientations que l'étude de l'adsorption de l'eau a permis d'identifier. Une motivation particulière du présent travail est que le calcul prévoit une adsorption dissociative exothermique sur les faces (000 $\bar{1}$), (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) de ZnO [Viñes 2014]. Jamais mises en évidence sur les poudres de ZnO, ces adsorptions sont pourtant attendues puisque, comme cela vient d'être vu (cf. III-2), ces orientations dominent la cristallographie de la poudre utilisée. Ce point doit être examiné avec attention. De plus, suivant l'objectif général du travail présenté, des nouveautés peuvent résulter de l'exposition à l'hydrogène de poudres présentant des surfaces propres car recuites sous ultra-vide.

III-3.2 Signatures de l'adsorption irréversible de l'hydrogène sur les facettes orientées

L'adsorption de l'hydrogène moléculaire a été réalisée sur des échantillons de fumées de ZnO identiques à ceux utilisés pour l'étude de l'adsorption de l'eau (cf III-3.1), à des pressions d'hydrogène allant de 10⁻⁴ mbar à 100 mbar. Les spectres FTIR ont été relevés en présence d'hydrogène (Figure III-16) et sous vide (Figure III-17) de façon à différencier les adsorptions de type I réversibles, dont les fréquences sont indiquées par des lignes discontinues, des adsorptions de type II irréversibles pointées par des traits continus. Les mesures sous vide ont été effectuées à P < 10⁻⁶ mbar après exposition à des pressions d'hydrogène comprises entre 25 et 100 mbar. Etant donné que les spectres ne présentent

aucune évolution autre que l'apparition/disparition des bandes de type I, seul le spectre enregistré après exposition à $P_{H_2} = 100$ mbar est montré.

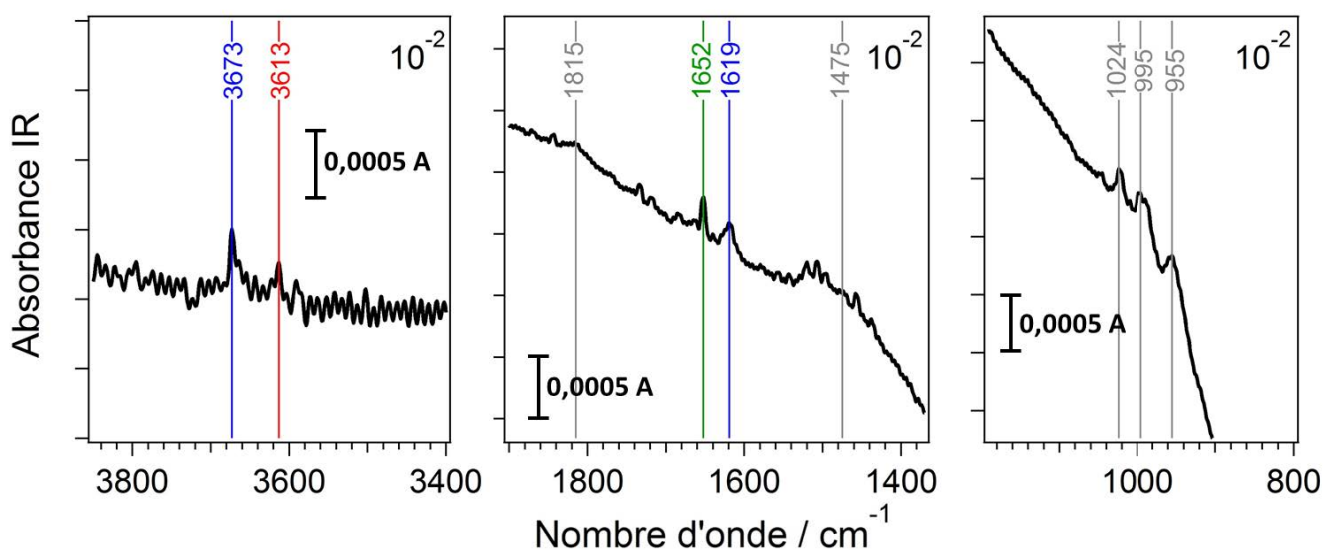


Figure III-18 : Apparition des premières bandes FTIR de ZnO sous hydrogène à $P_{H_2} = 10^{-2}$ mbar. Les bandes indiquées en couleur suivent le même code que précédemment.

De premières bandes témoignant de la dissociation de H_2 , toutes de type II car irréversibles sous vide, apparaissent dès l'exposition à une pression partielle de $P_{H_2} = 10^{-2}$ mbar : 3673, 3613, 1815, 1652, 1619, 1475, 1024, 995 et 955 cm^{-1} (Figure III-18). De façon générale, les fréquences supérieures à 3000 cm^{-1} témoignent d'espèces O_s-H , tandis que les fréquences observées autour de 1700 cm^{-1} sont relatives aux groupements hydrure Zn_s-H [Griffin 1982] et que les fréquences relevées aux alentours de 1000 cm^{-1} proviennent de modes de déformation $\delta(O-H)$ et $\delta(Zn-H)$. Les fréquences mesurées expérimentalement sont groupées Table III-4 où elles sont comparées aux fréquences identifiées par les autres groupes. Les indications données Table III-4 sont décrites et commentées tout au long du présent paragraphe III-3.

III-3.2.1 ZnO($10\bar{1}0$) et ZnO($11\bar{2}0$)

Considérons les bandes à 3673 cm^{-1} et 1619 cm^{-1} . Les fréquences à 3673 cm^{-1} et 1619 cm^{-1} ont été attribuées précédemment aux espèces O_s-H et Zn_s-H formées sur la surface ZnO($10\bar{1}0$) suite à l'adsorption d'hydrogène atomique [Wang 2005, Noei 2010]. On notera

que ces fréquences de vibration sont presque identiques à celles observées dans le cas de l'adsorption de l'eau sur la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0) (cf. III-2.2.2). La présence d'eau résiduelle est donc à examiner. Cependant, les bandes associées à l'adsorption dissociative d'eau sur ZnO(10 $\bar{1}$ 0) apparaissent sous une pression partielle de 10⁻⁶ mbar de vapeur d'eau (Figure III-11). Dans le cas présent, cela signifierait que l'hydrogène qui est introduit sous 10⁻² mbar contient 100 ppm de vapeur d'eau. Une telle situation est exclue car l'hydrogène utilisé est de haute pureté (0.5 ppm H₂O), et traverse de plus un piège rempli d'azote liquide avant d'être introduit dans la chambre d'analyse. Par ailleurs, l'intensité constante de la bande à 3673 cm⁻¹ avec la pression croissante d'hydrogène montre que les sites auxquels elle est associée sont très actifs par rapport à l'adsorption dissociative de l'hydrogène et sont rapidement saturés.

Des spectres infrarouge très similaires sont attendus pour l'adsorption de l'hydrogène sur ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et ZnO(11 $\bar{2}$ 0). Viñes *et al.* calculent des bandes à 1814 et 3606 cm⁻¹ pour cette dernière surface et des bandes à 1797 et 3601 cm⁻¹ pour ZnO(10 $\bar{1}$ 0). La prévision est donc que les bandes associées aux groupements hydroxyle de surface sont confondues et que la bande associée à l'hydrure de surface de ZnO(11 $\bar{2}$ 0) a une fréquence légèrement plus élevée que celle relative à ZnO(10 $\bar{1}$ 0) [Viñes 2014]. Or les bandes observées à 1619 et 1652 cm⁻¹ dès 10⁻² mbar d'hydrogène ont des intensités qui évoluent de façon très comparable à la bande observée à 3673 cm⁻¹. Ces bandes sont donc associées aux groupements hydrure de surface de ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et ZnO(11 $\bar{2}$ 0). Ces fréquences sont indexées Figure III-17 suivant les couleurs utilisées en III-2.

III-3.2.2 ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(0001)

La bande à 3613 cm⁻¹ retient aussi l'attention. Elle correspond à l'élongation de groupements hydroxyle O_s-H sur la surface ZnO(000 $\bar{1}$) [Noei 2010] et c'est la seule bande qui soit attendue sur cette surface, comme lors de l'adsorption dissociative de l'eau. Cette bande est proche de la bande de type II décrite par Hussain *et al.* à 3625 cm⁻¹ [Hussain 1990]. Il est à noter que des bandes à 3616 et 3665 cm⁻¹ ont été observées lors de l'adsorption d'hydrogène sur des poudres de ZnO à température ambiante par Kokes [Kokes 1973] et Kazanskii et Pid'ko [Kazanskii 2002], mais ces auteurs ne commentent pas ce point alors que l'origine des raies présentes sur les spectres montrés n'est pas claire (fond continu préexistant ou résultat de l'adsorption d'hydrogène).

La formation conjointe d'espèces hydrure sur la surface ZnO(0001) terminée par le zinc par adsorption dissociative d'hydrogène est endothermique [Viñes 2014]. Elle est donc peu probable. Les signaux provenant de ces groupements Zn_s-H ne seraient sans doute pas détectables ici car il est prévu qu'ils aient une intensité d'environ 30 fois inférieure à celle des O_s-H de la surface ZnO(000 $\bar{1}$) [Viñes 2014].

L'observation de l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(10 $\bar{1}$ 0) est en bon accord avec le calcul qui prévoit une dissociation exothermique de l'hydrogène sur ces deux faces [Viñes 2014]. Sur ZnO(11 $\bar{2}$ 0), l'accord est moins bon car la prévision est que la dissociation est légèrement endothermique.

III-3.3 Bandes réversibles par exposition au-delà de P_{H2} = 1 mbar

III-3.3.1 Bandes de type I associées à des liaisons O_s-H et Zn_s-H

A partir de P_{H2} = 1 mbar, on observe l'apparition de sept nouvelles bandes situées à 3501, 3417, 1707, 1578, 1335, 833 et 819 cm⁻¹ (Figure III-16). Parmi elles, deux bandes étroites et de forte intensité à 3501 et 1707 cm⁻¹, résultant de la chimisorption de la molécule H₂ sur ZnO, sont caractéristiques de l'exposition de ZnO à l'hydrogène et correspondent aux vibrations d'élongation $\nu(\text{O-H})$ et $\nu(\text{Zn-H})$ [Eischens 1962, Kokes 1973, Boccuzzi 1978, Griffin 1982, Howard 1984, Hussain 1990, Ghiotti 1993, Noei 2010]. Les deux bandes à 3501 et 1707 cm⁻¹ se déplacent progressivement avec la pression croissante du gaz et, donc, à recouvrement croissant. La Figure III-19 montre l'évolution de la position de chacune des bandes en fonction de la pression d'exposition à l'hydrogène. Ces déplacements sont en accord avec ceux observés par Griffin et Yates [Griffin 1982] : un déplacement bathochromique de $\nu(\text{O-H})$ dû à des interactions électrostatiques et des liaisons H formées, et un déplacement hypsochromique de $\nu(\text{Zn-H})$ expliqué par des interactions électrodynamiques avec le recouvrement de la surface de ZnO. Ces deux bandes associées aux élongations des O_s-H et Zn_s-H sont accompagnées de deux autres bandes intenses, à 833 cm⁻¹ et 819 cm⁻¹ qui sont attribuées de manière respective aux déformations $\delta(\text{O-H})$ et $\delta(\text{Zn-H})$. Ces quatre bandes sont dites de type I puisqu'elles s'avèrent réversibles à température ambiante, pointées par des traits discontinus (Figure III-16 et Figure III-17).

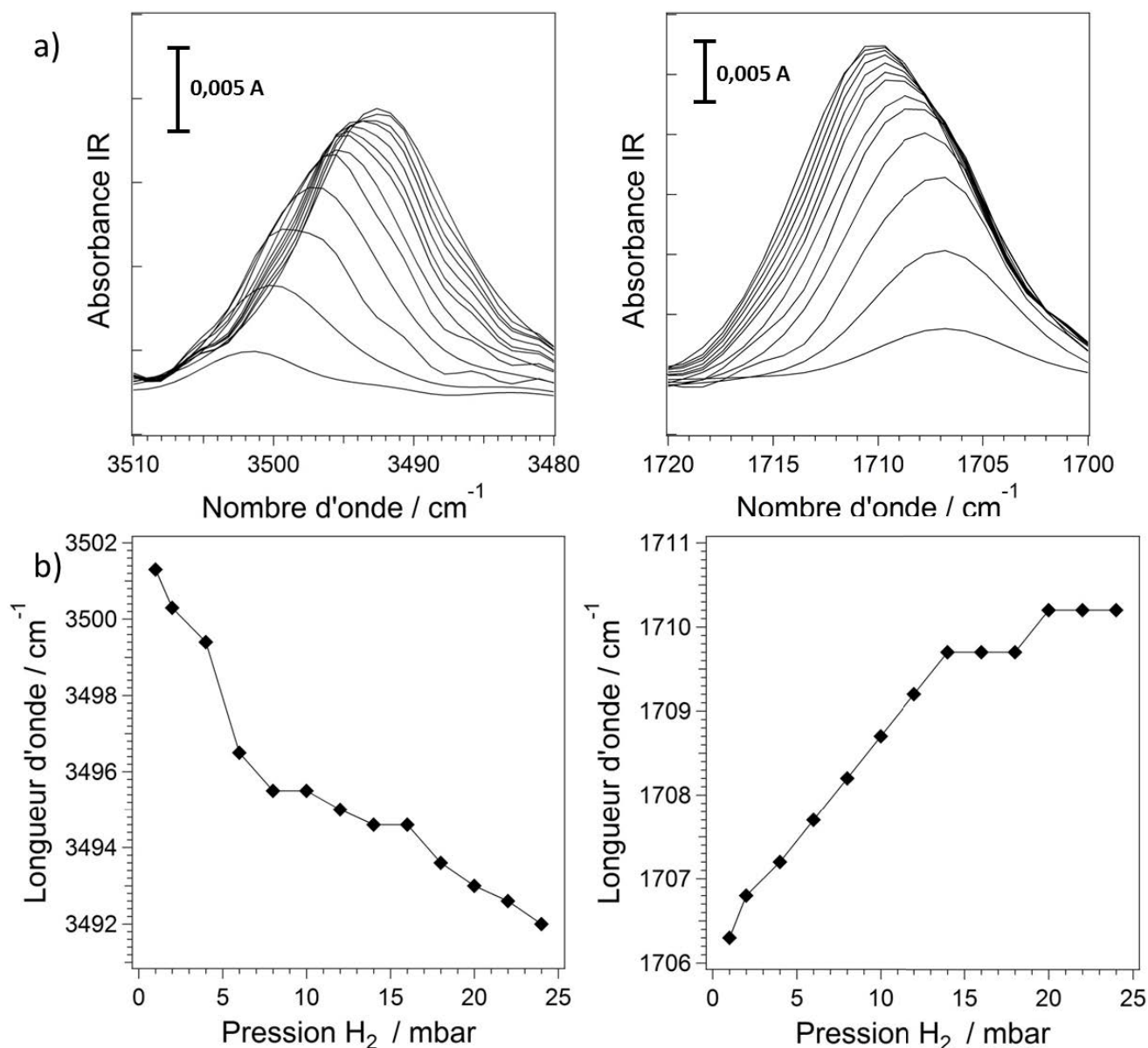


Figure III-19 : Evolution des bandes FTIR à 3501 cm⁻¹ (gauche) et 1707 cm⁻¹ (droite) : a) Spectres FTIR et b) déplacement du maximum en fonction de la pression d'exposition.

Une autre bande réversible mais de faible intensité est visible à 3417 cm⁻¹. Cette bande a été observée à 3416 cm⁻¹ par Ghiotti *et al.* [Ghiotti 1993] qui ont suggéré qu'elle pouvait être reliée à la vibration d'élongation d'un groupement OH d'une autre facette de ZnO ou bien correspondre à la première harmonique de la vibration à 1707 cm⁻¹ puisque sa fréquence est proche du double de 1707 cm⁻¹ et qu'elle apparaît en parallèle à cette dernière. Toutefois la position de cette bande reste fixe tout au long des mesures à pression croissante d'hydrogène, contrairement à la bande à 1707 cm⁻¹ qui se déplace de manière continue (Figure III-19), ce

qui montre que cette bande témoigne d'un mode vibrationnel indépendant, mais dont l'origine n'est pas connue.

III-3.3.2 Bandes de type II associées à des liaisons O_s-H et Zn_s-H

L'identification des surfaces sur lesquelles sont formées ces liaisons O_s-H et Zn_s-H, reste encore débattue. Les attributions de bandes de type II qui ont été discutées plus haut en ce qui concerne les orientations polaires et non-polaires définies sont en un sens exhaustives. Il ne peut guère exister d'orientations qui échappent aux familles envisagées [Meyer 2003] et les modes qui ont été identifiés sont les seuls que l'on puisse attendre [Viñes 2014]. Or, l'apparition des modes réversibles de type I ne s'effectue pas aux dépens des modes irréversibles (Figure III-17). Les bandes à 3673, 3613, 1652 et 1619 cm⁻¹, qui correspondent à tous les modes attendus sur ZnO(000 $\bar{1}$), ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et ZnO(11 $\bar{2}$ 0), ne connaissent aucune baisse d'intensité lors de l'apparition des bandes réversibles à 3501, 3417, 1707, 833 et 819 cm⁻¹. Cela contredit l'hypothèse de Viñes *et al.*, car si les bandes réversibles correspondaient à l'adsorption à saturation sur les orientations polaires, la bande à 3613 cm⁻¹ devrait disparaître. Le raisonnement s'étend éventuellement aux surfaces mixtes. Les observations présentes sont donc en faveur de l'attribution à l'adsorption sur défauts des modes réversibles de type I rencontrés lors de l'adsorption d'hydrogène sur ZnO divisé [French 2003, Catlow 2008].

III-3.4 Bandes irréversibles dues à l'adsorption sur défauts

Certaines bandes des spectres présentés Figure III-16 n'ont pas été commentées. Elles correspondent à l'adsorption irréversible de type II sur défauts dont certaines sont régulièrement observées. La bande large pointée vers 1475 cm⁻¹ (jusqu'à 10 mbar d'exposition après quoi elle est masquée par des bandes voisines) correspond aux bandes observées par Ghiotti *et al.* à 1475 cm⁻¹ sur une poudre de ZnO synthétisé par décomposition thermique et à 1480 cm⁻¹ sur un échantillon commercial Kadox, tous les deux exposés à de l'hydrogène gazeux [Ghiotti 1993]. Cette bande a été attribuée aux élongations asymétriques des liaisons Zn_s-H impliquées dans une configuration où un H forme un pont entre deux Zn adjacents $\nu_{\text{asym}}(\text{Zn-H-Zn})$ [Bocuzzi 1978, Hussain 1990, Ghiotti 1993]. Les élongations symétriques correspondant à ces mêmes liaisons et les déformations $\delta(\text{OH}\cdots\text{O})$ sont associées à la bande large 950-1000 cm⁻¹ qui est aussi observée ici.

Par contre la bande large qui apparaît vers 1815 cm^{-1} et les bandes larges dominées par des raies assez étroites et intenses à 1335 et 1578 cm^{-1} (vues à partir d'une exposition à 1 mbar d'hydrogène) ne correspondent à aucun autre résultat expérimental. De manière générale, ces fréquences peuvent être associées à l'adsorption sur les défauts que génère la préparation sous forme de fumées et les lacunes dont le recuit sous vide qui précède les adsorptions est susceptible de favoriser la formation (cf. III-1.3) [French 2003].

En plus de l'apparition des bandes d'absorption IR, les spectres FTIR de ZnO exposé à l'hydrogène révèle une augmentation du fond continu. Ce phénomène est expliqué par l'absorption de photons IR due aux interactions avec les plasmons du volume qui crée des états donneurs des interstitiels H dans la bande de conduction [Thompson 2006, Noei 2010]. La présence de porteurs de charge est irréversible avec le pompage à température ambiante. Il y a alors non seulement une adsorption de l'hydrogène en surface mais également une diffusion dans le volume des nanoparticules de ZnO.

Présent travail Fréquence (cm^{-1})	Comparaison		Type	Origine
	Fréquence (cm^{-1})	Références		
3673	3672	[Noei 2010]	II	$\nu(O-H)$ sur $(10\bar{1}0)$
3613	3618	[Noei 2010]	II	$\nu(O-H)$ sur $(000\bar{1})$
3501	3498	[Bocuzzi 1978]	I	$\nu(O-H)$ sur défauts
3417	3416	[Ghiotti 1993]	I	$\nu(O-H)$ sur défauts
1815	-	-	II	?
1707	1708	[Bocuzzi 1978]	I	$\nu(Zn-H)$ sur défauts
1652	1814	[Viñes 2014]	II	$\nu(Zn-H)$ sur $(11\bar{2}0)$
1619	1612	[French 2003]	II	$\nu(Zn-H)$ sur $(10\bar{1}0)$
1578	-	-	II	?
1475	1475	[Bocuzzi 1978]	II	$\nu_{\text{sym}}(Zn-H-Zn)$
1335	-	-	II	?
1024 995 955	1000-950	[Ghiotti 1993]	II	$\delta(OH \cdot \cdot O)$ $\nu_{\text{sym}}(Zn-H-Zn)$
833	850-845	[Bocuzzi 1978]	I	$\delta(O-H)$ sur défauts
819	817	[Bocuzzi 1978]	I	$\delta(Zn-H)$ sur défauts

Table III-4 : Fréquences des bandes IR correspondant à l'adsorption de l'hydrogène moléculaire sur poudres de ZnO (Figure III-16) et comparaison des résultats obtenus avec d'autres groupes. Les couleurs suivent le code utilisé précédemment.

III-4 Conclusion

L'exposition à la vapeur d'eau des nanoparticules de ZnO a permis de mettre en évidence les signaux infrarouge associées aux quatre orientations cristallographiques dominantes qui sont attendues : les surfaces polaires ZnO(0001) et ZnO(000 $\bar{1}$), et les surfaces mixtes ZnO(10 $\bar{1}$ 0) et ZnO(11 $\bar{2}$ 0).

L'adsorption de la vapeur d'eau sur les fumées de ZnO a été décrite de manière exhaustive en caractérisant chacune des signatures vibrationnelles attribuées aux différentes facettes. En comparant avec de précédents travaux expérimentaux [Wang 2006, Noei 2008] et en s'appuyant sur une étude théorique [Viñes 2014], les surfaces ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(10 $\bar{1}$ 0) ont été déterminées sans ambiguïté, ce qui a permis d'identifier par élimination, pour la première fois, les signaux d'adsorption sur l'orientation ZnO(11 $\bar{2}$ 0). Les fréquences de vibration 2850 et 3420 cm⁻¹ attribuées à cette surface sont en accord avec les prévisions de Viñes *et al.* La description du spectre infrarouge, que permet la considération des quatre orientations citées, montre que les poudres de ZnO se comportent comme un échantillon monocristallin à facettes multiples définies.

L'exposition de ZnO aux pressions de vapeur d'eau supérieures à 10⁻¹ mbar a un impact considérable sur la conformation hydroxylée/hydratée de la surface ZnO(10 $\bar{1}$ 0). Alors que les signatures vibrationnelles des facettes ZnO(000 $\bar{1}$) et ZnO(11 $\bar{2}$ 0) s'en trouvent peu modifiées, les signaux associés à l'orientation ZnO(10 $\bar{1}$ 0) connaissent des changements importants, suggérant une transformation des groupements hydroxyle Zn_s-OH et O_s-H et l'élimination de l'eau moléculaire. Les résultats obtenus montrent que le profil vibrationnel des nanoparticules de ZnO exposées à la vapeur d'eau dépend fortement de la pression d'exposition en ce qui concerne les facettes non-polaires (10 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 0) qui sont majoritaires. Assez constant des plus basses pressions de vapeur d'eau jusqu'à 10⁻² mbar, ce profil évolue ensuite lorsque la pression s'approche des conditions ambiantes, avec la disparition des bandes larges à 2800-3250 cm⁻¹ qui sont dominantes au-dessous de 10⁻² mbar et un déplacement des fortes intensités vers la région 3400-3500 cm⁻¹. Ces observations montrent que la description vibrationnelle de l'adsorption de vapeur d'eau sur ZnO doit être effectuée en fonction de la pression partielle de ce gaz (ou du degré d'humidité).

Grâce à l'identification des orientations présentes à la surface des nanoparticules de fumées de ZnO et grâce à l'exposition de poudres préparées sous ultra-vide, l'adsorption de

l'hydrogène a permis d'identifier les bandes résultant de l'adsorption sur les faces $(000\bar{1})$, $(10\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}0)$ de ZnO, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'à présent. L'insensibilité des bandes IR associées aux sites réguliers de ces surfaces à la formation des raies réversibles de type I laisse présumer que cette adsorption se produit sur des défauts, comme le groupe de Catlow en fait l'hypothèse.

La préparation et l'analyse des fumées de ZnO dans une enceinte ultra-vide ont montré leur pertinence. Lors de l'adsorption de l'hydrogène, la méthode a rendu possible l'observation d'états jamais observés sur faces polaires et non-polaires. Dans le cas de l'exposition à l'eau, la montée progressive en intensité des spectres infrarouge à partir des plus basses pressions explorées (signe de la propreté initiale des surfaces) et leurs évolutions donnent une grande confiance dans l'identification des conformations superficielles. Plus généralement, les adsorptions d'eau et d'hydrogène offrent un moyen de caractériser la cristallographie de surface des nanoparticules de ZnO et l'abondance respective des orientations polaires et non-polaires.

Chapitre IV : Groupements hydroxyle sur MgO(100) et ses défauts

Les nanoparticules d'oxyde de magnésium représentent un modèle idéal de matériau hautement dispersé, très étudié dans le domaine des sciences des matériaux tant sur le plan expérimental que théorique. La structure de l'oxyde de magnésium MgO est de type chlorure de sodium. Quel que soit leur mode de préparation, les nanoparticules de MgO tendent à être sous forme de cubes limités par des facettes (100), du fait de la très faible énergie relative de cette orientation. Des aires spécifiques élevées peuvent être obtenues jusqu'à plusieurs centaines de mètres carrés par gramme. Les nanocubes de MgO sont d'excellents supports pour la croissance d'agrégats métalliques qui peuvent être utilisés comme catalyseurs modèles [Palmberg 1967, Kanaji 1976, Chapon 1985]. Les surfaces de MgO sont caractérisées par des cations Mg^{2+} et des anions O^{2-} définis par leur coordinence. On distingue les ions des terrasses qui sont cinq fois coordonnés (5C), ceux des bords de marche et des arêtes qui le sont quatre fois (4C), puis les crans et les coins qui sont des sites trois fois coordonnés (3C) (Figure IV-1).

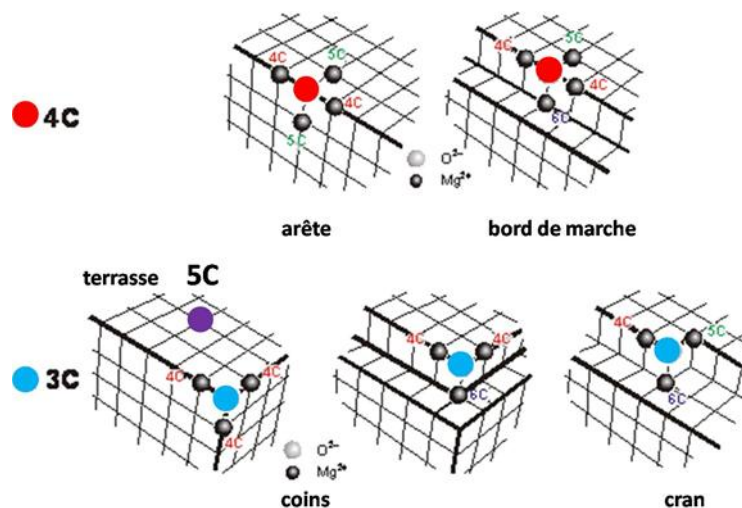


Figure IV-1 : Représentation schématique des sites de basse coordinence en surface de MgO, reprise de [Shluger 1999] par [Cottura 2009].

L'oxyde de magnésium MgO est un minéral solide présent dans la nature désigné sous le nom de périclase. Au contact de l'eau, le périclase se transforme en brucite $Mg(OH)_2$ qui cristallise dans un système trigonal. De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées sur le système $H_2O/MgO(100)$ afin de comprendre la réactivité de MgO, la nature des sites actifs et l'arrangement de l'eau adsorbée [Anderson 1965, Coluccia 1987, Scamehorn 1994, Goniakowski 1995, Stirniman 1996, Liu 1998, Abriou 1999, Hawkins 2005, Carrasco 2010, Newberg 2011a et 2011b, Newberg 2014, Oncak 2015, Sasahara 2015]. L'exposition à l'eau entraîne une hydroxylation des surfaces de MgO par dissociation des

molécules H₂O pour former des espèces Mg_s-OH et O_s-H. Cependant, la dissociation de l'eau n'est énergétiquement pas favorable sur les surfaces MgO(100) et l'adsorption de l'eau est donc réputée dépendre de la présence de sites de basse coordinence (4C et 3C) [Russo 1992, Scamehorn 1994]. La combinaison des techniques de désorption thermique programmée et de spectroscopie infrarouge sous ultra-vide et à 115 K a permis de conclure que dans une monocouche d'eau, sur un monocristal de MgO(100) clivé sous atmosphère inerte, les molécules d'eau sont adsorbées de manière plane et sont reliées par des liaisons hydrogène [Hawkins 2005]. Coluccia *et al.* ont tenté d'identifier, par spectroscopie infrarouge, les différents types de groupements hydroxyle sur la surface de poudres de MgO, préparées par décomposition thermique de Mg(OH)₂ [Coluccia 1987]. Leur étude par déshydroxylation des surfaces à température de recuit croissante sous vide leur a permis de distinguer les signatures provenant de groupements hydroxyle isolés de ceux qui sont liés par des liaisons hydrogène. Un calcul *ab initio* avait montré que dans une monocouche d'eau adsorbée sur MgO(100), une molécule sur trois se dissocie pour donner naissance à des groupements hydroxyle [Giordano 1998]. Des expériences [Abriou 1999, Sasahara 2015], appuyées par des calculs récents [Oncak 2015], suggèrent que l'adsorption sur les faces (100) entraîne un réarrangement de cette surface. L'observation d'une modification de la forme d'équilibre de MgO au contact avec l'eau va dans le même sens. Les cristallites cubiques à facettes (100) des fumées de MgO préparées par combustion de magnésium tendent à former des octaèdres tronqués à facettes (111) lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. L'étude expérimentale [Hacquart 2007] a reçu ultérieurement le support de la simulation numérique [Geysermans 2009].

En dépit du nombre de travaux qui ont porté sur l'adsorption de l'eau sur MgO, la nature des interactions entre l'eau et les surfaces de MgO sont loin du consensus, à cause des différents types d'échantillons utilisés et des conditions multiples dans lesquelles les mesures ont été effectuées. Les conditions de préparation et de manipulation des objets jouent un rôle crucial vis-à-vis de leur réactivité. Des monocristaux clivés sous vide ont un comportement réactif bien différent de monocristaux clivés à l'air [Duriez 1990] et des fumées de MgO préparées et manipulées sous ultra-vide présentent des propriétés qui ne sont pas observées sur des poudres manipulées à l'air [Hacquart 2005].

L'objectif de ce chapitre a été d'identifier les étapes de l'hydroxylation des surfaces de MgO lorsqu'il est exposé à la molécule H₂O. Les échantillons choisis sont des poudres, préparées soit par CVS soit par combustion, ce qui donne une grande flexibilité dans l'analyse. Ces poudres formées de nanoparticules cubiques fermées par des facettes (100)

peuvent être considérées comme une collection de monocristaux de taille nanométrique [Hacquart 2005]. Les échantillons ont été préparés par des recuits sous ultra-vide. Ils ont ensuite été exposés à des pressions croissantes de vapeur d'eau ou d'hydrogène depuis l'ultra-vide jusqu'aux conditions proches de l'ambiante. L'analyse a été conduite par une combinaison de techniques complémentaires mises en œuvre à température ambiante dans les conditions de l'ultra-vide : spectroscopie infrarouge afin d'identifier les divers sites dissociant les molécules H₂O et H₂, spectroscopie de photoémission X et désorption thermique programmée pour caractériser quantitativement l'eau adsorbée.

Ce chapitre est divisé en quatre parties :

IV-1. Nanoparticules de MgO produites par combustion et CVS

IV-2. Résultats expérimentaux : photoémission et désorption thermique pour l'étude de l'adsorption d'eau, spectroscopie infrarouge pour l'étude de l'adsorption d'eau et d'hydrogène

IV-3. Discussion : quantités d'eau adsorbée, sites d'adsorption, formes d'adsorption déterminés par la combinaison des mesures et observations effectuées par photoémission, désorption thermique et spectroscopie infrarouge

IV-4. Conclusion

IV-1 Nanoparticules de MgO produites par combustion et CVS

Les nanoparticules de MgO ont été synthétisées selon deux méthodes : par combustion et par CVS (cf. II-1.1 et II-1.2). Ces deux méthodes produisent des nanocubes avec une structure cristalline cubique de type chlorure de sodium (voir les diffractogrammes, Figure IV-2), comme il est attendu, mais avec des tailles bien différentes (voir les images TEM, Figure IV-2). Les nanocubes obtenus par combustion sont bien définis et ont des tailles variant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres. En revanche, les nanoparticules CVS sont plus petites, environ 5 nm de côté, et plus homogènes en taille que les fumées, bien qu'elles soient moins bien définies. Cette différence de taille est aussi indiquée par la largeur des raies des diffractogrammes.

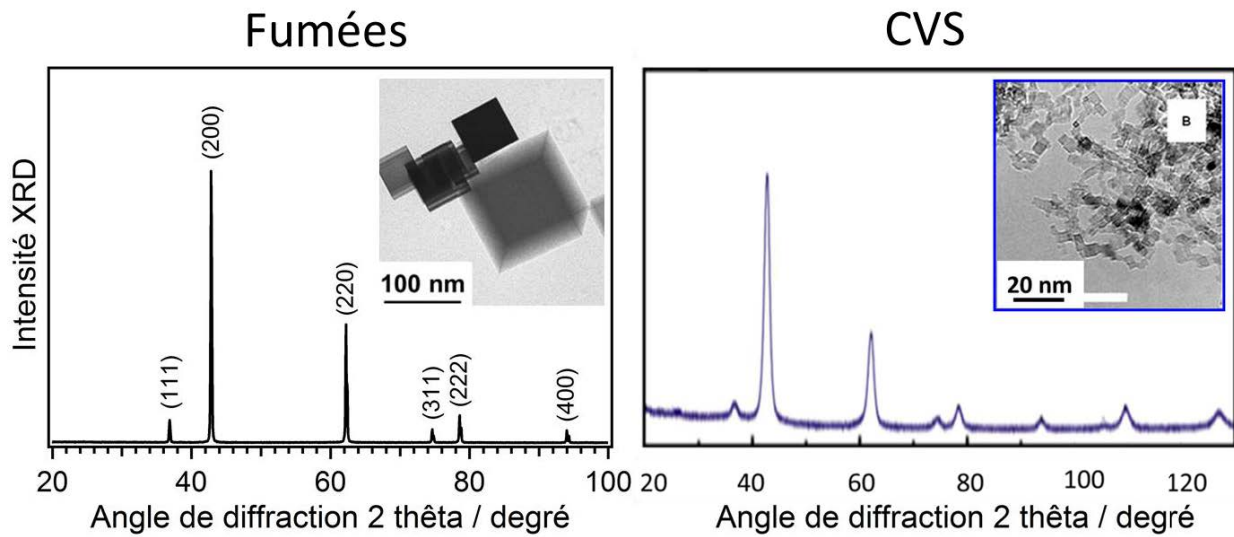


Figure IV-2 : Diffractogrammes des fumées (gauche) et poudres CVS (droite) de MgO [Stankic 2010]. Les images TEM correspondantes ([Haquart 2005] pour les fumées et [Stankic 2005] pour la poudre CVS) sont montrées en inserts.

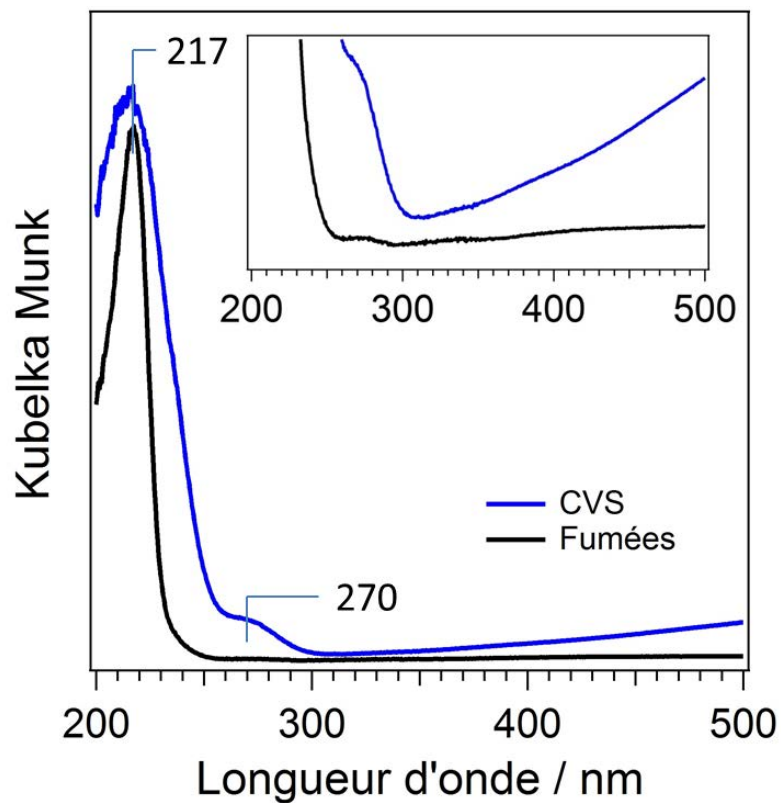


Figure IV-3 : Spectre de réflectance diffuse UV-visible des fumées de MgO (noir) et des poudres CVS de MgO (bleu). Un agrandissement de la bande d'absorption à 270 nm du spectre enregistré sur les fumées est présenté en insert.

