



HAL
open science

Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites cuivre/carbone : application à la dégradation de colorant en solution aqueuse

Anthony Lelong

► **To cite this version:**

Anthony Lelong. Élaboration et caractérisation de couches minces nanocomposites cuivre/carbone : application à la dégradation de colorant en solution aqueuse. Autre [cond-mat.other]. Université de Picardie Jules Verne, 2018. Français. NNT : 2018AMIE0007 . tel-03647476

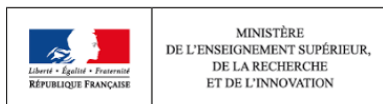
HAL Id: tel-03647476

<https://theses.hal.science/tel-03647476>

Submitted on 20 Apr 2022

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

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



Thèse de Doctorat

Mention Physique
Spécialité Physique de la Matière Condensée

présentée à *l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

LELONG Anthony

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

*Élaboration et caractérisation de couches minces
nanocomposites cuivre/carbone : Application à la
dégradation de colorant en solution aqueuse*

Soutenue le 14 novembre 2018, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. Mohamed-Abdou DJOUADI, Professeur	Rapporteur
M. Jean-Luc BUBENDORFF, Maître de Conférences HDR	Rapporteur
M. Aomar HADJADJ, Professeur	Examineur
M. Martial CLIN, Professeur	Examineur
M. Andreas ZEINERT, Professeur	Directeur de thèse
M. Michaël LEJEUNE, Maître de Conférences	Co-encadrant

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit de trois années de travail entrepris au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, à l'Université de Picardie Jules Verne, à Amiens. Je remercie le directeur du laboratoire pour son accueil, ainsi que pour ses disponibilités. Les locaux et les appareils mis à ma disposition m'ont permis de m'épanouir professionnellement par le savoir et l'expérience acquis. L'activité sportive et quotidienne de la montée et de la descente des escaliers du laboratoire m'aura entraîné physiquement et mentalement pendant cette partie de ma vie doctorale.

Dans un premier temps, j'adresse mes plus vifs et sincères remerciements au **Pr. Aomar Hadjadj**, **Pr. Martial Clin** et aux **rapporateurs** de me faire l'honneur d'être mon jury d'examen. Mes remerciements les plus distingués se tournent vers les rapporteurs **Pr. Mohamed-Abdou Djaoudi** et **Dr. Jean-luc Bubendorff**, pour le temps consacré à la lecture de ce travail, mais également pour leurs corrections.

La suite de ma reconnaissance pour nos travaux entrepris ensemble est présentée à mes encadrants et directeurs de thèse : **Pr. Andreas Zeinert** et **Dr. Michaël Lejeune**. Je remercie ainsi Pr. Zeinert pour sa transmission de son savoir en spectroscopie optique, pour ses corrections très poussées dans le cadre de la thèse et les soumissions de texte en anglais, ainsi que pour l'autonomie, qu'il m'a accordé dans ce travail. Je tiens à souligner l'importance du soutien du Dr Lejeune dans les travaux que j'ai menés. Je le remercie chaleureusement pour son encadrement, sa patience, son temps libre et tout le savoir qu'il m'a transmis tant en élaboration qu'en caractérisation de couches minces. Il a su me pousser de plus en plus loin dans mes travaux (scientifiquement, la maintenance des appareils,...) par les échanges questions-réponses qui m'ont aidé à résoudre de nombreux problèmes. Enfin, je souhaite aussi remercier le **post-doctorant Olivier Carton** qui m'a tant appris durant ma première année de thèse (et mon stage de master).

Mes tâches doctorales m'ont permis de faire des rencontres scientifiques et au travers de ces lignes, je tiens à les remercier. J'ai été accueilli au sein de l'institut de recherche des matériaux (IIM) à l'UNAM (Mexico) dans le groupe plasma et nanomatériaux de la co-fondatrice/co-directrice **Dr. Sandra Rodil**. Je tiens à remercier l'hospitalité de cette équipe et les visites de monuments organisées par **Osmar, Roberto, Abril et Jonathan**. Je remercie le **Dr. Eliska Mikmanova** pour son invitation à venir assister à son séminaire au sein de l'académie des sciences de République Tchèque à Brno accompagné du Dr Lejeune et je lui suis aussi reconnaissant pour les images sublimes de mes échantillons par microscopie électronique. Je tiens à remercier les directeurs de la plateforme analytique et de la plateforme de microscopie, respectivement **Dr. Serge Pilard** et **Pr. Loïc Dupont** pour m'avoir ouvert leurs portes et les échanges scientifiques qui ont eu lieu. Je remercie le département de physique, Pr. Martial Clin et Dr. Nathalie Lemée pour m'avoir confié des heures d'enseignements.

La continuité de mes remerciements se tourne vers mes collègues de laboratoire : maîtres de conférence, doctorants, post-doctorants, ingénieurs et stagiaires. Je tiens particulièrement à remercier **Anna Cantaluppi-Harlé** pour nos vastes discussions durant les pauses déjeuners et de

son soutien, ensuite mon collègue de bureau **Clément Puille** pour nos conversations hebdomadaires et enfin la secrétaire du laboratoire **Mélanie Bartier** pour son professionnalisme.

La clôture de ces remerciements se dirige vers ma famille proche et lointaine. Je tiens en particulier à mettre à l'honneur **mes parents** sans lesquels je ne serai rien et les remercie de m'avoir obligé à faire les si célèbres cahiers de vacances chaque année. Je remercie **ma sœur** que je qualifie de littéraire pour son soutien. Enfin, ma reconnaissance et mes remerciements vont à toi **mon amie** pour ton soutien et ton réconfort. Aucun mot ne peut exprimer et qualifier ce que tu m'as apporté et m'apporteras.

*« L'expression de la gratitude a trois stations :
l'amour dans le cœur, la louange sur la langue
et la récompense par l'action. » Albert Schweitzer*

Table des matières

Introduction générale.....	11
<u>Chapitre 1: État de l'art.....</u>	15
I - Les couches minces nanocomposites métal/carbone.....	17
I.1 - Le carbone sous toutes ses formes.....	17
I.1.a - Le carbone et ses hybridations.....	17
I.1.b - Le carbone sous sa forme solide.....	17
I.2 - Les nanoparticules de cuivre sous toutes leurs formes.....	22
I.2.a - Le cuivre.....	22
I.2.b - Les oxydes de cuivre.....	25
I.2.b.a -L'oxyde de cuivre I : La cuprite Cu_2O	26
I.2.b.b - L'oxyde de cuivre II : La ténorite CuO	27
I.3 - Les matériaux nanocomposites métal/carbone.....	27
II - La catalyse pour le traitement des eaux usées polluées par des colorants.....	30
II.1 - Le type de polluant: les colorants.....	30
II.1.a - Définition de la notion de colorant.....	30
II.1.b - Classification chimique des familles de colorants.....	31
II.1.c - Impacts des rejets industriels.....	32
II.2 - La catalyse.....	33
II.2.a - Définition.....	33
II.2.b - La catalyse : les procédés d'oxydation avancée.....	33
III - Conclusion et objectifs de thèse.....	40
IV - Bibliographie chapitre 1.....	41
<u>Chapitre 2 - Procédé d'élaboration et techniques de caractérisation des nanocomposites métal/carbone.....</u>	45
I - Procédé d'élaboration par plasma.....	47
I.1 - Les plasmas.....	47
I.1.a - Principe de base : création d'un plasma.....	47
I.1.b - Les processus mis en jeu dans un plasma.....	48
I.2 - La pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence.....	51
I.3 - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : PECVD.....	52
I.4 - Procédé hybride de PVD/PECVD : Dispositif expérimental.....	54

II - Techniques de caractérisation.....	56
II.1 - Techniques d'analyse du plasma.....	56
II.1.a - Spectroscopie d'émission optique.....	56
II.1.b - Spectrométrie de masse.....	57
II.2 - Propriétés structurales des couches minces.....	57
II.2.a - Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR).....	57
II.2.b - Spectroscopie Raman.....	60
II.2.c - Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS).....	61
II.2.d - Diffraction par rayon X (DRX) en incidence rasante.....	64
II.3 - Caractérisations de la surface et de l'épaisseur des couches minces.....	65
II.3.a - Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM).....	65
II.3.b - Profilométrie.....	67
II.4 - Propriétés optoélectroniques des couches minces.....	68
II.4.a - Mesure optique.....	68
II.4.b - Mesure électrique.....	70
II.5 - Détermination de la décoloration de solution aqueuse par des couches minces.....	72
II.5.a - Bancs expérimentaux : photocatalyse et thermocatalyse.....	72
II.5.b - Suivi des décolorations.....	72
II.5.c - Analyse des solutions aqueuses.....	73
III - Conclusion.....	75
IV - Bibliographie chapitre 2.....	76
Chapitre 3 - Élaboration et caractérisations structurales des couches minces métal-carbone (compréhension de l'élaboration des couches minces).....	79
I - Analyse Plasma lors de l'élaboration.....	81
I.1 - Spectroscopie d'émission optique.....	81
I.2 - Spectrométrie de masse.....	83
I.3 - Conclusion générale de la partie Analyse plasma de l'élaboration.....	89
II - Étude de l'évolution des nanocomposites métal-carbone dans l'atmosphère jusqu'à la stabilité.....	90
II.1 - Caractérisation microstructurale au cours du temps par spectroscopie Raman et Infrarouge.....	90
II.2 - Caractérisation optique au cours du temps par spectrophotométrie en transmission et réflexion.....	96
II.3 - Mesures électriques au cours du temps.....	102