Les propriétés optiques des nanocubes de MgO après recuit ont été mesurées par spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible. Les acquisitions ont été faites en présence d'oxygène ($P_{O_2} = 20$ mbar) en raison de la capacité de ce gaz à désactiver l'émission par photoluminescence [Lakovicz 1999], ce qui permet d'observer un maximum d'absorption. Les spectres obtenus sont présentés Figure IV-3. On observe une bande d'absorption relativement intense, centrée à 217 nm (5,71 eV) sur les spectres des deux échantillons, précédemment attribuée à l'excitation des anions de coordinence 4 [Stankic 2005]. La bande de plus faible intensité centrée à 270 nm (4,59 eV) et la montée du fond continu vers le rouge (insert dans la Figure IV-3) sont associées à l'absorption des anions de coordinence 3 et à la diffusion par les particules. La plus grande intensité de ces deux dernières contributions dans le cas de la poudre CVS témoignent de la plus grande dispersion de cette poudre, en accord avec les résultats en XRD et TEM.

La caractérisation des deux types d'échantillon de MgO permet de conclure que les deux techniques de synthèse, combustion et CVS, résultent en des nanoparticules de MgO de forme cubique et de structure cristalline de type NaCl mais bien différentes en taille.

IV-2 Résultats expérimentaux

IV-2.1 Photoémission sous excitation X

IV-2.1.1 Hydroxylation par adsorption d'eau sur les fumées de MgO

Des échantillons de fumées de MgO exposés à différentes pressions partielles de vapeur d'eau ont été analysés par photoémission sous excitation X (XPS). Il a été choisi d'effectuer cette expérience sur des fumées car l'aire spécifique faible ($5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Hacquart 2005]) de ces échantillons permet une couverture raisonnable dans les conditions de l'ultra-vidé où les expériences sont menées. Les temps d'exposition ont été de 5 minutes jusqu'à 10^{-5} mbar et 3 minutes pour 10^{-4} mbar et 10^{-3} mbar, ce qui suffit à exposer entièrement la surface des échantillons de fumées à la vapeur d'eau (cf. IV-2.3.1). Les fumées ont été au préalable recueillies sur un porte-échantillon en molybdène adapté à l'instrument (cf. II-1.1). Les mesures ont été effectuées sous ultra-vidé après transfert depuis la chambre annexe du bâti

ultra-vide dédiée aux expositions à des pressions comprises entre 10^{-6} mbar et la pression de vapeur saturante de l'eau à température ambiante, jusqu'à la chambre où se situe l'analyseur d'électrons (cf. II-3.2). Des expositions successives ont été pratiquées à des pressions partielles croissantes de vapeur d'eau. L'étude a été centrée sur les déplacements en énergie de liaison du niveau de cœur O 1s. Avant la série des expositions à la vapeur d'eau, l'échantillon de fumées est dégazé à 1173 K sous ultra-vide.

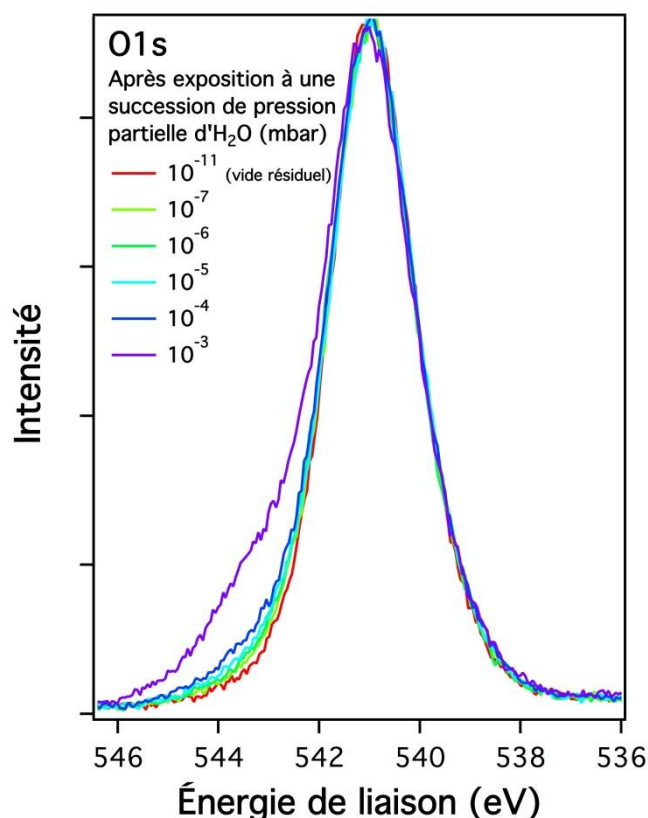


Figure IV-4 : Spectres XPS du niveau de cœur O 1s des fumées de MgO enregistrés sous UHV après exposition à des pressions croissantes de vapeur d'eau.

Une série de spectres O 1s enregistrés après exposition à pressions croissantes de vapeur d'eau est montrée Figure IV-4. Le spectre O 1s présente un déplacement chimique vers les hautes énergies de liaison qui se développe progressivement lorsque la pression d'exposition croît, avec une forte accentuation de l'intensité de cet épaulement à $P_{H_2O} = 10^{-3}$ mbar. Ce déplacement chimique est associé à la formation de groupements hydroxyle de surface via l'adsorption dissociative des molécules d'eau [Coustet 1997, Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a, 2011b], comme cela a été démontré de manière directe par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution [Coustet 1997] et par l'étude de la bande de valence par photoémission sous excitation UV [Liu 1998].

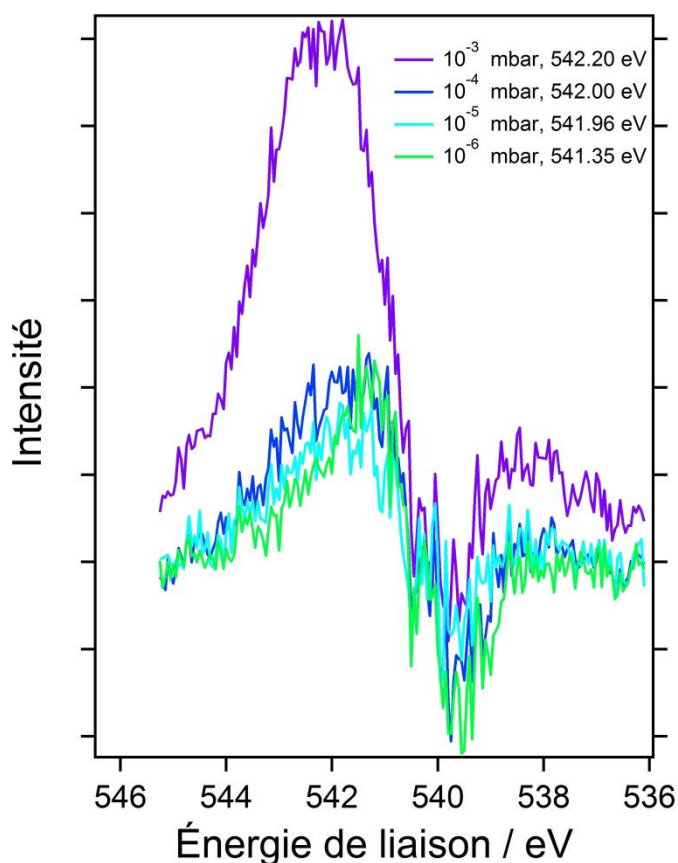


Figure IV-5 : Différences entre les spectres XPS enregistrés après les expositions successives à la vapeur d'eau des fumées de MgO et le spectre XPS de la poudre propre (spectres de la Figure IV-4).

La détermination du déplacement chimique de O 1s associé à l'hydroxylation est difficile en raison de la résolution du spectromètre utilisé. Nous avons donc effectué des différences entre spectres pour évaluer ces déplacements chimiques (Figure IV-5), paramètres ensuite fixés pour les ajustements. Chaque spectre O 1s est analysé par déconvolution (cf. II-3.2) avec la contribution de l'oxygène de la surface de l'oxyde MgO (O_s) et celle associée à l'oxygène du groupement OH (O_w) (Figure IV-6) dont le déplacement chimique est déterminé d'après la différence entre spectres (Figure IV-5). Il est à noter que le profil du niveau O 1s de la poudre nue est pratiquement symétrique (Figure IV-6, spectre UHV en haut à gauche). Les analyses XPS ont été effectuées après retour de l'échantillon sous ultra-vide, soit dans des conditions identiques à celles dans lesquelles ont été effectuées les analyses par spectroscopie infrarouge (voir IV-2.3.1). Cette procédure est d'une grande importance car elle permet une comparaison directe entre les résultats obtenus par spectroscopie vibrationnelle et ceux collectés par photoémission.

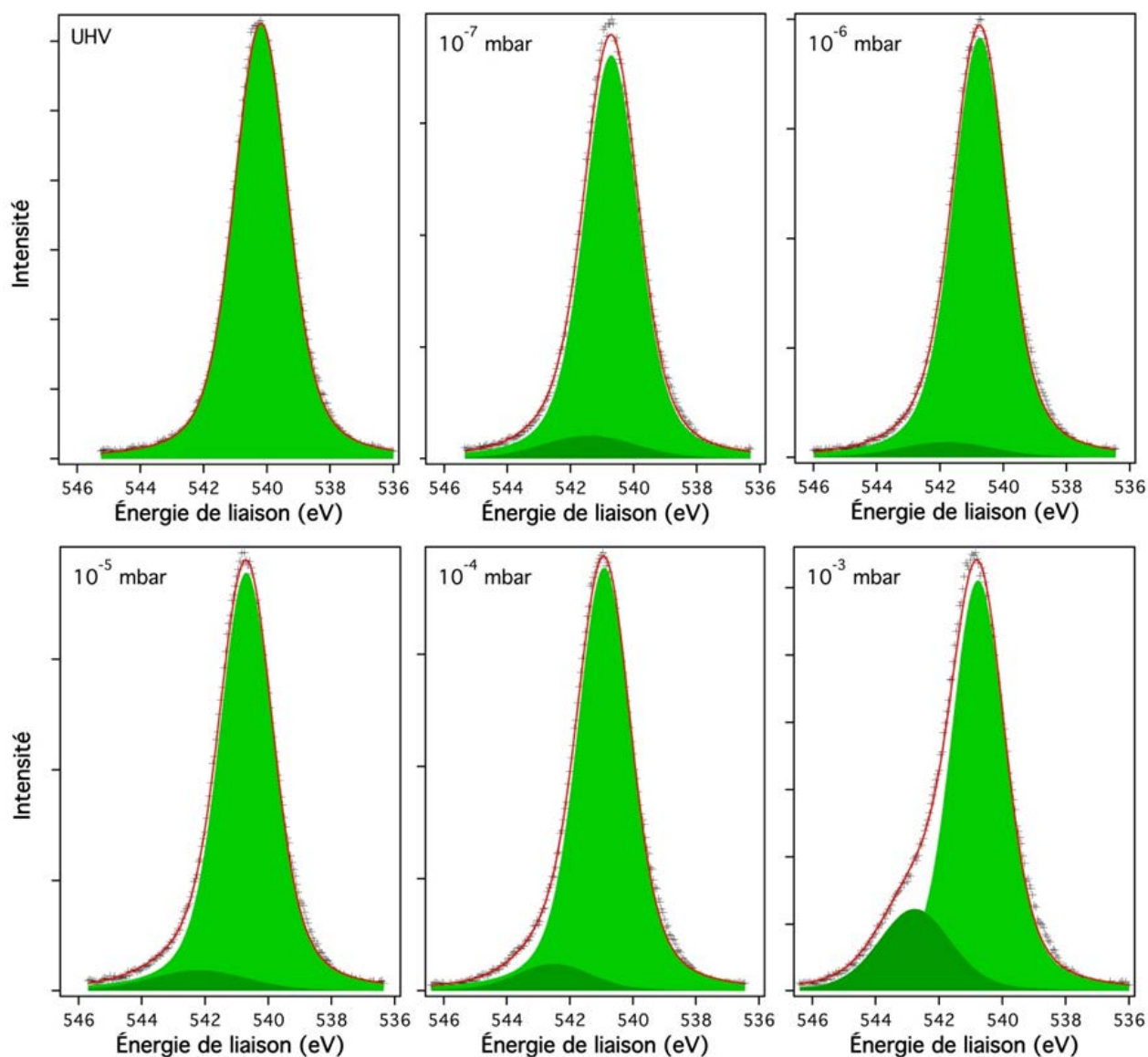


Figure IV-6 : Analyse sous ultra-vide d'un échantillon de fumées de MgO. Spectres XPS du niveau de cœur O 1s après recuit sous vide à 1173 K et exposition à différentes pressions partielles de vapeur d'eau P_{H_2O} de l'échantillon à température ordinaire.

Les valeurs des déplacements chimiques du niveau de cœur O 1s déterminées par déconvolution et les aires relatives des contributions qui leur sont associées sont présentées Figure IV-7. Le déplacement chimique, qui est initialement de 0,7 eV, croît à partir de $P_{H_2O} = 10^{-7}$ mbar pour atteindre 2 eV à $P_{H_2O} = 10^{-3}$ mbar, valeur qui reste ensuite inchangée aux plus fortes pressions d'exposition jusqu'à $P_{H_2O} = 1$ mbar. Cette valeur a été observée précédemment par d'autres auteurs [Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a, 2011b]. Par contre, l'observation d'un déplacement chimique de plus faible amplitude est une nouveauté. Cela explique probablement la valeur de 1,6 eV mesurée après adsorption d'eau en

multicouche au-dessous de 150 K sur un monocristal MgO(100) clivé, puis réchauffement à 300 K, opération qui conduit aussi à une hydroxylation de la surface (100) de MgO [Coustet 1997]. Seules les expériences de Liu *et al.* [Liu 1998] avaient été conduites dans des conditions voisines de celles qui sont pratiquées ici (augmentation progressive de la pression d'exposition à partir de l'ultra-vide), mais ces auteurs n'avaient pas concentré leurs analyses sur les pressions inférieures à 10^{-4} - 10^{-5} mbar. Quant aux études effectuées par Newberg *et al.* [Newberg 2011a, 2011b] par spectroscopie de photoélectrons environnementale auprès du synchrotron de l'ALS à Berkeley, elles ont été conduites en introduisant une pression donnée de vapeur d'eau de 0,005 à 0,5 Torr puis en faisant varier le degré d'humidité par des changements de température. Il sera montré par la suite que l'exposition initiale à 0,5 mbar de vapeur d'eau réagit sans réversibilité avec les sites de basse coordinence que présentent les surfaces préparées sous ultra-vide, sites qui sont observés ici par exposition aux pressions inférieures à 10^{-4} mbar.

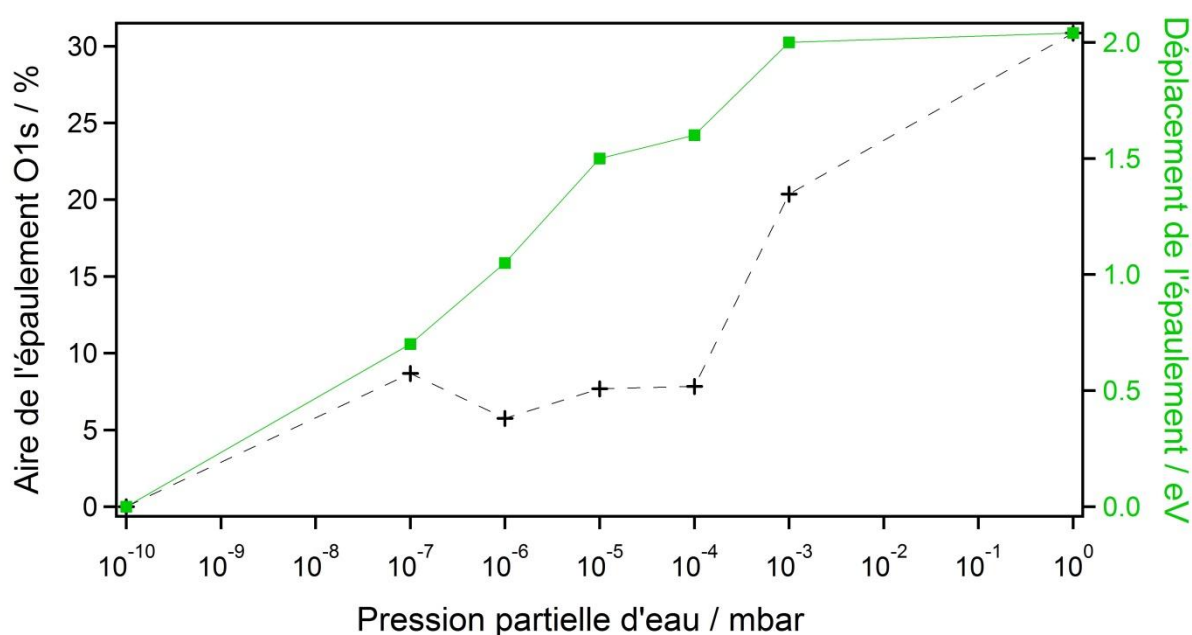


Figure IV-7 : Analyse par XPS sous ultra-vide d'échantillons de fumées de MgO exposés à des pressions croissantes de vapeur d'eau. Evolution avec la pression d'exposition du déplacement chimique O 1s attribué à la formation de groupements hydroxyle de surface (carrés verts) et de l'aire relative de la contribution associée à ce déplacement chimique (croix noires).

L'évolution de l'aire relative de la contribution O 1s associée aux groupements OH adsorbés est de l'ordre de quelques pour cent d'une monocouche (MC) jusqu'à $P_{H_2O} = 10^{-4}$ mbar (Figure IV-7), ce qui caractérise une adsorption sur défauts comme cela sera montré

paragraphe IV-3.1.2. Après exposition à une pression $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$ mbar, on observe une augmentation soudaine de la quantité adsorbée, en accord avec ce qui a été déjà observé sur des monocristaux et des couches minces de MgO [Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a, 2011b]. L'extension du régime d'adsorption dissociative qui est observé à partir de 10^{-4} - 10^{-5} mbar fait consensus ainsi que la stabilisation du taux d'hydroxylation de la surface aux pressions supérieures à environ 10^{-2} mbar [Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a, 2011b]. Cependant, l'accroissement du déplacement chimique démontre que, même si la quantité d'eau adsorbée dissociativement évolue peu jusqu'à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ mbar, la nature des entités adsorbées évolue. L'état d'hydroxylation qui couvre toute la surface à la fin du processus ($P_{\text{H}_2\text{O}} > 10^{-3}$ mbar) apparaît d'abord sur des sites de basse coordinence vers 10^{-5} - 10^{-4} mbar.

IV-2.1.2 Déshydroxylation des surfaces de MgO

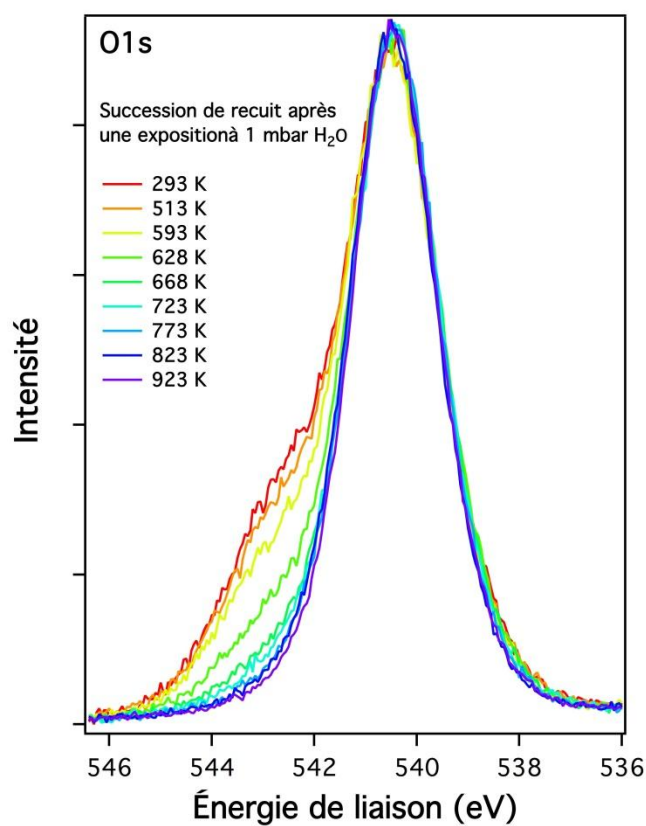


Figure IV-8 : Spectres XPS du niveau de cœur O 1s des fumées de MgO enregistrés sous UHV après recuits successifs d'une poudre hydroxylée à saturation, à des températures croissantes dont les valeurs sont indiquées sur la figure.

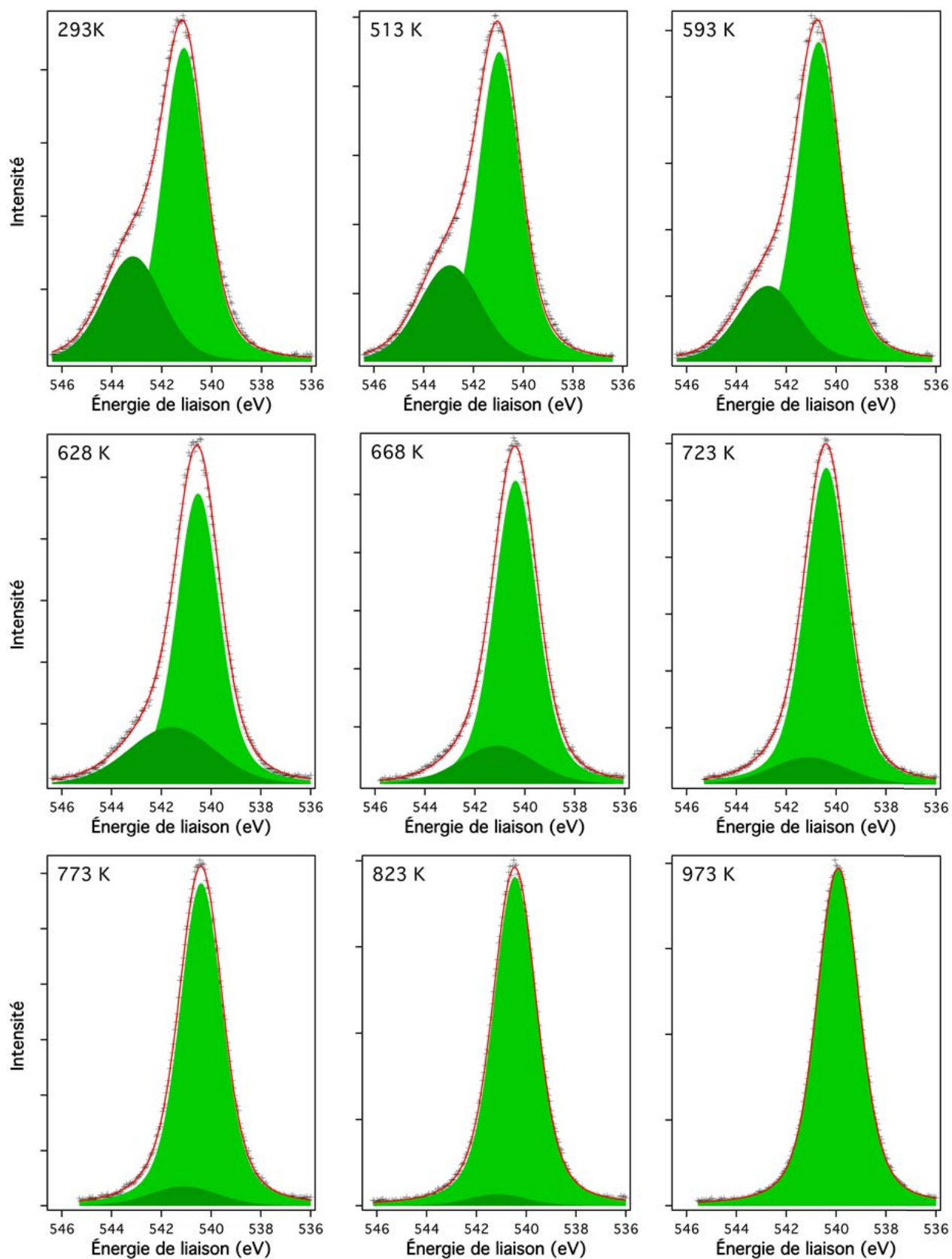


Figure IV-9 : Recuits sous ultra-vide à températures croissantes d'un échantillon de fumées de MgO exposé au préalable à $P_{H_2O} = 1$ mbar, suivi du spectre XPS du niveau de cœur O 1s. Les températures de recuit sont indiquées sur la figure.

La déshydroxylation progressive d'un échantillon de fumées de MgO a été analysée en XPS, par recuits successifs à températures croissantes jusqu'à 973 K, sous ultra-vide, après exposition à $P_{H_2O} = 1$ mbar (Figure IV-8). Les décompositions des spectres correspondants sont présentés Figure IV-9. Le déplacement chimique O 1s décroît considérablement dès 593 K avant de se stabiliser à partir de 668 K (Figure IV-10). En revanche, les quantités adsorbées ne décroissent que progressivement. La désorption n'est totale qu'à 973 K. Ces observations sont en partie comparables à celles effectuées lors de l'exposition des fumées de MgO à des pressions de vapeur d'eau croissantes. Cependant la diminution du déplacement chimique de ~ 2 eV à ~ 1 eV s'effectue alors que la quantité adsorbée reste assez importante, ce qui diffère de ce qui a été observé lors de l'adsorption. Cela peut s'expliquer qualitativement par le fait que l'adsorption et la désorption ne passent pas par le même chemin.

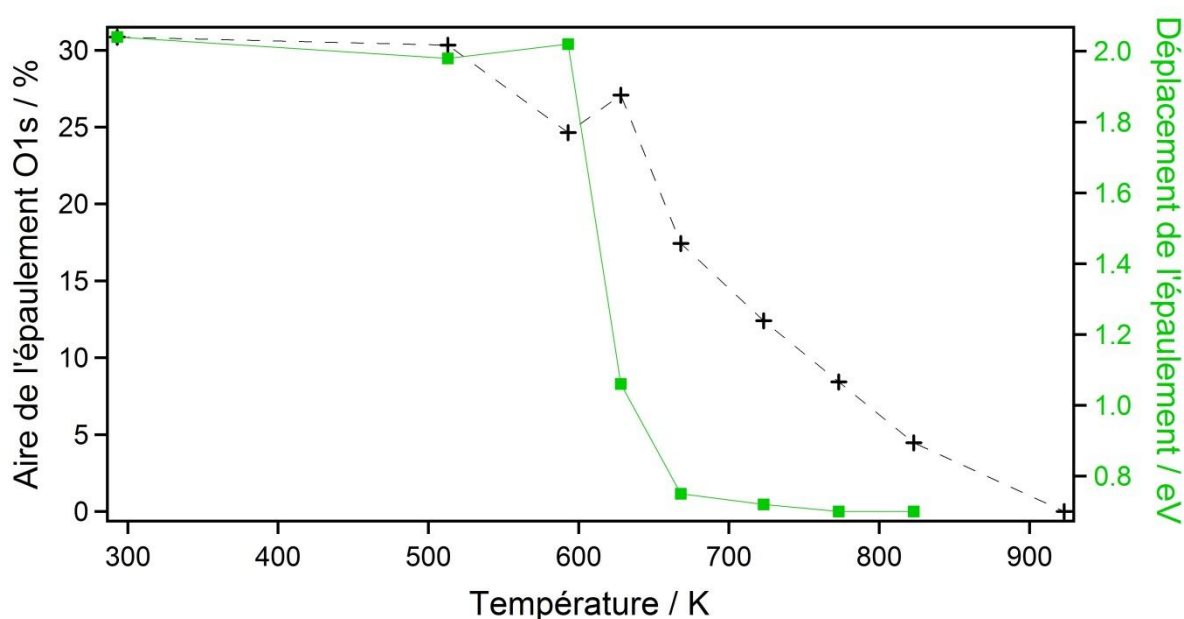


Figure IV-10 : Recuits successifs sous ultra-vide d'un échantillon de fumées de MgO qui a été au préalable exposé à une pression partielle de vapeur d'eau de 1 mbar à température ordinaire. Le spectre O 1s est analysé après chaque étape du recuit (Figure IV-9) : évolutions du déplacement chimique associé aux groupements hydroxyle (carré verts) et de l'aire relative de la contribution associée à ce déplacement chimique (croix noires).

IV-2.2 Désorption thermique programmée

L'analyse XPS des groupements hydroxyle formés par exposition à l'eau des échantillons de fumées de MgO a été complétée par une étude par désorption thermique programmée (TPD, cf. II-3.2), à partir du même échantillon dans le même bâti ultra-vide de façon à obtenir des résultats qui soient comparables. Après exposition à des pressions P_{H_2O} de 10^{-7} , 10^{-5} puis 10^{-3} mbar, l'échantillon a été placé sous vide face à l'ouverture pratiquée dans l'enveloppe soumise à un pompage différentiel du spectromètre de masse, à une distance d'environ 2 mm (voir IV-3.1.2 et Figure IV-21). Cette géométrie permet lors de la désorption de privilégier l'analyse des molécules qui quittent la face avant de l'échantillon car celle-ci est en vue directe de l'ouverture de l'enveloppe. Les désorptions ont toutes été effectuées dans les mêmes conditions, soit une montée linéaire en température de $0,5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$, de 300 K à 1173 K.

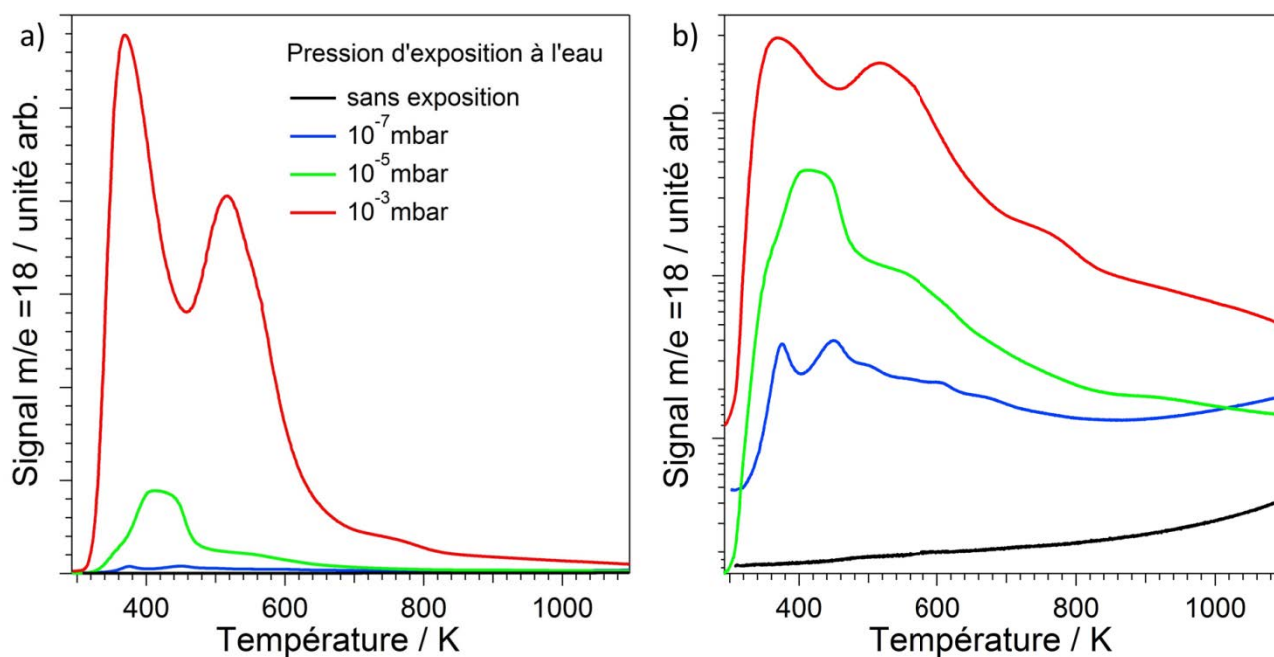


Figure IV-11 : Spectres de désorption après exposition à l'eau avec a) une échelle linéaire et b) une échelle logarithmique.

Les spectres de désorption thermique de la masse 18 (représentative de la vapeur d'eau) sont montrés Figure IV-11. La proportionnalité des pressions partielles et des courants ioniques correspondants mesurés par le spectromètre de masse entraîne que les aires sous les spectres sont représentatives des quantités désorbées. Les spectres présentés Figure IV-11 révèlent l'adsorption d'une forte quantité d'espèces à $P_{H_2O} = 10^{-3}$ mbar par rapport aux plus basses pressions, en accord qualitatif avec ce qui a été observé par XPS (Figure IV-7).

IV-2.3 Spectroscopie infrarouge

IV-2.3.1 Adsorption d'eau sur les poudres CVS et les fumées de MgO

Les signatures vibrationnelles des espèces formées lors de l'hydroxylation de surface de MgO ont été observées par spectroscopie FTIR. Pour cela, nous avons effectué des mesures d'adsorption de molécules H₂O sur deux types d'échantillon de MgO, des poudres CVS (Figure IV-12) et des fumées (Figure IV-13). Les acquisitions ont été faites sous vide après exposition à des pressions de vapeur d'eau croissantes, de l'ultra-vide aux pressions proches de l'ambiante, dans des conditions similaires à celles utilisées en XPS. Les temps d'exposition des échantillons de fumées ont été de 5 minutes et, pour les échantillons CVS, de 1 heure. Ces temps se justifient par le souci d'une exposition significative des surfaces des poudres, qui sont de l'ordre de 100 cm² dans le cas des fumées (voir IV-3.1.2) et de 10 m² dans le cas des poudres CVS, alors que les échantillons offrent une aire de l'ordre du cm². L'application de la théorie cinétique des gaz indique que, pour que chaque site de surface des échantillons soit visité lors d'exposition à la vapeur d'eau, il faut, sous une pression de 10⁻⁸ mbar, de l'ordre de 100 secondes dans le cas des fumées mais de 10⁵ secondes dans le cas de la poudre CVS. La condition est donc toujours remplie lors des expériences effectuées avec les fumées. Elle ne l'est pas avec les poudres CVS pour lesquelles l'exposition requise se mêlerait sans doute de pollution. Ces longs temps d'exposition ne prennent pas en compte la diffusion des molécules de l'atmosphère réactive vers le cœur de la pastille CVS, diffusion qui est clairement freinée par des raisons cinétiques. Le point sera à nouveau discuté paragraphe IV-3.2.3. La région 3000-1800 cm⁻¹, qui ne présente aucune bande relative à notre étude, a été coupée pour des raisons de visibilité. Les fréquences des bandes observées Figure IV-12 et Figure IV-13 qui seront discutées paragraphe IV-3.2, sont répertoriées dans la Table IV-5.

CVS

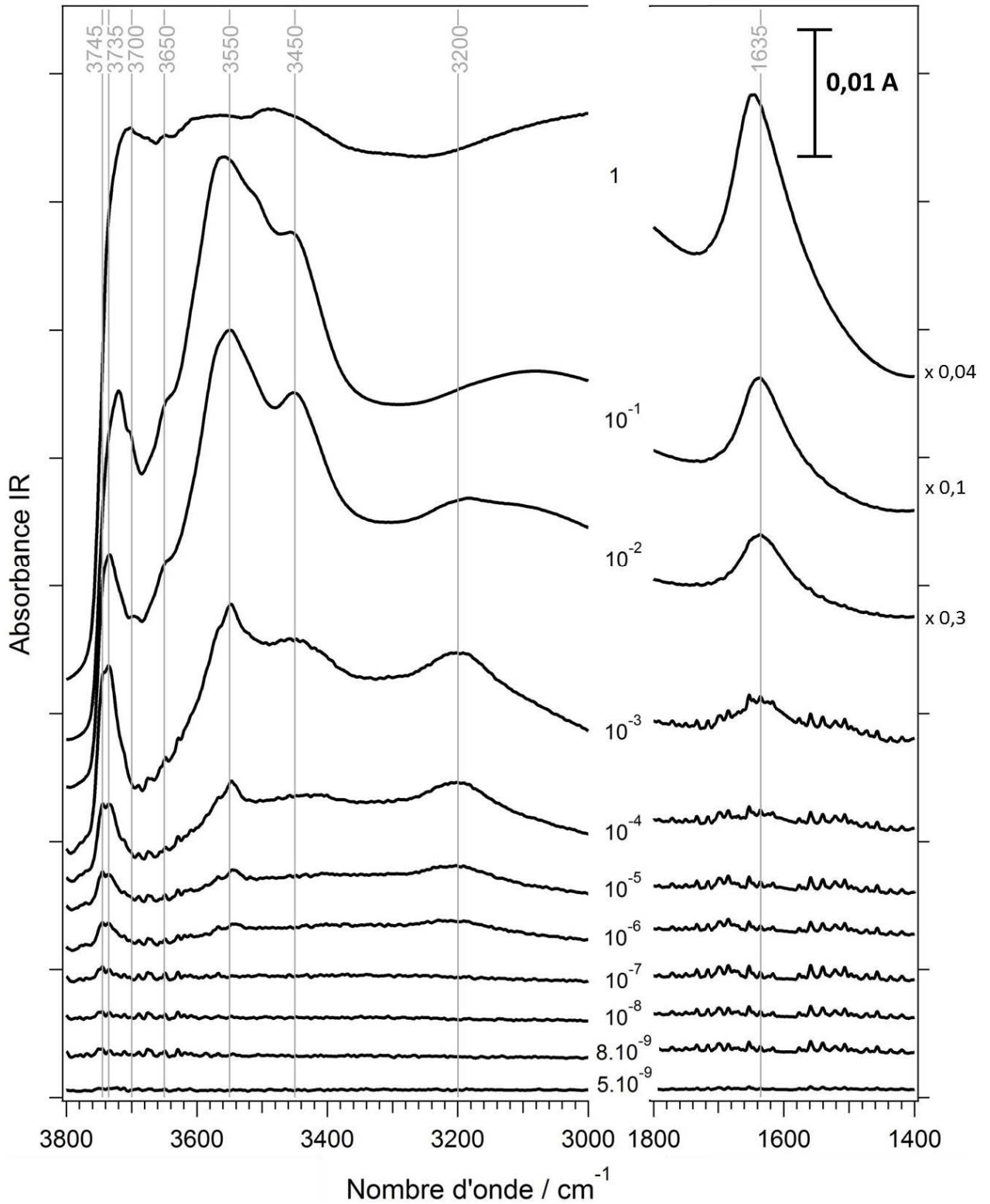


Figure IV-12 : Spectres FTIR des poudres CVS de MgO sous vide après exposition à l'eau à différentes pressions. Les valeurs de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ en mbar sont indiquées pour chaque courbe. Pour des raisons de présentation, les absorbances relatives aux spectres collectés après exposition aux pressions $\geq 10^{-2}$ mbar ont été multipliées par les valeurs indiquées sur la droite.

Figure IV-12, on constate l'apparition des premières bandes d'absorption IR dès une exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-8}$ mbar, avec un doublet à 3745 et 3735 cm^{-1} . Ce doublet est suivi de la formation de bandes autour de 3550 et 3200 cm^{-1} à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar. A $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ mbar apparaissent deux bandes larges centrées à 3450 et 1635 cm^{-1} , et toutes ces bandes augmentent en intensité jusqu'à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$ mbar sans que le profil du spectre change. A $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$ mbar, on note quelques changements :

- la bande à 3745 cm^{-1} disparaît au profit de celle de 3735 cm^{-1} qui tend à se décaler vers les plus basses fréquences lorsque la pression d'exposition à l'eau augmente ;
- la bande à 3200 cm^{-1} commence à disparaître jusqu'à ne plus être visible aux plus hautes pressions ;
- de nouvelles bandes de faible intensité apparaissent à 3700 et 3650 cm^{-1} ;
- les autres bandes à 3550, 3450 et 1635 cm^{-1} augmentent en intensité.

Enfin, l'exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar semble saturer les surfaces de MgO où l'on distingue tout de même quelques bandes larges autour de 3700, 3650, 3575, 3480 et 1645 cm^{-1} .

Concernant les fumées de MgO, les premières bandes d'absorption apparaissent à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar, pression plus élevée que dans le cas de l'échantillon CVS, probablement due à la différence de concentrations de défauts ponctuels. Un doublet apparaît à 3727 et 3711 cm^{-1} , ainsi qu'une bande relativement étroite à 3526 cm^{-1} et une autre plus large à 3220 cm^{-1} . La bande à 1635 cm^{-1} apparaît également à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar, à la différence de l'échantillon CVS où elle était observée à partir de 10^{-4} mbar. A $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ mbar se forme une bande supplémentaire, large et peu intense, à 3440 cm^{-1} . L'évolution progressive de ces bandes est interrompue après exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ mbar où :

- les bandes à 3526 et 3220 cm^{-1} commencent à disparaître ;
- le doublet 3727-3711 cm^{-1} fusionne en une seule bande et diminue en intensité ;
- les bandes à 3440 et 1635 cm^{-1} poursuivent leur évolution.

A partir de $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$ mbar le spectre FTIR présente les bandes à 3550, 3440 et 1635 cm^{-1} . La bande large et intense à 3550 cm^{-1} , similaire à celle à 3440 cm^{-1} , remplace celle qui était observée à 3526 cm^{-1} . Une bande à 3727 cm^{-1} réapparaît à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-2}$ mbar accompagnée d'une bande à 3510 cm^{-1} . Toutes ces bandes poursuivent leur évolution jusqu'à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar.

Fumées

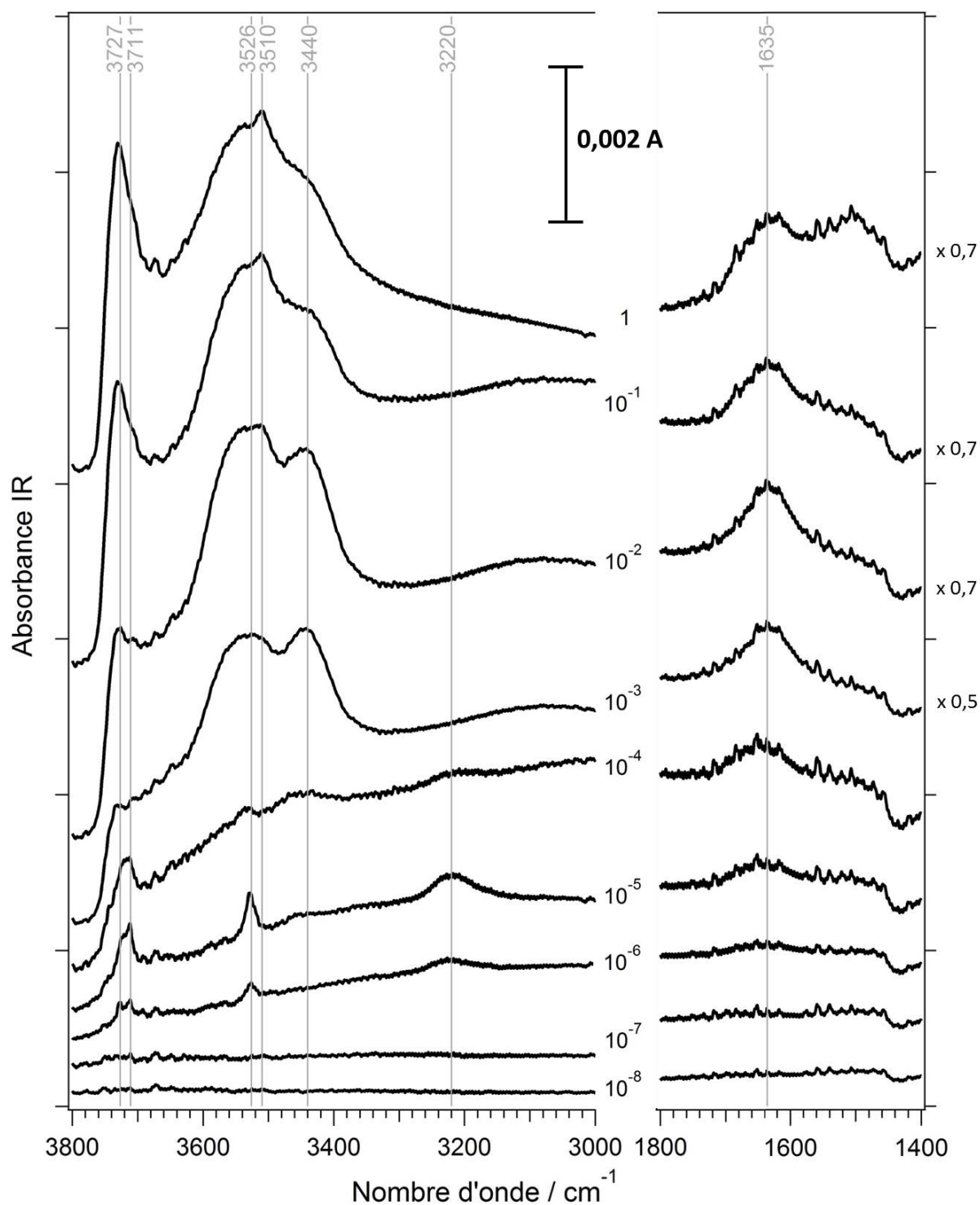


Figure IV-13 : Spectres FTIR des fumées MgO sous vide après exposition à l'eau à différentes pressions. Les valeurs de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ en mbar sont indiquées pour chaque courbe. Pour des raisons de présentation, les absorbances relatives aux spectres collectés après exposition aux pressions $\geq 10^{-3}$ mbar ont été multipliées par les valeurs indiquées sur la droite.

Un agrandissement de la région $3800\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ est présenté Figure IV-14 afin d'observer l'apparition des toutes premières bandes d'absorption sur les fumées de MgO. Ces spectres ont été enregistrés à partir d'un échantillon différent de celui de la Figure IV-13, mais préparé et manipulé exactement dans les mêmes conditions. Une correction sur la ligne de base a été effectuée afin de mettre en évidence les bandes. On y observe le doublet à 3727 et 3711 cm^{-1} apparaître dès une exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-8}$ mbar, alors que celle de fréquence 3526 cm^{-1} n'apparaît qu'à partir de l'exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar.

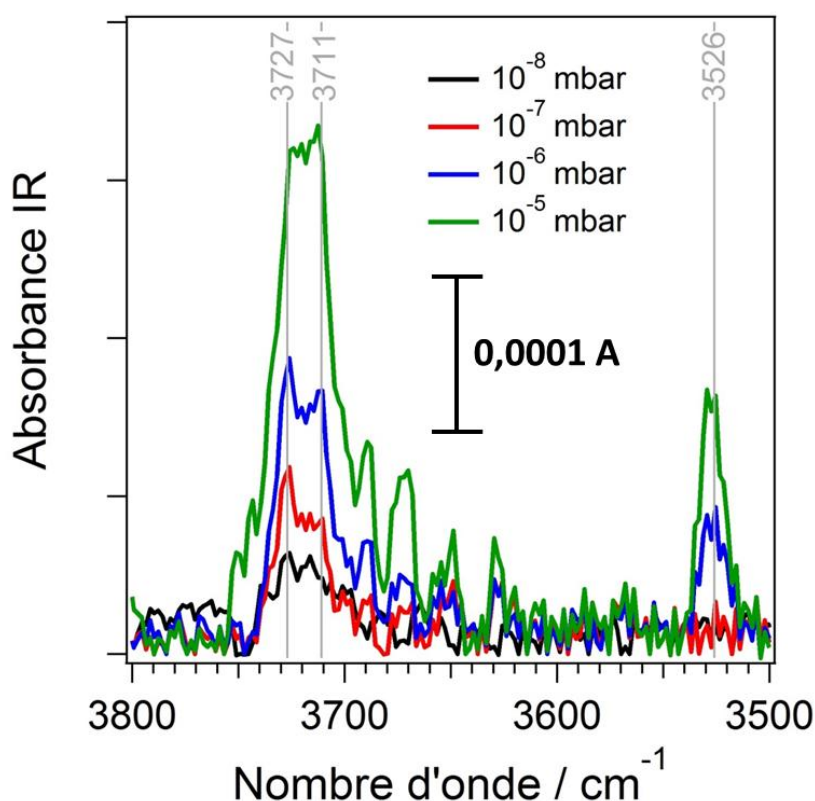


Figure IV-14 : Spectres FTIR des fumées MgO sous vide après exposition à l'eau aux basses pressions de vapeur d'eau comprises entre 10^{-8} et 10^{-5} mbar.

IV-2.3.2 Déshydroxylation des surfaces des fumées de MgO

La déshydroxylation des surfaces des fumées de MgO a été observée par désorption d'eau au moyen de recuits successifs, de la même manière qu'en XPS (cf. IV-2.1.2). Cette expérience reproduit celle qui est habituellement utilisée pour analyser l'adsorption d'eau sur les poudres de MgO [Coluccia 1987 et 1988, Knözinger 1993a, Diwald 2002]. Cependant, cette méthode n'est pas pratique dans l'installation que nous utilisons car les recuits se font dans une chambre de préparation séparée de la chambre d'analyse (cf. II-2.2), ce qui oblige à

déplacer l'échantillon et explique la mauvaise qualité des spectres obtenus. Mais cette expérience est importante à titre de repère.

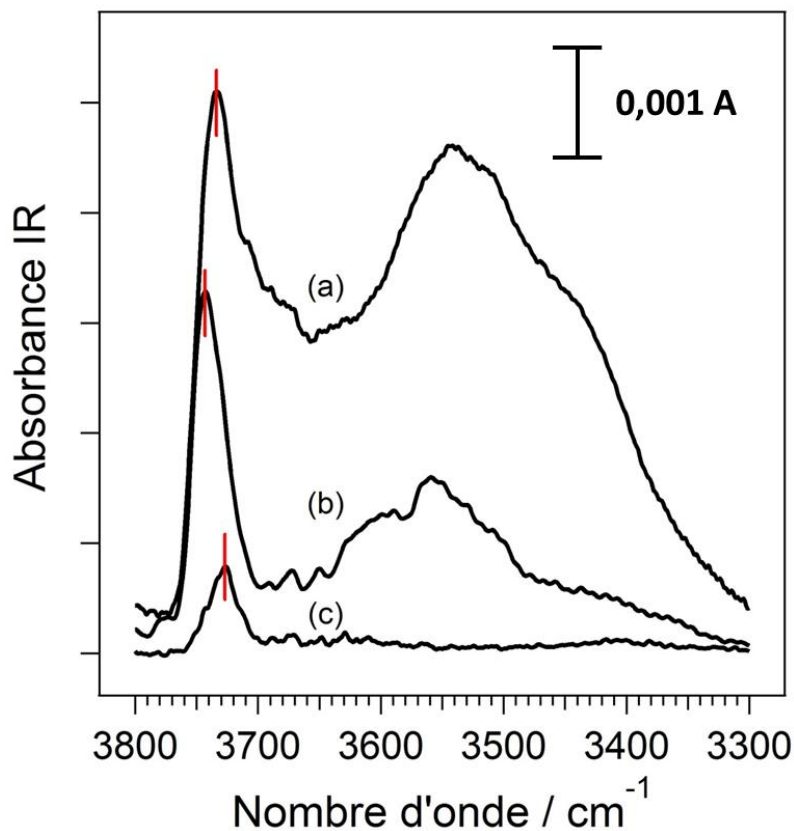


Figure IV-15 : Spectres FTIR des fumées de MgO à différentes étapes de déshydroxylation de surface par désorption à (a) 293 K (b) 473 K et (c) 673 K.

La Figure IV-15 montre trois étapes de la désorption à partir des fumées exposées à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mbar}$, dans la région $3800\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle. La saturation des surfaces des fumées se traduit par une bande étroite et intense à 3734 cm^{-1} , et une bande très large entre 3600 et 3300 cm^{-1} . Avec le recuit, cette bande large est fortement réduite jusqu'à disparaître totalement à 673 K alors que la bande à 3734 cm^{-1} est moins affectée en termes d'intensité. On remarque tout de même un changement de position de cette dernière, marqué en rouge Figure IV-15, à 3740 cm^{-1} après recuit à 473 K puis autour de 3727 cm^{-1} à plus haute température, en accord avec ce qui a été déjà observé [Coluccia 1987, Knözinger 1993a]. Sur le spectre correspondant au recuit à 473 K on observe une bande large centrée autour de $3600\text{-}3550 \text{ cm}^{-1}$, moins intense que celle de 3740 cm^{-1} . Ce profil est différent de ce qu'on a pu observer lors de l'adsorption (Figure IV-13) où seule une bande étroite à 3526 cm^{-1} apparaît avec la bande à $\sim 3730 \text{ cm}^{-1}$. Cette observation démontre que la désorption ne suit pas le chemin inverse de celui suivi lors de

l'adsorption, comme le suggérait les déplacements chimiques associés aux groupements hydroxyle (cf. IV-2.1.2). Ce point capital sera abordé de nouveau par la suite.

IV-2.3.3 Cycles d'adsorption/désorption

La capacité à la surface (100) de revenir à sa structure de départ (surface nue) après adsorption d'eau sur MgO a été mise en doute précédemment [Abriou 1999]. Afin d'étudier la reproductibilité des premières bandes observées à 3727-3711 et 3526 cm^{-1} , des fumées de MgO ont été soumises à plusieurs cycles d'adsorption/désorption successifs, avec exposition à l'eau à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ mbar et recuits à 1000 K. La Figure IV-16 montre que chaque cycle modifie le spectre infrarouge. On constate une diminution d'intensité remarquable de la bande à 3727-3711 cm^{-1} et même un déplacement vers les basses fréquences. En parallèle, la bande à 3530 cm^{-1} s'atténue fortement au cours des cycles. Le profil spectral est différent après chaque cycle. Cela indique une dégradation de la surface qui inhibe sa capacité à adsorber à nouveau, comme il a été déjà démontré par Abriou et Jupille [Abriou 1999] et récemment théorisé par Oncak *et al.* [Oncak 2015] qui suggèrent que l'hydroxylation de la face MgO(100) s'accompagne d'un déplacement hors du plan des cations de surface.

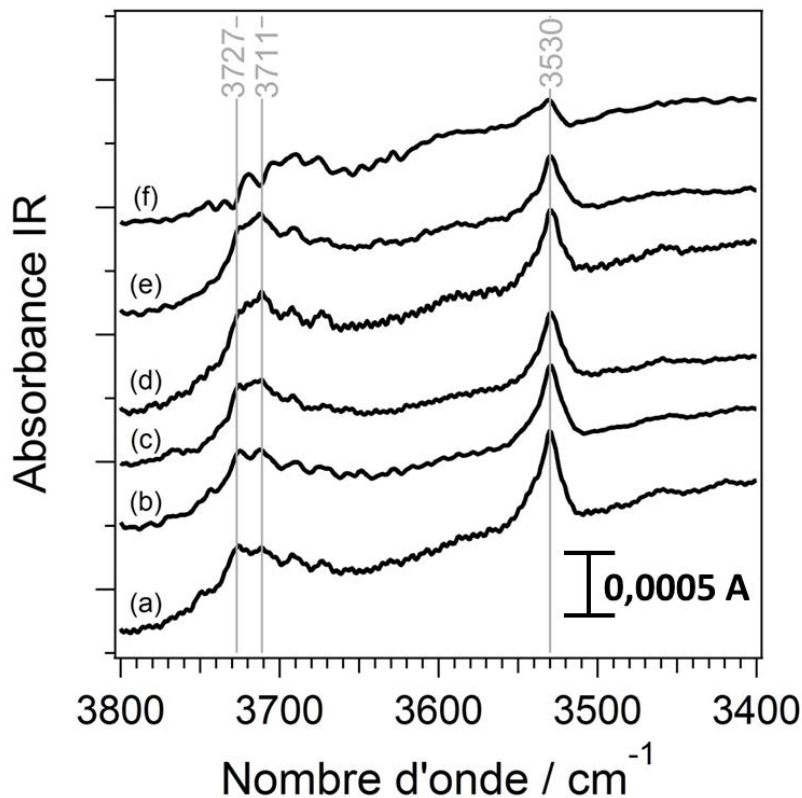


Figure IV-16 : Evolution du spectre FTIR d'un échantillon de fumées de MgO lors de cycles successifs d'adsorption à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ mbar et de désorption sous UHV.

IV-2.3.4 Adsorption d'hydrogène sur les poudres CVS de MgO

L'hydrogène moléculaire est une sonde très efficace pour caractériser les sites réactifs de surface de MgO. Elle est présentée ici car elle servira de référence pour discuter l'adsorption d'eau sur défauts de MgO (paragraphe IV-3.2.1) et lors de l'analyse de l'adsorption d'eau et d'hydrogène sur les poudres $Zn_xMg_{1-x}O$ (Chapitre V).

Il a été suggéré que deux types de dissociation se produisent à température ambiante : une dissociation homolytique irréversible sur des radicaux O^\cdot et Mg^+ et une dissociation hétérolytique réversible sur des sites de basse coordinence [Coluccia 1982, Knözinger 1993b, Diwald 2002]. L'adsorption dissociative de la molécule H_2 donne lieu à la fois à des groupements hydroxyle O_s-H et des groupements hydrure Mg_s-H , ce qui permet de distinguer les Mg_s-OH des O_s-H observés dans le cas de l'adsorption de l'eau. Les fumées de MgO, ayant une aire spécifique relativement faible, ne permettent pas l'observation de l'adsorption de l'hydrogène. Par conséquent, cette expérience n'a pu être menée que sur les poudres CVS de MgO hautement dispersées (Figure IV-17).

De façon générale, on distingue deux régions : des bandes d'absorption IR à plus de 3000 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des espèces OH ; et d'autres bandes apparaissant à moins de 1500 cm^{-1} associées aux espèces hydrure ou aux vibrations de déformation. Les bandes observées sont classées Table IV-1. Concernant la réversibilité de chacune de ces bandes à température ambiante (Figure IV-18), on discerne :

- des bandes réversibles à 3583 , 3462 , 1425 , 1325 , 1225 , et 888 cm^{-1} ;
- des bandes irréversibles à 3712 , 1139 , 1031 et 863 cm^{-1} .

La dissociation de l'hydrogène sur les surfaces de MgO donne lieu à la formation de deux complexes bien connus : un complexe irréversible à 3712 cm^{-1} et à 1139 cm^{-1} et un complexe réversible à 3462 cm^{-1} et à 1325 cm^{-1} nommés complexe I et complexe II respectivement [Knözinger 1993b, Diwald 1999, Diwald 2002].

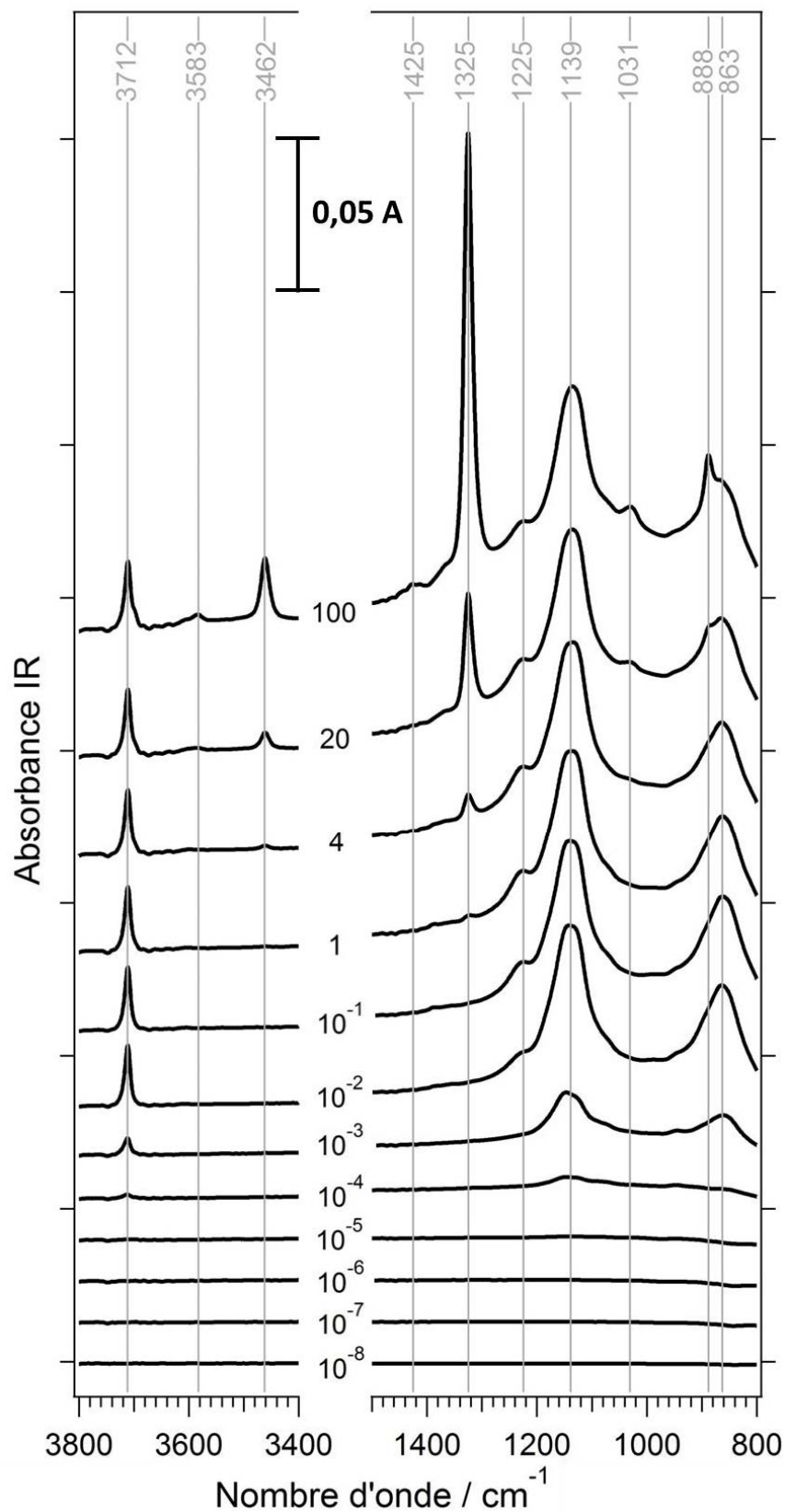


Figure IV-17 : Adsorption d'hydrogène sur les poudres CVS de MgO : spectres FTIR lors d'expositions à pressions croissantes, en présence d'hydrogène. Les pressions P_{H_2} sont indiquées en mbar.

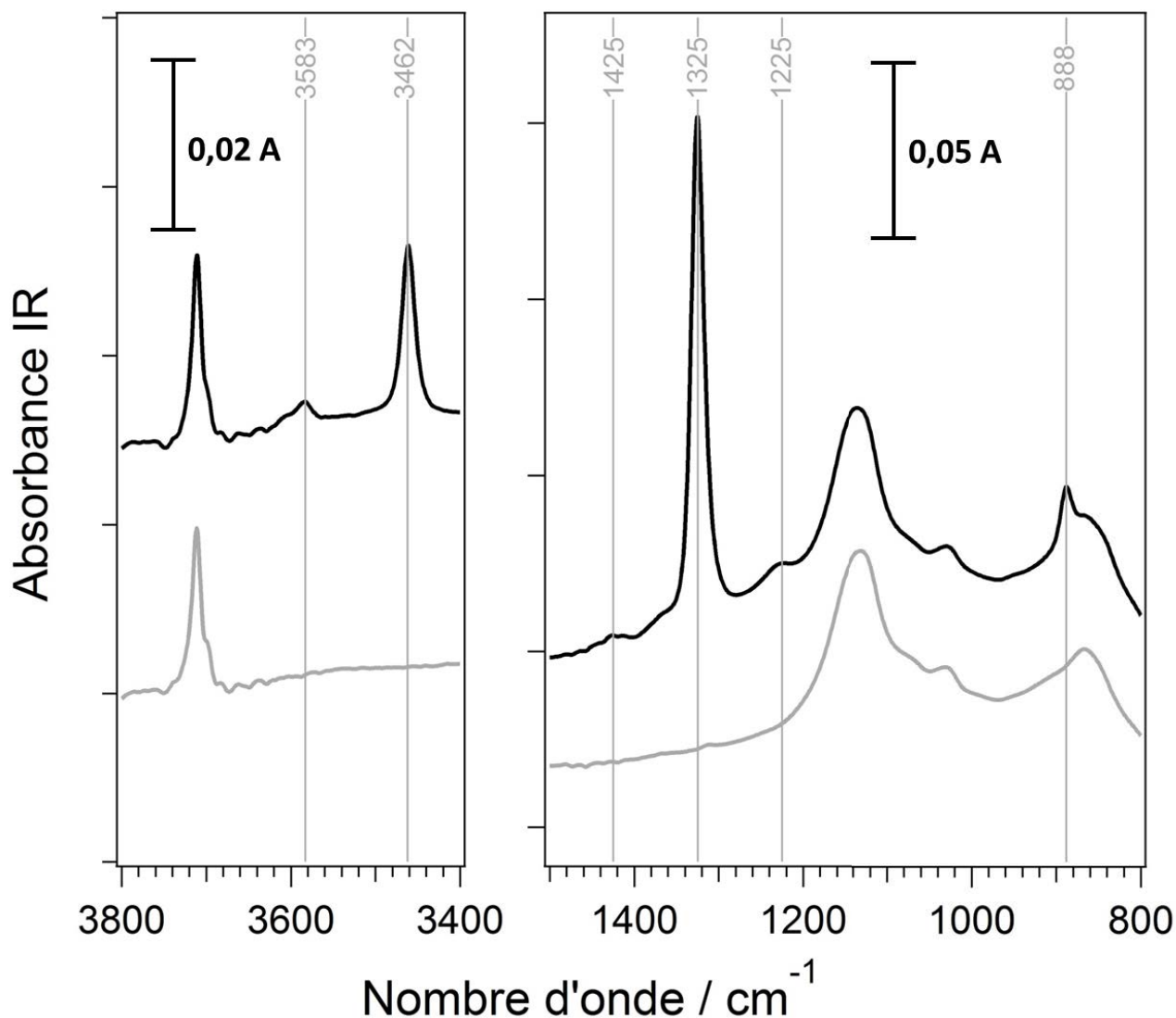


Figure IV-18 : Spectres FTIR de MgO CVS à température ambiante exposé à l'hydrogène ($P_{H_2} = 100$ mbar) puis après retour sous vide ($P = 10^{-7}$ mbar) par pompage de l'hydrogène.

Les bandes IR du complexe I sont les premières à apparaître dès une pression d'exposition $P_{H_2} = 10^{-4}$ mbar. Elles augmentent en intensité jusqu'à $P_{H_2} = 10^{-2}$ mbar puis se stabilisent jusqu'aux hautes pressions, en accord avec les résultats de Diwald *et al.* [Diwald 2002]. Elles ont été attribuées à la formation de groupements hydroxyle et hydrure sur des ions de basse coordinence. Knözinger *et al.* ont tout d'abord suggéré que ce complexe était issu d'une dissociation homolytique de la molécule H_2 où le mode d'élongation $\nu(OH)$ se forme sur un anion radical $O \cdot^-$ de coordinence 3C. Quant à la bande large à 1139 cm^{-1} , elle a été expliquée par l'adsorption d'un anion H^- stabilisé dans une lacune d'oxygène 3C puis relié à 3 Mg^{2+} dans un arrangement trigonal plan [Knözinger 1993b]. Cependant, dans des études

plus récentes, l'hypothèse de la dissociation homolytique de H_2 à l'origine de ce complexe a été contredite, et il a été suggéré que seule la dissociation hétérolytique produisait les deux complexes [Diwald 1999]. Une remarque que l'on peut faire sur la bande à 3712 cm^{-1} est l'apparition d'un faible épaulement visible à partir de $P_{H_2} = 20\text{ mbar}$ qui a déjà été observé à 3698 cm^{-1} mais dont l'origine dans ces conditions de mesure reste encore indéterminée [Diwald 2002].

Concernant le complexe II, les bandes d'absorption à 3462 cm^{-1} et à 1325 cm^{-1} ont été attribuées aux vibrations $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{MgH})$ de liaisons formées sur des sites de basse coordinence [Knözinger 1993b, Diwald 1999]. Ces bandes réversibles ne présentent pas de limite de saturation jusqu'à $P_{H_2} = 100\text{ mbar}$, et même jusqu'à $P_{H_2} = 1000\text{ mbar}$ d'après Diwald *et al.* [Diwald 2002]. La faible fréquence de vibration de la bande d'élongation O-H à 3462 cm^{-1} indique que ce groupe OH est entouré de liaisons hydrogène [Diwald 1999].

La bande irréversible et relativement intense à 863 cm^{-1} est apparue relativement tôt à une pression d'exposition à l'hydrogène $P_{H_2} = 10^{-3}\text{ mbar}$, et se stabilise rapidement à partir de $P_{H_2} = 10^{-2}\text{ mbar}$. Ce domaine de fréquences de vibration est généralement associé aux déformations des groupements hydroxyle, mais cette bande n'a pas été identifiée à notre connaissance. La bande d'absorption à 888 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations de déformation des espèces $O_s\text{-H}$ réversibles [Knözinger 1993b]. Les déformations des espèces hydrure sont attendues à des fréquences inférieures à 800 cm^{-1} .

Gribov *et al.* ont étudié par spectroscopie FTIR l'adsorption dissociative de H_2 sur MgO à haute surface spécifique à des températures entre 300 et 20 K [Gribov 2004]. Ils ont observé à 200 K une formation irréversible de bandes d'absorption à $3576\text{-}3547\text{ cm}^{-1}$ et $1430\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$ qui n'ont jamais été observées auparavant. Dans ce travail, deux bandes d'absorption à des fréquences similaires, 3583 et 1425 cm^{-1} ont été observées, mais ont des caractères différents de celles observées par Gribov *et al.* : elles sont réversibles et ont été vues à température ambiante. Gribov *et al.* les ont attribuées à une dissociation hétérolytique où l'anion H^- se lie à un ion Mg_3C^{2+} , et où le cation H^+ se retrouve trois fois coordonné en étant fortement lié à deux O_4C^{2-} et plus faiblement à un O_5C^{2-} . La bande à 3582 cm^{-1} est visible sur le spectre présenté par Diwald *et al.* [Diwald 2002] mais n'est pas commentée par ces auteurs.

A $P_{H_2} = 10^{-2}$ mbar, on observe l'apparition d'une bande réversible à 1225 cm^{-1} de faible intensité qui évolue peu par la suite. La bande irréversible à 1031 cm^{-1} n'apparaît qu'à partir de $P_{H_2} = 4$ mbar. Ces deux bandes ne sont pas expliquées.

Fréquence (cm^{-1})	Autres travaux		Type	Attribution
	Fréquence (cm^{-1})	Références		
3712	3712	Knözinger 1993b	irrev.	$\nu(OH)$ apparié à 1139
3583	3576-3547	Gribov 2004	rev.	$\nu(OH)$ de H^+ trois fois coordiné
3462	3462	Knözinger 1993b	rev.	$\nu(OH)$ lié H apparié à 1325
1425	1430-1418	Gribov 2004	rev.	$\nu(MgH)$ de H^- sur Mg_3C^{2+}
1325	1325	Knözinger 1993b	rev.	$\nu(MgH)$ apparié à 3462
1225	-	-	rev.	
1139	1125	Knözinger 1993b	irrev.	$\nu(MgH)$ de Mg_3H « bridged » apparié à 3712
1031	-	-	irrev.	
888	889	Knözinger 1993b	rev.	$\delta(O-H)$
863	-	-	irrev.	

Table IV-1 : Fréquences en cm^{-1} des bandes IR formées à partir de l'adsorption de H_2 sur MgO CVS et comparaison avec les résultats obtenus par d'autres auteurs.

IV-3 Discussion

La discussion est centrée autour de l'adsorption d'eau sur les surfaces de MgO et combine les résultats obtenus par photoémission, désorption thermique et spectroscopie infrarouge. L'analyse porte d'abord sur la détermination des quantités adsorbées au moyen des deux premières techniques citées, de façon à disposer d'un repère pour l'étude vibrationnelle qui suit.

IV-3.1 Quantités adsorbées

IV-3.1.1 Photoémission sous excitation de rayons X (XPS)

Les quantités adsorbées peuvent être déterminées grâce aux données collectées par XPS sur les fumées de MgO (cf. IV-2.1). De façon générale, le signal collecté pour une couche adsorbée S_{ads} sur une surface plane dont la normale est dans l'axe de l'analyseur est donné par l'application de la loi de Beer-Lambert :

$$S_{ads} = S_{ads}(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{a_{ads}}{\lambda}\right) \right]$$

avec $S_{ads}(0)$ le signal émis par l'adsorbat en couche d'épaisseur infinie, a_{ads} l'épaisseur de la couche adsorbée et λ le libre parcours moyen inélastique associé à l'élément de l'adsorbat que l'on étudie.

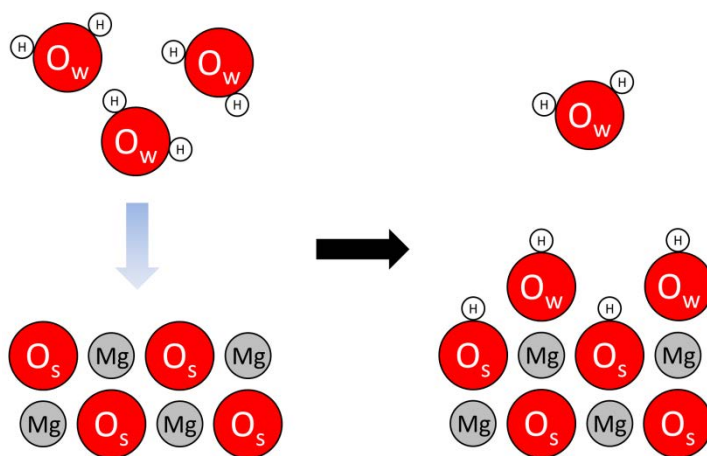


Figure IV-19 : Illustration de l'hydroxylation des surfaces de MgO par adsorption d'eau.