III - Caractérisation des nanocomposites après stabilisation pour différents paramètres de dépôt.....	103
III.1 - Influence du paramètre : Flux de cyclohexane.....	103
III.2 - Influence du paramètre : Flux d'Argon.....	112
III.3 - Influence du paramètre : Temps de dépôt.....	117
III.4 - Influence du paramètre : Puissance de déposition.....	120
IV - Conclusion.....	130
V - Bibliographie chapitre 3.....	132
<u>Chapitre 4 - Application à la décoloration de colorants en solution aqueuse....</u>	137
I - Le colorant utilisé et le mode opératoire pour le suivi de la décoloration.....	139
I.1 - Carmin d'indigo.....	139
I.2 - Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la cinétique de décoloration.....	142
II - De la photocatalyse à la thermocatalyse pour le cas du carmin d'indigo.....	145
III - Application à la décoloration de solution aqueuse de carmin d'indigo par la température.....	150
III.1 - Influence de la température dans le cas d'une couche mince.....	150
III.2 - Influence de la concentration initiale sur la réaction de décoloration.....	151
III.3 - Influence de la surface réelle (visuelle) du catalyseur sur la réaction de décoloration.....	155
III.4 - Influence du temps de dépôt sur la décoloration du carmin d'indigo.....	157
III.5 - Influence de la puissance de dépôt sur la décoloration du carmin d'indigo.....	159
III.6 - Comparaisons avec (dépôt usagé) et sans (dépôt neuf) pollution sur la surface du catalyseur.....	167
III.7 - Étude de la solution de carmin d'indigo avant et après décoloration de la solution...	169
IV - Conclusion.....	174
V - Bibliographie chapitre 4.....	177
<u>Conclusion générale et perspectives.....</u>	181
<u>Annexe.....</u>	189
I - Pollution de la cible.....	191
II - Simulation optique.....	192
III - Application à la décoloration d'une solution de carmin.....	193
IV - Application à la décoloration d'un mélange de colorants : carmin et carmin d'indigo.....	202
V - Bibliographie Annexe.....	206

Introduction générale

L'eau occupe une place essentielle dans notre vie. En effet, le corps humain pour un adulte est composé d'environ 65 % de cet élément vital. Pour « renouveler » cet élément dans notre organisme, nous devons boire plus d'un litre d'eau par jour. Cependant, l'eau n'occupe pas que cette place dans notre société. Elle est aussi un produit de consommation courante, tant pour la vie quotidienne (hygiène, nettoyage...) que professionnelle (industrie, agriculture...). La consommation de l'eau est en forte croissance dans notre société et ce nouveau signe de richesse (pour certains pays) est devenu un enjeu emblématique du développement durable. Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser à la pollution de l'eau par des colorants. Les colorants sont des matières premières dont le but général est de modifier l'aspect visuel des produits manufacturés, afin de satisfaire le consommateur (même si des colorants sont également utilisés en pharmacie comme liants de molécules). En utilisant des colorants dans l'étape de production, le secteur industriel génère des déchets : des eaux usées polluées par les colorants. Si ces eaux polluées ne sont pas traitées avant le rejet dans la nature, celles-ci peuvent entraîner un impact sur l'environnement et la santé des êtres vivants. Cette thèse s'intéresse aux moyens de traiter ce type de polluant dans l'eau, à l'aide d'un catalyseur solide sous forme de couche mince.

Le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à Amiens m'a permis d'effectuer le travail de ma thèse au sein de l'équipe Ingénierie de surface. Ce sujet s'inscrit dans la continuité de travaux précédents tout en apportant de nouveaux aspects (innovation, application,...). Le premier travail sur les eaux usées a été réalisé par S.M Seck durant sa thèse soutenue en 2013 afin de détecter des métaux lourds en milieux aqueux à l'aide d'un capteur en carbone amorphe azoté. Par la suite, certains travaux de l'équipe se sont orientés vers des propriétés optoélectroniques de couches minces nanocomposites mises en avant récemment par les travaux de doctorats de A. Benchaadane soutenu en 2015 et de C. Manaa soutenu la même année. Les matériaux utilisés, lors de ces thèses, étaient d'une part, des couches hybrides polymère/nanoparticules élaborées par voie chimique dont le but était une application dans le domaine photovoltaïque et d'autre part, l'étude de films minces élaborés par polymérisation. À l'aide de toutes ces précédentes recherches, nous avons orienté notre travail sur l'application de traitement de colorants en solution aqueuse par couche mince nanocomposite cuivre/carbone ayant pour objectif principal : la photocatalyse (moyen de traitement des polluants dans l'eau). Cette ligne directrice a été soutenue au début de ma thèse dans le cadre du projet PHOCSCLEEN (FP7-PEOPLE-2012-IRSES) porté au sein de l'université par mon co-encadrant M. Lejeune.

Les deux matériaux de nos composites, le cuivre et le carbone, ont été sélectionnés pour leurs propriétés intrinsèques. Le cuivre est couramment utilisé en chimie comme catalyseur de réaction : cycloaddition, hydrogénation, photocatalyse... Dans le domaine de la physique, les couches minces de cuivre sont connues pour leurs capacités remarquables de conducteur électrique et thermique. Cet élément est facilement oxydable et ses oxydes possèdent également des propriétés

photo-actives. Le carbone est connu comme étant un revêtement protecteur : tenue mécanique, stabilité chimique... Le rôle du carbone dans notre composite sera de stabiliser mécaniquement le cuivre tout en préservant ses propriétés catalytiques puisqu'une première expérience préliminaire a révélé l'instabilité d'une couche mince de cuivre dans un milieu aqueux. L'utilisation d'un catalyseur composite en film mince permet de se dispenser des étapes de filtration après réaction : le film mince ne doit pas se dissoudre dans la solution traitée et peut donc facilement être retiré. Les polluants utilisés sont des colorants qui sont faciles à détecter par spectrophotométrie, à cause de leur couleur. Cette étude sur la recherche de nos nanocomposites sera présentée dans le chapitre 1.

L'élaboration de nos couches minces occupe une place importante dans ce travail de doctorat. Le procédé d'élaboration combine deux méthodes de synthèse par voie plasma prenant en compte la pulvérisation d'une cible métallique et l'injection d'un précurseur de carbone sous forme gazeuse : le cyclohexane (appelé pulvérisation cathodique en atmosphère réactive ou procédé hybride dépendant : PVD/PECVD). Le procédé de synthèse a été étudié par deux techniques de diagnostic plasma. Par la suite, les matériaux déposés ont été caractérisés du point de vue structural (profilométrie, spectroscopie d'infrarouge, spectroscopie Raman, XPS...) et de leurs propriétés optoélectroniques (mesure I-V, photospectrométrie). Le chapitre 2 présentera donc cette méthode d'élaboration et les techniques utilisées. Les résultats obtenus à l'aide de ces techniques d'analyse du plasma lors de l'élaboration et de caractérisation des nanocomposites seront développés dans le chapitre 3.

L'application de nos composites sera présentée dans le chapitre 4. Celui-ci détaillera nos résultats sur la catalyse d'un colorant : le carmin d'indigo (célèbre pour sa couleur bleue). La méthode de suivi du polluant sera expliquée et les mécanismes de décoloration des solutions seront étudiés. L'étude de la solution après décoloration mais aussi l'étude de la surface de nos catalyseurs en couches minces nous permettront de valider la réaction comme une catalyse.

Chapitre 1

État de l'art

À travers ce chapitre divisé en deux sous-chapitres, nous expliquerons notre démarche scientifique pour ce travail de thèse :

- Le premier sera consacré à la présentation des éléments composant notre couche mince et à l'actualité de la recherche des synthèses de ce type de matériaux et de leurs applications.
- Le second consistera à présenter la catalyse par les mécanismes physico-chimiques et le polluant (le colorant) choisi à l'aide de la classification chimique. Les différents types de catalyse seront abordés afin de déterminer que l'application visée entre correctement dans le cadre de l'étude de nos couches minces.

I - Les couches minces nanocomposites métal/carbone

Cette partie va permettre de présenter les différents constituants de nos couches minces séparément à savoir le carbone et le cuivre, puis ces éléments combinés sous forme de matériaux composites.