L'adsorption de l'eau à la surface de MgO donne lieu à la formation de protons liés aux atomes d'oxygène O_s de surface de MgO et de groupements hydroxyle liés aux atomes de magnésium de surface Mg (Figure IV-19). De manière formelle, l'hydroxylation à saturation de MgO(100) correspond à $2,25 \cdot 10^{15}$ OH.cm⁻² (O_s -H et Mg_s -OH).

Le dépouillement des spectres XPS est délicat du fait de la faible résolution de nos analyses. Il a donc été décidé d'étalonner les mesures effectuées ici à l'aide des récents résultats de Newberg *et al.* [Newberg 2011a, 2011b]. Ces auteurs ont effectué des mesures à haute résolution auprès d'un synchrotron sur des couches minces supportées sur argent d'épaisseurs telles que l'analyse a pu s'appuyer sur les signaux provenant du substrat d'argent pour examiner tout à la fois les épaisseurs des couches OH et H₂O adsorbées et celle des couches de MgO. Différentes énergies de photons ont été utilisées pour varier les profondeurs d'analyse. Même si le doute subsiste quant à la nature des déplacements chimiques aux faibles recouvrements (cf. IV-2.1), ces résultats sont donc très fiables quant aux épaisseurs déterminées à saturation et constituent une référence qui peut être prise comme base.

Selon Newberg *et al.*, [Newberg 2011a, 2011b] la monocouche de groupements OH sur MgO correspond à $2,25 \cdot 10^{15}$ OH.cm⁻², soit un groupement OH par atome de surface de MgO(100) dont le paramètre de maille est 0,42 nm. En d'autres termes cela correspond à une molécule d'eau dissociée par couple MgO de surface. Tous les travaux effectués sur la question ont la même définition de la monocouche [Peng 1989, Coustet 1997, Liu 1998, Abriou 1999]. De manière cohérente, Newberg *et al.* font correspondre la monocouche d'eau à une molécule d'eau par couple MgO, soit $1,12 \cdot 10^{15}$ H₂O.cm⁻². Enfin, à saturation, ils évaluent à 0,48 nm et 0,31 nm les épaisseurs respectives des monocouches associées aux groupements OH et molécules d'eau. Les mesures effectuées après exposition de monocristaux MgO(100) à différentes pressions de vapeur d'eau avant analyse sous ultra-vide ne détectent pas d'eau adsorbée moléculairement [Liu 1998, Abriou 1999], bien que de l'eau adsorbée ait été identifiée sur un échantillon qui avait au préalable été immergé dans l'eau liquide [Liu 1998]. Dans le cas présent, l'observation attentive des spectres XPS ne met pas en évidence d'eau moléculaire (déplacement chimique attendu de 3,6 eV vers les hautes énergies de liaison [Coustet 1997]) en proportion significative aux pressions inférieures à 10⁻³ mbar ainsi que le montrent les différences entre spectres XPS de la Figure IV-5. Pourtant, l'adsorption d'eau moléculaire sur les poudres de MgO est ici attestée par les spectres infrarouge enregistrés lors de l'adsorption d'eau. La vibration de déformation de la molécule d'eau est observée à partir d'une exposition à 10⁻⁶ mbar sur les fumées (Figure IV-13) et à

partir de 10^{-4} mbar sur les poudres CVS (Figure IV-12). La comparaison avec les résultats de l'analyse XPS démontre que cette contribution, qui est discutée paragraphe IV-3.2.2 est due à une contribution marginale à la quantité totale adsorbée. Après exposition aux pressions plus élevées, la présence d'eau est probable. Par son profil, la différence de spectres XPS effectuée après exposition à 10^{-3} mbar (Figure IV-5) suggère la présence d'un déplacement chimique correspondant à de l'eau moléculaire adsorbée. De plus, le premier pic de désorption après exposition à cette même pression (385 K, Figure IV-11) soutient l'hypothèse car il peut être associé à un adsorbat faiblement lié. Cependant, la contribution due à l'eau moléculaire ne peut pas être quantifiée avec les données dont nous disposons.

Donc, faute de données relatives aux intensités des déplacements chimiques dus aux groupements OH et aux molécules d'eau, un modèle simplifié est adopté pour représenter les quantités adsorbées associées aux déplacements chimiques observés ici pour le niveau O 1s. On distingue un signal S_{H_2O} dû à l'adsorption de l'eau (dissociée ou moléculaire) et le signal dû au substrat S_{MgO} :

$$\frac{S_{H_2O}}{S_{H_2O} + S_{MgO}} = \frac{S_{ads}(0) \left[1 - \exp\left(-\frac{a_{ads}}{\lambda}\right) \right]}{S_{ads}(0) \left\{ \left[1 - \exp\left(-\frac{a_{ads}}{\lambda}\right) \right] + \exp\left(-\frac{a_{ads}}{\lambda}\right) \right\}}$$

D'où :

$$a_{ads} = -\lambda \ln \left[\frac{S_{MgO}}{S_{H_2O} + S_{MgO}} \right]$$

L'épaisseur a_{ads} inclut l'eau et les OH adsorbés. Il a été supposé que le signal $S_{ads}(0)$ collecté à la surface d'un milieu semi-infini est commun aux trois contributions OH, H₂O et MgO.

Les calculs de quantités adsorbées ont été effectués pour les pressions d'exposition de 10^{-3} et 1 mbar de vapeur d'eau, à partir des aires de déplacements chimiques indiquées Figure IV-4 et Figure IV-6 (Table IV-2). La valeur retenue pour λ est de 1,86 nm [Seah 1979, Coustet 1997]. Ce qui a été mesuré après exposition à une pression partielle de 1 mbar à 300 K a été comparé à ce que Newberg a observé sous une humidité de 3 % (pression de vapeur saturante de l'eau à 300 K \approx 30 mbar). La valeur de $2,6 \cdot 10^{15}$ donnée pour les travaux de Newberg *et al.* correspond au total OH + H₂O puisqu'une molécule H₂O contribue de la

même manière qu'un groupement OH au niveau O 1s [Newberg 2011a, 2011b]. La monocouche est fixée à $2,25 \cdot 10^{15}$ suivant l'estimation de Newberg *et al.*

Toutes les valeurs obtenues par photoémission sont rassemblées Table IV-2 où elles sont comparées aux résultats d'autres groupes [Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a et 2011b]. Les quantités trouvées après exposition à 10^{-3} mbar sont très proches de ce qui avait été mesuré par Liu *et al.* et Abriou *et al.* après exposition à la même pression, et celles déterminées après exposition à 1 mbar sont très proches des quantités déterminées par Newberg *et al.* sous 3 % d'humidité. Ces similitudes sont un peu surprenantes dans la mesure où il est attendu que, du fait de la rugosité de surface, le signal mesuré sur la poudre soit exalté par rapport au même signal mesuré sur une surface plane. Cependant, l'étude par microscopie à forces atomiques de fumées déposées sur un support plan montre une surface à peu près parallèle au substrat et au profil peu accidenté [Scarano 2004] et qu'il est raisonnable de faire l'hypothèse que le film de poudre est proche d'une surface plane pour l'analyse par photoémission.

Quantités adsorbées en molécules.cm ⁻² (monocouches* MC)			
Pression d'exposition (mbar)	Liu 1998 Abriou 1999	Newberg 2011a, b	Présent travail**
10 ⁻³	OH et H ₂ O (0,65) : 1,46.10 ¹⁵	-	OH et H ₂ O (0,6) : 1,3.10 ¹⁵
1	-	OH et H ₂ O (1,15) : 2,6.10 ¹⁵	OH et H ₂ O (0,95) : 2,1.10 ¹⁵

*Voir définition de la monocouche dans le texte pour OH et H₂O

** Voir texte

Table IV-2 : Estimation par XPS des quantités H₂O+OH adsorbées sur des fumées de MgO analysées sous ultra-vide et comparaison avec les résultats d'autres groupes.

IV-3.1.2 Désorption thermique programmée (TPD)

Les aires sous les courbes de désorption présentée Figure IV-8 ne peuvent pas être utilisées pour déterminer les quantités adsorbées car le spectromètre de masse n'est pas étalonné. De plus, il faudrait aussi considérer l'hydrogène qui se désorbe après adsorption dissociative de l'eau sur les défauts. Par contre, les aires sous les courbes de pression mesurées grâce à l'alimentation de la pompe ionique (Figure IV-20) permettent d'évaluer les quantités totales de molécules désorbées en TPD après exposition à l'eau. Le spectromètre de

masse est monté dans une enceinte fermée, isolée de l'enceinte à ultra-vide du bâti, et évacuée par un pompage différentiel. D'après la géométrie du montage (Figure IV-17), on peut supposer que seule est analysée la fraction de l'adsorbat qui fait face à l'ouverture pratiquée dans l'enceinte fermée. Pour estimer les quantités adsorbées, il faut rapporter la surface des poudres analysées aux aires sous les courbes de la Figure IV-20.

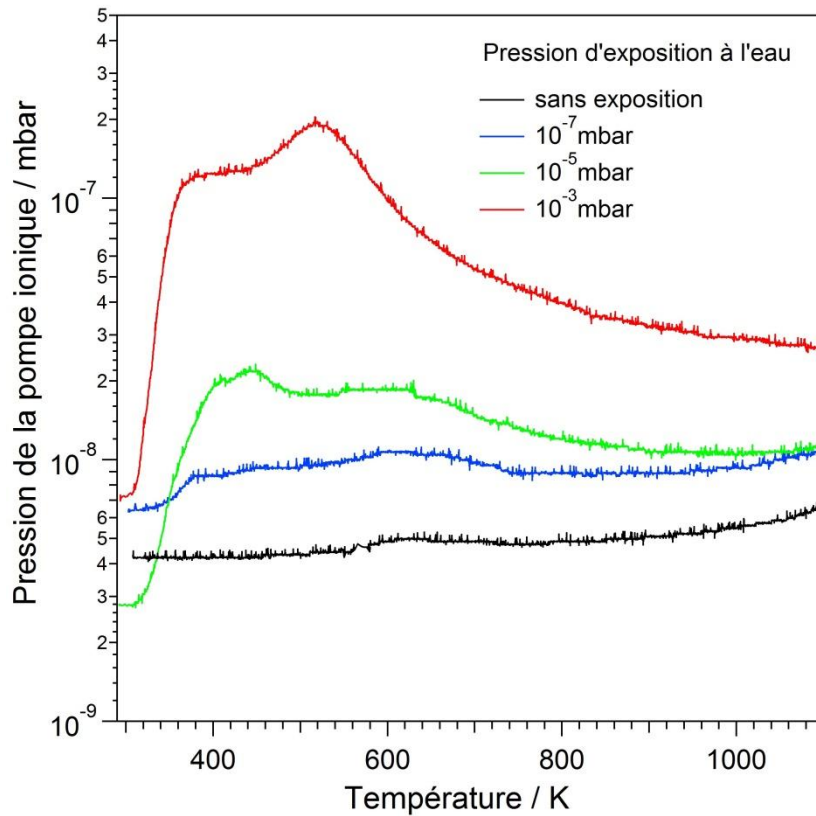


Figure IV-20 : Pressions mesurées sur l'alimentation de la pompe ionique pendant les expériences de désorption thermique programmée qui ont suivi les expositions des fumées de MgO aux pressions de vapeur d'eau indiquées. Ces mesures qui ont accompagné celles présentées Figure IV-11, étaient destinées à la détermination des quantités totales désorbées.

Détermination de la surface de nanoparticules de MgO analysée S_{anal}

Connaissant la surface spécifique des fumées de MgO qui est de $S_{BET} = 5,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Hacquart 2005], et la masse de l'échantillon, déterminée par pesée, qui est de $m_{ech} = 1,5 \text{ mg}$, on estime la surface totale de l'échantillon : $S_{ech} = m_{ech} \times S_{BET} = 82,5 \text{ cm}^2$. La zone recouverte par les fumées Z_{ech} sur le porte-échantillon en molybdène (cf. la photographie de l'échantillon de la Figure IV-21) lors de l'analyse est estimée à $Z_{ech} = 9 \times 11 = 99 \text{ mm}^2$.

La zone de l'échantillon qui fait face à l'ouverture circulaire de diamètre $d = 4 \text{ mm}$ étant

$Z_{anal} = \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \approx 12,6 \text{ mm}^2$, l'aire des poudres analysée est de :

$$S_{anal} = S_{ech} \times \frac{Z_{anal}}{Z_{ech}} = 10,5 \text{ cm}^2.$$

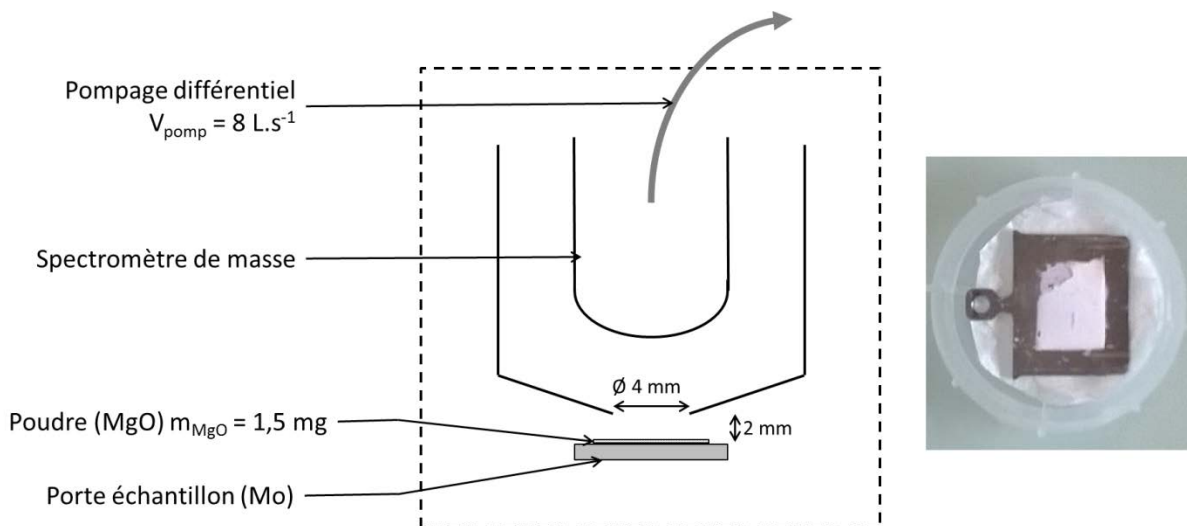


Figure IV-21 : Schéma du montage expérimental des mesures TPD (gauche) et photographie de l'échantillon des fumées de MgO déposées sur le porte-échantillon de Mo (droite).

Estimation des quantités adsorbées

Les intégrations de chaque courbe de la Figure IV-20 ont été faites à l'aide du logiciel Igor Pro. La valeur de l'intégration Int déterminées en $mbar.K$ peut être convertie en une donnée d'unité $mbar.s$ avec la rampe utilisée pour la montée linéaire en température $r = 0,5 \text{ K.s}^{-1}$. Elle est ensuite ajustée avec la vitesse de pompage de $V_{pomp} = 8 \text{ L.s}^{-1}$ pour obtenir une quantité en $mbar.L$. Le nombre de molécules désorbées par unité de surface N_{Mol/cm^2} peut être déduit de cette valeur, à l'aide de la surface de l'échantillon analysée S_{anal} déterminée précédemment, par l'équation suivante :

$$N_{Mol/cm^2} = \frac{Int \times V_{pomp} \times N_A}{r \times V_m \times S_{anal}}$$

avec le nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ et le volume molaire par rapport à 1 mbar $V_m = 22\,400 \text{ mbar.L.mol}^{-1}$. Les résultats de cette estimation sont rapportés Table IV-3. Cette estimation indique un recouvrement de $2,2 \times 10^{15} \text{ molécules.cm}^{-2}$ après exposition à $P_{H_2O} = 10^{-3} \text{ mbar}$. Cette valeur est environ 70 % plus élevée que la valeur très

consensuelle de $1,3 \times 10^{15}$ *molécules.cm⁻²* qui a été déterminée par photoémission après une exposition similaire (cf. Table IV-2). Un tel écart est très acceptable si l'on tient compte du fait que certains des paramètres utilisés pour le calcul, en particulier le coefficient de calibration de l'alimentation de la pompe ionique et l'aire spécifique des fumées, ne sont pas connus avec précision.

Pression d'exposition P_{H_2O} <i>mbar</i>	Intégration pression de pompe ionique Int <i>mbar.K</i>	Nb de molécules désorbées N_{Mol/cm^2} <i>cm⁻²</i>	Correction par rapport au blanc N_{Mol/cm^2} <i>cm⁻²</i>
Blanc	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	-
10^{-7}	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{14}$
10^{-5}	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	$2,9 \cdot 10^{14}$
10^{-3}	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	$2,2 \cdot 10^{15}$

Table IV-3 : Détermination du recouvrement de surface des fumées de MgO d'après les mesures de pression effectuées lors des expériences de désorption thermique programmée (table associée à la Figure IV-20).

L'intérêt de cette mesure est qu'elle donne une nouvelle grille d'estimation des recouvrements. Si l'on prend comme référence un recouvrement de 0,6 monocouches après exposition à 10^{-3} mbar (Table IV-2), on peut étalonner les mesures rapportées Table IV-3. La comparaison avec les valeurs de recouvrement déduites des mesures XPS est effectuée Table IV-4. L'évaluation des recouvrements d'après la photoémission donne des valeurs beaucoup plus importantes que la désorption thermique qui est, en l'occurrence beaucoup plus fiable puisqu'il s'agit d'une mesure directe de quantité alors que la photoémission dépend d'une déconvolution difficile à mettre en œuvre.

Pression d'exposition P_{H_2O} <i>mbar</i>	Quantités adsorbées en monocouches	
	XPS	TPD
10^{-7}	0,25	0,04
10^{-6}	0,14	-
10^{-5}	0,2	0,08
10^{-4}	0,2	-
10^{-3}	0,6	0,6

Table IV-4 : Estimation en fraction de monocouche, par XPS et TPD, des quantités H₂O+OH adsorbées sur les fumées de Mg en fonction de la pression partielle d'exposition à la vapeur d'eau.

IV-3.1.3 Quantités adsorbées et états chimiques

Ces mesures par désorption thermique montrent que les quantités adsorbées sont de quelques à une dizaine de pour cent pour des pressions d'exposition inférieures à 10^{-5} - 10^{-4} mbar, ce qui correspond bien à une adsorption sur sites de basse coordinence. C'est en passant une preuve que la surface de la fumée est totalement recouverte par la vapeur d'eau, même après exposition aux plus basses pressions utilisées, comme cela avait été discuté paragraphe IV-2.3.1. Les quantités adsorbées augmentent rapidement une fois passé le seuil de 10^{-4} mbar (plus d'une demi-monocouche après exposition à 10^{-3} mbar) pour se stabiliser ensuite (Figure IV-6 et Table IV-2). Le recouvrement en OH est limité à 1 MC indépendamment des pressions d'exposition. L'ensemble des groupes s'accorde sur ces observations [Liu 1998, Abriou 1999, Newberg 2011a et 2011b]. Par contre, le recouvrement en eau moléculaire progresse encore avec la pression environnante comme le montre les expériences effectuées en contrôlant le degré d'humidité [Newberg 2011a, 2011b]. L'originalité du présent travail est de montrer que le déplacement chimique croît lors de l'adsorption sur défauts aux pressions d'exposition inférieures à 10^{-5} - 10^{-4} mbar. De ≈ 1 eV aux premiers stades de l'adsorption, il atteint 2 eV, sa valeur finale, au-delà de 10^{-4} mbar (Figure IV-7). L'évolution du déplacement chimique avec le recouvrement est confirmée lors de la désorption de la couche hydroxylée/hydratée par recuits successifs (Figure IV-10).

Cette observation apporte un élément nouveau par rapport à la question non résolue du déplacement chimique associé à O_s -H. Par l'étude de l'adsorption d'une espèce hydrogénée exempte d'oxygène, Peng et Barteau avaient suggéré que seul Mg_s -OH donnait lieu à un déplacement chimique du niveau O 1s [Peng 1989]. Liu *et al.* [Liu 1998] supposent implicitement que O_s -H et Mg_s -OH donnent lieu au même déplacement chimique. L'hypothèse a été reprise par Newberg *et al.* [Newberg 2011a, 2011b] sans que ceux-ci en apportent pour autant une preuve directe. Or, les présentes observations montrent que le déplacement chimique associé aux groupements hydroxyle varie avec la conformation hydroxylée de surface. Ce domaine reste à explorer. Par ailleurs, aux recouvrements élevés, proches de la monocouche, il est probable que les sites hydroxylés ne sont plus de même nature qu'aux premiers stades de l'adsorption, mais qu'ils peuvent alors être considérés comme uniformes : la brucite ne comporte qu'un type de groupements OH !

IV-3.2 Spectroscopie infrarouge

D'après de nombreuses études sur la réactivité de surface de MgO, il a été postulé que les marches sont moins réactives que les lacunes ou encore les coins. Plus précisément, les défauts de plus basse coordinence (3C), dits ponctuels, sont encore plus réactifs que les marches (4C), et par conséquent, les premiers sites de surface à interagir avec l'eau seraient les défauts ponctuels (coins, crans, lacunes...).

IV-3.2.1 Premières étapes de l'adsorption d'eau : sites de basse coordinence et lacunes d'oxygène

Dans les spectres infrarouge collectés lors de l'exposition des poudres CVS à la vapeur d'eau dans la gamme $8 \cdot 10^{-9}$ - 10^{-7} mbar, les seules évolutions sont l'apparition de bandes à 3745 et 3735 cm^{-1} , et d'un épaulement discret qui s'étend jusque vers 3700 cm^{-1} (Figure IV-12). Les premières témoignent de la formation de groupements OH monocoordonnés [Knözinger 1993a], adsorbés sur des ions Mg^{2+} de surface de basse coordinence, tandis que l'épaulement est associé à des groupements isolés $\text{O}_s\text{-H}$ qui résultent de l'adsorption de protons sur des ions oxygène de surface de l'oxyde. L'ensemble est indicatif d'une adsorption des molécules d'eau sur sites de « coin » de coordinence 3, qui est très exothermique [Scamerhorn 1994]. L'observation est attendue sur les poudres CVS dont l'extrême division ($320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [Knözinger 2000] est synonyme d'une forte concentration de sites de surface de basse coordinence.

D'une façon différente, l'exposition des fumées de MgO à la vapeur d'eau se traduit par une bande qui présente des pics à 3727 et 3711 cm^{-1} (Figure IV-13 Figure III-14). Celles-ci sont associées à des groupements OH dont on fait l'hypothèse qu'ils résultent de la dissociation des molécules d'eau sur des lacunes d'oxygène. En effet, ils correspondent à des fréquences qui sont vues lors de l'adsorption de l'hydrogène alors que celle-ci ne peut générer que des groupements $\text{O}_s\text{-H}$ ([Knözinger 1993a] et IV-2.3.4). Pour confirmer ce point, des fumées ont été préparées par combustion dans un mélange Ar/O₂ 40/60, au lieu de Ar/O₂ 80/20 pour les fumées utilisées lors des expériences relatées Figure IV-13. Lors de l'exposition à la vapeur d'eau sous 10^{-8} mbar, l'analyse par spectroscopie infrarouge met en évidence une bande à 3740 cm^{-1} (Figure IV-22) qui témoigne d'entités $\text{Mg}_s\text{-OH}$, comme dans le cas des poudres CVS. En l'absence de lacunes d'oxygène, les sites de basse coordinence dominant les premiers stades de l'adsorption, y compris sur les fumées.

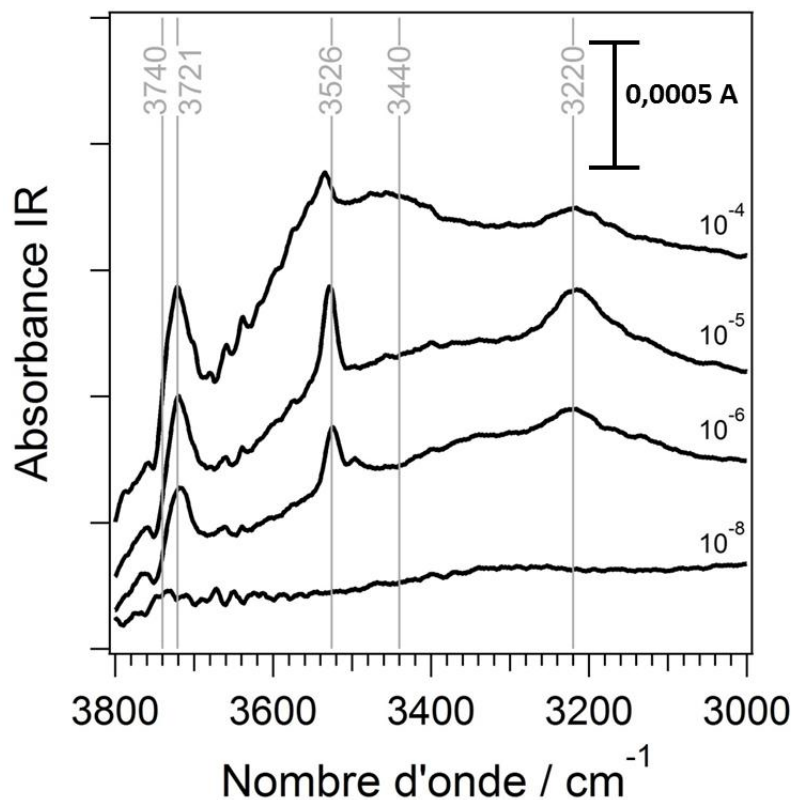


Figure IV-22 : Spectres FTIR des fumées MgO préparées sous Ar/O₂ 40/60, enregistrés sous vide après exposition à l'eau aux pressions indiquées sur la droite de la figure.

IV-3.2.2 Hydroxylation des marches

L'exposition de poudres de MgO à une pression partielle de vapeur d'eau de 10^{-6} mbar entraîne l'apparition de nouvelles bandes à 3526 cm^{-1} , 3440 cm^{-1} (bande large et peu intense), 3220 cm^{-1} (large mais bien dessinée) et 1635 cm^{-1} , tandis que la bande située au-delà de 3700 cm^{-1} gagne en intensité autour de 3710 cm^{-1} . Ces bandes sont visibles sur les spectres collectés sur la poudre CVS (Figure IV-12), mais sont beaucoup plus nettes dans le cas de l'hydroxylation des fumées (Figure IV-13), sans doute du fait de l'exposition de ces poudres dans de meilleures conditions (cf. IV-2.3.1). L'ensemble de ces bandes peut être associé à l'adsorption sur marches $\langle 100 \rangle$ avec la couverture partielle des terrasses avoisinantes, à la manière de ce qui est calculé pour la surface modèle MgO(310). Le calcul prévoit la formation de bandes à 3140 cm^{-1} , 3470 cm^{-1} , 3600 cm^{-1} , 3760 cm^{-1} , ainsi que de la bande de déformation de la molécule d'eau puisque la structure adsorbée sur MgO(310) mêle des groupements OH et des molécules d'eau [Finocchi 2008, Savio 2010]. Cependant, les résultats XPS ne montrent pas la présence d'eau moléculaire à cette pression, attendue avec

un déplacement chimique de 3,4 eV [Newberg 2011a], ce qui indique que l'adsorption sur des sites de type MgO(310) reste minoritaire et que l'adsorbat dominant est sur les marches <100> jusqu'à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ mbar (cf. IV-3.1.1). La bande de 3220 cm^{-1} peut aussi être attribuée à l'adsorption dans les vallées formées au contact entre les nanocubes, d'après des études théoriques qui ont prédit une bande à 3165 cm^{-1} [Finocchi 2008, Savio 2010]. Cette bande est plus prononcée sur l'échantillon CVS de MgO à 3200 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec la multiplication des contacts entre particules qui est attendue dans le cas de poudres très dispersées préparées par CVS.

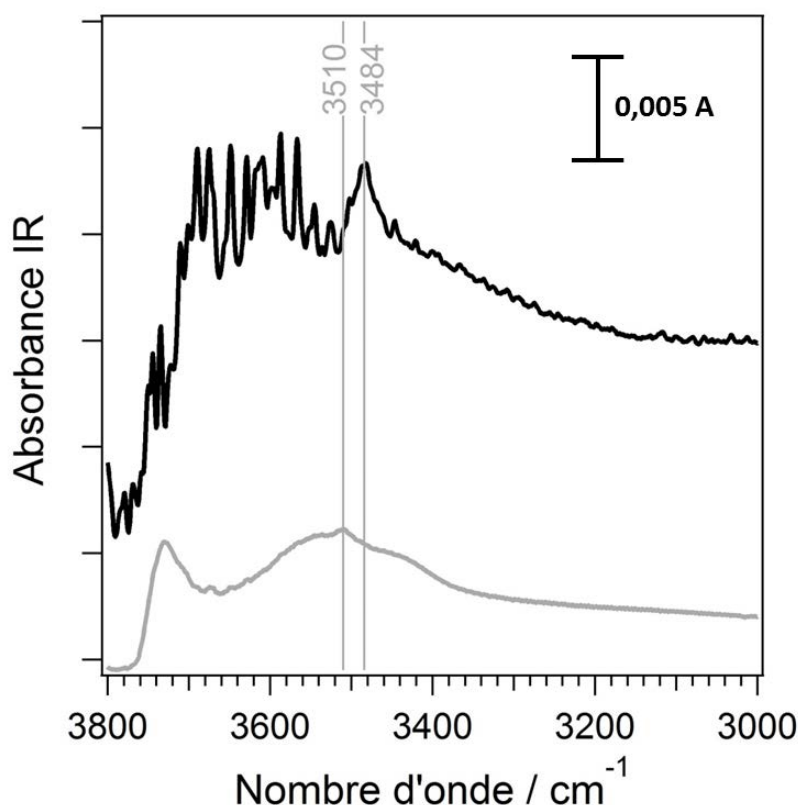


Figure IV-23 : Spectres FTIR des fumées de MgO en présence d'eau à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar (noir) puis sous vide à $P = 10^{-6}$ mbar après pompage d'eau à température ambiante (gris).

Une adsorption similaire avait été suggérée sur les marches <100>, lors de deux études qui analysaient les spectres infrarouge collectés sur des fumées de MgO et des spectres de perte d'énergie d'électrons à haute résolution de couches minces de MgO supportées [Finocchi 2008, Savio 2010]. Chacune des deux études mettaient en évidence des bandes à 3710 cm^{-1} et $3460\text{-}3480 \text{ cm}^{-1}$, attribuées à $\text{Mg}_s\text{-OH}$ et $\text{O}_s\text{-H}$ adsorbés en bord de marches <100>. La bande à 3480 cm^{-1} est absente des présents spectres, qu'ils soient collectés sur les

fumées ou la poudre CVS. Or, on retrouve cette bande à 3484 cm^{-1} en présence de vapeur d'eau en phase gazeuse (Figure IV-23), qui a pour effet de déplacer les fréquences vers le rouge [Kuroda 1988], en même temps que les bandes à 3710 cm^{-1} (étroite) et 3600 cm^{-1} (large) observée sous une pression résiduelle de vapeur d'eau de l'ordre de $10\text{-}10^{-3}$ mbar lors des expériences passées [Finocchi 2008], bien que ces dernières soient en partie masquées par le bruit dû à la présence d'eau en phase gazeuse. La suggestion d'une interaction des groupements $\text{O}_s\text{-H}$ de bord de marches avec des molécules d'eau co-adsorbées paraît plus surprenante dans le cas des analyses faites par spectroscopie vibrationnelle d'électrons sous ultra-vidé [Savio 2010] sur les couches minces hydroxylées de MgO. On notera cependant, qu'à la différence de l'adsorption sur monocristal MgO(100) [Liu 1998], une adsorption d'eau moléculaire est systématiquement observée sur les couches minces de MgO, même sous ultra-vidé [Newberg 2011a], ce qui peut effectivement être de nature à perturber les autres entités adsorbées. Cette différence, qui est réelle si l'on compare les spectres de [Liu 1998] à ceux de [Newberg 2011a], tous obtenus auprès d'un synchrotron avec une bonne résolution, n'est pas expliquée.

IV-3.2.3 Formation d'hydroxydes de magnésium

Dans le cas des fumées, les bandes que nous venons de décrire (3725 cm^{-1} , 3530 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} , 3200 cm^{-1}) sont d'intensité maximale pour des pressions d'exposition de 10^{-5} mbar puis disparaissent au-delà de 10^{-4} mbar (Figure IV-13), c'est-à-dire à la limite de recouvrements de $\approx 0,1$ MC caractéristiques d'une adsorption sur défauts [Liu 1998, Abriou 1999]. Il est à noter que l'évolution est moins nette par exposition de la poudre CVS à des pressions croissantes. Jusqu'à une pression d'exposition de 10^{-1} mbar de vapeur d'eau, les spectres infrarouge de la Figure IV-12 ressemblent à ce qui est obtenu par exposition des fumées à 10^{-5} mbar de vapeur d'eau (Figure III-13). Ce n'est qu'après l'exposition à 1 mbar de la poudre CVS, que le spectre infrarouge obtenu (Figure IV-12) se compare par les bandes qui le composent aux spectres relevés par exposition supérieure à 10^{-3} mbar de vapeur d'eau (Figure IV-13). La difficulté de diffusion des molécules [Zhang 2002a, Khanuja 2009] vers le cœur de la pastille (Chapitre I et IV-2.3.1) en est sans doute à l'origine de cet écart de comportement ainsi que, peut-être, dans le cas de la poudre CVS, une concentration plus importante de défauts associée à des particules de plus petite taille. Dans ce qui suit, seule l'adsorption sur les fumées sera analysée en détail aux pressions supérieures à 10^{-5} mbar. Dans les conditions où elles sont analysées, ces poudres peuvent en effet être considérées comme représentatives d'une surface monocristalline exposée à saturation aux pressions

partielles de vapeur d'eau qui sont annoncées, comme le montre la désorption thermique (IV-3.1.2).

La pression d'exposition $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}$ mbar représente une rupture dans la progression de l'hydroxylation. A cette pression, on observe un nouveau profil spectral où toutes les bandes observées aux plus basses pressions d'exposition ont disparu, excepté celle à 1635 cm^{-1} . La disparition du spectre de l'hydroxylation des marches s'accompagne de l'apparition d'un nouveau profil spectral dominé par deux bandes larges et intenses vers 3440 cm^{-1} et 3550 cm^{-1} (Figure IV-13). A cette même pression, les résultats de XPS et de TPD indiquent des modifications considérables :

- un bond en intensité et en déplacement chimique à 2 eV de la contribution O 1s des groupements OH en XPS (Figure IV-6 et Figure IV-7) ;
- une augmentation soudaine de la quantité adsorbée en TPD (Figure IV-11).

Ces changements soudains peuvent être associés à une adsorption massive sur les terrasses, qui suit l'hydroxylation des marches. La photoémission suggère alors la formation de brucite (Liu 1998, Newberg 2011a, 2011b).

Des études menées sur MgO formé à partir de la décomposition de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ont indiqué que l'oxyde de magnésium pouvait se retransformer en $\text{Mg}(\text{OH})_2$ au contact de l'eau à pression élevée [Anderson 1965]. La brucite présente une bande IR relativement étroite à une fréquence de 3700 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle [Lopez 1994, Frost 1999], également accompagnée d'une bande plus large et moins intense située autour de 3450 cm^{-1} [Llamas 2007]. Deux bandes à caractère similaire sont également observées sur les fumées de MgO à 3730 et 3510 cm^{-1} , à partir de $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-1}$ mbar, ce qui laisse supposer la formation d'une couche d'un composé qui s'apparente à la brucite. Quant à la bande large observée autour de 3550 cm^{-1} , elle peut être associée à celle observée par Kuroda *et al.* sur un échantillon de MgO produit à partir de la calcination de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ exposé à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8$ Torr [Kuroda 1988]. Cette bande, qui disparaît par la suite après recuit à 773 K , a été associée aux groupements OH reliés par des liaisons hydrogène.

Ces résultats permettent de proposer une explication au profil des spectres infrarouge décrits par Foster *et al.* [Foster 2002, 2004, 2005] dans le Chapitre I introductif. Ils témoignent sans doute d'une adsorption d'eau moléculaire sur une surface de MgO déjà hydroxylée. La bande négative étroite observée vers 3710 cm^{-1} par Foster *et al.* se compare à

la bande étroite et positive vue en particulier sur les fumées après exposition à saturation (Figure IV-13).

Il a été postulé par les théoriciens que les terrasses ne dissociaient pas l'eau, mais qu'elle ne pouvait que l'adsorber moléculairement [Scamehorn 1994, Goniakowski 1995, Refson 1995], la dissociation étant supposée se produire uniquement sur les sites de coordinence 3C ou 4C, autrement dit sur les marches et les coins. Dans le cas des fumées, les présentes observations indiquent que l'exposition aux pressions supérieures à 10^{-5} mbar de pression partielle de vapeur d'eau transforme la surface puisque les bandes relatives à l'adsorption sur les marches sont gommées et que les spectres infrarouge diffèrent totalement de ceux enregistrés aux plus basses pressions (Figure IV-13). En accord avec l'observation des transformations dues à l'adsorption (Figure I-4 et Figure IV-16, Abriou 1999 et Oncak 2015), ces résultats indiquent que la surface de MgO qui réagit au-delà de 10^{-5} mbar de pression partielle de vapeur d'eau n'est plus MgO(100) mais une surface restructurée.

CVS	Fumées	Origine
3745-3735	3740*	Mg _{3C} -OH
3700 (épaulement)	3727-3711	O _s -H
3550	3530-3526	Marches <100>
1635	1635	Eau moléculaire (minoritaire)

* Fréquence observée sur une fumée préparée dans une atmosphère de composition Ar/O₂ : 40/60. Les autres résultats concernent des fumées obtenues par combustion dans Ar/O₂ : 80/20.

Table IV-5 : Fréquences en cm⁻¹ des bandes IR formées par l'adsorption de vapeur d'eau aux pressions inférieures à 10^{-5} mbar sur les poudres CVS et les fumées de MgO et pour lesquelles l'identification a été directe.

IV-4 Conclusion

L'hydroxylation des surfaces de poudres de MgO a été analysée en combinant les techniques de XPS, TPD et spectroscopie infrarouge pour évaluer les quantités adsorbées et l'évolution dans la nature chimique des adsorbats. Différentes étapes d'hydroxylation ont été identifiées : une adsorption sur les lacunes d'oxygène et les sites de basse coordinence, suivie d'une hydroxylation des marches et pour finir un recouvrement massif des terrasses.

Les conditions expérimentales sous ultra-vide employées pour étudier l'adsorption de l'eau à partir de surfaces propres de poudres ont permis d'observer les toutes premières bandes d'absorption sur les deux types d'échantillon. Sur les poudres CVS, une signature vibrationnelle autour de 3740 cm^{-1} et un épaulement jusqu'à 3700 cm^{-1} dès une exposition à 10^{-8} mbar ont été attribués à l'adsorption d'eau sur les sites de basse coordinence 3C. Sur les fumées, la première étape d'hydroxylation a été associée à l'adsorption sur des lacunes d'oxygène qui conduit à une fréquence de $3727\text{-}3711\text{ cm}^{-1}$. L'étape suivante de l'adsorption d'eau est l'hydroxylation des marches monoatomiques identifiée par la bande de vibration à 3526 cm^{-1} . L'évolution est progressive avec la pression d'exposition jusqu'à 10^{-5} mbar. Les recouvrements sont alors inférieurs à 10 %, donc compatibles avec l'hydroxylation des défauts et des marches, et le déplacement chimique associé aux groupements OH est d'environ 1,5 eV vers les hautes énergies de liaison.

A 10^{-4} mbar de pression partielle de vapeur d'eau, on observe par photoémission une augmentation soudaine du recouvrement, qui atteint une valeur proche de la monocouche au-delà de 10^{-3} mbar et le déplacement chimique associé aux groupements hydroxyle s'accroît et atteint 2 eV. L'augmentation de la quantité adsorbée est confirmée par désorption thermique. Un nouveau profil spectral apparaît en spectroscopie infrarouge sur les échantillons de fumées de MgO exposées à la vapeur d'eau. Cela montre une profonde transformation de la conformation superficielle de l'adsorbat dont il est postulé qu'elle est due à une hydroxylation massive des terrasses.

Les différentes expériences menées en spectroscopie infrarouge indiquent clairement que la surface des poudres est restructurée avec l'exposition à l'eau, et que cette transformation est irréversible. Le postulat du maintien de la structure de surface lors de l'adsorption de l'eau sur MgO est réfuté par l'observation des surfaces au cours de cycles d'adsorption/désorption. Cette observation et la suggestion que la surface MgO(100)

« n'existe plus » au-delà de 10^{-5} mbar de pression partielle de vapeur d'eau remettent en cause la représentation traditionnelle de la surface de MgO qui reprend le modèle qu'utilisait Kossel pour décrire la dissolution des halogénures alcalins, un empilement de cubes tous identiques, qui figure une fermeture de la surface de MgO par des plans (100).

Chapitre V : Nanoparticules d'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$

Dans le domaine industriel, les alliages d'oxydes ont suscité un grand intérêt pour la fabrication d'appareils technologiques de nouvelle génération. La combinaison de différents oxydes donne lieu à des propriétés modulables en fonction des proportions des composés purs. Les alliages à base d'oxyde de zinc ZnO et les hétérostructures associées sont particulièrement intéressants dans le domaine de l'optoélectronique, par exemple les hétérojonctions qui sont composées de ZnO et d'un autre matériau à grand *gap*. L'alliage ternaire ZnMgO, candidat potentiel pour ces applications, a ainsi fait l'objet de plusieurs études sur l'ingénierie des bandes.

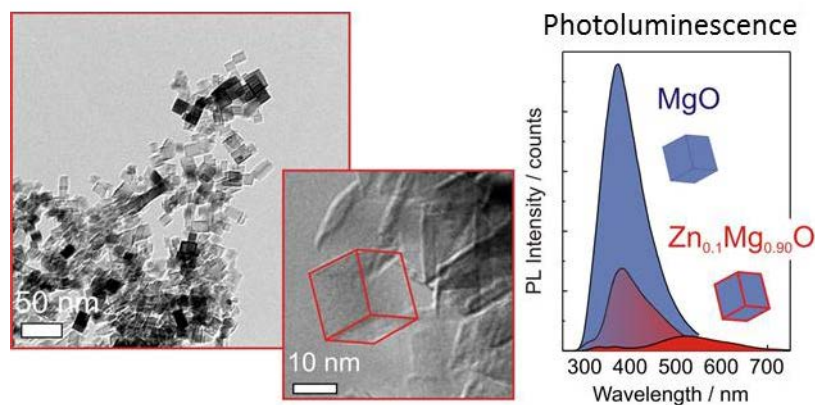


Figure V-1 : Images TEM et spectres PL montrant la stabilisation de chaînes de Zn-O qui décorent les arêtes de cubes de MgO changeant ainsi les propriétés optiques, tirés de [Stankic 2010].

Alors que cet oxyde mixte est généralement étudié sous forme de couches minces, peu d'études ont été effectuées sur les poudres. Cependant, un groupe a réussi à obtenir un système ternaire de nanoparticules de $Zn_xMg_{1-x}O$ monocristallin jusqu'à $x = 0,10$, de forme cubique et de taille inférieure à 25 nm, par synthèse sous phase gazeuse suivi d'un recuit à 1173 K [Stankic 2010]. En accord avec des calculs *ab initio*, qui ont prédit une ségrégation d'ions Zn^{2+} au niveau des sites de basse coordination des nanocubes de MgO, la caractérisation de ces nanoparticules par des méthodes spectroscopiques a permis de conclure en la présence de chaînes $Zn^{2+}-O^{2-}$ sur les arêtes, ce qui influence fortement les propriétés optiques et chimiques de l'oxyde (Figure V-1). En particulier, il est attendu que les adsorptions de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sur les sites de basse coordination de MgO mis en évidence au Chapitre IV soient affectées par la ségrégation d'une phase cubique métastable ZnO à la surface de l'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$. Une autre interrogation concerne l'existence de sites d'adsorption propres à cette phase.

Sur la base des études faites sur les oxydes purs ZnO et MgO, discutés au cours des chapitres précédents, l'objectif de ce chapitre est de faire une analyse des interactions de surface avec l'eau et l'hydrogène d'un oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$, similaire à celui obtenu par Stankic *et al.* Une première étape est l'élaboration des nanoparticules d'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$ avec des proportions Zn/Mg variées, en utilisant les deux techniques de synthèse, la combustion d'alliage et la méthode CVS. Une fois caractérisés, un des échantillons sera sélectionné pour faire une étude d'adsorption de vapeur d'eau et d'hydrogène par spectroscopie infrarouge, afin de comparer avec les oxydes purs ZnO et MgO. En parallèle, un travail qui a été effectué en collaboration avec l'unité de Virologie et Immunologie Moléculaires (INRA, Jouy-en-Josas) sera décrit dans la seconde partie de ce chapitre. Les effets bactéricides et toxiques des nanoparticules obtenues par combustion, qui mêlent les oxydes ZnO et MgO, ont été étudiés en les introduisant dans des cultures bactériennes et cellulaires.

V-1 Préparation de poudres $Zn_xMg_{1-x}O$

V-1.1 Combustion de l'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$

La morphologie des nanoparticules d'oxyde $(Zn_{10}Mg_{90})O$ obtenues par combustion de l'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$, a été caractérisée par TEM. L'image TEM correspondante (Figure V-2a) montre qu'en plus de nanoparticules de forme cubique typique de MgO, encadrées en bleu sur l'image, l'échantillon contient également des tétrapodes et des nanobâtonnets caractéristiques de ZnO. Autrement dit, l'échantillon contient des particules des oxydes purs MgO et ZnO. Figure V-2b, il est constaté que le diffractogramme XRD de $(Zn_{10}Mg_{90})O$, présenté en rouge, correspond à une superposition de celui de ZnO (vert) et de MgO (bleu), sans modification apparente des paramètres. Malgré la similitude des rayons ioniques entre Mg^{2+} et Zn^{2+} , et le rapport des masses Zn/Mg qui devraient permettre d'obtenir un composé mixte d'après le diagramme de phase Zn/Mg [Segnit 1965], la combustion de l'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$ donne lieu à une séparation de phase. Cela s'explique par les conditions statiques de la synthèse qui entraînent une formation d'oxydes purs favorable par rapport à celle d'un système ternaire.

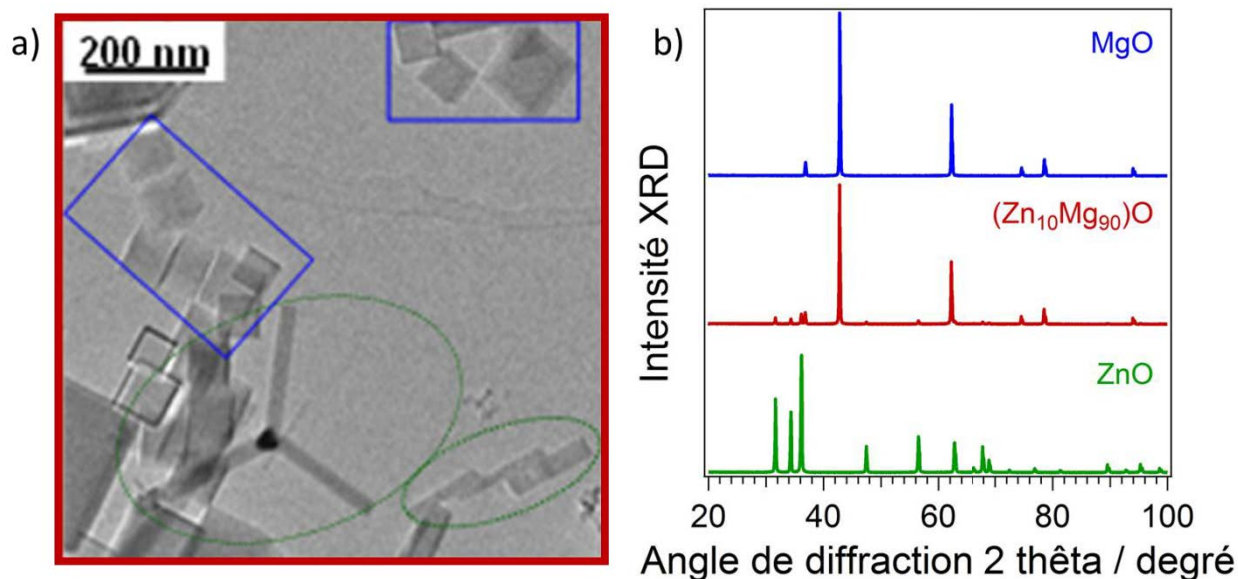


Figure V-2 : a) Image TEM des nanoparticules d'oxyde $(\text{Zn}_{10}\text{Mg}_{90})\text{O}$ obtenues par combustion de l'alliage $\text{Zn}_{10}\text{Mg}_{90}$ et b) diffractogrammes XRD des nanoparticules de $(\text{Zn}_{10}\text{Mg}_{90})\text{O}$ (rouge) de ZnO (vert) et de MgO (bleu).

L'absorption optique de $(\text{Zn}_{10}\text{Mg}_{90})\text{O}$ a été mesurée par réflectance diffuse UV-visible (Figure V-3), et comparée à celle des oxydes purs ZnO et MgO. Le spectre correspondant, représenté en rouge, présente deux bandes d'absorption, l'une relativement intense à 219 nm (bande I) et une autre de très faible intensité à 270 nm (bande II) associées aux nanopoudres de MgO, et un seuil d'absorption à 380 nm typique du semiconducteur ZnO. Les bandes d'absorption I et II ont été précédemment attribuées aux transitions électroniques dues aux anions de coordinence 4C et 3C des arêtes et des coins des cristallites cubiques de MgO (cf. IV-1). De plus, un seuil d'absorption est observé autour de 375 nm (3,3 eV). Il correspond à l'énergie du *gap* de ZnO (vert). Cette observation est en accord avec les résultats de XRD et TEM, décrits précédemment : une séparation de phase en MgO de structure NaCl et ZnO de structure wurtzite a lieu durant la synthèse par combustion où les particules sont exposés à des températures supérieures à 2000 K. Ce qui signifie que l'échantillon $(\text{Zn}_{10}\text{Mg}_{90})\text{O}$ est un mélange de ZnO et MgO purs, qui sera nommé dorénavant ZnO-MgO.

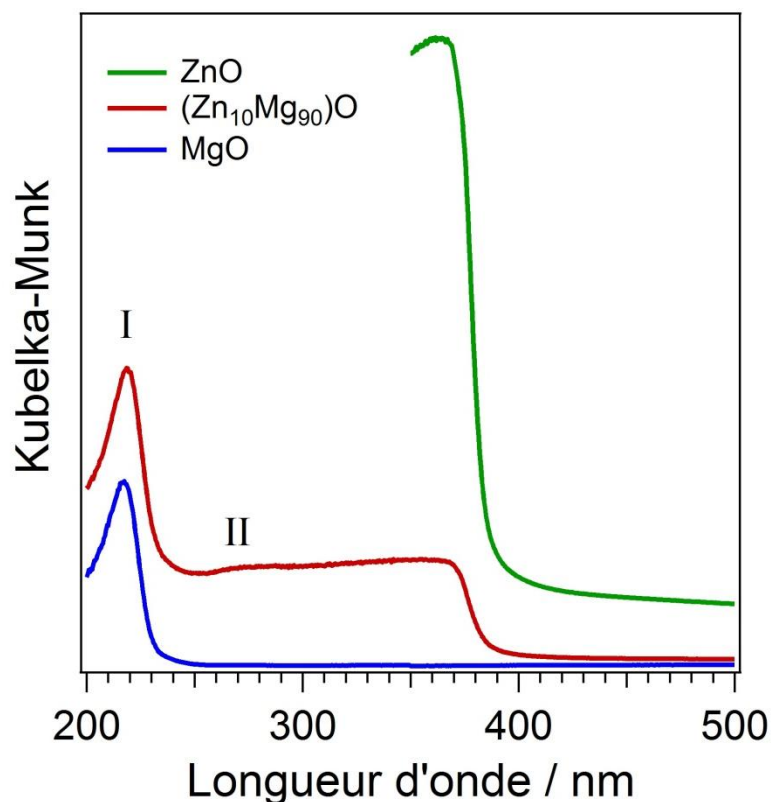


Figure V-3 : Spectres de réflectance diffuse UV-visible à température ambiante des fumées de ZnO (vert), de MgO (bleu) et (Zn₁₀Mg₉₀)O (rouge).

V-1.2 Synthèse de poudres CVS

La production d'un système ternaire Zn_xMg_{1-x}O n'ayant pas abouti par la combustion d'alliage, la synthèse par la méthode CVS a été expérimentée [Stankic 2010]. Parmi les paramètres de synthèse (Chapitre II), seules les températures des zones du four qui contiennent les charges de zinc et de magnésium ont été variées pour obtenir des échantillons d'oxyde mixte correspondant à différentes concentrations relatives en cations (Table V-1).

Echantillon	T _{Zn} (K)	T _{Mg} (K)	<i>x</i>
A	823	923	0,05
B	823	923	0,15
C	923	823	0,65

Table V-1 : Températures d'évaporations utilisées pour la synthèse CVS des échantillons de Zn_xMg_{1-x}O. Pour les mêmes températures, deux compositions différentes ont été obtenues (échantillons A et B), montrant que la reproductibilité n'est pas absolue.

V-1.2.1 Echantillon $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$

Les températures des zones du four (pressions de vapeur) pour l'évaporation des métaux ont été choisies de façon à obtenir des échantillons riches en magnésium, soit $x < 0,5$. Les valeurs de températures choisies pour chaque échantillon sont indiquées Table V-1. Deux échantillons $Zn_xMg_{1-x}O$ ont été préparés dans ces conditions. Par analyse AAS, des valeurs de $x = 0,05$ (échantillon A) et $x = 0,15$ (échantillon B) ont été déterminées pour le même jeu de températures, ce qui montre que la reproductibilité de la synthèse n'est pas absolue.

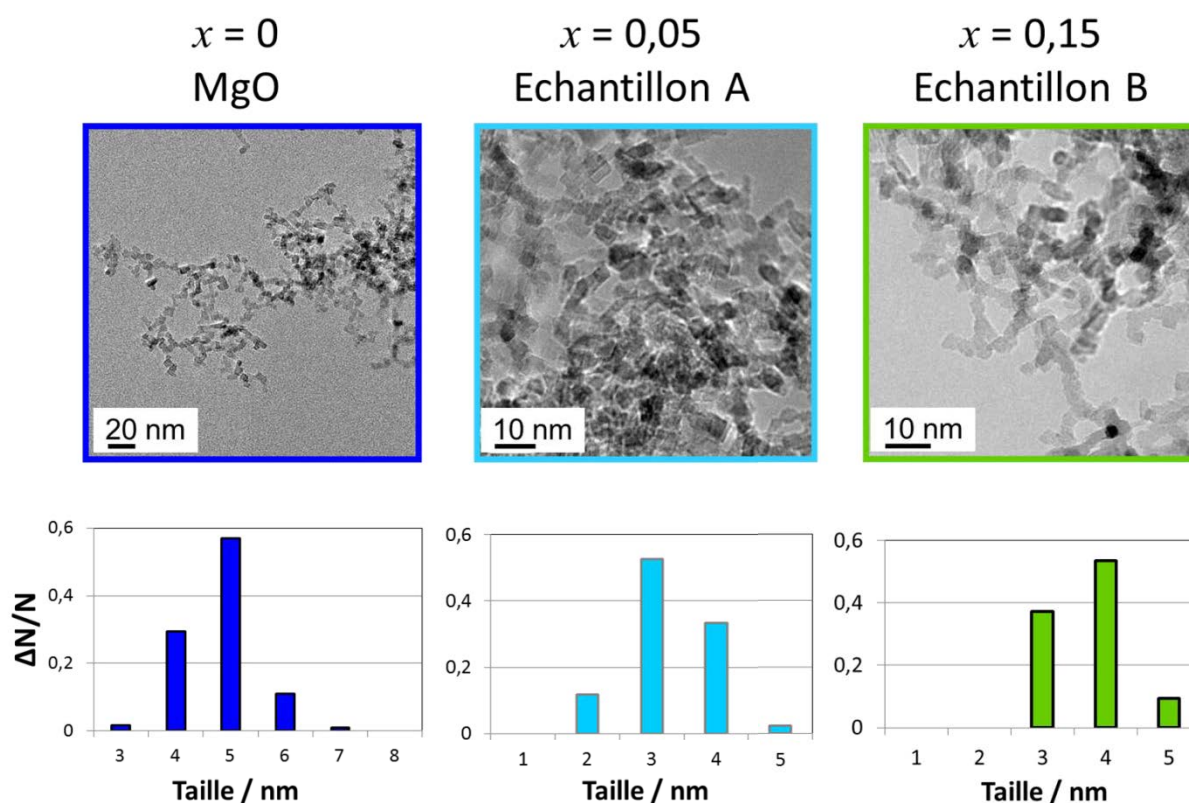


Figure V-4 : Images TEM et distribution de taille des particules d'échantillons de $Zn_xMg_{1-x}O$ produits par CVS.

La taille et la morphologie des nanoparticules constituant les poudres CVS ont été analysées par TEM (Figure V-4). On observe des nanoparticules de forme assez mal définie qui ressemblent aux particules MgO obtenues par CVS. Les poudres $Zn_xMg_{1-x}O$ sont très dispersées. Les particules sont de taille assez homogène comprise entre 2 et 5 nm. En moyenne, les nanoparticules de $Zn_xMg_{1-x}O$ sont de taille plus faible que celle des nanocristallites de MgO, au contraire de ce qui est observé par Stankic *et al.* [Stankic 2010]. L'unicité de morphologie des particules suggère une composition uniforme.

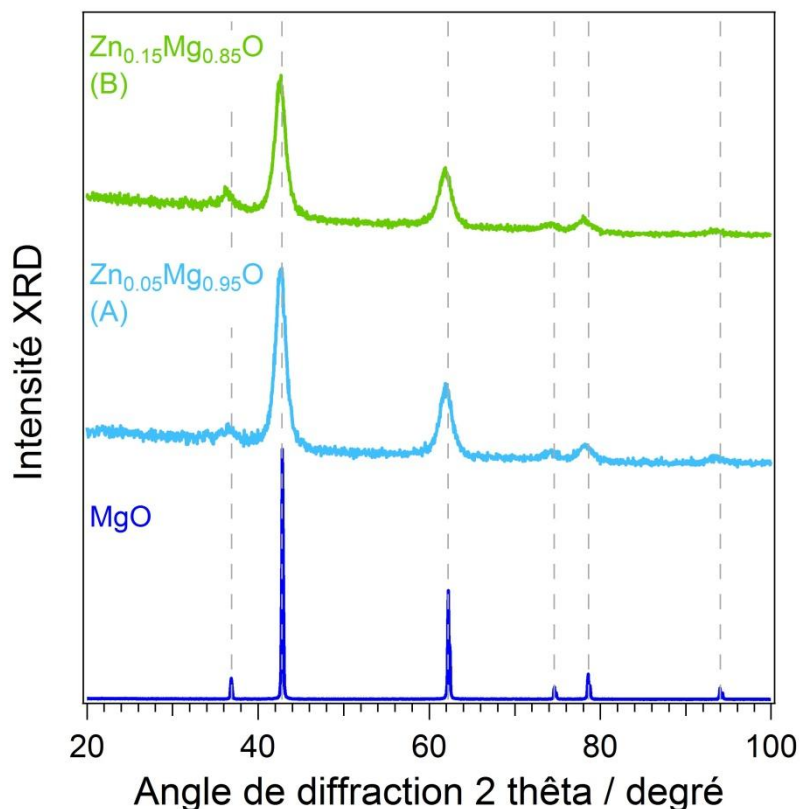


Figure V-5 : Diffractogrammes XRD des échantillons A (bleu) et B (vert) comparés à celui de MgO (bleu foncé).

Les diffractogrammes (Figure V-5) indiquent clairement une structure cubique rocksalt typique de MgO, sans aucun autre pic témoignant de la présence de ZnO pur de structure hexagonale wurtzite, au contraire de ce qui a été vu dans le cas de la combustion (Figure V-2b). Compte tenu des concentrations assez fortes en zinc des oxydes mixtes formés, l'absence de raie de diffraction caractéristique de la structure wurtzite indique qu'il n'y a pas séparation de phase en oxydes purs ZnO et MgO. La structure cubique parfaite des particules d'oxyde formées par CVS est donc associée à la formation de particules d'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$ de structure cubique. Cette différence, par rapport à la méthode de combustion, peut s'expliquer par le fait que l'évaporation des métaux puis l'oxydation des atomes métalliques sous phase gazeuse se font séparément, alors que dans le cas de la combustion, les deux étapes de la réaction se produisent presque simultanément. Les atomes métalliques Zn et Mg se combinent avant d'entrer en contact avec l'oxygène. Donc l'oxydation s'effectue sur un composé mixte.

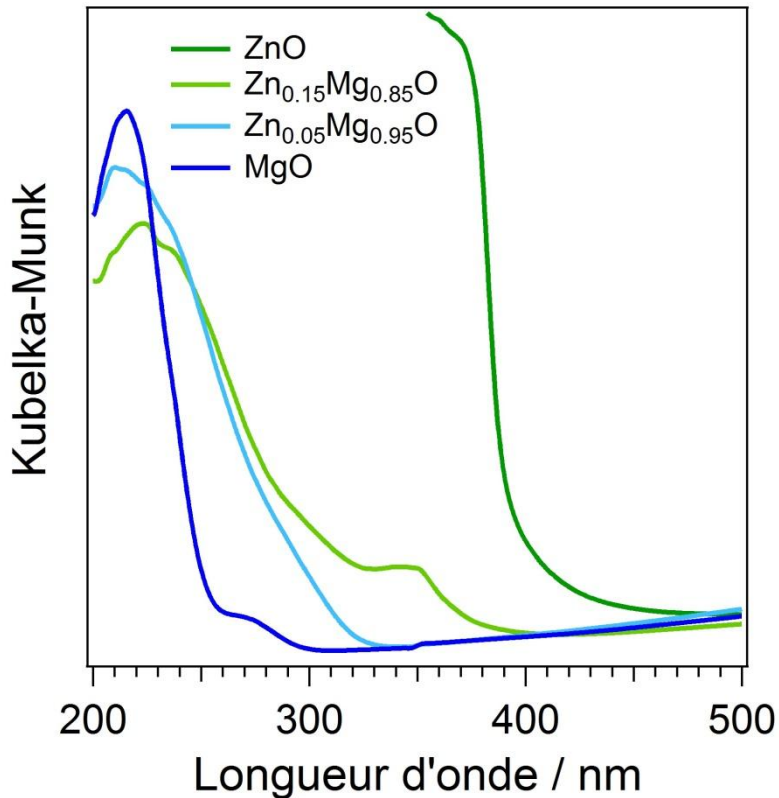


Figure V-6 : Spectres de réflectance diffuse UV-visible obtenus à température ambiante, des poudres CVS de $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$ (A et B), de MgO et des fumées ZnO.

Les propriétés d'absorption optique des échantillons d'oxyde mixte ont été comparées à celles des oxydes purs MgO et ZnO (Figure V-6). Les spectres de réflectance diffuse associés aux échantillons A et B présentent des profils différents de ceux des oxydes purs, et de celui des fumées de ZnO-MgO (Figure V-3). Le spectre correspondant à l'échantillon A, contenant 5 % at. de Zn, présente une bande d'absorption légèrement décalée vers le rouge par rapport à celle observée sur MgO pur, et plus large. Sur le spectre de l'échantillon B, on constate, en plus d'une bande d'absorption plus large et déplacée vers des longueurs d'onde encore plus élevées, une pente d'absorption similaire à celle de ZnO pur mais située à plus faible longueur d'onde, autour de 360 nm. La tendance générale est que les oxydes mixtes possèdent des propriétés d'absorption modifiées par rapport à celles des oxydes purs, et modulables en fonction de x : plus x augmente, et plus l'absorption optique tend à se rapprocher de celle de ZnO pur. Cela signifie que de nouveaux matériaux qui possèdent des propriétés nouvelles ont été fabriqués, et que ces propriétés peuvent être contrôlées en ajustant x .

V-1.2.2 Echantillon $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x > 0,5$

En modifiant les températures du four où ont lieu l'évaporation des métaux lors de la synthèse, un échantillon nommé C à forte teneur en zinc a été produit. Les analyses AAS indiquent une concentration en zinc de 65 % at. soit $x = 0,65$. Dans ces conditions, il est attendu que l'échantillon contienne les deux phases cristallines, cubique et hexagonale [Segnit 1965]. Les résultats XRD, présentés Figure V-7, confirment la coexistence de ces deux phases : on observe essentiellement des pics de diffractions reliés à la phase hexagonale de ZnO indiqués par des triangles verts, ainsi qu'une contribution de signaux correspondant à la phase cubique de MgO désignés par des carrés bleus. Le diffractogramme est semblable à celui obtenu dans le cas de l'échantillon ZnO-MgO produit par combustion d'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$ (Figure V-2b) mais en raison de la petite taille des particules obtenues par CVS, les raies de diffraction sont plus larges. De plus, la contribution de la phase hexagonale de ZnO est beaucoup plus importante dans le cas des poudres CVS en raison de la concentration plus forte en zinc. L'image TEM présentée en insert Figure V-7 montre que les nanoparticules de l'échantillon C présentent des formes mal définies.

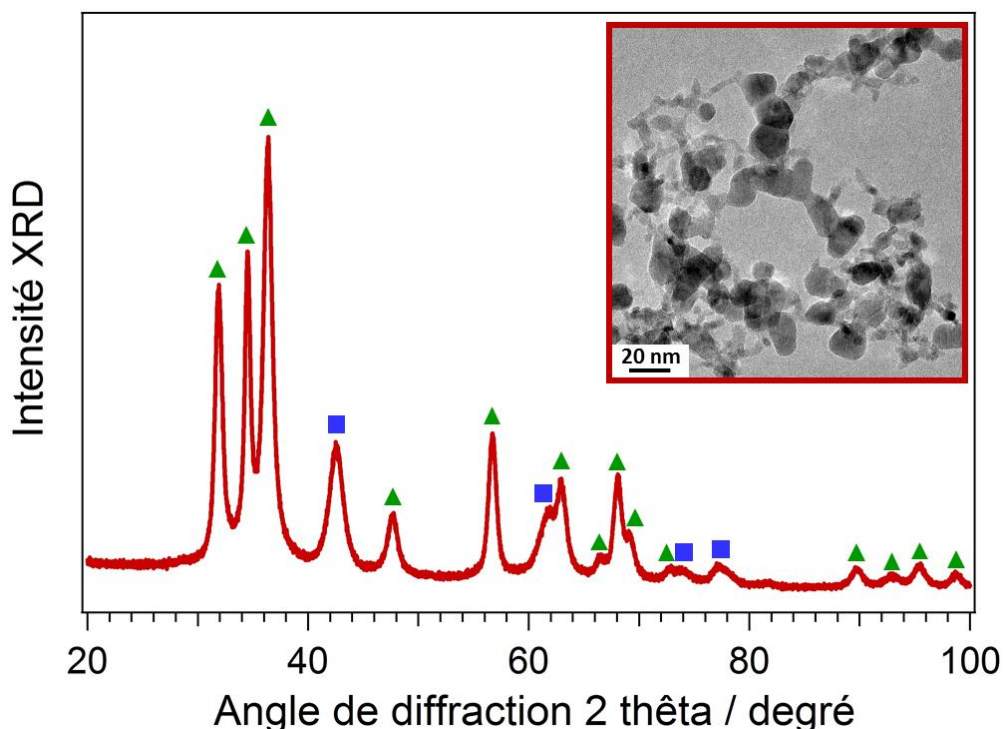


Figure V-7 : Diffractogramme XRD de l'échantillon C. L'image TEM correspondante est présentée en insert. Les pics de diffraction résultent d'une contribution de la phase cubique associée à MgO (carrés bleus) et de la phase hexagonale typique de ZnO (triangles verts).

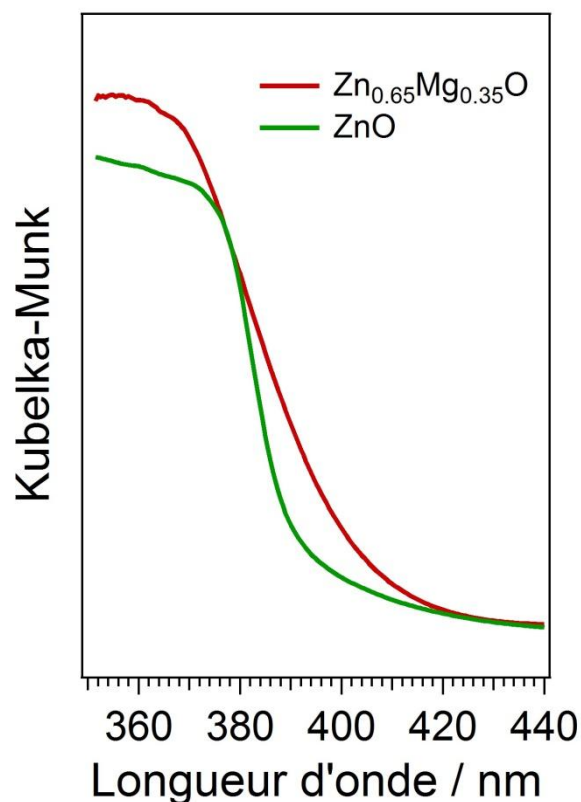


Figure V-8 : Spectres de réflectance diffuse UV-visible à température ambiante de l'échantillon C (rouge) et des fumées de ZnO (vert).

Le spectre de réflectance diffuse de l'échantillon C, présenté sur la Figure V-8 en rouge, ne révèle qu'un seuil d'absorption. Aucune bande d'absorption associée à MgO n'a été détectée bien que la présence de magnésium ait été confirmée par les résultats de XRD. En comparant ce spectre avec celui de ZnO, représenté en vert Figure V-8, on constate que la largeur de bande interdite de l'oxyde mixte diffère de celle de ZnO. Il semblerait que cette énergie soit diminuée, ce qui est contradictoire avec la présence de Mg dont il est attendu qu'elle augmente cette énergie.

La caractérisation par TEM et XRD des oxydes obtenus par combustion d'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$ a révélé deux morphologies de nanoparticules, des tétrapodes et des nanocubes, ainsi que deux structures cristallines, hexagonale wurtzite et cubique de type NaCl. La séparation a été confirmée par spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible. Par synthèse CVS, deux types d'échantillon ont été obtenus : des oxydes contenant majoritairement des cations Mg^{2+} avec $x < 0,5$, et des poudres ayant une concentration en zinc plus importante que celle de magnésium soit $x > 0,5$. Ces dernières ont révélé par XRD la présence des deux structures cristallines, comme dans le cas de la combustion. Même si les résultats concernant

ces deux structures ne permettent pas de montrer qu'elles correspondent à des oxydes ZnO et MgO purs, ces conditions ne permettent pas d'aboutir à une composition et structure unique. C'est en accord avec le diagramme de phase Zn-Mg qui prévoit une homogénéité de structure cristalline jusqu'à 25 % atomique de zinc [Segnit 1965].

Seuls les échantillons obtenus par CVS avec $x < 0,5$ présentent une unique structure cristalline cubique, semblable à celle de MgO, mais avec une influence du zinc sur l'absorption optique qui révèle des propriétés différentes de celle des oxydes purs. Dans la mesure où l'échantillon CVS de $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$ est le seul à être constitué d'un système ternaire $Zn_xMg_{1-x}O$, semblable à celui obtenu par Stankic *et al.* [Stankic 2010], ce type d'échantillon est retenu pour effectuer les mesures d'adsorption de vapeur d'eau et d'hydrogène par spectroscopie infrarouge. L'échantillon ZnO-MgO obtenu par combustion sera étudié dans le cadre d'applications biomédicales (partie V-3).

V-2 Adsorption sur $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$

Dans le but d'effectuer des analyses par spectroscopie infrarouge des adsorptions de vapeur d'eau et d'hydrogène sur un échantillon de $Zn_xMg_{1-x}O$ avec $x < 0,5$, un nouvel échantillon de $Zn_xMg_{1-x}O$ a été préparé par la méthode CVS en utilisant les mêmes paramètres que ceux utilisés pour la production des échantillons A et B (cf. Table V-1 et V-1.2.1). Des analyses ont été effectuées après recuit mais avant les adsorptions gazeuses (DR UV-visible) et d'autres après les adsorptions (AAS).

Le spectre de réflectance diffuse UV-visible de l'échantillon $Zn_xMg_{1-x}O$, présente un profil très similaire à celui des poudres CVS de MgO utilisé ici comme référence (Figure V-9). Aucun seuil d'absorption typique du semiconducteur n'est observé, et l'on retrouve les bandes I à 217 nm et II à 270 nm correspondant aux absorptions des anions de coordinence 4C et 3C des nanoparticules de MgO (cf. IV-1). Alors que les positions des bandes I et II restent inchangées, la montée du fond continu vers le rouge plus importante dans le spectre de $Zn_xMg_{1-x}O$ indique une diffusion des particules plus grande, probablement due à la taille plus faible des particules. Au-delà du manque de reproductibilité de la synthèse, l'échantillon présente manifestement une concentration en zinc très faible, ce que confirment les analyses

AAS qui indiquent une concentration en zinc inférieure au dixième de pour cent, aux limites de la mesure.