I.1 - Le carbone sous toutes ses formes

I.1.a - Le carbone et ses hybridations

Le carbone est un élément essentiel à la vie et abondant dans la nature. Cet élément est formé de 6 électrons gravitant autour du noyau atomique, avec une configuration électronique de la forme $1s^2 2s^2 2p^2$. Les électrons au niveau de la couche $1s^2$ sont dits des électrons de cœur (niveaux d'énergie saturés) et ne seront donc pas utilisés lors des liaisons entre atomes, afin de former une molécule ou un solide. Seuls les électrons des plus hautes énergies (de la dernière couche ou les dernières sous couches) seront utilisés dans les liaisons interatomiques (orbitale moléculaire pour les molécules et bande de valence pour les solides). Le carbone possède 4 types d'orbitales atomiques (s , p_x , p_y , p_z) et le principe d'hybridation de Pauling indique que ces orbitales atomiques peuvent mener à la formation de trois types d'hybridations (ou configurations électroniques) des liaisons comme illustré sur la figure 1.1.1 :

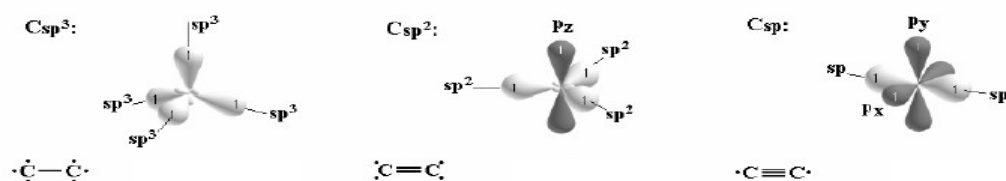


Figure 1.1.1: Représentation des différentes hybridations possibles de l'atome de carbone (les liaisons représentées en gris clair sont de type σ et les liaisons grises de type π).

- L'hybridation sp ou sp^1 mène à la formation d'une liaison triple comme la liaison $C\equiv C$ (énergie de liaison : 8,69 eV) de l'acétylène C_2H_2 .
- L'hybridation sp^2 mène à la formation d'une liaison double comme la liaison $C=C$ (énergie de liaison : 6,34 eV) de l'éthylène C_2H_4 .
- L'hybridation sp^3 mène à la formation d'une liaison simple C-C comme dans la molécule de méthane CH_4 (énergie de liaison : 3,6 eV).

I.1.b - Le carbone sous sa forme solide

Un solide correspond au rassemblement de plusieurs atomes entre eux, afin de former une structure à trois dimensions limitée par une surface et possédant un volume. Les couches minces sont des solides possédant un faible volume et dont une dimension est négligeable par rapport aux autres. Une couche mince peut ainsi, dans certains cas, être assimilée à une surface.

De nos jours, cinq formes principales du carbone sont connues. Plus particulièrement à l'état naturel, il existe deux formes cristallines qui sont le diamant et le graphite.

A- Le diamant :

La forme cristalline du diamant est exclusivement formée de liaisons hybrides sp^3 carbonées. Par conséquent, chaque atome de carbone est assemblé à quatre autres atomes de carbone pour former des liaisons covalentes fortes de type σ . Cet assemblage de liaisons lui prodigue une structure cristalline cubique à faces centrées possédant une forme élémentaire centrée sur un tétraèdre comme illustré sur la figure 1.I.2 dont les paramètres caractéristiques sont les suivants :

- Nombre d'atomes de carbone par maille : 8.
- Distance interatomique : 1,54 Å.
- Paramètre de maille : $a = 3,55$ Å.

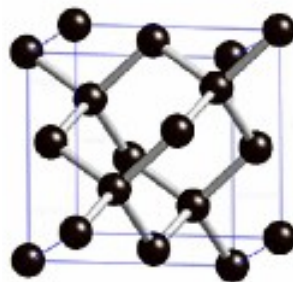


Figure 1.I.2 : Structure cubique du diamant.

Il est possible de synthétiser du diamant à haute température (environ 1100°C) et à forte pression de l'ordre du Gigapascal. Sa structure lui confère donc des propriétés optiques et mécaniques exceptionnelles. Le diamant est retrouvé dans de nombreuses applications, telles qu'un système optique sous pression ou des outils de coupe [May].

B - Le graphite :

Le graphite comme le diamant se trouve à l'état naturel sous forme de sédiments, de magmas et de charbons. Contrairement au diamant, ce matériau est constitué d'atomes de carbone en hybridation sp^2 . Ce type d'hybridation lui donne une forme de structure stratifiée de successions de feuillets ou couches parallèles constituées d'atomes disposés en motif hexagonal comme illustré sur la figure 1.I.3.

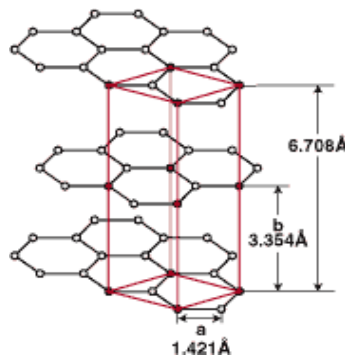


Figure 1.I.3 : Représentation cristallographique du graphite.

Cette représentation permet de visualiser un réseau cristallographique hexagonal possédant une distance entre les feuillets de 3,354 Å et une distance interatomique de 1,42 Å. Un feuillet seul est appelé graphène. À noter aussi, que le graphite existe sous forme rhomboédrique.

Le feuillet représente donc les liaisons covalentes fortes σ entre les atomes du même plan. Ainsi, le quatrième électron de valence de chaque atome de carbone du plan permet de lier chaque feuillet de graphène par des liaisons délocalisées de type π . Le graphite possède de multiples applications allant du crayon de bois aux tuiles pour réacteur nucléaire. Il est aussi utilisé dans l'industrie automobile et plus précisément pour les balais moteur.

La séparation des feuillets est relativement facile (principe de crayon de bois). Lorsqu'on prend un ruban de scotch qu'on applique sur un morceau de graphite, on peut obtenir un feuillet de graphène sur ce scotch. Des chercheurs russes ont utilisé cette technique afin d'étudier cette monocouche en mettant en avant les propriétés remarquables de transport d'électrons dans l'article de Geim [Geim] et ainsi, permettre à l'électronique de développer des transistors plus rapides que ceux à base de silicium. Cette découverte leur a permis d'obtenir le prix Nobel en 2010.

En plus de ces deux formes naturelles du carbone, la recherche jusqu'à nos jours a permis de mettre en avant de nouvelles formes comme les fullerènes, les nanotubes et le carbone amorphe.

C - Le fullerène et les nanotubes :

Les fullerènes [Kroto] possèdent une forme sphérique exclusivement constituée d'atomes de carbone en sp^2 comme illustré sur la figure 1.I.4.a. Ces « super » molécules sont composées essentiellement de molécules hexagonales carbonées. Parmi elles, la molécule la plus connue est la C60 ressemblant à un ballon de football (d'où son nom de footballène). Elle est constituée comme son nom l'indique de 60 atomes de carbone. Pour avoir cette forme en plus des hexagones, il faut ajouter des pentagones afin de refermer les feuillets graphitiques sur eux-mêmes.

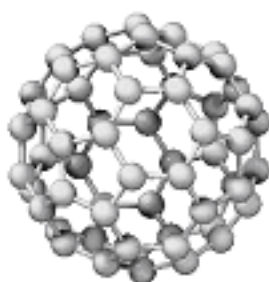


Figure 1.I.4.a : Structure du fullerène C60.

Les applications des fullerènes sont diverses, ces molécules sont souvent utilisées dans le domaine pharmaceutique et dans les produits cosmétiques. Elles montrent également des propriétés électroniques remarquables telle qu'une supraconductivité à 40K entraînant une recherche intense.

Un autre dérivé du carbone est possible : Les nanotubes. Leurs structures sont illustrées en figure 1.I.4.b.

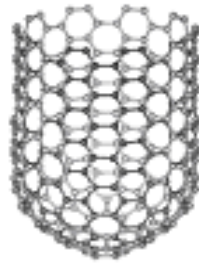


Figure 1.I.4.b : Structure d'un nanotube.

Cette forme équivaut à un enroulement d'un feuillet sur lui même et donc une hybridation des liaisons en sp^2 . Les nanotubes peuvent être fermés à leurs extrémités par des pentagones comme pour le fullerène. Cette structure possède des propriétés mécaniques remarquables et est utilisée dans le renforcement mécanique d'outils de tous les jours tels que les raquettes de tennis, les club de golf, des ciments.

D - Le carbone amorphe :

Le carbone amorphe comme son nom l'indique ne possède pas de forme cristalline définie et décrite par les réseaux de Bravais. Cependant, cet état amorphe est constitué d'un mélange désordonné d'hybridations sp , sp^2 et sp^3 liées les unes avec les autres sans ordre à grande distance. À l'état naturel, nous pouvons observer ce type de matière dans le charbon, les suies et les cendres.