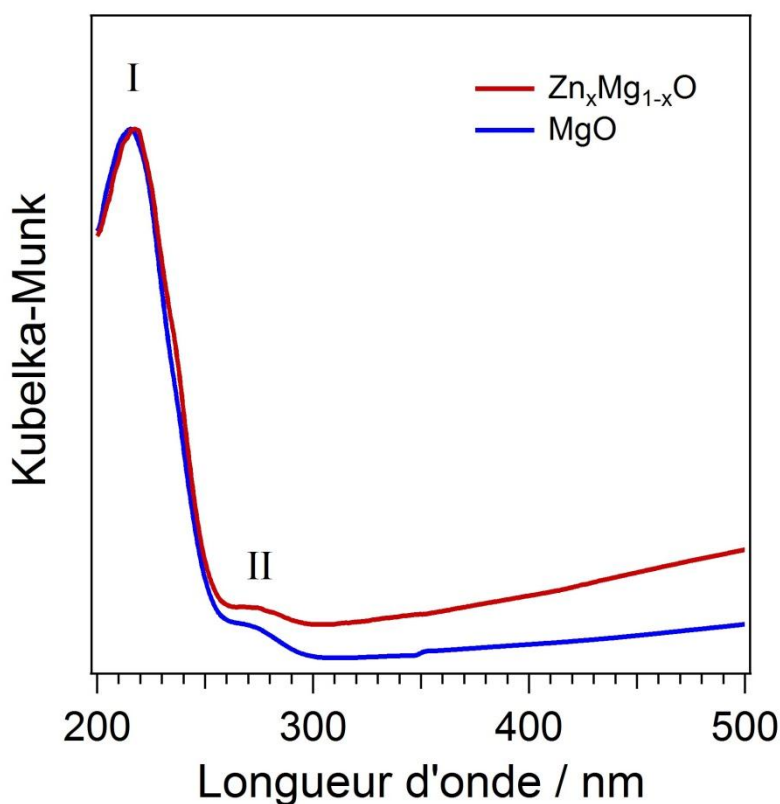


Figure V-9 : Spectres de réflectance diffuse UV-visible à température ambiante de l'échantillon CVS de $Zn_xMg_{1-x}O$ après recuit à 1173 K (rouge) comparé à celui de poudres CVS de MgO (bleu).

Le recuit de l'échantillon sous ultra-vide à 1000 K avant d'effectuer les mesures de spectroscopie infrarouge (cf. II-1.3) explique sans doute cette faible concentration. Malgré plusieurs essais, le compromis n'a pas été trouvé entre le recuit sous UHV nécessaire à l'obtention de nanoparticules parfaitement dégazées et le maintien d'une concentration mesurable de zinc. Cependant, si les atomes de zinc décoorent les sites de basse coordinence par ségrégation [Stankic 2010], une concentration de zinc très faible peut avoir des effets observables. Par exemple, puisque les atomes des arêtes de nanocubes de 5 nm de côté ne représentent qu'environ 2 % des atomes qui forment les particules, une petite fraction de ce pourcentage peut suffire à modifier de façon notable les propriétés d'adsorption de ces arêtes. C'est précisément ce qui va être mis en évidence.

V-2.1 Adsorption de H₂O

Les mesures par spectroscopie FTIR de l'adsorption de l'eau sur les poudres CVS de Zn_xMg_{1-x}O ont été effectuées sous vide à température ambiante après exposition à des pressions de vapeur d'eau croissantes, de 10⁻⁸ à 1 mbar (Figure V-10), dans les mêmes conditions que ZnO et MgO (cf. chapitres III et IV). Les temps d'exposition de l'échantillon ont été 5 minutes pour l'ensemble des mesures. La région 3000-1800 cm⁻¹, qui ne présente aucune bande relative à notre étude, n'est pas montrée.

Les spectres FTIR de Zn_xMg_{1-x}O après exposition à la vapeur d'eau sont semblables à ceux obtenues dans le cas des poudres CVS de MgO (cf. Figure IV-12). Les bandes pointées Figure V-10 apparaissent aux mêmes fréquences que celles trouvées sur les poudres CVS de MgO. Inversement, les spectres ne présentent aucune bande qui puisse être associée aux orientations de facettes de ZnO wurtzite (cf. III-2.2). Cette absence évidente signifie que le zinc présent dans l'échantillon ne se trouve pas sous sa forme ZnO wurtzite.

En comparant finement les spectres FTIR de Zn_xMg_{1-x}O avec ceux de MgO, on constate que, au-delà des similitudes, apparaissent des différences significatives.

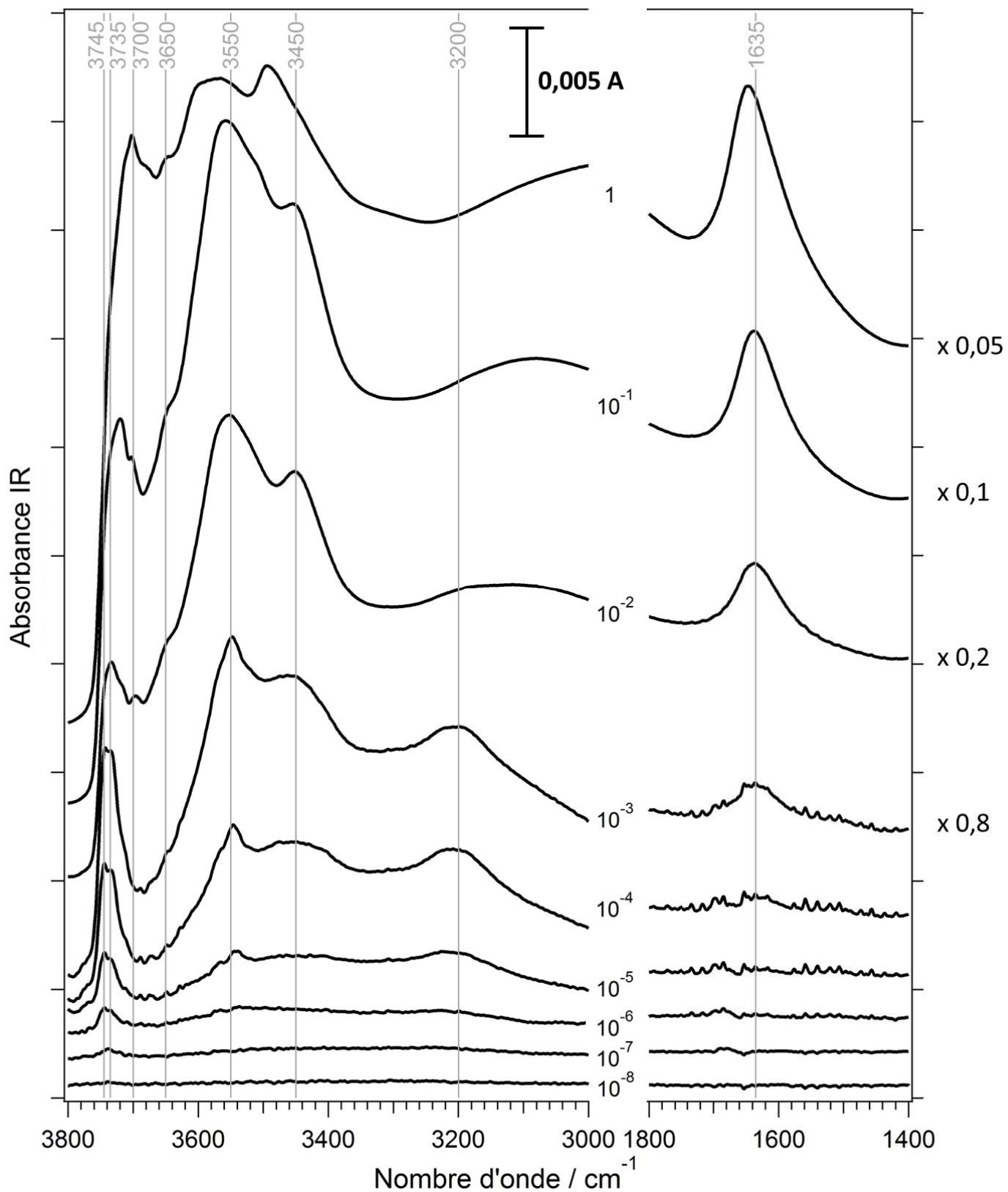


Figure V-10 : Adsorption d'eau sur les poudres de $Zn_xMg_{1-x}O$ CVS : spectres FTIR sous vide à température ambiante après exposition à pressions croissantes P_{H_2O} en mbar indiquées pour chaque courbe. Les absorbances relatives aux spectres collectés après exposition aux pressions $\geq 10^{-3}$ mbar ont été multipliées par les valeurs indiquées sur la droite.

Figure V-11a, la région 3800-3000 cm^{-1} du spectre FTIR de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ obtenu après exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-8}$ mbar est comparé à celui des poudres CVS de MgO obtenu dans les mêmes conditions. Le spectre de MgO, en bleu sur la Figure V-11a, présente une bande étroite et intense à 3745 cm^{-1} , précédemment attribuée à l'adsorption sur les sites 3C (cf. IV-3.2.1 et Table IV-5), et une bande très large et moins prononcée autour de 3300 cm^{-1} . Sur le spectre de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, présenté en rouge, une bande relativement étroite mais bien marquée autour de 3740 cm^{-1} est observée, ainsi qu'une large bande allant de 3000 à 3700 cm^{-1} , légèrement plus intense que la bande à 3740 cm^{-1} . L'intensité relative des deux bandes observées pour chaque spectre est différente. Alors que le spectre de MgO est dominé par la bande étroite à 3745 cm^{-1} associée aux adsorptions sur défauts, cette bande apparaît moins intense sur le spectre de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ qui est plutôt marqué par la bande large dans un domaine de fréquence qui rappelle l'hydroxylation de ZnO (cf. III-2). L'observation suggère une atténuation de l'effet des défauts de MgO et une signature propre à ZnO après exposition à une pression qui, puisqu'elle ne révèle que les défauts ponctuels de MgO, est susceptible de mettre en évidence les effets du zinc ségrégué.

Après exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-6}$ mbar, de nouvelles bandes apparaissent dans le spectre de MgO, en particulier une bande étroite à 3540 cm^{-1} qui a été attribuée à l'hydroxylation des marches $\langle 100 \rangle$ (cf. IV-3.2.2) (Figure V-11b). Sur le spectre FTIR de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$, cette bande étroite n'apparaît pas, au profit d'une bande plus large entre 3400 et 3600 cm^{-1} . Quant aux deux bandes larges à 3380 et 3200 cm^{-1} qui résultaient de l'hydroxylation des marches $\langle 100 \rangle$ sur MgO, plusieurs différences sont observées. La bande à 3380 cm^{-1} n'est pas visible dans le spectre de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ à cette pression d'exposition. Elle apparaît à une pression partielle de vapeur d'eau plus élevée ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ mbar) à une fréquence de 3450 cm^{-1} , décalée par rapport à ce qui est observée dans le spectre de MgO. Concernant la bande à 3200 cm^{-1} , elle apparaît nettement moins intense dans le spectre de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. La diminution en intensité de ces bandes caractéristiques de l'adsorption sur les sites 4C de MgO est tout à fait cohérente avec l'hypothèse de la présence de zinc sur ces sites.

A partir d'une exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-4}$ mbar et jusqu'aux plus fortes pressions explorées, les spectres FTIR relevés sur l'oxyde mixte se comparent à ceux obtenus sur MgO CVS (Figure V-11c). Après exposition à $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ mbar (Figure V-11d), les deux spectres présentent des bandes aux fréquences 3700, 3650, 3580 (large), et 3490 cm^{-1} . Les bandes reliées à l'adsorption sur les marches $\langle 100 \rangle$ ont disparu. La comparaison suggère une

hydroxylation massive de toute la surface des poudres d'oxyde mixte, sans perturbation par la présence de ZnO.

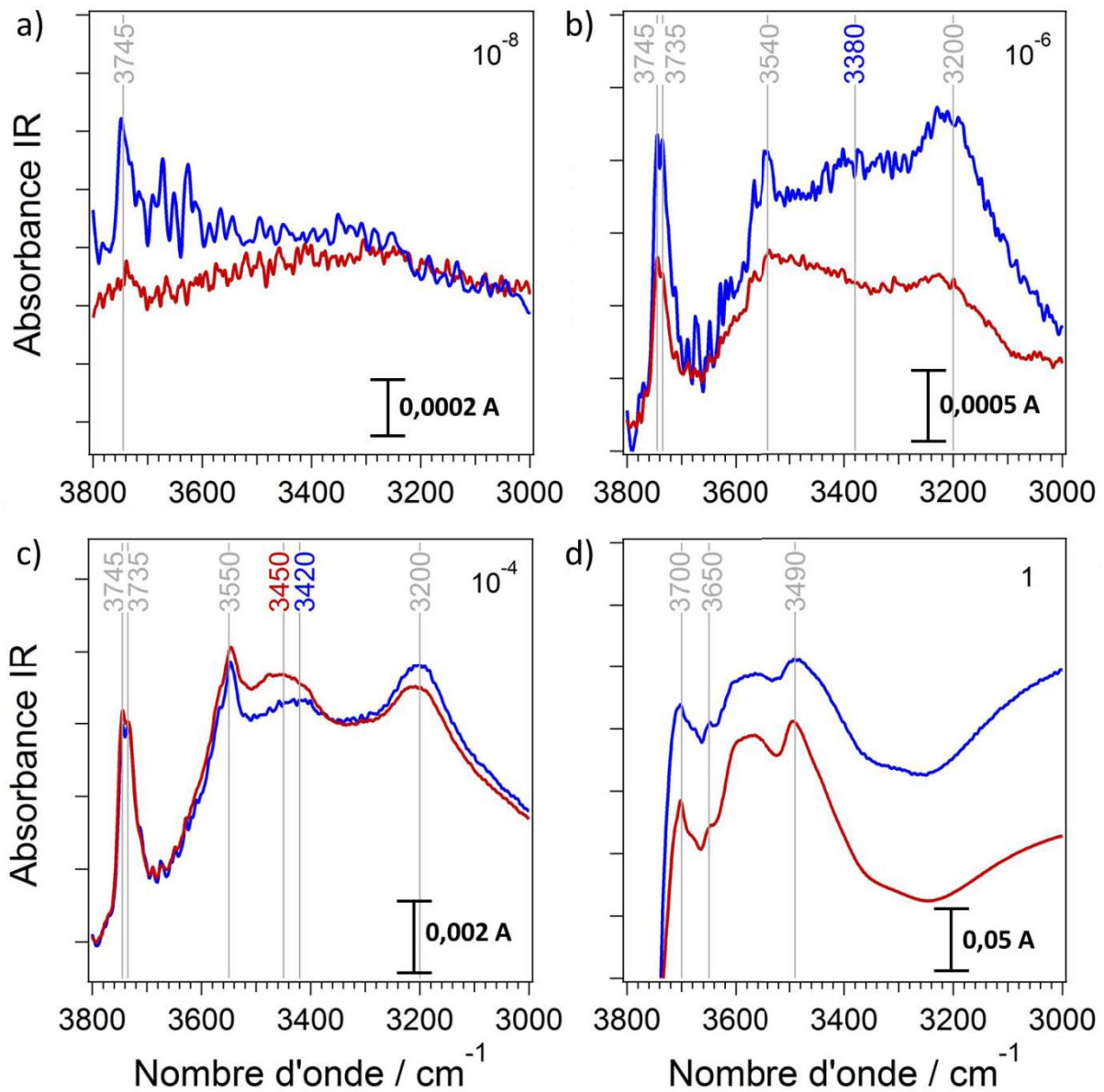


Figure V-11 : Comparaison des spectres FTIR des poudres CVS de $Zn_xMg_{1-x}O$ (rouge) et MgO (bleu) après exposition aux vapeurs d'eau à a) 10^{-8} , b) 10^{-6} , c) 10^{-4} et d) 1 mbar.

De manière générale, des différences sont vues entre les spectres FTIR des poudres $Zn_xMg_{1-x}O$ et MgO hydroxylées aux basses pressions d'exposition, là où les défauts et les marches jouent un rôle central, ce qui indique que ZnO a une influence préférentielle sur les sites de basse coordination. Rapprochés de la très faible concentration en zinc de l'oxyde mixte, les changements observés prouvent que le zinc a une forte tendance à ségréger au droit

des sites de basse coordinence [Stankic 2010], puisque même une teneur en zinc trop faible pour être analysée sans ambiguïté par réflectance diffuse UV-visible ou AAS a un effet marqué sur les propriétés d'adsorption.

V-2.2 Adsorption de H₂

L'influence sur la réactivité de surface de la substitution d'ions Mg²⁺ par des ions Zn²⁺ a également été analysée par adsorption d'hydrogène. L'échantillon de Zn_xMg_{1-x}O dont le suivi de l'hydroxylation par FTIR vient d'être discuté a été exposé à des pressions croissantes d'hydrogène moléculaire. Les mesures ont été effectuées à température ambiante en présence d'hydrogène à des pressions allant de 10⁻⁷ à 100 mbar (Figure V-12).

Les spectres de Zn_xMg_{1-x}O apparaissent, dans leur ensemble, semblables à ceux de MgO (cf. V-2.1). Comme discuté chapitre IV, l'hydrogène moléculaire se dissocie sur les surfaces de MgO, formant ainsi des groupements hydroxyle dans la région 3800-3000 cm⁻¹, et des groupements hydrure dont les signatures vibrationnelles se situent dans la gamme 1800-1000 cm⁻¹. On distingue deux paires de bandes d'élongation O-H et Mg-H, l'une associée à un phénomène réversible à 3462 et 1325 cm⁻¹, et l'autre issue d'une adsorption irréversible à 3712 et 1139 cm⁻¹. Les spectres FTIR de Zn_xMg_{1-x}O présentent chacune de ces bandes caractéristiques de la dissociation de l'hydrogène sur MgO. Par ailleurs aucune bande associée à l'adsorption sur les orientations définies de ZnO wurtzite n'est observée (Figure V-15).

Cependant des différences sont observées par rapport à MgO hydrogéné. Lors de l'exposition à P_{H2} = 10⁻⁴ mbar, une bande supplémentaire à 982 cm⁻¹ apparaît dans la région correspondant aux vibrations de déformation (Figure V-13). Elle n'est pas expliquée. Deux bandes relativement intenses et étroites se forment à 3610 cm⁻¹ à 1680 cm⁻¹ à P_{H2} = 10⁻³ mbar (Figure V-14). Ces deux bandes sont observées jusqu'aux plus hautes pressions d'exposition. D'autres bandes spécifiques au spectre FTIR de Zn_xMg_{1-x}O hydrogéné sont observées à partir de P_{H2} = 10⁻² mbar à 1777 et 1515 cm⁻¹.

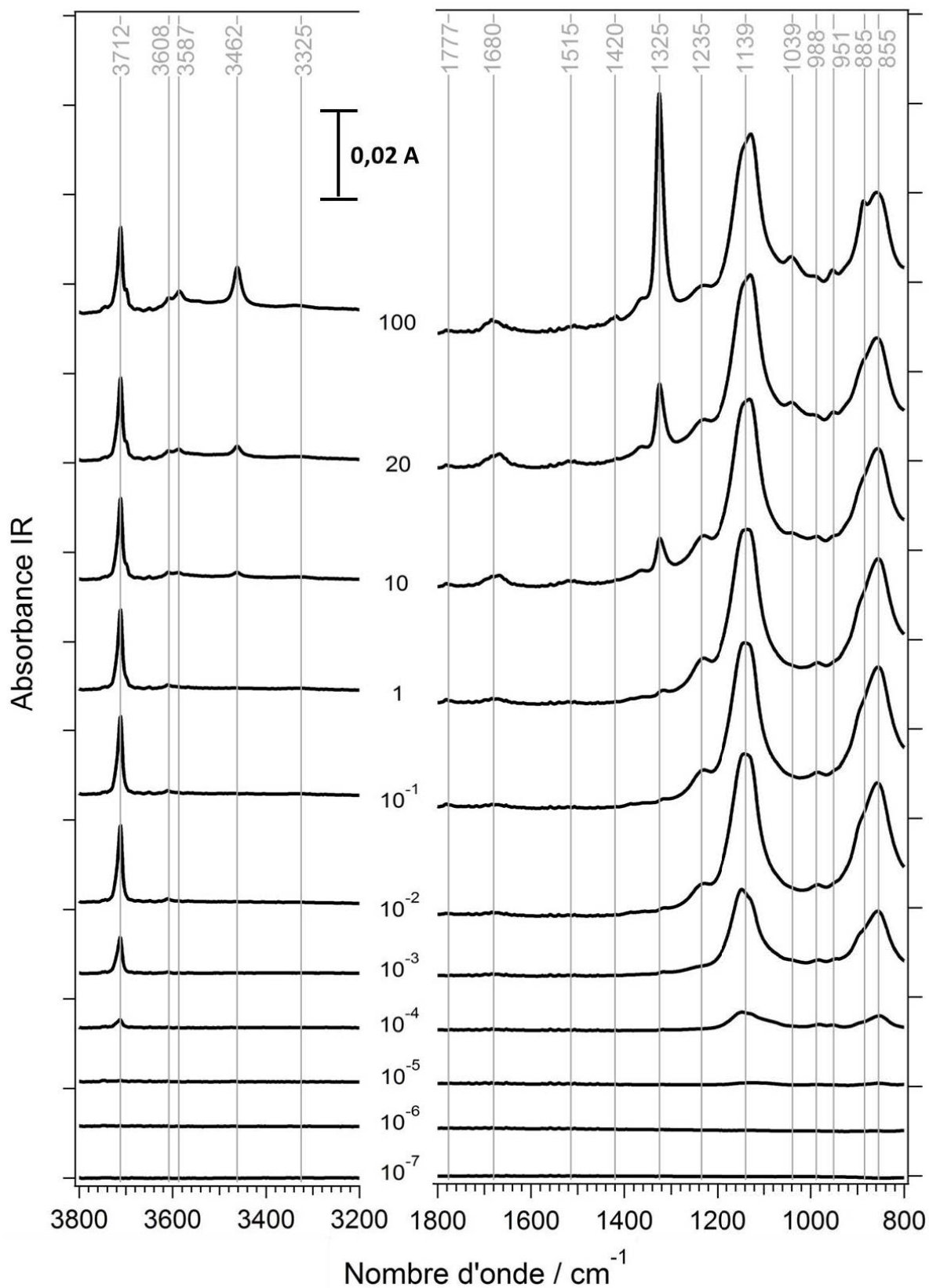


Figure V-12 : Adsorption d'hydrogène sur les poudres de $Zn_xMg_{1-x}O$ CVS : spectres FITR lors d'expositions à pressions croissantes, en présence d'hydrogène. Les pressions P_{H_2} sont indiquées en mbar.

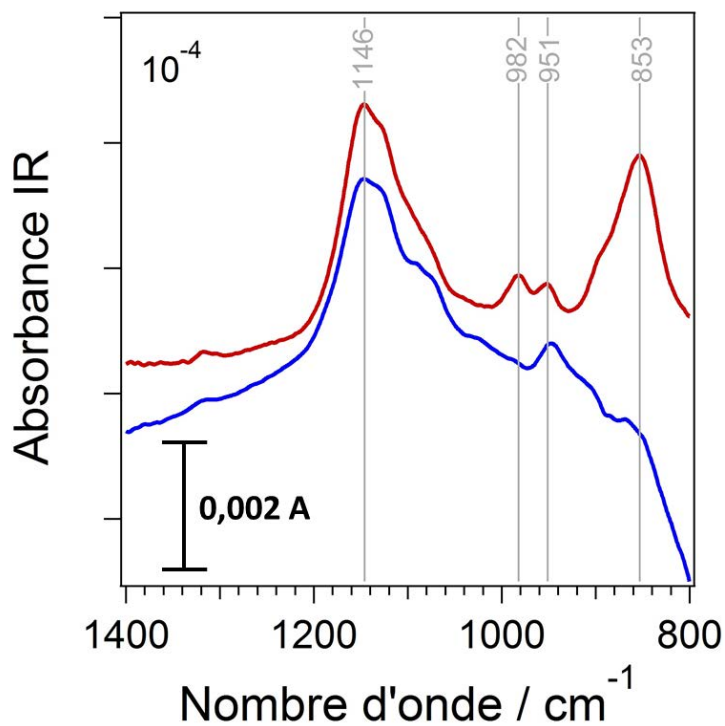


Figure V-13 : Adsorption d'hydrogène à $P_{H_2} = 10^{-4}$ mbar sur $Zn_xMg_{1-x}O$ (rouge) et MgO (bleu). Notons l'apparition des bandes à 982 et 853 cm^{-1} dans le spectre FTIR de $Zn_xMg_{1-x}O$ qui sont absentes des spectres FTIR de MgO

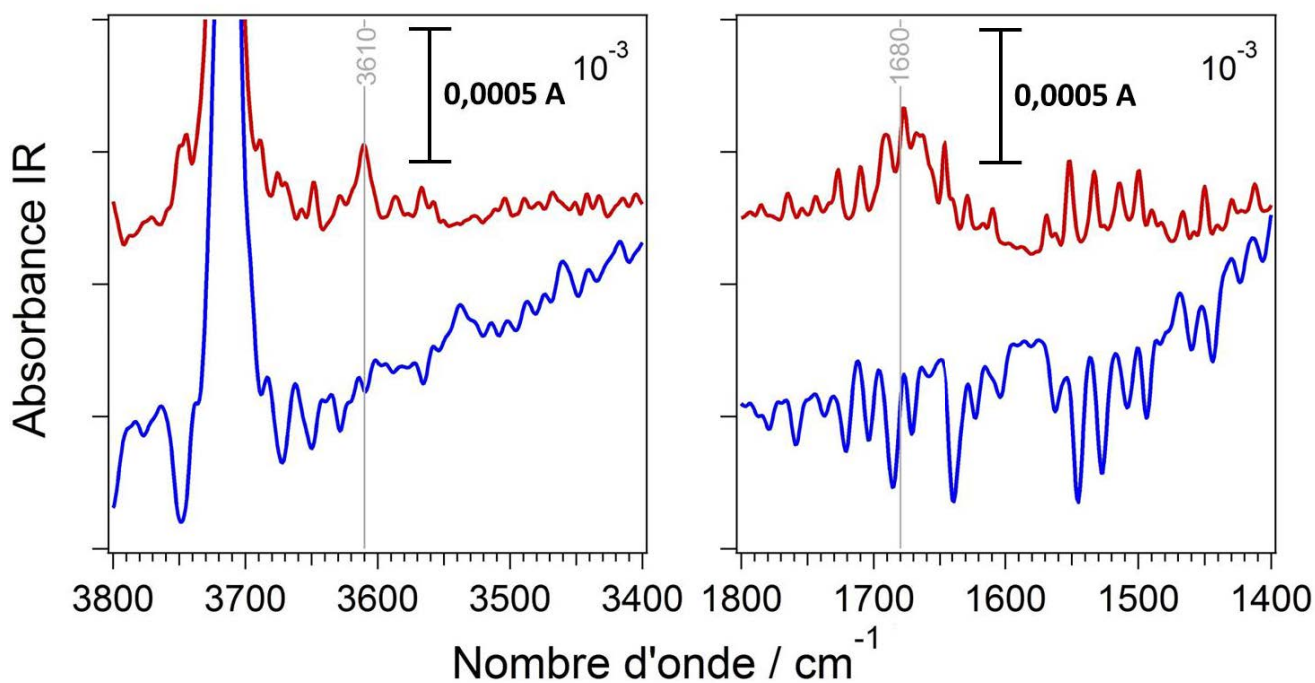


Figure V-14 : Adsorption d'hydrogène à $P_{H_2} = 10^{-3}$ mbar sur $Zn_xMg_{1-x}O$ (rouge) et MgO (bleu). Deux bandes apparaissent à 3610 et 1680 cm^{-1} dans le spectre FTIR de $Zn_xMg_{1-x}O$, qui sont absentes des spectres FTIR de MgO .

Les bandes les plus intenses à 3608 et 1680 cm^{-1} ont des fréquences proches de celles des bandes typiquement observées sur ZnO lorsqu'il est exposé à l'hydrogène, soit 3491 et 1711 cm^{-1} (Figure V-15). Ces deux signaux pourraient provenir des entités $\text{O}_s\text{-H}$ et $\text{Zn}_s\text{-H}$ adsorbées sur les fractions de surface de l'oxyde mixte qui sont occupées par ZnO. L'adsorption serait irréversible (Figure V-16), contrairement à ce qui est observé sur ZnO. La bande à 3608 cm^{-1} peut se comparer à la bande à 3610 cm^{-1} qui a été attribuée à l'adsorption de l'hydrogène sur $\text{ZnO}(000\bar{1})$ (cf. III-3.2.2). Cependant, étant donné la très faible concentration en zinc des échantillons d'oxyde mixte étudiés et la faible intensité de la bande à 3610 cm^{-1} observée dans le spectre FTIR des poudres de ZnO hydrogénées, il est peu probable d'observer la signature de l'orientation $\text{ZnO}(000\bar{1})$ sans l'apparition des bandes réversibles et très intenses à 3491 et 1711 cm^{-1} qui sont caractéristiques des poudres de ZnO hydrogénées.

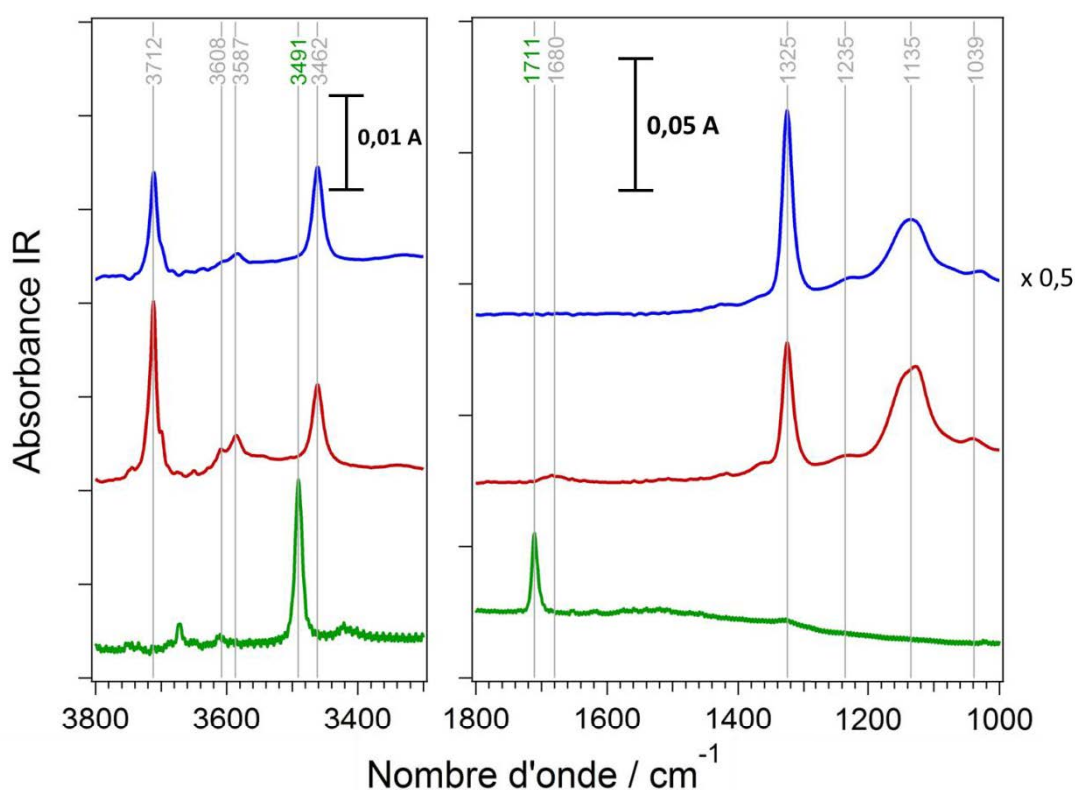


Figure V-15 : Adsorption d'hydrogène sur les fumées de ZnO (vert), poudres CVS de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ (rouge) et MgO CVS (bleu) à $P_{\text{H}_2} = 100$ mbar à température ambiante. Notons la similitude des spectres FTIR des poudres de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ et MgO hydrogénées, et l'absence des bandes propres à ZnO, pointées en vert, dans le spectre de $\text{Zn}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$. Pour des raisons de présentation, le spectre FTIR relatif MgO a été multiplié par 0,5.

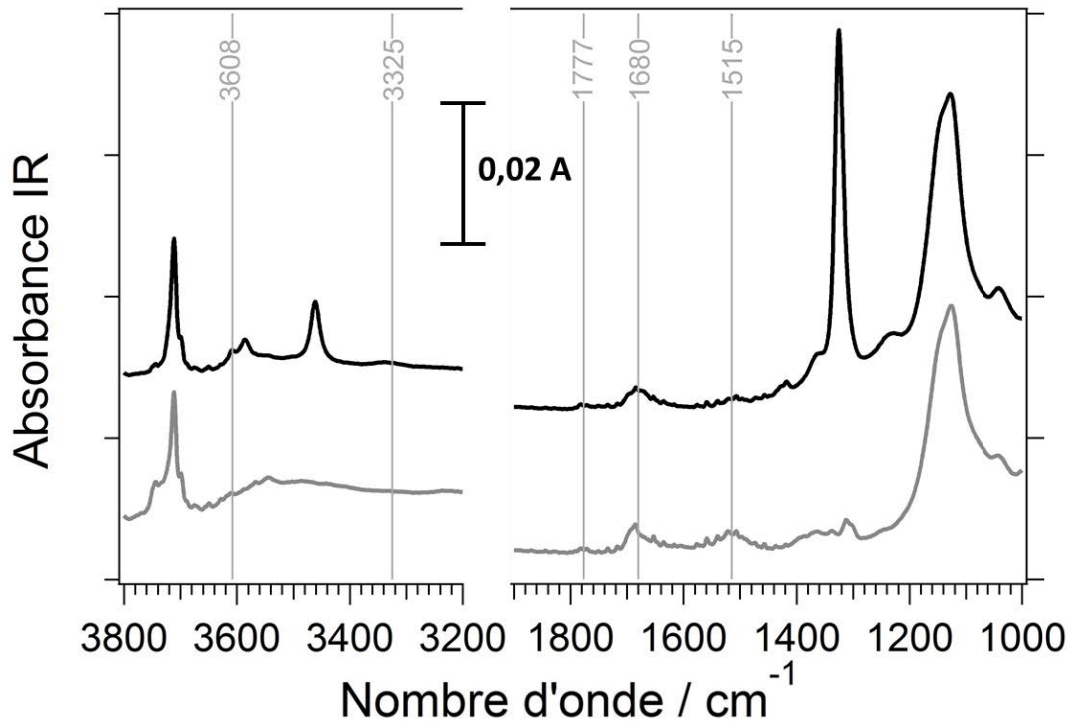


Figure V-16 : Spectres FTIR de $Zn_xMg_{1-x}O$ CVS exposé à l'hydrogène à température ambiante ($P_{H_2} = 100$ mbar) puis après retour sous vide ($P = 10^{-7}$ mbar).

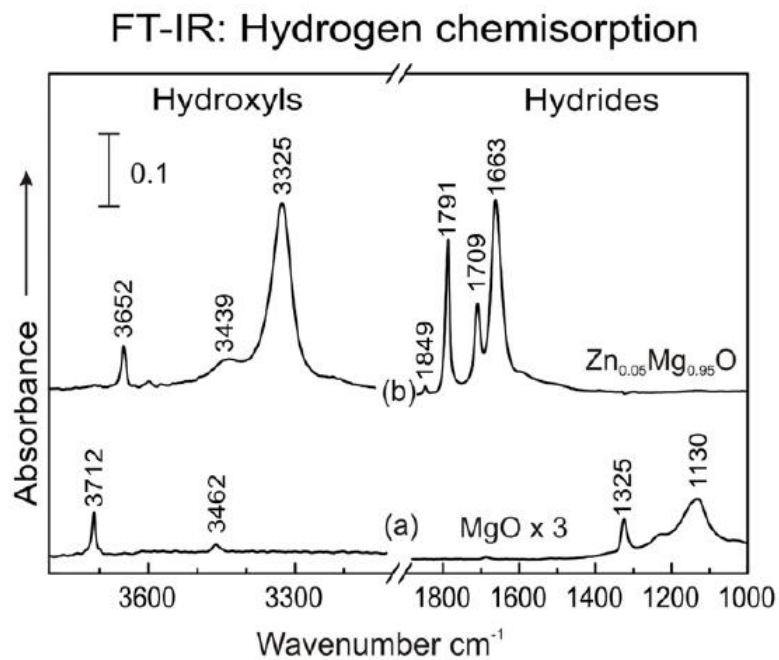


Figure V-17 : Spectres FTIR à température ambiante de l'hydrogène adsorbé sur (a) MgO et (b) $Zn_{0.05}Mg_{0.95}O$. Figure tirée de [Stankic 2010], reproduite avec la permission de l'éditeur *IOP Publishing*.

De plus, les nouvelles bandes observées ici peuvent être rapprochées de celles observées par Stankic *et al.* [Stankic 2010] lors de l'adsorption de l'hydrogène sur un oxyde mixte $Zn_{0.05}Mg_{0.95}O$ (Figure V-17). Dans leur cas, le spectre FTIR de l'échantillon, contenant une plus forte concentration de zinc que dans ce travail, ne présente aucune des bandes caractéristiques de MgO. En revanche, le spectre est dominé par des bandes de forte intensité à 3652, 3325, 1791, 1709 et 1663 cm^{-1} qui peuvent être comparées aux bandes qui sont observées ici à 3608, 3325, 1777 et 1680 cm^{-1} (Figure V-12) bien que l'association de la bande de fréquence 3325 cm^{-1} à ZnO hydroxylé soit ambiguë car cette bande est déjà présente sur le spectre de MgO (Figure V-18). Seule la bande de fréquence 1515 cm^{-1} (Figure V-12) n'a pas été observée par Stankic *et al.* Etant donné la faible quantité de zinc présent dans l'échantillon étudié ici, par rapport à celui de Stankic *et al.* saturé en chaînes de Zn-O sur les arêtes, cette nouvelle bande pourrait éventuellement être associée aux extrémités des chaînes de Zn-O.