Le mélange de liaisons hybrides entraîne une organisation du solide sous formes de chaînes ou/et de cycles aromatiques. Cette organisation est à la fois structurée et déstructurée, puisque ces agrégats de chaînes ou/et de cycles s'organisent sur quelques nanomètres pour ensuite s'auto-organiser (plus ou moins de façons cohérentes). L'exemple le plus simple est celui du graphite illustré par [Casiraghi] sur la figure 1.I.5. Cette figure met en avant le caractère de désorganisation des matériaux amorphes.

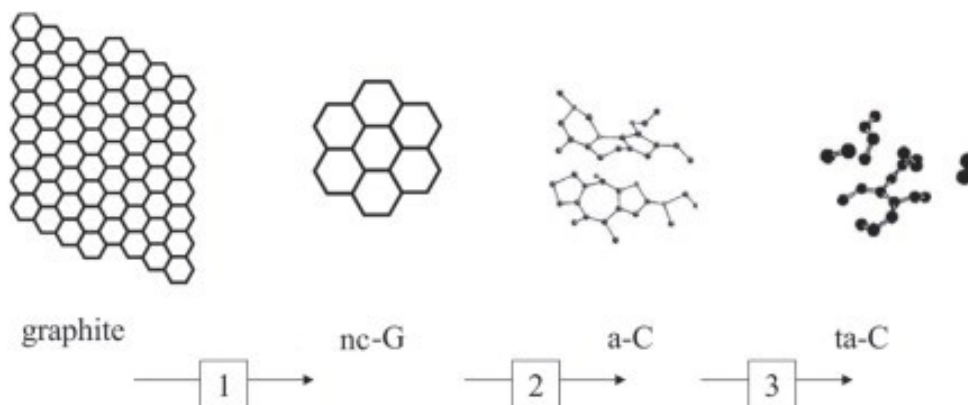


Figure 1.I.5 : Organisation du carbone graphite en fonction de l'ordre (du plus ordonné au plus désordonné de la gauche vers la droite) d'après l'article de [Casiraghi].

Les propriétés physiques et chimiques de ce type de matériaux sont définies par la variété et la quantité de liaisons (la microstructure) qui les forment. J. Robertson et A.C. Ferrari ont pu mettre en avant l'organisation microstructurale à l'aide du taux d'hybridation sp^2/sp^3 et d'hydrogène contenu dans une couche mince comme représenté dans la figure 1.I.6 [Robertson] ci dessous.

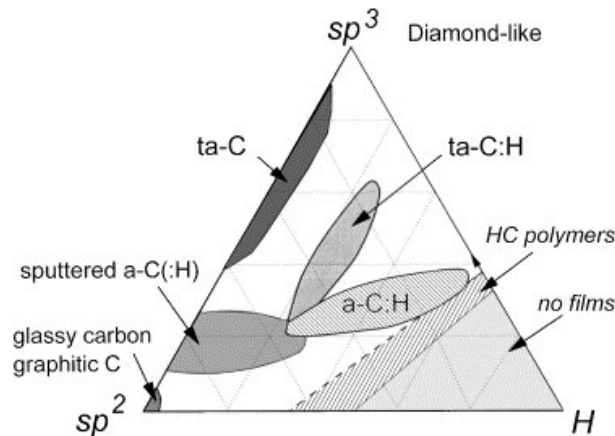


Figure 1.I.6 : Diagramme de phase du carbone en fonction de l'hybridation des liaisons et de l'hydrogène [Robertson].

Cette figure 1.I.6 montre un diagramme ternaire du carbone amorphe sous forme de film mince en fonction du taux d'hybridation sp^2/sp^3 et d'hydrogène, permettant également de dissocier trois grandes familles de carbone amorphe : la famille GLC (Glassy Like Carbon), DLC (Diamond Like Carbon) et PLC (Polymer Like Carbon).

Définitions des trois familles de carbone amorphe :

- La famille GLC (Glassy Like Carbon) correspond au carbone graphitique, au carbone vitreux qui ne contient pas ou très peu d'hydrogène. À ce groupe, nous pouvons ajouter le « sputtered a-C (:H) » ou carbone amorphe déposé par pulvérisation d'une cible de graphite qui peut contenir des proportions non négligeables d'hydrogène. Cette classe possède des propriétés proches de celles du graphite.
- La famille DLC (Diamond Like Carbon) est constituée de matériaux composés d'un grand pourcentage de carbone sp^3 et contenant peu ou pas d'hydrogène. Cette famille est représentée dans le graphique par le ta-C (carbone amorphe tétracoordonnée) possédant une structure proche du diamant et par le ta-C:H (version hydrogénée). Ces matériaux tendent à montrer des propriétés proches de celles du diamant notamment du point de vue de la dureté.
- La Famille PLC (Polymer Like Carbon) comprend des matériaux contenant un taux important d'hydrogène et des proportions variables de carbone en sp^2 et en sp^3 (mais inférieur à 50%). Cette famille est représentée dans le graphique par des polymères d'hydrogène et de carbone (HC polymer) qui trouvent diverses applications, comme par exemple des revêtements souples ou transparents.

Nous n'avons pas cité les carbones amorphes hydrogénés, car ce type de matériaux peut s'inscrire dans les deux types de familles suivantes : DLC et PLC. Ces matériaux sont composés des deux liaisons d'hybridations du carbone et des liaisons avec l'hydrogène. Pour un taux d'hybridation

sp^2/sp^3 allant de quelques pourcents jusqu' à 35 % et un taux modéré (faible) d'hydrogène, le film mince est dit « dur ». Alors que pour un taux important d'hydrogène, les couches minces sont dites molles, puisqu'elles se rapprochent des polymères d'hydrogène et de carbone (HC polymer). Ces matériaux peuvent allier certaines propriétés du diamant à celles du graphite, afin de réaliser des matériaux durs et conducteurs par exemple.

Pour résumer, les différentes familles détaillées ci-dessus et les multiples types de matériaux carbonés amorphes possèdent de nombreuses applications possibles définies par leurs microstructures. Si la couche mince élaborée possède une excellente dureté et un faible coefficient de friction, elle sera essentiellement composée d'hybridation de carbone en sp^3 . A l'inverse, si celle-ci bénéficie d'une excellente conductivité électrique, elle sera essentiellement constituée de sp^2 . Le mélange des deux confère donc une association des propriétés de chaque hybridation.

I.2 - Les nanoparticules de cuivre sous toutes leurs formes

Les couches minces nanocomposites cuivre/carbone sont composées de nanoparticules de cuivre dans une matrice de carbone amorphe, comme souligné dans la thèse de Bouts [Bouts]. Ces couches minces étant l'objet de notre travail, nous présenterons d'une part la forme du cuivre pur et ses possibles applications sous forme de nanoparticules et d'autre part les différents dérivés du cuivre (plus particulièrement leurs oxydes).

I.2.a - Le cuivre

Le cuivre pouvant se trouver à l'état natif, contrairement à certains métaux, a été exploité très tôt dans l'histoire de l'Humanité et son utilisation remonte à l'époque du néolithique (5000 ans avant J.C). Existant sous différentes formes composées telles que le sulfure, l'oxyde ou le carbonate, ce métal est très important pour la vie, puisqu'il appartient aux oligo-éléments. Le corps humain contient environ 150 mg de cuivre sous diverses formes.

Ce métal prend une forme cristalline cubique à faces centrées appartenant au groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ comme illustré sur la figure 1.I.7. La structure cristalline du cuivre possède les paramètres caractéristiques suivants :

- Nombre d'atomes de cuivre par maille : 4.
- Paramètre de maille : $a = 3,615 \text{ \AA}$.
- Volume : $47,24 \text{ \AA}^3$.
- Volume molaire : $7,11 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique : $8,935 \text{ g. cm}^3$.

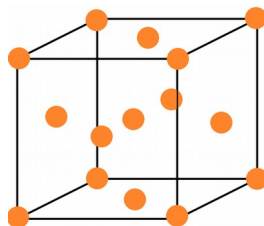


Figure 1.I.7 : Représentation de la structure cristallographique du cuivre.

L'atome seul de cuivre possède 29 électrons gravitant autour du noyau atomique avec une configuration électronique $3d^{10} 4s^1$ sur les dernières couches électroniques. Le cuivre est utilisé dans de nombreux domaines et particulièrement dans le transport d'électricité. Sous forme de nanoparticules, cet élément est surtout utilisé pour ces propriétés catalytiques [Gawanda]. Le cuivre offre différentes possibilités d'application en catalyse, ci-dessous un résumé (figure 1.I.8) de certaines de ces applications dans ce domaine, mais il en existe encore bien d'autres.

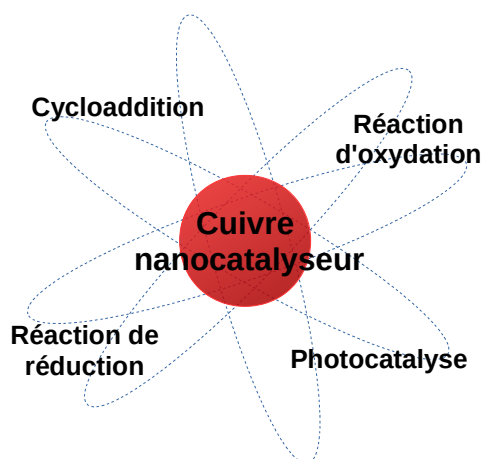


Figure 1.I.8 : Résumé succinct des applications du cuivre en catalyse.

A – La cycloaddition :

Cette réaction est définie comme une réaction chimique où plusieurs molécules (ou une partie de celles-ci) se combinent pour former un adduit cyclique. Pour faire cet adduit, il faut souvent fournir de l'énergie et la plupart de ces réactions sont activées soit par la chaleur soit par une irradiation (photochimie) comme illustré par la figure 1.I.9 [Liang]. Le cuivre en chimie possède un pouvoir de cycloaddition qui a permis par exemple la découverte de nouveaux médicaments.

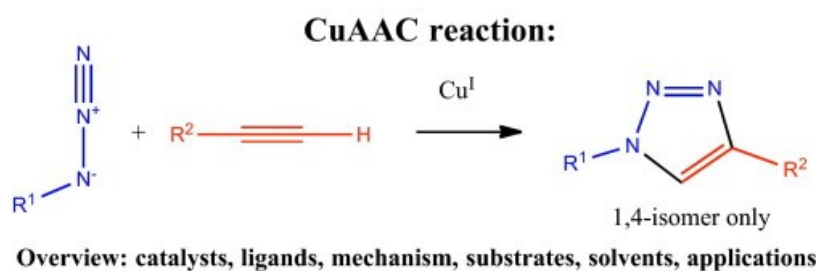


Figure 1.I.9 : Résumé d'une cycloaddition par du cuivre (Copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC)) de l'article de Liang [Liang].

B – Réactions de réductions et d'oxydations :

Les deux autres propriétés des nanoparticules de cuivre sont la catalyse par des réactions de réductions et d'oxydations, comme illustré dans la figure 1.I.8. Ces réactions sont très utilisées en pétrochimie.

Dans le domaine des réactions de réduction, le cuivre sous certaines formes est capable de faire une hydrogénation d'oléfines en hydrocarbures saturés comme illustré par la figure 1.I.10 [Sun] indiquant le suivi de la réaction par spectrophotométrie optique.

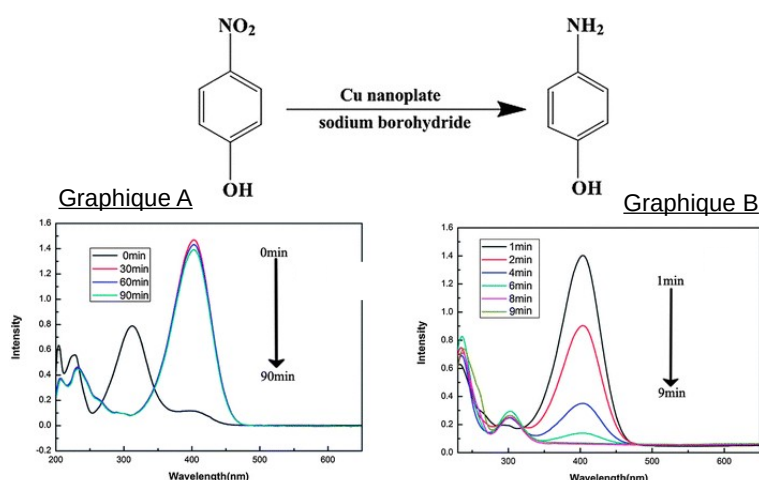


Figure 1.I.10 : Réaction et suivi de la réaction d'hydrogénation du 4-nitrophénol dans l'article de [Sun].

Le suivi de la réaction en présence de cuivre (sous forme de nanoplaque) est visible sur le graphique B de la figure 1.I .10, alors que le graphique A de la même figure prouve l'absence de réaction sans le catalyseur de cuivre.

Quant aux réactions d'oxydations, les particules de cuivre déposées sur un substrat naturel peuvent déshydrogéner des alcools, rompre des liaisons dans une molécule ou encore coupler des molécules entre elles [Mitsudome].

C – La photocatalyse :

La dernière application illustrée par la figure 1.I.8 est liée aux propriétés photocatalytiques du cuivre. Des chercheurs [Kale] ont mis en avant les possibilités de l'effet plasmonique des particules métalliques dans la catalyse, illustré par la figure 1.I.11.

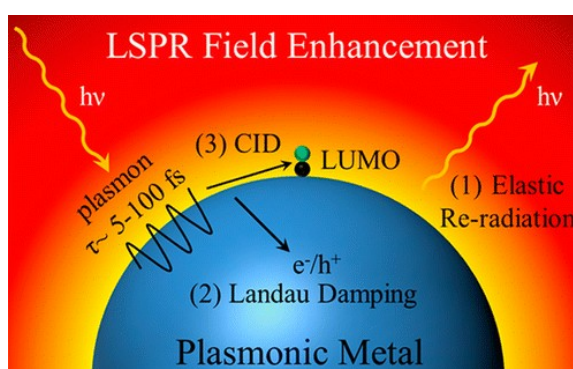


Figure 1.I.11 : Propriétés photocatalytiques illustré dans l'article de [Kale].

L'effet plasmonique s'exécute exactement sur la surface des nanoparticules métalliques, pour former une résonance plasmon de surface localisée. Ce phénomène repose sur l'interaction lumière-matière. Dans notre cas, la matière est sous forme de particules/agrégats. Le principe du plasmon dépend de

l'absorption de la lumière incidente (ou onde électromagnétique) à une certaine longueur d'onde par les nanoparticules. Une fois cette absorption faite, la particule entre dans un état excité entraînant une oscillation des électrons de conduction selon le modèle de Drude. La condition pour la résonance repose sur le fait que les dimensions des particules soient inférieures à la longueur d'onde incidente.

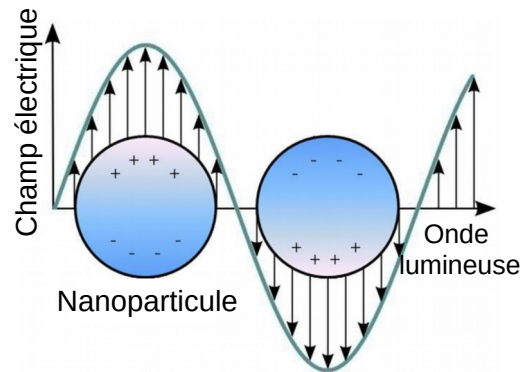


Figure 1.I.12 : Schématisation d'une résonance plasmon localisé d'un dipôle.

La figure 1.I.12 résume ce que nous avons expliqué ci-dessus, plus précisément une particule de dimension inférieure à la longueur d'onde absorbe la lumière et crée un champ électrique de type dipôle. Ce dipôle entre en résonance avec la particule. Les métaux ont la capacité de faire osciller leur propre densité de charge et cette capacité est appelée onde plasma. Sous certaines conditions, ces ondes plasmas peuvent être générées par l'absorption d'ondes électromagnétiques (condition d'un accord de vitesse de phase des deux ondes). Ce phénomène d'interaction lumière-oscillation des densités de charges se nomme plasmon. Il met en évidence la vitesse de réaction des électrons au passage d'une onde électromagnétique, entraînant ainsi une oscillation des électrons annihilant l'onde incidente dans le métal. Le plasmon de surface nécessite la présence d'une interface entre le métal possédant une permittivité négative et le milieu diélectrique avec une permittivité positive. L'excitation par une onde électromagnétique entraîne une oscillation collective des charges surfaciques appelée plasmon de surface. Une fois le plasmon généré, il est possible (selon le matériau) d'induire une paire électron-trou utile en photocatalyse directe et indirecte. Dans le cas de la photocatalyse indirecte, un matériau composé d'un semi-conducteur et de métal peut ainsi utiliser le plasmon comme source de paire électron-trou. C'est ce semi-conducteur « chargé » qui interagira avec les molécules de l'extérieur pour activer des réactions chimiques [Kaur]. Il est également possible que des molécules extérieures soient adsorbées directement par les particules métalliques (« Chemical Interface Damping » (CID)). Dans ce cas, les molécules adsorbées subissent une oxydoréduction induite par la résonance plasmon. On parle alors de photocatalyse directe [Huang].

Un inconvénient de l'utilisation de nanoparticules de cuivre est leur facilité à s'oxyder à l'air [Dabera]. C'est pourquoi, nous allons présenter les caractéristiques et propriétés des oxydes de cuivre ainsi que leurs possibilités d'application en catalyse.