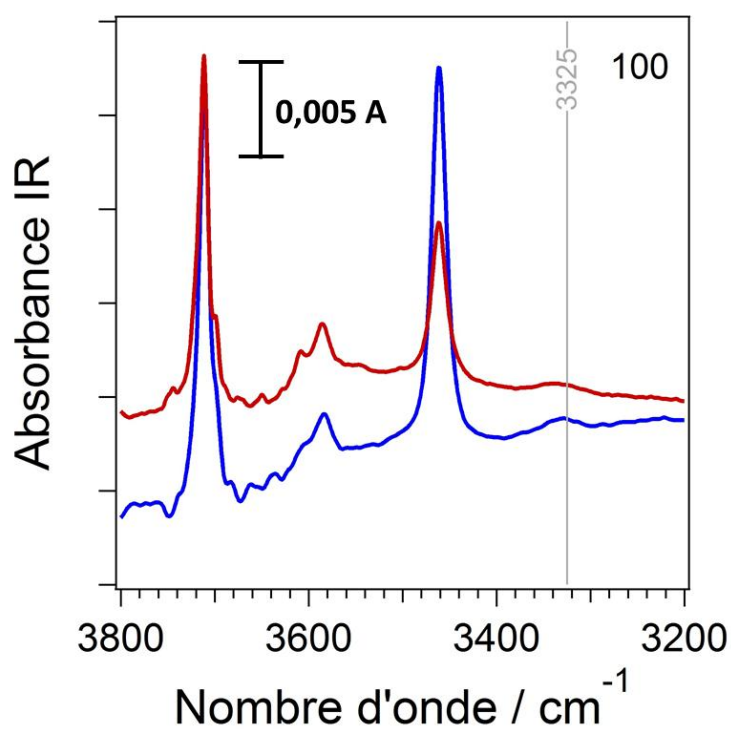


Figure V-18 : Adsorption d'hydrogène à $P_{H_2} = 100$ mbar sur $Zn_xMg_{1-x}O$ (rouge) et MgO (bleu). Notons la présence d'une bande à 3325 cm^{-1} comparable à ce qui est observée par Stankic *et al.* (Figure V-17) sur les deux spectres.

L'adsorption d'hydrogène sur les poudres CVS de $Zn_xMg_{1-x}O$ préparées dans le présent travail complète ce qu'avait montré l'adsorption d'eau. Seule une fraction des sites de surface est occupée par le zinc, puisque le spectre FTIR de la poudre hydrogénée présente toutes les structures propres à l'adsorption de l'hydrogène sur MgO qui, rappelons-le, s'effectue sur les défauts. Par contre, la présence de l'oxyde de zinc en surface est bien réelle. Les bandes spécifiques à l'adsorption sur ZnO « cubique » ségrégué observées au préalable [Stankic 2010] sont mises en évidence ici. Cependant, alors que la signature vibrationnelle des sites hydrogénés de MgO était gommée dans le cas des poudres $Zn_{0.05}Mg_{0.95}O$ [Stankic 2010], elle reste bien visible dans le cas présent. Une remarque est que les similitudes entre les fréquences des bandes spécifiques de $Zn_xMg_{1-x}O$ observées d'une part dans le présent travail et d'autre part par Stankic *et al.* suggèrent un état chimique du zinc presque indépendant de la teneur de ce métal dans l'oxyde mixte.

V-3 Application potentielle de ZnO-MgO dans le domaine biomédical

V-3.1 Interactions des nanoparticules avec les bactéries

De précédentes études sur les interactions entre nanoparticules et bactéries ont révélé que des nanoparticules de ZnO, MgO et TiO₂, ont tendance à s'accrocher à la membrane bactérienne avant de l'endommager, et/ou pénétrer au sein de la cellule bactérienne. Alors que MgO présente une activité bactéricide qui dépend fortement de la taille et de la concentration des nanoparticules, ZnO s'est montré bien plus efficace contre les bactéries. Cependant, de récentes études indiquent que l'oxyde de zinc peut avoir des effets nocifs sur les cellules humaines, contrairement à MgO. L'échantillon mixte composé d'oxydes purs ZnO et MgO, préparé par combustion d'alliage Zn₁₀Mg₉₀ (cf. V-1.1) peut combiner l'activité antibactérienne de ZnO avec la biocompatibilité de MgO, ce qui a motivé l'étude de ses effets bactéricides et toxiques [Vidic 2013].

Les effets antibactériens des nanopoudres de ZnO-MgO ont été étudiés et comparés à ceux des particules de ZnO et MgO en observant la croissance des populations de deux types de bactéries : E. coli (Gram négatif) et B. subtilis (Gram positif). La différence entre ces deux types de bactéries réside dans la constitution de la paroi bactérienne. L'étude a été faite en

mesurant l'évolution en fonction du temps de la densité optique, proportionnelle à la densité de population des bactéries (Figure V-19). Après 24 h d'incubation, les analyses ont montré que le ZnO-MgO élimine complètement la population de *B. subtilis* et seulement en partie les bactéries *E. coli*. Cela suggère qu'il y a une sélectivité entre les bactéries de type Gram positive contrairement aux cellules traitées au ZnO où les deux types de bactéries ont été détruits. Cette spécificité est probablement due à la différence des structures membranaires des deux types de bactéries. Les images TEM correspondantes, montrant la morphologie des bactéries *B. subtilis* au contact des nanopoudres, révèlent un endommagement cellulaire et une fuite du contenu interne provoqué par ZnO-MgO (Figure V-20).

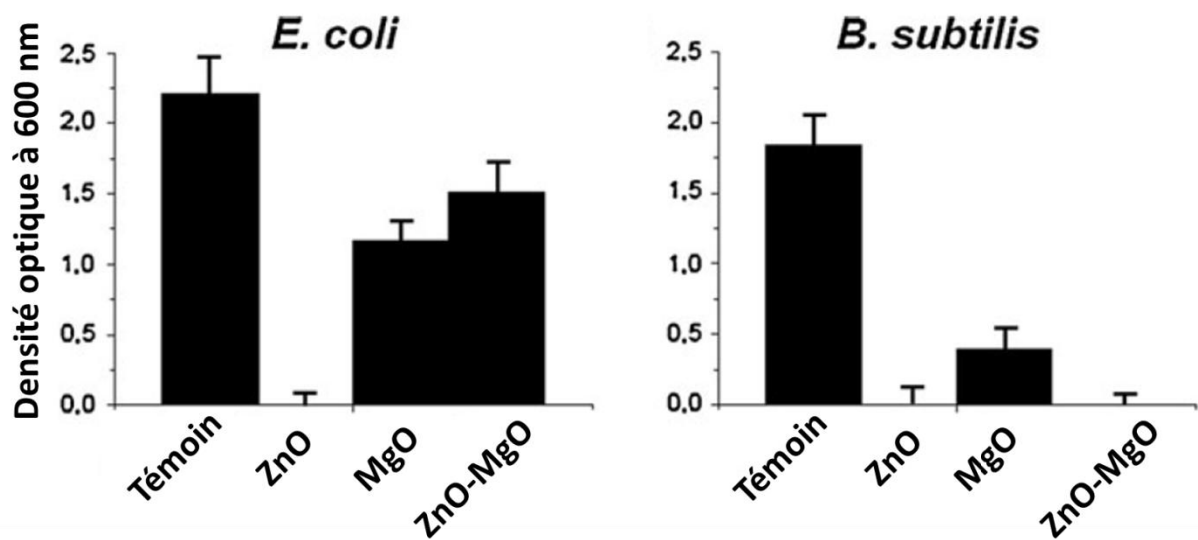


Figure V-19 : Efficacité antibactérienne des nanoparticules de ZnO, MgO, ZnO-MgO à 1 mg.mL^{-1} testées sur *E. coli* et *B. subtilis* après 24 h d'incubation. Notons que ZnO élimine complètement les deux souches de bactéries alors que ZnO-MgO n'élimine que les bactéries *B. subtilis*.

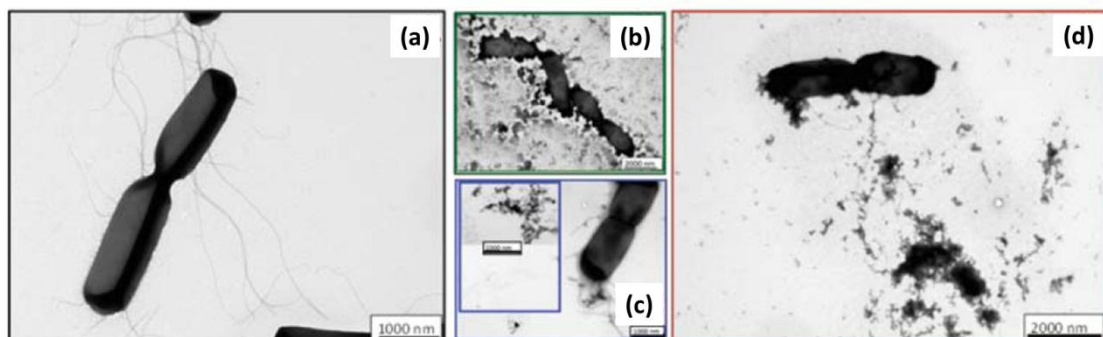


Figure V-20 : Images TEM de *B. subtilis* (a) non traité, (b) traité à ZnO, (c) MgO et (d) ZnO-MgO.

Les applications des nanoparticules en tant qu'agents antibactériens ne sont possibles que si elles sont inoffensives pour l'homme. Il est donc essentiel d'étudier leur cytotoxicité. Pour cela, les effets toxiques des nanoparticules de ZnO, MgO, et ZnO-MgO ont été étudiés sur des cellules de mammifères (HeLa^{§§}). Les nanopoudres ont été ajoutées dans des cultures cellulaires pendant 24 h à une concentration de 1 mg.mL⁻¹ dans des conditions optimales pour l'activité antibactérienne. Les images de microscopie optique présentées en Figure V-21, qui montrent la morphologie des cellules au contact des oxydes métalliques, indiquent que les cellules traitées par ZnO-MgO ou MgO n'évoluent pas au cours du temps, contrairement à celles traitées par ZnO seul qui présentent un fort endommagement. Cette analyse cytotoxique suggère que ZnO-MgO n'est pas toxique pour les cellules de mammifères. Cette étude met en évidence non seulement l'efficacité antibactérienne de ZnO-MgO sur les bactéries de type Gram positive, mais également la biocompatibilité de ce mélange d'oxydes.

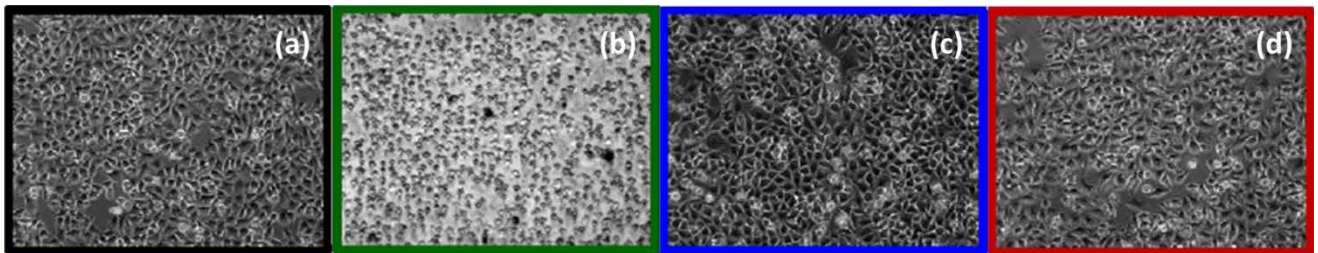


Figure V-21 : Images de microscopie optique de cellules de mammifères HeLa (a) non traité, (b) traité à ZnO, (c) MgO et (d) ZnO-MgO.

V-3.2 Influence des milieux de culture sur les propriétés de ZnO-MgO

Pour élucider les mécanismes antibactériens et ceux qu'implique la toxicité de ZnO-MgO, une étude a été effectuée sur l'influence des milieux de cultures bactérienne et cellulaire sur les propriétés physico-chimiques des nanoparticules de ZnO-MgO [Vidic 2014]. Nous avons observé par microscopie électronique et spectroscopie d'absorption UV-visible les modifications de la morphologie et des propriétés d'absorption des nanoparticules de ZnO-MgO en interaction avec les milieux dans lesquels sont cultivées les bactéries et les cellules de mammifères étudiées en microbiologie.

^{§§} Lignée cellulaire cancéreuse d'origine humaine dont l'usage est très courant dans les laboratoires de recherche en biologie

V-3.2.1 Effets de l'eau

Avant d'étudier les nanoparticules de ZnO-MgO en présence des milieux de culture, une première observation a été faite sur les effets de l'eau, principal constituant des solutions à étudier, sur ZnO-MgO. L'échantillon a été dissous dans de l'eau ultra-pure avec une concentration massique de 10 mg.mL^{-1} , tout de suite après la combustion de l'alliage. Après 30 minutes dans un bain à ultrasons, le soluté est recueilli par centrifugation puis séché à l'air pendant 24 h. La poudre est ensuite collectée puis recuite suivant le protocole décrit en II-1.3.

Lorsque l'échantillon de ZnO-MgO est traité à l'eau, on constate un endommagement des cristallites cubiques de MgO (Figure V-22a). Cette observation est en accord avec des études précédentes qui ont montré que les nanoparticules de MgO dissoutes dans l'eau passent d'une forme cubique à facettes (100) à une forme octaédrique à facettes (111) [Hacquart 2007, Geysmans 2009], ce qui altère les sites spécifiques de surface. De plus, plus aucune des formes caractéristiques de ZnO observées sous vide, tétrapodes et nanobâtonnets, n'est visible. Cela s'explique par une dissolution des nanoparticules de ZnO dans l'eau [Vidic 2014].

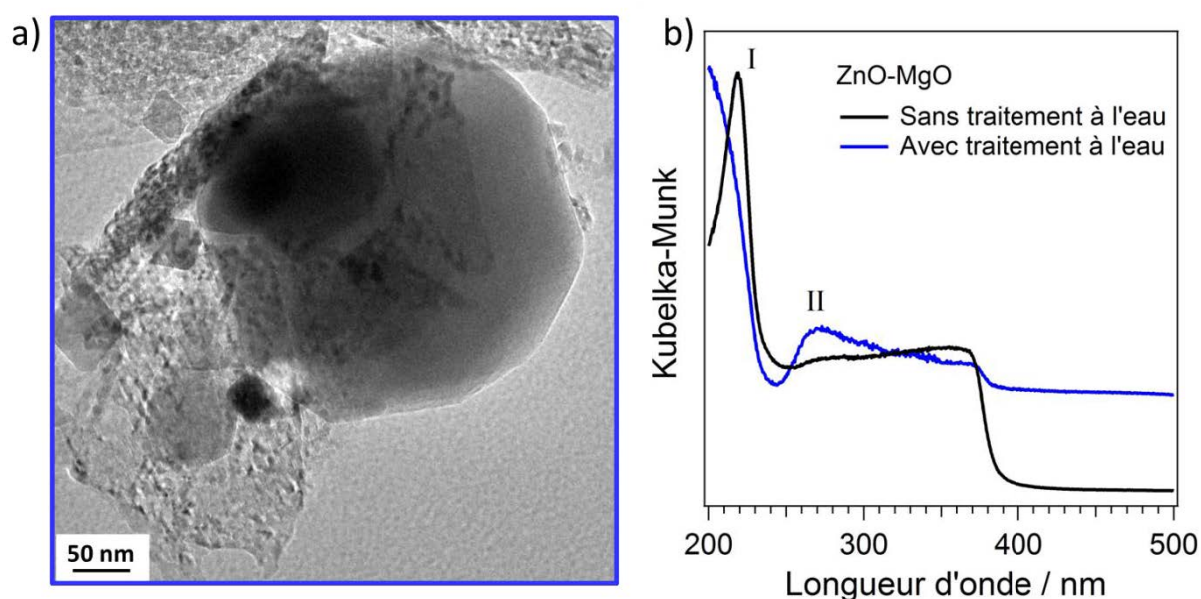


Figure V-22 : a) Image TEM de ZnO-MgO traité à l'eau et b) spectre de DR UV-visible correspondant (bleu) comparé à celui de ZnO-MgO qui n'a pas subi de traitement à l'eau (noir). Notons l'absence de toute nanostructure relative à ZnO et une dégradation de la morphologie cubique de MgO, initialement observée dans l'échantillon sans traitement à l'eau (Figure V-2a), qui résultent en des changements dans les propriétés optiques.

Les changements morphologiques observés par TEM résultent en une redistribution des sites spécifiques de surface, qui modifient les propriétés optiques. Figure V-22b, on observe par spectroscopie de réflectance diffuse UV-visible un déplacement vers le bleu de la bande I qui, de plus, s'élargit, suggérant que les arêtes des cubes MgO sont affectées par le traitement à l'eau. L'intensité accrue de la bande II, attribuée à la réponse optique des sites 3C de surface de MgO, révèle la formation de tels sites. Enfin, le déplacement vers le rouge du seuil d'absorption observé autour de 375 nm, typique de ZnO, indique la création de nouveaux états dans la bande interdite de ZnO dans l'eau.

V-3.2.2 Effets des milieux biologiques

Le comportement des nanoparticules de ZnO-MgO a été observé par cryo-TEM et spectroscopie d'absorption UV-visible, dans deux milieux biologiques différents : LB^{***} pour la culture bactérienne, et RPMI^{†††} pour la culture cellulaire. La méthode de cryo-TEM consiste à geler une goutte de solution déposée sur une grille adaptée au microscope, en plongeant la grille dans de l'éthane liquide. La grille est ensuite maintenue à 90 K pour éviter toute évaporation et cristallisation de l'échantillon pendant l'observation. Les mesures d'absorption UV-visible ont été effectuées en transmission, sur l'appareil utilisé tout au long du présent travail. Les références ont été l'eau ultra-pure pour les mesures sur les milieux de culture sans particules, et les milieux LB et RPMI pour les mesures sur les nanoparticules en solution.

L'image cryo-TEM (Figure V-23a) révèle que la morphologie des nanoparticules ZnO-MgO en suspension dans le milieu LB pendant 24 h est altérée de la même manière qu'avec le traitement à l'eau (cf. V-3.2.1). Les cristallites MgO évoluent vers des formes octaédriques, et les nanostructures relatives à ZnO ne sont plus observables. Les spectres d'absorption UV-visible ne montrent aucune caractéristique spécifique de ZnO-MgO (Figure V-22b). La principale contribution de l'absorption optique provient du milieu LB. Au bout de 24 h, on constate une diminution d'intensité de l'absorption optique suite à la mise en solution des nanoparticules. Cette baisse d'intensité indique que la concentration des molécules présentes dans le milieu diminue, ce qui peut être expliqué par une adsorption sur la surface des nanoparticules. Cette interaction nanoparticules-molécules peut perturber l'efficacité antibactérienne de ZnO-MgO.

^{***} Solution de Luria-Bertani : milieu de culture bactérienne

^{†††} Milieu Roswell Park Memorial Institute : milieu de culture cellulaire traditionnellement pour la culture de cellules humaines

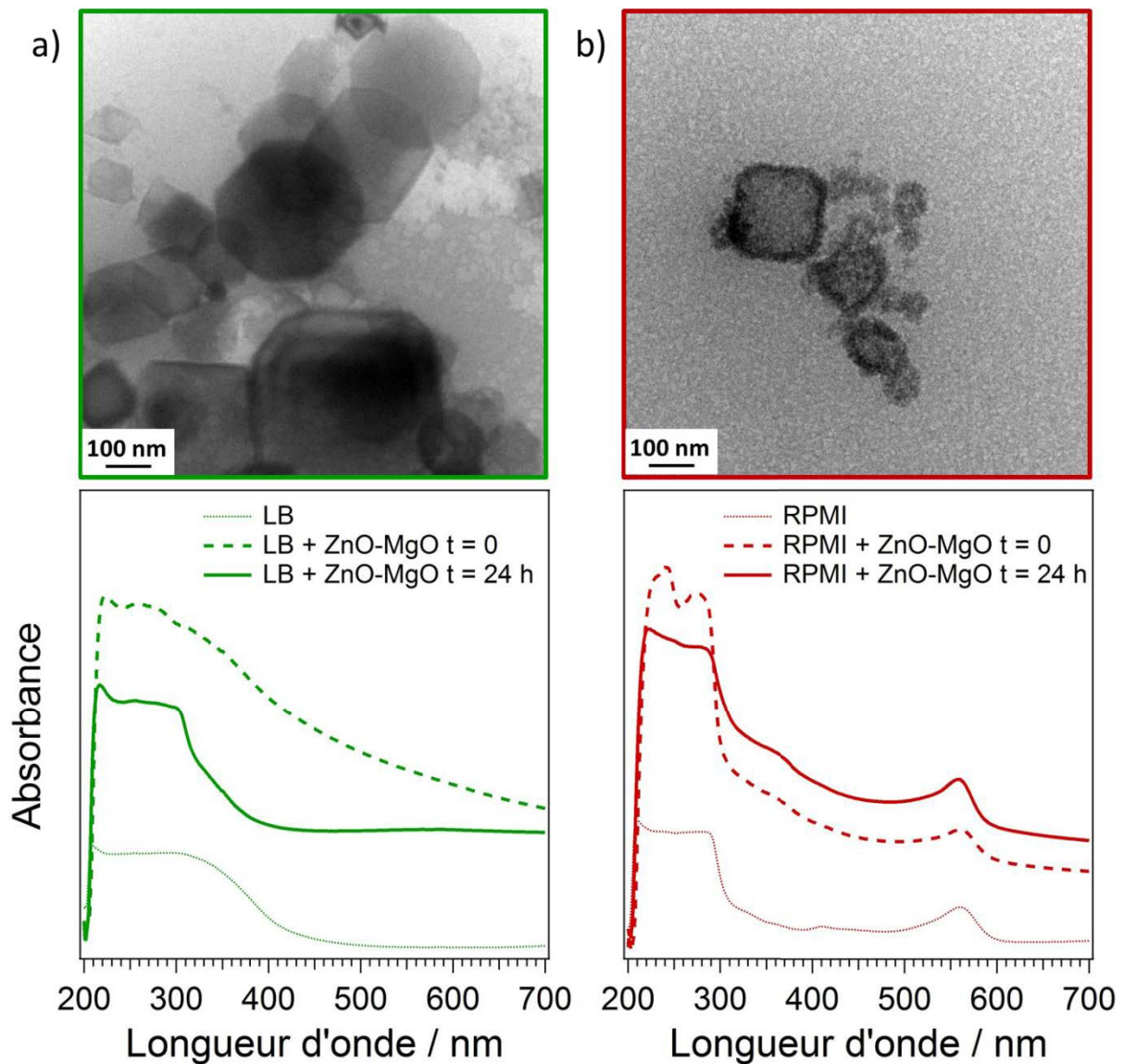


Figure V-23 : Images cryo-TEM et spectres d'absorption UV-visible des nanoparticules de ZnO-MgO dans les milieux de culture a) bactérienne LB (vert) et b) cellulaire RPMI contenant 10 % de FBS (rouge). Les nanoparticules ont été placées pendant 24 h dans chacune des solutions avant l'observation au microscope électronique. Les spectres d'absorption des milieux de culture en présence de nanoparticules ZnO-MgO aux temps $t = 0$ et $t = 24$ h sont comparés à ceux des milieux de culture seuls. Notons la forme octaédrique adoptée par les nanoparticules dans le milieu LB, et une forme presque cubique parmi des nanostructures de forme irrégulière. La diminution en intensité des spectres d'absorption UV-visible après 24 h signale une diminution de concentration des molécules présentes en solution.

Lorsque les nanoparticules sont introduites dans le milieu RPMI (Figure V-23b), qui contient 10 % de sérum de veau fœtal (FBS), les nanocubes de MgO sont endommagés et évoluent vers des formes irrégulières tandis que les nanostructures de ZnO disparaissent. Dans le domaine biologique, les nanoparticules en suspension dans un milieu sont réputées être rapidement entourées par différentes biomolécules, en particulier des protéines. On peut donc

supposer que la raison de l'endommagement provient de protéines présentes dans le milieu, notamment le FBS, qui forme une couronne autour des nanoparticules. De la même manière que ce qui a été observé dans le milieu LB, les spectres d'absorption UV-visible ne manifestent aucune contribution spécifique à ZnO-MgO, mais un profil essentiellement dû aux molécules présentes dans le milieu. Au bout de 24 h d'incubation, l'absorption entre 200 et 300 nm diminue, tandis qu'elle augmente au-delà de 300 nm. Cette augmentation d'absorption révèle la production de nouvelles transitions électroniques qui suggère la formation de complexes entre les nanoparticules ZnO-MgO et les molécules du milieu, en accord avec ce qui est observé sur l'image de cryo-TEM.

V-3.2.3 Détermination du rôle de l'albumine dans le milieu RPMI

Pour finir, la toxicité envers les cellules de mammifères a été observée en fonction du milieu environnant. Des cellules MDCK^{***} ont été incubées pendant 24 h en présence de nanoparticules à concentrations de 0,1 et 1 mg.mL⁻¹, dans deux solutions RPMI, l'une contenant 10 % de FBS et l'autre de l'albumine de sérum bovin (BSA) à 0,4 mg.mL⁻¹ qui est le principal constituant du sérum FBS. La Figure V-24 présente des images de microscopie de chacune des solutions. Afin de mieux visualiser les cellules qui subsistent, un colorant a été injecté dans les solutions. On constate alors que l'effet des nanoparticules sur les cellules est drastique en milieu contenant du BSA seul où moins de 7 % des cellules ont survécu, alors qu'elles sont pratiquement inoffensives envers les cellules en présence de FBS. Cela signifie que le BSA seul ne peut empêcher la cytotoxicité des nanoparticules, et donc il est probable que certaines des protéines, autres que l'albumine, présentes dans le FBS exercent un rôle protecteur contre la toxicité des nanoparticules de ZnO-MgO.

*** Madin-Darby canine kidney : population de cellules de l'épithélium rénal d'une espèce canine.

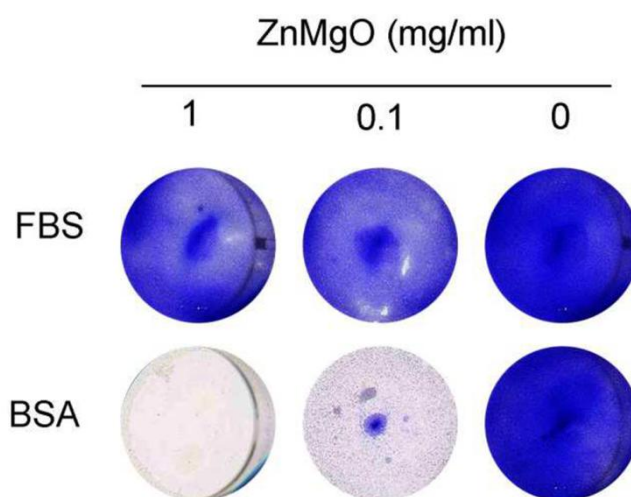


Figure V-24 : Cellules MDCK mises en présence de nanoparticules ZnO-MgO pendant 24 h dans le milieu RPMI contenant soit du serum FBS (10 %), soit l'albumine BSA (0,4 mg.mL⁻¹). Les cellules MDCK ont été colorées au cristal violet pour visualiser les endommagements cellulaires. Notons que, dans le milieu contenant le sérum FBS, les nanoparticules ZnO-MgO n'ont pas eu d'influence visible sur les cellules.

V-4 Conclusion

Les deux méthodes de synthèse, combustion d'alliage Zn₁₀Mg₉₀ et synthèse chimique en phase vapeur, ont été employées pour fabriquer soit un mélange d'oxydes ZnO-MgO soit un oxyde mixte Zn_xMg_{1-x}O. Les conditions statiques du système utilisé pour la synthèse par combustion, qui entraînent une oxydation instantanée des métaux en phase vapeur, ne favorisent pas la formation d'oxydes mixtes, ce qui aboutit à une séparation de phase. En revanche, les nanoparticules mixtes Zn_xMg_{1-x}O ont pu être produites avec succès par la méthode CVS, grâce aux conditions dynamiques dans lesquelles les deux métaux ont pu se combiner avant d'être oxydés.

Les proportions de Zn/Mg ont pu être variées en jouant sur les paramètres de synthèse. Les propriétés optiques qui en résultent sont différentes de celles des oxydes purs, témoignant de l'obtention d'un nouveau matériau. Ce résultat implique qu'il est possible d'ajuster les propriétés optiques de Zn_xMg_{1-x}O pour une application désirée, simplement en manipulant les paramètres de synthèse. Cependant, seules les faibles concentrations relatives en zinc ($x < 0,5$) permettent d'obtenir des oxydes mixtes Zn_xMg_{1-x}O.

L'adsorption de l'eau et de l'hydrogène sur un échantillon $Zn_xMg_{1-x}O$ à faible teneur en zinc ($x < 1 \%$) a révélé des changements de réactivité de surface de l'oxyde mixte. Dans le cas de l'adsorption de la vapeur d'eau, les différences sont observées essentiellement aux faibles pressions d'exposition, là où les sites de basse coordinence de MgO, défauts ponctuels et marches, jouent un rôle crucial. La présence de zinc diminue clairement l'activité de ces sites. Aux fortes pressions partielles d'exposition à la vapeur d'eau ($> 10^{-5}$ mbar), les spectres FTIR deviennent semblables à ceux de MgO, sans influence du zinc. Lors de l'exposition à l'hydrogène de $Zn_xMg_{1-x}O$, la mise en évidence d'une adsorption propre à l'oxyde de zinc en parallèle à l'adsorption sur MgO démontre la tendance à la ségrégation superficielle du zinc à la surface des particules d'oxyde mixte. Cet ensemble de résultats montre que le zinc tend à ségréger à la surface de $Zn_xMg_{1-x}O$ et à occuper les sites de basse coordinence et peut, même aux très faibles teneurs volumiques, avoir un impact significatif sur les propriétés de surface.

Enfin, le mélange d'oxydes ZnO-MgO obtenu par combustion d'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$ a révélé un potentiel antibactérien prometteur grâce à la combinaison des propriétés bactéricides de ZnO et non-toxiques de MgO. Les nanoparticules ZnO-MgO présentent une sélectivité contre les bactéries *B. subtilis*, probablement en raison de la structure membranaire de celles-ci. Une étude de la cytotoxicité des nanoparticules ZnO-MgO en fonction des milieux environnants révèle des interactions entre les molécules présentes dans les milieux de culture bactérienne et les nanoparticules : la concentration des molécules présentes dans le milieu diminue, ce qui indique que ces molécules se lient aux nanoparticules. Les observations sur les nanoparticules placées dans les milieux de culture cellulaire montrent que la cytotoxicité de ZnO-MgO dépend fortement de l'environnement, ce qui est à considérer pour de nouveaux usages dans le domaine biomédical.

Chapitre VI : Conclusion

L'objectif du présent travail était de s'appuyer sur une continuité d'analyse, depuis les conditions de l'ultra-vide jusqu'à des pressions d'exposition proches de la normale, pour examiner l'adsorption sur des poudres d'oxydes. La préparation initiale des échantillons sous ultra-vide était jugée essentielle pour observer des surfaces dont tous les sites sont libres d'adsorbat. L'étude de matériaux oxydes divisés se justifiait par leur importance pratique et aussi par la facilité qu'ils offrent pour l'analyse vibrationnelle. La motivation de cette approche originale était de découvrir des états d'adsorption nouveaux dans une gamme de pression rarement explorées dans le cas des matériaux divisés et affichait l'ambition de caractériser des orientations des facettes des nanoparticules. Il a été choisi d'étudier la réactivité de l'oxyde de zinc, de l'oxyde de magnésium, et de l'oxyde mixte associé $Zn_xMg_{1-x}O$, vis-à-vis de la vapeur d'eau et l'hydrogène.

Une difficulté du projet était de parvenir à exposer totalement la surface d'une poudre à une atmosphère réactive sous pression réduite en une durée raisonnable. Les fumées de ZnO et MgO obtenues par combustion de métaux se sont révélées particulièrement pertinentes car leur aire spécifique de quelques mètres carrés par gramme permet l'exposition sous ultra-vide dans de bonnes conditions.

Les signatures des orientations cristallographiques des facettes exposées par les nanoparticules constitutives des fumées de ZnO ont été identifiées par spectroscopie infrarouge lors de l'adsorption de la vapeur d'eau, puis de l'hydrogène.

Les spectres infrarouge de l'adsorption d'eau sur les fumées de ZnO révèlent l'existence de l'orientation polaire $ZnO(000\bar{1})-O$ et des deux orientations non-polaires $ZnO(10\bar{1}0)$ et $ZnO(11\bar{2}0)$. Par comparaison avec les résultats d'autres groupes (observations effectuées sur monocristaux sous ultra-vide et simulations numériques), la bande à 3617 cm^{-1} est attribuée à l'hydroxylation de la surface $ZnO(000\bar{1})$. Les bandes à 3673 , 3240 , 3150 , 2500 et 1616 cm^{-1} sont associées à la surface $ZnO(10\bar{1}0)$ qui, à pression réduite, mêle les adsorptions moléculaire et dissociative de la molécule d'eau. La caractérisation de ces bandes permet ensuite d'attribuer par élimination les bandes à 3420 et 2850 cm^{-1} à l'hydroxylation de la surface $ZnO(11\bar{2}0)$, jamais observée jusque-là, en accord avec de récentes prévisions théoriques. La surface polaire $ZnO(0001)-Zn$ n'est pas mise en évidence en raison de la faible intensité de la bande infrarouge associée à l'hydroxylation de cette surface. Il est remarquable que toutes les bandes du spectre infrarouge obtenu après exposition à la vapeur d'eau sous

pression réduite des fumées de ZnO sont expliquées par la prise en compte de l'hydroxylation des trois orientations citées ($\text{ZnO}(000\bar{1})$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ et $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$), sans qu'aucune bande ne soit manquante. D'après les intensités des bandes d'absorption infrarouge observées ici, par comparaison avec les calculs publiés, la proportion relative des orientations non-polaires/polaires est évaluée à 75/25, en ligne avec la hiérarchie connue des énergies des surfaces concernées. Les fumées de ZnO se comportent donc comme des cristaux à facettes multiples définies.

Lors de l'exposition à la vapeur d'eau à des pressions partielles de vapeur d'eau supérieures au mbar, les bandes relatives aux surfaces $\text{ZnO}(000\bar{1})$ et $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$ restent inchangées mais les signatures associées à l'orientation $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ sont totalement transformées. L'eau moléculaire est éliminée et la conformation hydroxylée sous pression réduite disparaît. Elle est remplacée par une nouvelle conformation qui se traduit par l'apparition d'une bande à 3555 cm^{-1} . La définition des conformations établie lors de l'exposition à pression réduite est confortée par les évolutions différentes de ces conformations aux pressions de vapeur d'eau les plus élevées du domaine étudié.

La connaissance des orientations cristallographiques des poudres de ZnO permet également d'identifier les bandes d'absorption de l'hydrogène (à partir de 10^{-4} mbar) sur les facettes $\text{ZnO}(000\bar{1})$, $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ et $\text{ZnO}(11\bar{2}0)$, qui sont mises en évidence pour la première fois grâce à la manipulation des poudres sous ultra-vide. Ces bandes se maintiennent aux pressions partielles d'hydrogène croissantes (jusqu'à 100 mbar), alors qu'apparaissent les bandes classiquement associées à l'adsorption d'hydrogène dite de type I (réversible). Cette observation conduit à suggérer que les bandes réversibles sont dues à une adsorption sur défauts et non à la transformation de l'adsorbat présent sur une face régulière, un sujet en débat entre groupes théoriciens.

L'adsorption d'eau sur des poudres d'oxyde de magnésium MgO a été analysée en combinant la spectroscopie de photoémission X, la désorption thermique et la spectroscopie infrarouge sous ultra-vide. Trois étapes sont caractérisées.

L'adsorption sur les défauts ponctuels a lieu à partir d'une exposition à la vapeur d'eau à 10^{-8} mbar. Elle se traduit par des signatures vibrationnelles autour de 3740 cm^{-1} et $3727\text{-}3711 \text{ cm}^{-1}$ pour les adsorptions respectives sur les sites de coordinence 3C et sur les lacunes

d'oxygène, qui sont discutées sur la base de la comparaison avec l'adsorption d'hydrogène. Dans une seconde étape, à partir d'une pression d'exposition de 10^{-6} mbar, un spectre infrarouge caractéristique de l'adsorption sur marches $\langle 100 \rangle$ est observé. Il est accompagné d'autres bandes qui sont attribuées à l'adsorption sur défauts. En particulier, il est montré par photoémission que l'eau moléculaire adsorbée qui apparaît à ce stade (bande de déformation de la molécule d'eau observée vers 1635 cm^{-1}) correspond à une espèce minoritaire. Jusqu'à 10^{-5} mbar de pression partielle de vapeur d'eau, la désorption thermique indique un recouvrement de moins de 10 % d'une monocouche, et les résultats XPS révèlent un déplacement chimique compris entre 1 et 1,5 eV. A partir d'une pression d'exposition de 10^{-4} - 10^{-3} mbar, les conformations correspondant à l'hydroxylation des marches disparaissent et les terrasses (100) s'hydroxylent totalement. La surface se recouvre d'environ une monocouche de groupements hydroxyle. Le déplacement chimique associé aux groupements hydroxyle atteint 2 eV. Un réarrangement de la surface qui conduit le spectre infrarouge vers un profil nouveau se produit, dont certaines bandes se rapprochent de celles associées à la brucite.