I.2.b - Les oxydes de cuivre

Les principaux oxydes de cuivre se trouvent dans un état d'oxydation I : Cu_2O (cuprite) ou dans un état d'oxydation II : CuO (ténorite). Cependant, il existe une autre phase mêlant ces deux états d'oxydations : la paramélaconite Cu_4O_3 ou Cu_3O_2 [Thobor]. La paramélaconite est une phase

métastable et très peu observée.

I.2.b.a -L'oxyde de cuivre I : La cuprite Cu_2O

La cuprite Cu_2O est communément retrouvée dans la nature. Elle appartient au groupe cristallographique $\text{Pn}3\text{m}$ et est représentée sur la figure 1.I.13.

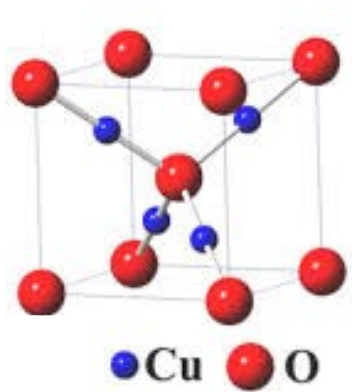


Figure 1.I.13 : Représentation de la structure cristallographique de Cu_2O .

Ce réseau a une forme cubique centrée définie par les atomes d'oxygène espacés d'une distance « a ». Dans cette structure, les atomes de cuivre se trouvent dans des espaces interstitiels du cube d'oxygène et sont espacés des atomes de cuivre d'une distance « $a/2$ ».

Les caractéristiques du réseau représentées par la figure 1.I.13 sont les suivantes :

- Nombre d'atomes de carbone par maille : 2.
- Paramètre de maille : $a = 4,2696 \text{ \AA}$.
- Volume : $77,83 \text{ \AA}^3$.
- Volume molaire : $23,44 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique : $6,106 \text{ g.cm}^{-3}$.

La cuprite est utilisée dans de nombreux domaines d'application : électronique, photovoltaïque, photocatalyseur. Cet oxyde est peu toxique pour l'être humain et pour l'environnement. Ses applications dans le domaine de l'électronique sont dues à sa propriété remarquable de semi-conducteur de type p (la densité des trous augmente), lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse. De plus, son gap optique se situe dans le visible et il est de l'ordre de 2eV à 2,6eV [Murali]. En photovoltaïque, l'oxyde de cuivre I Cu_2O peut être utilisé en hétérojonction avec d'autres semi-conducteurs tels que TiO_2 ou ZnO afin de créer un courant électrique suite à l'absorption de la lumière solaire [Cui] [Hussain]. On retrouve, pour les mêmes raisons, l'utilisation de la cuprite en photoélectrocatalyse [Siripala] et en photocatalyse directe ou indirecte [Li].

I.2.b.b - L'oxyde de cuivre II : La ténorite CuO

La ténorite se trouve à l'état naturel sous forme de minerai. Son extraction est étroitement liée ou associée à celle du sulfate de cuivre. Ce solide possède une structure de type ionique, une couleur noire et une température de fusion de 1300°C . Ce solide s'organise en structure monoclinique, comme illustré sur la figure 1.I.14 et appartient au groupe d'espace $\text{C}2/\text{c}$. Nous pouvons observer sur la figure, que le cuivre se situe au centre de plans carrés définis par les atomes

d'oxygène.

Les caractéristiques du réseau représentées par la figure 1.I.14 sont les suivantes :

- Nombre d'atomes de carbone par maille : 4.
- Paramètre de maille : $a = 4,6883 \text{ \AA}$; $b = 3,4229 \text{ \AA}$; $c = 5,1319 \text{ \AA}$ et $\beta = 99,51^\circ$.
- Volume : $81,22 \text{ \AA}^3$.
- Volume molaire : $12,21 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique : $6,505 \text{ g.cm}^{-3}$.

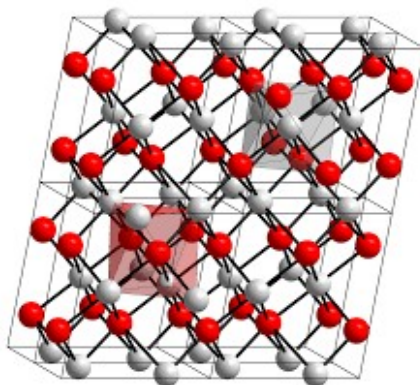


Figure 1.I.14 : Représentation cristallographique de CuO: la ténorite (les atomes en gris représentent le cuivre et ceux en rouge l'oxygène).

La structure de ténorite possède des similitudes avec la forme cuprite, notamment sa forme cristallographique permettant d'obtenir des applications comme senseurs pour les gaz [Presmanes] ou des transistors électroniques. Elle présente une faible toxicité pour l'homme et l'environnement, et c'est également un semi-conducteur de type p. Le gap optique de ce matériau, quant à lui, peut varier entre 1,2 eV et 1,6 eV ce qui lui confère une absorption dans le domaine du visible. Ainsi, cette phase cristallographique peut être utilisée en hétérojonction afin de produire un courant électrique dû à l'absorption de lumière [Dolai]. L'hétérojonction CuO/TiO₂ a aussi montré des propriétés en photocatalyse [Yu]. Tout comme le cuivre, la ténorite peut générer des réactions de déshydrogénation des alcools par oxydation [Poreddy].

I.3 - Les matériaux nanocomposites métal/carbone

La forme structurale des couches minces nanocomposites en général est constituée d'une matrice contenant des nanoparticules. Néanmoins, la taille des nanoparticules et la forme de la matrice de carbone dépendent fortement de la méthode d'élaboration utilisée lors de la synthèse des couches minces. Dans notre cas, nous pouvons définir les couches minces nanocomposites comme étant composées de plusieurs nanoparticules de métal enrobées dans une matrice de carbone amorphe/désordonnée comme illustré par la figure 1.I.15.

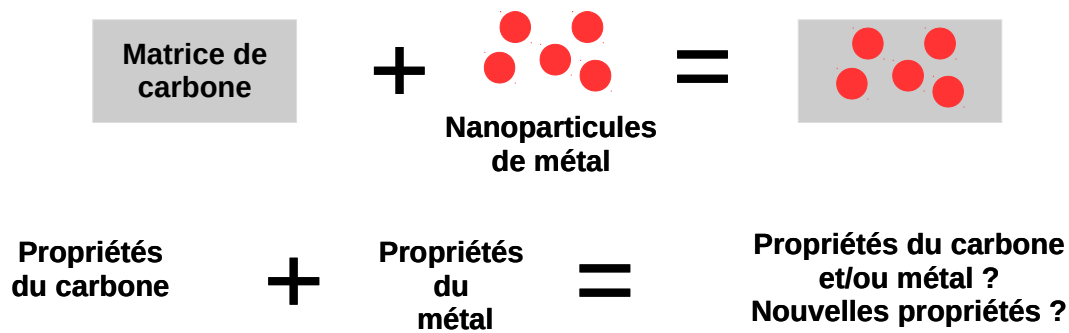


Figure 1.I.15 : Représentation schématique des nanocomposites métal/carbone et de leurs potentielles propriétés.

Quant aux propriétés des nanocomposites métal/carbone, elles seront régies par l'organisation spatiale des nanoparticules dans la matrice (taille, forme, distribution), mais aussi par la microstructure des particules et de la matrice (forme d'hybridation du carbone, phases cristallines des métaux). Afin de favoriser une propriété par rapport à une autre, la proportion de particules métalliques par rapport à la proportion de carbone est un facteur très important. Par exemple, pour les matériaux nanocomposites contenant 90 % de cuivre, ce type de couche mince aura un caractère métallique et sera un très bon conducteur d'électricité.

De plus, un autre paramètre va être important lors de la synthèse des nanoparticules, il s'agit des affinités physico-chimiques entre le métal et le carbone. Nous savons selon Bouts et Jansson [Bouts] [Jansson] que les couches minces nanocomposites métal/carbone peuvent être classées selon les affinités physico-chimiques entre ces éléments. Effectivement, l'affinité va contraindre le matériau à suivre un mode de croissance qui va définir la microstructure des couches minces et par conséquent, leurs propriétés. L'affinité définit ainsi la capacité à former un carbure entre le métal et le carbone et ainsi, il est possible d'avoir différents types d'affinités. Dans notre cas, nous allons nous intéresser aux affinités centrées sur les métaux. Trois grandes familles de nanocomposites métal/carbone avec le carbone peuvent être distinguées suivant la figure 1.I.16 de Jansson:

- La famille I (rouge) forme une phase de carbure stable thermodynamiquement qualifiant ainsi une affinité forte avec le carbone.
- La famille II (jaune) peut former une phase métastable de carbure sous certaines conditions, comme par exemple la pression ou la température impliquant une faible affinité.
- La famille III (bleu) ne peut pas former de phase de carbure et donc les deux éléments sont séparés. Dans ce cas, l'affinité est qualifiée de presque inexistante.

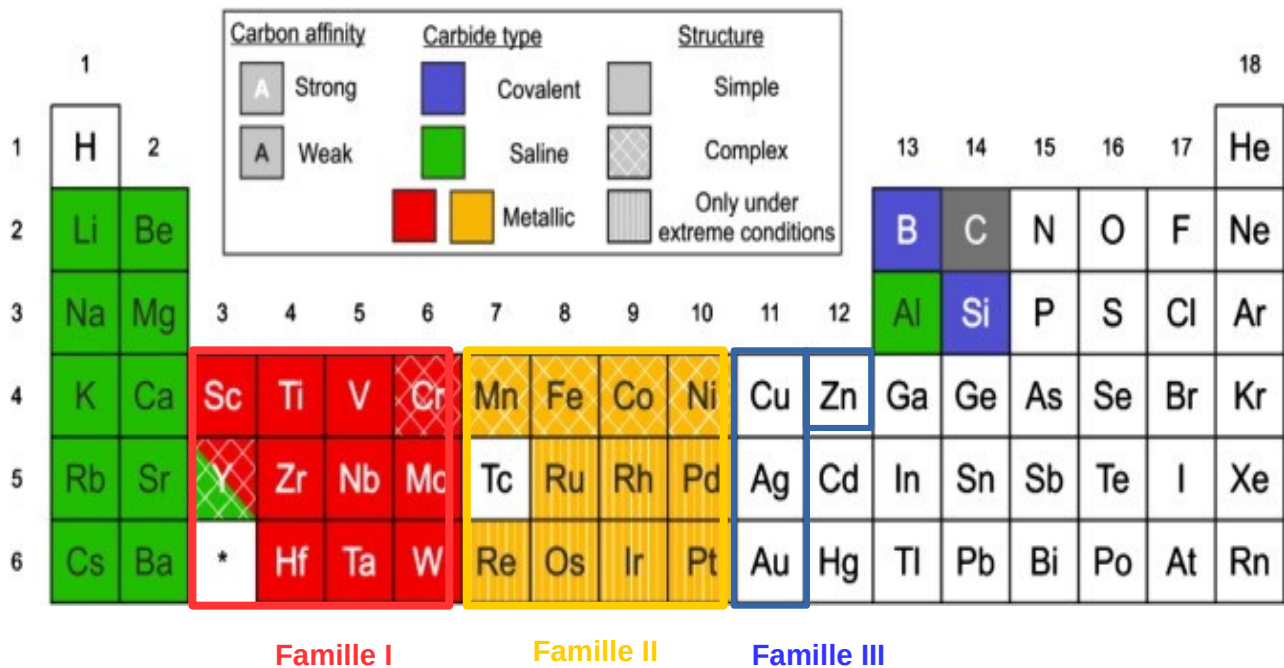


Figure 1.I.16 : Tableau récapitulatif des affinités des éléments avec le carbone dans le cas des couches minces d'après l'article de [Jansson].

Notre futur système cuivre/carbone peut se ranger dans la famille numéro III, avec une affinité presque inexistante et une forme carbure avec ce métal est impossible. L'élaboration du nanocomposite métal/carbone peut être réalisée par voie chimique ou par voie physique.

A – Voie Chimique :

Les dépôts par voie chimique peuvent être d'une part, élaborés par phase liquide (sol-gel) ou d'autre part, synthétisés par phase vapeur (CVD). Les carbures (la famille I et II dans la classification) peuvent être facilement synthétisés en phase vapeur. Ils nécessitent l'utilisation de précurseurs organométalliques [Caschera]. Concernant les matériaux de la famille III, ils sont très difficiles à élaborer par CVD, mais il est cependant possible de les synthétiser par solution-gélification (Sol-Gel) [Ben-Mansour].

B – Voie Physique :

Les dépôts par voie physique peuvent se faire soit en phase vapeur (PECVD) seule, soit par pulvérisation d'une cible solide métallique en atmosphère réactive. Il est aussi possible de déposer des nanocomposites par la méthode de déposition laser pulsé (PLD) en préparant une cible de graphite et de métal [Gayathri]. On trouve aussi des dépôts réalisés par arc cathodique (électrodes métalliques) sous vide dans une atmosphère réactive contenant un hydrocarbure [Zhang] et par pulvérisation cathodique d'une cible métallique en atmosphère réactive [Wu].

Des combinaisons de techniques sont également possibles comme la co-pulvérisation cathodique magnétron d'une cible de métal et d'une cible de carbone ou encore le couplage pulvérisation cathodique / PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [Bouts].

II - La catalyse pour le traitement des eaux usées polluées par des colorants

L'application visée dans ce travail s'oriente autour de la dégradation par catalyse de polluants dans les eaux usées. Au vue de leurs utilisations massives dans l'industrie (textile, cosmétique...), nous avons choisi de travailler sur la dégradation de colorants dans un milieu aqueux. Par la suite, nous expliquerons ce qu'est la catalyse et les différents procédés possibles pour le traitement des colorants dans les eaux usées.

II.1 - Le type de polluants : les colorants

Les colorants sont présents dans notre vie quotidienne et leurs utilisations les plus connues remontent à la préhistoire sur des représentations de fresques. Avant le XIX^{ème} siècle, tous les colorants utilisés étaient préparés à partir de matières premières d'origine naturelle. Il a fallu attendre l'année 1856 pour que les colorants synthétiques apparaissent pour la première fois. Cette première synthèse de colorant (l'aniline) fut réalisée par le chimiste W.H. Perkin, lors d'une expérience, dont l'objectif premier était la création de la molécule de quinine dans le but de soigner la malaria. Suite à cette découverte, la course à la synthèse de colorants était lancée. De nos jours, il existe environ 8000 colorants synthétisés chimiquement.

II.1.a - Définition de la notion de colorant

Le colorant est défini comme une substance utilisée dans le but de colorer une « chose » interagissant avec le milieu ou le substrat de cette « chose ». Le terme colorant n'est pas à confondre avec le terme pigment, puisque le pigment n'est pas soluble dans les solvants et les substrats. Les molécules d'un colorant sont généralement constituées de chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques (comme des cycles benzéniques) conjugués entre eux. Toutes les parties composant la structure interagissent avec la lumière induisant des absorptions localisées dans le domaine ultraviolet et visible. La couleur du colorant est régie par l'absorption dans le domaine visible de la partie du chromophore. Le chromophore d'une molécule est formé de liaisons simples ou doubles conjuguées de type π ou de complexe métallique. La partie auxochrome composée de groupement d'atomes ionisables a le pouvoir de changer l'absorption du chromophore. Par conséquence, la définition des auxochromes rend ces parties responsables des effets hypsochromes : déplacement de l'absorption vers les petites longueurs d'ondes et des effets bathochromes : déplacement de l'absorption vers le rouge (les grandes longueurs d'onde). Toutes ces parties de la molécule de colorant assemblées forment un nuage électronique que la théorie de bande d'orbitale moléculaire apparente avec une de bande de valence (HOMO : *highest occupied molecular orbital*) et une bande de conduction (LUMO : *lowest unoccupied molecular orbital*). L'absorption dans le domaine visible (généralement dû aux chromophores des molécules) par la molécule engendre une transition d'un électron de la bande HOMO vers la bande LUMO qualifiée d'état d'excitation. Cette excitation étant instable induit la recombinaison de l'électron vers son état fondamental (HUMO) en émettant un photon responsable de la couleur du colorant. Les chromophores et les auxochromes les plus courants sont résumés dans le tableau 1.II.1 [Ben Mansour1].

Chromophores	Auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-) ou Méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	

Tableau 1.II.1 : Chromophores et auxochromes les plus courants [Ben Mansour1].

Comme expliqué plus haut, les colorants peuvent être séparés en deux types : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

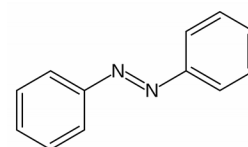
Toutes les caractéristiques chimiques (chromophore, naturel, synthétique, auxochrome, ...) ont permis de rédiger une classification du point de vue chimique des colorants, mais il existe d'autres classifications selon l'application comme par exemple la classification tinctoriale du textile [Donzé].

II.1.b - Classification chimique des familles de colorants

La classification chimique des colorants s'articule autour de la structure chimique et plus particulièrement selon la nature du chromophore des molécules de colorants.

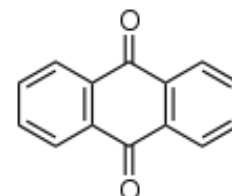
A - Les colorants azoïques :

Comme son nom l'indique, la molécule (forme à droite) de cette classe de colorant est formée d'un chromophore azo (-N=N-) faisant une liaison entre deux groupements alkyles et/ou aryles. La molécule azoïque peut être symétrique ou dissymétrique. Elle est très connue pour ses propriétés de liaisons avec la fibre de cellulose et donc très utilisée en teinture.