Lors de la déshydroxylation de MgO après hydroxylation à saturation, le déplacement chimique diminue (de 2 à ~ 1 eV) avec le recouvrement de façon symétrique à ce qui a été vu lors de l'adsorption. Jamais observée auparavant, cette variation indique un changement d'environnement entre hydroxylation sur défauts et hydroxylation sur terrasses (100). De fait, adsorption et désorption suivent des chemins différents comme le montrent la spectroscopie infrarouge et la photoémission. De plus, des cycles d'adsorption/désorption d'eau modifient la surface dont le comportement s'écarte progressivement de celui de l'orientation (100). Cette évolution est à rapprocher de la brutale modification du spectre infrarouge des fumées exposées à la vapeur d'eau sous 10^{-4} - 10^{-3} mbar par rapport à ce qu'il était à 10^{-5} mbar. Les deux événements indiquent une restructuration de la surface (100), en accord avec des observations expérimentales effectuées par microscopie à forces atomiques et une simulation numérique récente.

Le modèle communément admis, qui décrit la surface (100) de MgO comme insensible aux expositions répétées à l'eau est remis en question. Utile pour décrire la surface (100) nue ou à faible taux d'hydroxylation, il est discutable aux pressions supérieures à 10^{-5} mbar, ce qui amène à reconsidérer la représentation des surfaces exposées dans ces conditions, d'autant qu'elles sont très fréquemment rencontrées.

La préparation de l'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$ a nécessité une étude particulière. Alors que la combustion d'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$ conduit à une séparation de phase ZnO-MgO, la synthèse chimique en phase vapeur produit, aux faibles teneurs en zinc, une poudre qui a les caractéristiques d'un oxyde mixte. Les cristallites, similaires à ceux de MgO, présentent des propriétés d'absorption optique modulables, situées entre celles des deux oxydes purs.

L'échantillon $Zn_xMg_{1-x}O$ qui a été étudié ne possédait qu'une très faible teneur en zinc, bien inférieure au pour cent. Les spectres infrarouge des poudres hydroxylées ou hydrogénées ne présentent aucune bande associée aux orientations définies de ZnO, et sont globalement semblables à ceux de MgO. Cependant, aux pressions de vapeur d'eau où l'adsorption n'a lieu que sur défauts (3C et 4C), la présence de zinc inhibe en partie l'hydroxylation de MgO. Les spectres d'adsorption d'eau deviennent semblables à ceux observés sur MgO aux pressions d'exposition supérieures à 10^{-5} mbar, lorsque le rôle des défauts diminue. L'adsorption de l'hydrogène fait apparaître, à côté des bandes dues à l'hydrogénation de MgO, de nouvelles bandes aux fréquences 3608, 3325, 1777, 1680 et 1515 cm^{-1} , qui sont comparables à celles qui ont été attribuées à la décoration des sites 4C de MgO par ZnO. Ces résultats montrent que le zinc présent même en faible teneur dans $Zn_xMg_{1-x}O$ tend à ségréger vers les sites de basse coordinence de la surface de MgO.

Les effets antibactériens et toxicologiques du mélange d'oxydes ZnO-MgO formé par combustion d'alliage $Zn_{10}Mg_{90}$ ont été comparés à ceux des oxydes purs ZnO et MgO. Les nanoparticules de ZnO présentent des effets bactéricides mais sont toxiques vis-à-vis des cellules de mammifères. Les particules de MgO, moins efficaces contre les bactéries, n'ont pas d'effet sur les cellules. L'échantillon mixte ZnO-MgO présente des effets synergiques, une biocompatibilité similaire à MgO, et une activité antibactérienne comparable à ZnO qui est, de plus, sélective aux bactéries de type Gram positif. Cependant, ces propriétés peuvent être altérées par les milieux de culture cellulaire et bactérienne. Les acides aminés constituant les milieux de culture bactérienne peuvent se lier à la surface des nanoparticules, réduisant leurs propriétés antibactériennes. De la même manière, des protéines présentes dans les milieux de culture cellulaire entourent les nanoparticules d'une couronne qui, protégeant cellules, module la cytotoxicité des nanoparticules.

Objectif de ce mémoire, la continuité d'analyse de matériaux divisés des conditions de l'ultra-vide aux pressions voisines de la normale a montré sa pertinence. Les toutes premières

étapes de l'adsorption ont été identifiées grâce à la préparation de surfaces initialement propres, et les étapes suivantes ont été individualisées. Les rôles des orientations des facettes et des défauts ont été caractérisés. Par l'exploration de domaines nouveaux, l'approche proposée contribue à une meilleure connaissance de la surface des matériaux.

Ce travail de thèse ouvre des perspectives sur l'étude de surface des nanoparticules d'oxydes ZnO, MgO et $Zn_xMg_{1-x}O$. L'assimilation des poudres ZnO à une combinaison d'orientations cristallographiques définies permet d'explorer la surface de ces nanoparticules en jouant sur les rapports d'orientations polaires/non-polaires. Pour ce faire, l'approche utilisée tout au long de ce travail pourrait être appliquée sur des nanoparticules à morphologies différentes, qui peuvent être obtenues par diverses méthodes de synthèse telle que la méthode CVS. Dans la continuité des études menées sur les nanocubes MgO, une analyse plus approfondie sur la structure atomique locale de surface serait à effectuer par microscopie à champ proche. Quant à l'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$, il serait intéressant d'explorer son diagramme de phase. En effet, cet oxyde mixte, peu étudié sous forme de poudre, présente des propriétés modulables en fonction de la concentration en zinc. De plus, les proportions « extrêmes » en zinc/magnésium ont un impact sur la structure des nanoparticules. Les résultats obtenus sur l'efficacité antibactérienne du système ZnO-MgO ouvrent des champs à explorer dans le domaine biomédical. Les interactions entre les nanoparticules d'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$ et les bactéries pourraient être analysées au même titre que les nanoparticules ZnO-MgO, afin de déterminer l'influence de la structure et la composition de surface des particules sur les bactéries.

Références bibliographiques

- [Abriou 1999] Abriou D., Jupille J., *Surface Science* 430 (1999) L527-L532. Self-inhibition of water dissociation on magnesium oxide surfaces.
- [Anderson 1965] Anderson P. J., Horlock R. F., Oliver J. F., *Transactions of the Faraday Society* 61 (1965) 2754-2762. Interaction of water with the magnesium oxide surface.
- [Anderson 1986] Anderson A. B., Nichols J. A., *Journal of American Society* 108 (1986) 4742-4746. Hydrogen on zinc oxide. Theory of its heterolytic adsorption.
- [Aneggi 2014] Aneggi E., Wiater D., de Leitenburg C., Llorca J., Trovarelli A., *ACS Catalysis* 4 (2014) 172–181. Shape-dependent activity of ceria in soot combustion.
- [Bell 1980] Bell A. T., Hair M. L., *Vibrational Spectroscopies for Adsorbed Species*, ACS Symp. No 137 (American Chemical Society, Washington, DC, 1980).
- [Bocuzzi 1978] Bocuzzi F., Borello E., Zecchina A., Bossi A., Camia M., *Journal of Catalysis* 51 (1978) 150-159. Infrared study of ZnO surface properties.
- [Cabailh 2011] Cabailh G., Lazzari R., Cruguel H., Jupille J., Savio L., Smerieri M., Orzelli A., Vattuone L., Rocca M., *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 7161–7168. Stoichiometry-dependent chemical activity of supported MgO(100) films.
- [Carrasco 2010] Carrasco E., Brown M. A., Sterrer M., Freund H.-J., Kwapien K., Sierka M., Sauer J., *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 18207-18214. Thickness-dependent hydroxylation of MgO(001) thin films.
- [Catlow 2008] Catlow C. R. A., French S. A., Sokol A. A., Al-Sunaidi A. A., Woodley S. M., *Journal of Computational Chemistry* 29 (2008) 2234-2249. Zinc oxide: a case study in contemporary computational solid state chemistry.
- [Chapon 1985] Chapon C., Henry C. R., Chemam A., *Surface Science* 162 (1985) 747-754. Formation and characterization of small Pd particles deposited on MgO as a model catalyst.
- [Coluccia 1982] Coluccia S., Bocuzzi F., Ghiotti G., Morterra C., *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1* 78 (1982) 2111-2119. Infrared study of hydrogen adsorption on MgO, CaO and SrO.
- [Coluccia 1987] Coluccia S., Marchese L., Lavagnino S., Anpo M., *Spectrochimica Acta* 43A (1987) 1573-1576. Hydroxyls on the surface of MgO powders.
- [Coluccia 1988] Coluccia S., Lavagnino S., Marchese L., *Materials Chemistry and Physics* 18 (1988) 445-464. The hydroxylated surface of MgO powders and the formation of surface sites.
- [Cottura 2009] Cottura M., Rapport de stage Paris 6 (2009) : *Etude de la morphologie de fumées d'oxydes métalliques.*
- [Coustet 1997] Coustet V., Jupille J., *Nuovo Cimento della Societa Italiana di Fisica D – Condensed Matter Atomic Molecular and Chemical Physics Fluids Plasmas Biophysics* 19 (1997) 1657-1664. Hydroxyl groups on oxide surfaces.

- [**Cusco 2007**] Cuscó R., Alarcón-Lladó E., Ibáñez J., Artús L., Jiménez J., Wang B., Callahan M. J., *Physical Review B* 75 (2007) 165202. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO.
- [**Cushing 2004**] Cushing B. L., Kolesnichenko V. L., O'Connor C. J., *Chemical Reviews* 104 (2004) 3893-3946. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles.
- [**Deiana 2013**] Deiana C., Minella M., Tabacchi G., Maurino V., Fois E., Martra G., *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 307-315. Shape-controlled TiO₂ nanoparticles and TiO₂ P25 interacting with CO and H₂O₂ molecular probes: a synergic approach for surface structure recognition and physico-chemical understanding.
- [**Diwald 1999**] Diwald O., Hofmann P., Knözinger E., *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 713-721. H₂ chemisorption and consecutive UV stimulated surface reactions on nanostructured MgO.
- [**Diwald 2002**] Diwald O., Sterrer M., Knözinger E., *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 2811-2817. Site selective hydroxylation of the MgO surface.
- [**Djurisic 2006**] Djurisic A. B., Leung Y. H., *Small* (2006) 944-961. Optical properties of ZnO nanostructures.
- [**Drouilly 2012**] Drouilly C., Krafft J.-M., Averseng F., Casale S., Bazer-Bachi D., Chizallet C., Lecocq V., Vezin H., Lauron-Pernot H., Costentin G., *Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 21297-21307. ZnO oxygen vacancies formation and filling followed by in situ photoluminescence and in situ EPR.
- [**Duriez 1990**] Duriez C., Chapon C., Henry C. R., Rickard J. M., *Surface Science* 230 (1990) 123-136. Structural characterization of MgO(100) surfaces.
- [**Dzimbeg-Malcic 2011**] Dzimbeg-Malcic V., Barbaric-Mikocevic Z., Itric K., *Technical Gazette* 18 (2011) 117-124. Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper.
- [**Eischens 1958**] Eischens R. P., Pliskin W. A., *Advances in Catalysis* 10 (1958) 1-56. The infrared spectra of adsorbed molecules.
- [**Eischens 1962**] Eischens R. P., Pliskin W. A., Low M. J. D., *Journal of Catalysis* 1 (1962) 180-191. The infrared spectrum of hydrogen chemisorbed on zinc oxide.
- [**Eisenberg 1969**] Eisenberg D., Kauzmann W., *The structure and properties of water*, (Oxford University Press 1969).
- [**Ertl 1982**] Ertl G., *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* (CRC Press, Boca Raton, 1982).
- [**Escobedo Morales 2007**] Escobedo Morales A., Sanchez Mora E., Pal U., *Revista mexicana de fisica* S 53 (2007) 18-22. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures.
- [**Finocchi 2008**] Finocchi F., Hacquart R., Naud C., Jupille J., *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 13226-13231. Hydroxyl-defect complexes on hydrated MgO smokes.

- [**Fonoberov 2006**] Fonoberov V. A., Alim K. A., Balandin A. A., *Physical Review B* 73 (2006) 165317. Photoluminescence investigation of the carrier recombination processes in ZnO quantum dots and nanocrystals.
- [**Foster 2002**] Foster M., Furse M., Passno D., *Surface Science* 502–503 (2002) 102–108. An FTIR study of water thin films on magnesium oxide.
- [**Foster 2004**] Foster M., Passno D., Rudberg J., *Journal of Vacuum Science and Technology A* 22 (2004) 1640–1646. Fourier transform infrared study of methanol, water, and acetic acid on MgO(100).
- [**Foster 2005**] Foster M., D'Agostino M., Passno D., *Surface Science* 590 (2005) 31–41. Water on MgO(100) - An infrared study at ambient temperatures.
- [**French 2003**] French S. A., Sokol A. A., Bromley S. T., Catlow C. R. A., *Journal of Chemical Physics* 118 (2003) 317–320. Assignment of the complex vibrational spectra of the hydrogenated ZnO polar surfaces using QM/MM embedding.
- [**Frost 1999**] Frost R. L., Kloprogge J. T., *Spectrochimica Acta Part A* 55 (1999) 2195–2205. Infrared emission spectroscopic study of brucite.
- [**Geysersmans 2009**] Geysersmans P., Finocchi F., Goniakowski J., Hacquart R., Jupille J., *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 2228–2233. Combination of (100), (110) and (111) facets in MgO crystals shapes from dry to wet environment.
- [**Gheisi 2014**] Gheisi A. R., Neygandhi C., Sternig A. K., Carrasco E., Marbach H., Thomele D., Diwald O., *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 23922–23929. O₂ adsorption dependent photoluminescence emission from metal oxide nanoparticles.
- [**Ghiotti 1993**] Ghiotti G., Chiorino A., Boccuzzi F., *Surface Science* 287/288 (1993) 228–234. Surface chemistry and electronic effects of H₂ (D₂) on two different microcrystalline ZnO powders.
- [**Ghobadi 2013**] Ghobadi N., *International Nano Letters* (2013). Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure.
- [**Giordano 1998**] Giordano L., Goniakowski J., Suzanne J., *Physical Review Letters* 81 (1998) 1271–1273. Partial dissociation of water molecules in the (3x2) water monolayer deposited on the MgO(100) surface.
- [**Goniakowski 1995**] Goniakowski J., Noguera C., *Surface Science* 330 (1995) 337–349. Theoretical investigation of hydroxylated oxide surfaces.
- [**Gribov 2004**] Gribov E. N., Bertarione S., Scarano D., Lamberti C., Spoto G., Zecchina A., *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 16174–16186. Vibrational and thermodynamic properties of H₂ adsorbed on MgO in the 300–20 K interval.
- [**Griffin 1982**] Griffin G. L., Yates J. T., *Journal of Chemical Physics* 77 (1982) 3744–3750. Adsorption studies of H₂ isotopes on ZnO: coverage-induced IR frequency shifts and adsorbate geometry.

[Griffiths 1986] Griffiths P. R., de Haseth J. A., *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Wiley, New York, 1986).

[Hacquart 2005] Hacquart, R., Krafft, J.-M., Costentin, G. Jupille J., *Surface Science* 595 (2005) 172-182. Evidence for emission and transfer of energy from excited edge sites of MgO smokes by photoluminescence experiments.

[Hacquart 2006] Hacquart R., Thèse Paris 6 (2006) : *Sites de surface des fumées d'oxyde de magnésium.*

[Hacquart 2007] Hacquart R., Jupille J., *Chemical Physics Letters* 439 (2007) 91-94. Hydrated MgO smoke crystals from cubes to octahedra.

[Hawkins 2005] Hawkins S., Kumi G., Malyk S., Reisler H., Wittig C., *Chemical Physics Letters* 404 (2005) 19-24. Temperature programmed desorption and infrared spectroscopic studies of thin water films on MgO(100).

[Heo 2005] Heo Y. W., Norton D. P., Pearton S. J. *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 073502. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy.

[Hitchman 1993] Hitchman M. L., Jensen K. F., *Chemical vapor deposition: Principles and applications* (Academic Press, London, 1993).

[Howard 1984] Howard J., Braid I. J., Tomkinson J., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 80 (1984) 225-235. Spectroscopic studies of hydrogen adsorbed on zinc oxide (Kadox 25).

[Hu 2008] Hu L., Peng Q., Li Y., *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 16136–16137. Selective synthesis of Co₃O₄ nanocrystal with different shape and crystal plane effect on catalytic property for methane combustion.

[Hussain 1990] Hussain H., Sheppard N., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86 (1990) 1615-1617. A Fourier-transform spectral-ratioed reinvestigation of the infrared spectra from H₂ and D₂ adsorbed on ZnO at room temperature and at 160°C.

[Janotti 2005] Janotti A., Van de Walle C. G., *Applied Physics Letters* 87 (2005) 122102. Oxygen vacancies in ZnO.

[Janotti 2007] Janotti A., Van de Walle C. G., *Physical Review B* 76 (2007) 165202. Native point defects in ZnO.

[Janotti 2009] Janotti A., Van de Walle C. G., *Reports on Progress in Physics* 72 (2009) 126501. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor.

[Janotti 2011] Janotti A., Van de Walle C. G., *Physica Status Solidi B* 4 (2011) 799-804. LDA+U and hybrid functional calculations for defects in ZnO, SnO₂, and TiO₂.

[Kanaji 1976] Kanaji T., Kagotani T., Nagata S., *Thin Solid Films* 32 (1976) 217-219. Auger and loss spectroscopy study of surface contamination effect on growth mode of iron epitaxial-films on MgO(001).

- [**Kazanskii 2002**] Kazanskii V. B., Pid'ko E. A., *Kinetics and Catalysis* 43 (2002) 567-572. Diffuse reflectance IR spectra of molecular hydrogen and deuterium adsorbed on zinc oxide.
- [**Khanuja 2009**] Khanuja M., Kala S., Mehta B. R., Kruis F. E., *Nanotechnology* 20 (2009) 015502. Concentration-specific hydrogen sensing behavior in monosized Pd nanoparticle layers.
- [**Kim 2011**] Kim M.-D., Oh J.-E., Kim S.-G., Yang W.-C., *Solid State Communications* 151 (2011) 768-770. Hydrogen passivation effect on the yellow-green emission band and bound exciton in n-ZnO.
- [**Kittaka 1992**] Kittaka S., Sasaki T., Fukuhara N., *Langmuir* 8 (1992) 2598-2600. Fourier transform infrared spectroscopy of H₂O on the hydroxylated ZnO surface.
- [**Knözinger 1993a**] Knözinger E., Jacob K.-H., Singh S., Hofmann P., *Surface Science* 290 (1993) 388-402. Hydroxyl groups as IR active surface probes on MgO crystallites.
- [**Knözinger 1993b**] Knözinger E., Jacob K.-H., Hofmann P., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 89 (1993) 1101-1107. Adsorption of hydrogen on highly dispersed MgO.
- [**Knözinger 2000**] Knözinger E., Diwald O., Sterrer M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 162 (2000) 83-95. Chemical vapour deposition – a new approach to reactive surface defects of uniform geometry on high surface area magnesium oxide.
- [**Kohan 2000**] Kohan A. F., Ceder G., Morgan D., Van de Walle C. G., *Physical Review B* 61 (2000) 15019-15027. First-principles study of native point defects in ZnO.
- [**Kokes 1972**] Kokes R. J., *Accounts of Chemical Research* 6 (1972) 226-233. Characterization of adsorbed intermediates on zinc oxide by infrared spectroscopy.
- [**Kubelka 1931**] Kubelka P., Munk F., *Z. Tech. Phys.* 12 (1931) 593-601. Ein Breiteng zur Optik der Farbanstriche.
- [**Kuroda 1988**] Kuroda Y., Yasugi E., Aoi H., Miura K., Morimoto T., *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1* 84 (1988) 2421-2430. Interaction of water with the surface of magnesium oxide.
- [**Lakovicz 1999**] Lakovicz J. R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2nd edition (Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999).
- [**Lavrov 2002**] Lavrov E. V., Weber J., Börmert F., Van de Walle C. G., Helbig R. *Physical Review B* 66 (2002) 165205. Hydrogen-related defects in ZnO studied by infrared absorption spectroscopy.
- [**Lavrov 2003**] Lavrov E. V., *Physica B* 340-342 (2003) 195-200. Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO.
- [**Lin 2001**] Lin B., Fu Z., Jia Y., Liao G., *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) G110-G113. Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions.
- [**Little 1966**] Little L. H., *Infrared Spectra of Adsorbed Species* (Academic Press, New York, 1966).

- [Liu 1998] Liu P., Kendelewicz T., Brown G. E. Jr., Parks G., *Surface Science* 412/413 (1998) 287-314. Reaction of water with MgO(100) surfaces. Part I: Synchrotron X-ray photoemission studies of low-defect surfaces.
- [Llomas 2007] Llomas R., Jimenez-Sanchidrian C., Ruiz J. R., *Applied Catalysis B: Environmental* 72 (2007) 18-25. Environmentally friendly Baeyer-Villiger oxidation with H₂O₂/nitrile over Mg(OH)₂ and MgO.
- [Locker 1972] Locker D., Meese J., *IEEE Transactions on Nuclear Science* NS19 (1972) 237-242. Displacement thresholds in ZnO.
- [Lopez 1994] Lopez T., Garcia-Cruz I., Gomez R., *Materials Chemistry and Physics* 36 (1994) 222-230. Spectroscopic study of Pt/MgO catalysts prepared by the sol-gel method.
- [Lorke 2012] Lorke A., Winterer M., Schmechel R., Schultz C., *Nanoparticles from the Gasphase – Formation, Structure, Properties* (Springer, 2012).
- [McCluskey 2009] McCluskey M. D., Jokela S. J., *Journal of Applied Physics* 106 (2009) 071101. Defects in ZnO.
- [Meyer 2003] Meyer B., Marx D., *Physical Review B* 67 (2003) 035403. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces.
- [Meyer 2006] Meyer B., Rabaa H., Marx D., *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 1513-1520. Water adsorption on ZnO(10 $\bar{1}$ 0): from single molecules to partially dissociated monolayers.
- [Mitra 1989] Mitra S., *Fundamentals of Optical, Spectroscopic and X-Ray Mineralogy*, (Wiley, 1989).
- [Newberg 2011a] Newberg J. T., Starr D. E., Yamamoto S., Kaya S., Kendelewicz T., Mysak E. R., Porsgaard S., Salmeron M. B., Brown G. E. Jr., Nilsson A., Bluhm H., *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 12864-12872. Autocatalytic surface hydroxylation of MgO(100) terrace sites observed under ambient conditions.
- [Newberg 2011b] Newberg J. T., Starr D. E., Yamamoto S., Kaya S., Kendelewicz T., Mysak E. R., Porsgaard S., Salmeron M. B., Brown G. E. Jr., Nilsson A., Bluhm H., *Surface Science* 605 (2011) 89-94. Formation of hydroxyl and water layers on MgO films studied with ambient pressure XPS.
- [Newberg 2014] Newberg J. T., *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 29187-29195. Surface thermodynamics and kinetics of MgO(100) terrace site hydroxylation.
- [Niederberger 2009] Niederberger M., Pinna N., *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents* (Springer-Verlag, London, 2009).
- [Noei 2008] Noei H., Qiu H., Wang Y., Löffler E., Wöll C., Muhler M., *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 7092-7097. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy.
- [Noei 2010] Noei H., Qiu H., Wang Y., Muhler M., Wöll C., *ChemPhysChem* 11 (2010) 3604-3607. Hydrogen loading of oxide powder particles: a transmission IR study for the case of zinc oxide.

[**Oncak 2015**] Oncak M., Wlodarczyk R., Sauer J., *Journal of Physical Chemistry Letters* 6 (2015) 2310-2314. Water on the MgO(001) surface: surface reconstruction and ion solvation.

[**Özgu** 2005] Özgu U., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H., *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301. A comprehensive review of ZnO materials and devices.

[**Palmberg 1967**] Palmberg P. W., Rhodin T. N., Todd C. J., *Applied Physics Letters* 11 (1967) 33-35. Epitaxial growth of gold and silver on magnesium oxide cleaved in ultrahigh vacuum.

[**Peng 1989**] Peng X. D., Barteau M. A., *Surface Science* 224 (1989) 327-347. Spectroscopic characterization of surface species derived from HCOOH, CH₃COOH, CH₃OH, C₂H₅OH, HCOOCH₃, and C₂H₂ on MgO thin film surfaces.

[**Refson 1995**] Refson K., Wogelius A., Fraser D. G., Payne M. C., Lee M. H., Milman V., *Physical Review B* 52 (1995) 10823-10826. Water chemisorption and reconstruction of the MgO surface.

[**Russo 1992**] Russo S., Noguera C., *Surface Science* 262 (1992) 245-258. Acido-basic properties of simple oxide surfaces. Magnesium oxide.

[**Sasahara 2015**] Sasahara A., Murakami T., Tomitori M., *Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 8250-8257. Hydration of MgO(100) surface promoted at <011> steps.

[**Savio 2010**] Savio L., Smerieri M., Orzelli A., Vattuone L., Rocca M., Finocchi F., Jupille J., *Surface Science* 604 (2010) 252-257. Common fingerprint of hydroxylated non-polar steps on MgO smoke and MgO films.

[**Scamehorn 1994**] Scamehorn C. A., Harrison N. M., McCarthy M. I., *Journal of Chemical Physics* 101 (1994) 1547-1554. Water chemistry on surface defect sites: chemidissociation versus physisorption on MgO(001).

[**Scarano 1992**] Scarano D., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A., Lamberti C., *Surface Science* 276 (1992) 281-298. Lateral interactions in CO adlayers on prismatic ZnO faces: a FTIR and HRTEM study.

[**Scarano 2004**] Scarano D., Bertarione S., Cesano F., Spoto G., Zecchina A., *Surface Science* 570 (2004) 155-166. Imaging polycrystalline and smoke MgO surfaces with atomic force microscopy: a case study of high resolution image on a polycrystalline oxide.

[**Scarano 2006**] Scarano D., Bertarione S., Cesano F., Vitillo J. G., Zecchina A., *Catalysis Today* 116 (2006) 433-438. Plate-like zinc oxide microcrystals: Synthesis and characterization of a material active toward hydrogen adsorption.

[**Scepanovic 2010**] Scepanovic M., Grujic-Brojcin M., Vojisavljevic K., Bernik S., Sreckovic T., *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (2010) 914-921. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders.

[**Schreyer 2014**] Schreyer M., Guo L., Thirunahari S., Gao F., Garland M., *Journal of Applied Crystallography* 47 (2014) 659-667. Simultaneous determination of several crystal structures from powder mixtures: the combination of powder X-ray diffraction, band-target entropy minimization and Rietveld methods.

- [Seah 1979] Seah M. P., *Journal of Catalysis* 57 (1979) 450-457. Quantitative prediction of surface segregation.
- [Segnit 1965] Segnit E. R., Holland A. E., *Journal of American Ceramic Society* 48 (1965) 409-413. The system MgO-ZnO-SiO₂.
- [Shluger 1999] Shluger A. L., Sushko P. V., Kantorovic L. N., *Physical Review B* 59 (1999) 2417-2430. Spectroscopy of low-coordinated surface sites: theoretical study of MgO.
- [Smith 1978] Smith R. A., *Semiconductors*, 2nd edition (Cambridge University Press: Cambridge, 1978).
- [Stankic 2005] Stankic S., Müller M., Diwald O., Sterrer M., Knözinger E., Bernardi J., *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 4917–4920. Size-Dependent Optical Properties of MgO Nanocubes.
- [Stankic 2010] Stankic S., Sternig A., Finocchi F., Bernardi J., Diwald O., *Nanotechnology* 21 (2010) 355603. Zinc oxide scaffolds on MgO nanocubes.
- [Stankic 2011] Stankic S., Cottura M., Demaille D., Noguera C., Jupille J., *Journal of Crystal Growth* 329 (2011) 52-56. Nucleation and growth concepts applied to the formation of a stoichiometric compound in a gas phase: The case of MgO smoke.
- [Stirniman 1996] Stirniman M. J., Huang C., Scott Smith R., Joyce S. A., Kay B. D., *Journal of Chemical Physics* 105 (1996) 1295-1298. The adsorption and desorption of water on single crystal MgO(100): the role of surface defects.
- [Stoltze 1985] Stoltze P., Norskov J. K., *Physical Review Letters* 55 (1985) 2502-2505. Bridging the “pressure gap” between ultrahigh-vacuum surface physics and high-pressure catalysis.
- [Strunk 2009] Strunk J., Kähler K., Xia X., Muhler M., *Surface Science* 603 (2009) 1776-1783. The surface chemistry of ZnO nanoparticles applied as heterogeneous catalysts in methanol synthesis.
- [Sun 2011] Sun W.-C., Yeh Y.-C., Ko C.-T., He H., Chen M.-J., *Nanoscale Research Letters* 6 (2011) 556. Improved characteristics of near-band-edge and deep-level emissions from ZnO nanorod arrays by atomic-layer-deposited Al₂O₃ and ZnO shell layers.
- [Tauc 1972] Tauc J., *Journal of non-crystalline solids* 8-10 (1972) 569-585. States in the gap.
- [Tauc 1974] Tauc J., *Amorphous and liquid semiconductors* (Plenum Press, 1974).
- [Thompson 2006] Thompson T. L., Yates J. T., *Chemical Reviews* 106 (2006) 4428-4453. Surface science studies of the photoactivation of TiO₂ – new photochemical processes.
- [Van de Walle 2000] Van de Walle C. G., *Physical Review Letters* 85 (2000) 1012-1014. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide.
- [Vidic 2013] Vidic J., Stankic S., Haque F., Ciric D., Le Goffic R., Vidy A., Jupille J., Delmas B., *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1595. Selective antibacterial effects of mixed ZnMgO nanoparticles.

- [Vidic 2014] Vidic J., Haque F., Guigner J.-M., Vidy A., Chevalier C., Stankic S., *Langmuir* 30 (2014) 11366-11374. Effects of water and cell culture media on the physicochemical properties of ZnMgO nanoparticles and their toxicity toward mammalian cells.
- [Viñes 2014] Viñes F., Iglesias-Juez A., Illas F., Fernandez-Garcia M., *Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 1492-1505. Hydroxyl identification on ZnO by infrared spectroscopies: theory and experiments.
- [Wang 2005] Wang Y., Meyer M., Yin X., Kunat M., Langenberg D., Traeger F., Birkner A., Wöll C., *Physical Review Letters* 95 (2005) 266104. Hydrogen induced metallicity on the ZnO(10 $\bar{1}$ 0) surface.
- [Wang 2006] Wang Y., Muhler M., Wöll C., *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 1521–1524. Spectroscopic evidence for the partial dissociation of H₂O on ZnO(10 $\bar{1}$ 0).
- [Wei 2007] Wei X. Q., Man B. Y., Liu M., Xue C. S., Zhuang H. Z., Yang C., *Physica B* 388 (2007) 145-152. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂.
- [Willander 2009] Willander M., Nur O., Zhao Q. X., Yang L. L., Lorenz M., Cao B. Q., Zuniga Perez J., Czekalla C., Zimmermann G., Grundmann M., Bakin A., Behrends A., Al-Suleiman M., El-Shaer A., Che Mofor A., Postels B., Waag A., Boukos N., Travlos A., Kwack H. S., Guinard J., Le Si Dang D., *Nanotechnology* 20 (2009) 332001. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers.
- [Winterer 2002] Winterer M., *Nanocrystalline Ceramics – Synthesis and Structure* (Springer, Heidelberg, 2002).
- [Wöll 2007] Wöll C., *Progress in Surface Science* 82 (2007) 55-120. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces.
- [Xiong 2007] Xiong G., Pal U., Garcia Serrano J., *Journal of Applied Physics* 101 (2007) 024317. Correlations among size, defects, and photoluminescence in ZnO nanoparticles.
- [Yetter 2009] Yetter R. A., Risha G. A., Son S. F., *Proceedings of the Combustion Institute* 32 (2009) 1819-1838. Metal particle combustion and nanotechnology.
- [Yin 2006] Yin X. L., Birkner A., Hänel K., Löber T., Köhler U., Wöll C., *Physical Chemistry Chemical Physics* 8 (2006) 1477-1481. Adsorption of atomic hydrogen on ZnO(10 $\bar{1}$ 0): STM study.
- [Zeng 2010] Zeng H., Duan G., Li Y., Yang S., Xu X., Cai W. *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 561-572 Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls.
- [Zhang 2002a] Zhang Z., Zhang C., Zhang X., *Analyst* 127 (2002) 792–796. Development of a chemiluminescence ethanol sensor based on nanosized ZrO₂.

[Zhang 2002b] Zhang D. H., Xue Z. Y., Wang Q. P., *Journal of Physics D : Applied Physics* 35 (2002) 2837-2840. The mechanisms of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by r. f. magnetron sputtering.

[Zheng 2006] Zheng Y., Cheng Y., Wang Y., Bao F., Zhou L., Wei X., Zhang Y., Zheng Q., *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 3093-3097. Quasicubic α -Fe₂O₃ nanoparticles with excellent catalytic performance.

[Zhou 2006] Zhou K., Wang R., Xu B., Li Y., *Nanotechnology* 17 (2006) 3939–3943. Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes.

Réactivité de nanoparticules d'oxydes d'orientations définies

La connaissance d'un système gaz/solide requiert l'analyse de l'adsorption, du premier stade jusqu'à saturation. C'est la motivation de l'analyse des surfaces sous vide. L'approche des surfaces divisées est souvent tronquée. Pratiquée à des pressions suffisamment élevées pour être compatible avec un temps de réaction raisonnable, elle ne permet pas l'analyse de la surface nue à la monocouche. L'objectif du présent travail a été d'établir une continuité d'observation par FTIR, de l'UHV à la pression ambiante, de poudres de MgO, ZnO et $Zn_xMg_{1-x}O$ exposées à l'eau ou à l'hydrogène. Il a été montré que les fumées de ZnO se comparent à des cristaux présentant les faces (0001), (000 $\bar{1}$), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0), avec un rapport non-polaire/polaire de 75/25. Par FTIR combinée à la photoémission et à la désorption thermique, trois étapes de l'hydroxylation des fumées de MgO ont été identifiées : défauts ponctuels (10^{-8} mbar), marches (10^{-6} mbar) puis terrasses ($> 10^{-5}$ mbar), avec une restructuration qui prouve que l'eau change la structure de surface de MgO. La représentation commune de la surface de MgO par une suite de facettes (100) est mise en cause. Aux faibles teneurs en zinc, l'oxyde mixte $Zn_xMg_{1-x}O$ est formé de cristallites cubiques de même structure que MgO. Le zinc en substitution tend à ségréger vers les sites de basse coordination où il affecte les propriétés d'adsorption d'eau et d'hydrogène. Par ailleurs, le mélange ZnO-MgO obtenu par combustion d'alliage ZnMg offre une possibilité d'application grâce aux propriétés bactéricides de ZnO et de faible toxicité de MgO. L'ensemble des résultats montre la pertinence de l'étude des poudres pratiquée dans les conditions de l'UHV.

Mots clés : nanopoudres ; ultra-vide ; MgO(100) ; ZnO polaire/non-polaire; $Zn_xMg_{1-x}O$; FTIR.

Reactivity of oxide nanoparticles with defined orientations

The analysis of adsorption from the first stage to saturation is necessary to understand gas/solid interactions. This is the motivation for surface analysis under vacuum. The common approach of dispersed materials surfaces is incomplete since working pressures, that are high enough to achieve reasonable reaction times, do not allow studies of powder surfaces from bare to fully covered. The aim of the present work is to examine the successive changes of ZnO, MgO and $Zn_xMg_{1-x}O$ nanopowders upon exposure to water or hydrogen from UHV to the ambient by FTIR. It is shown that ZnO smokes behave in a same way as a collection of single crystals which exhibit (0001), (000 $\bar{1}$), (10 $\bar{1}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 0) faces with a non-polar/polar ratio of 75/25. Combining FTIR with XPS and TPD techniques, three stages of hydroxylation were identified on MgO smokes: point defects (10^{-8} mbar), steps (10^{-6} mbar) then terraces ($> 10^{-5}$ mbar). Results indicate a reorganisation of surface structure showing that water adsorption on MgO(100) is an irreversible process. The common model of MgO as a series of (100) facets is questioned. At low concentrations of zinc, the mixed oxide $Zn_xMg_{1-x}O$ consists of crystals with similar structure as MgO. A segregation of Zn^{2+} toward low coordinated surface sites is suggested to explain the changes in reactivity of the $Zn_xMg_{1-x}O$ with respect to water and hydrogen at low coverages. Furthermore, the mixture ZnO-MgO produced by combustion of ZnMg alloy combines the antibacterial properties of ZnO and the biocompatibility of MgO, interesting for potential applications. The overall results demonstrate the relevance of the study of powders in ultra-high vacuum conditions.

Keywords : nanopowders ; ultra high vacuum ; MgO(100) ; polar/non polar ZnO ; $Zn_xMg_{1-x}O$; FTIR.