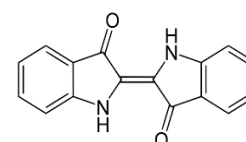
B - Les colorants anthraquinoniques :

Ce type de colorant est le deuxième colorant le plus utilisé dans l'industrie après les colorants azoïques. La molécule d'anthraquinone (forme à droite) est un dérivé de l'anthracène : un colorant synthétique. Elle est composée d'un chromophore avec un noyau quinonique et des liaisons carbonyles sur lesquels s'ajoutent de part et d'autre des groupes hydroxyles ou amines. A part l'application en teinture, ce colorant possède des vertus thérapeutiques pour les troubles intestinaux, par exemple pour la colopathie.



C - Les colorants indigoïdes :

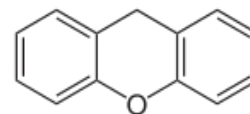
Contrairement aux colorants azoïques, ce type de colorant tire son nom de la molécule de base de cette famille l'indigo (forme à droite). Le chromophore de la molécule est composé de deux molécules d'indoxyles



reliées et de liaisons carbonyles ($>C=O$). Cette famille est très utilisée dans l'industrie du jean qui donne cette couleur bleue si célèbre.

D - Les colorants xanthènes :

Ces colorants sont peu utilisés en teinture, puisque cette classe possède une forte fluorescence excitée sous ultraviolet. Cette molécule (forme à droite) est composée d'un cycle pyrane au centre entouré de deux cycles benzéniques. Sa fluorescence permet par exemple de détecter des fuites dans l'industrie ou émettre des signaux pour les secours aériens suite à un accident maritime.



Il existe trois autres types de familles chimiques de colorants: les phtalocyanines, les colorants nitrés/nitrosés et les triphénylméthanes. Ils sont également utilisés en tant que teinture.

Dans nos travaux, nous avons utilisé deux colorants : l'un de la classe des anthraquinones (réf annexe) et l'autre celle des indigoïdes (réf chapitre - 4). Comme développé ci-dessus, le choix de ces familles de colorants a été justifié par l'utilisation de ceux-ci dans le domaine industriel. De plus, le colorant principalement utilisé est un indigoïde très employé dans le textile pour sa couleur bleue. La plupart des industries textiles sont situées dans des pays très peu développés, cependant ces pays ne possèdent pas ou très peu de techniques de traitement des eaux usées ce qui provoque une pollution importante.

II.1.c - Impacts des rejets industriels

Les rejets industriels sont généralement associés à des risques pour la santé et/ou pour l'environnement. Ces risques sont liés entre eux puisque les impacts environnementaux sur le long terme induisent souvent des conséquences sur la santé des êtres vivants autour de la source de pollution.



Figure 1.II.1 : Rivières polluées [Greenpeace][Le Monde].

La figure 1.II.1 illustre l'impact des rejets de colorants sur notre environnement à travers les rejets d'indigoïde (colorant trouvé dans les jeans) et d'autres colorants dans une rivière. L'accumulation de ce type de polluant sur le long terme entraîne une augmentation de la concentration de colorants dans une eau « stagnante » dépendant du cours d'eau pollué. Cette augmentation de concentration peut avoir un impact direct sur la santé. Du point de vue de la faune et de la flore, ces rejets engendrent de l'eutrophisation (« accumulation de nutriment dans un milieu »), responsable de la perte de vie piscicole, de l'altération des procédés de traitement en eau potable ou encore de l'accélération de la prolifération d'algues ou de plantes aquatiques. Une autre conséquence est la sous-oxygénation de l'eau qui peut engendrer des asphyxies de la faune et flore aquatique. De plus

ces rejets font naître des colorations, de la turbidité et encore des odeurs non naturelles dans les cours d'eau (pollution sensorielle).

Ainsi, il est essentiel pour l'homme et l'environnement de développer différentes méthodes de traitement des eaux polluées. Par la suite, nous allons présenter ces différentes méthodes associées au type de polluants utilisés dans le monde industriel que nous venons de vous décrire.

II.2 - La catalyse

II.2.a - Définition

L'étymologie du mot catalyse est issue du grec *καταλυσις* qui décrit une action de dissoudre ou de délier (décomposition). Historiquement, le mot fut utilisé pour la première fois par le chimiste suédois J.J. Berzelius en 1835 - 1836 afin de qualifier sa théorie pour certaines réactions chimiques. Par la suite, plusieurs chimistes de renom tels que Berthelot ou Lemoine ont repris ce terme.

De nos jours, le mot catalyse est défini comme un processus par lequel une substance (solide, liquide ou gazeux) accélère la vitesse d'une réaction chimique. Cette « substance » ne doit pas subir de transformation chimique (« poussée ») et est appelée catalyseur. D'un point de vue thermodynamique et plus particulièrement énergétique, le catalyseur permet de baisser les barrières d'énergie à franchir pour qu'une réaction se produise. De ce fait dans l'industrie chimique (pharmaceutique, cosmétique, alimentaire), les enjeux de la catalyse sont d'accélérer les transformations chimiques du point de vue cinétique, de raccourcir au maximum les étapes de synthèse d'un produit ou des traitements des eaux.

Comme pour les colorants avec le classement tinctorial ou chimique, la catalyse possède deux types de classifications :

- La première classification repose sur la nature de l'état du catalyseur. Dans cette répartition, nous distinguons la catalyse homogène, qui repose sur une phase identique du catalyseur et des réactifs (généralement la phase liquide), de la catalyse hétérogène, où le catalyseur et les réactifs sont dans des phases différentes. Enfin, nous pouvons aussi trouver la catalyse enzymatique (proche de la catalyse homogène) qui est plus spécifique, puisque le catalyseur est sous forme d'enzyme.
- La seconde classification repose sur le mécanisme réactionnel, selon le type de réaction provoqué : acido-basique, oxydoréduction, nucléophile ou de transfert de phase.

Dans ce travail, nous nous consacrerons à la première classification et plus particulièrement à la catalyse hétérogène. D'un point de vue industriel, les avantages de ce type de catalyse sont la séparation très facile entre les produits obtenus et le catalyseur, la possibilité d'utiliser plusieurs fois le même catalyseur.

II.2.b - La catalyse : les procédés d'oxydation avancée

L'utilisation industrielle de produits qualifiés de récalcitrants, toxiques et non biodégradables est un énorme problème pour notre société. La solution pour pallier à ces problèmes d'eaux usées repose essentiellement sur l'utilisation des stations d'épuration mettant en jeu des traitements physiques, biologiques et physico-chimique ou chimiques [Ahn].

Le traitement physique se résume simplement à retirer le maximum d'espèces polluantes par des moyens tels que la décantation, l'adsorption, la coagulation, la filtration, ...[Dufournet]. Ces procédés sont souvent utilisés afin de séparer plusieurs polluants qui pourraient ralentir la catalyse.

Le traitement biologique, quant à lui, est souvent la dernière étape du traitement des eaux usées [Doble], puisque la plupart des polluants sont des molécules assez lourdes ou grandes et donc difficiles à attaquer biologiquement par des micro-organismes. Selon le type de micro-organismes, bactéries,..., le traitement se divise en deux :

- Le premier traitement repose sur un régime aérobie mettant en jeu de l'oxygène.
- Le deuxième traitement correspond à un régime anaérobie (l'opposé du premier).

Tous les traitements cités ont la possibilité d'être combinés entre eux afin d'augmenter le rendement des opérations subies par les eaux usées.

Le traitement physico-chimique ou chimique repose principalement sur des espèces très réactives, telles que le chlore, le dioxyde de chlore [Pignate] et l'ozone [Huber]. La réaction principale provoquée par ces réactifs s'articule autour du mécanisme d'oxydation. Métaux, matière organique et certains micro-organismes contenus dans l'eau peuvent être traités par cette méthode. Le mécanisme d'ozonation est le plus avantageux que le mécanisme de chloration. En effet, l'ozone possède un haut potentiel d'oxydation (2,07V) comparé à celui du chlore. De plus, l'ozone se transforme en dioxygène, alors que le chlore peut produire des produits toxiques suite à des réactions avec des produits issus de la dégradation du polluant.

Pour améliorer les procédés de dégradation, de nouvelles pistes pour gagner en rapidité de traitement et en diminution de coûts ont été explorées. La solution idéale consiste à présenter une technique générale adaptée à tous les polluants, capables de satisfaire aux nouvelles normes et aux législations en vigueur. C'est dans ce contexte qu'apparaissent les procédés d'oxydation avancée (AOP : Advanced Oxidation Process). Ce terme de procédé d'oxydation avancée a été introduit pour la première fois par W.H. Glaze en 1987 [Glaze]. Ce chercheur le définit comme un ensemble de techniques relatives au traitement des eaux suivant des conditions de pression et de température ambiante pouvant produire des radicaux très réactifs dits libres, comme par exemple les radicaux hydroxyles, dans le but de « purifier » l'eau. Nous pouvons résumer les différents procédés de production de radicaux hydroxyles grâce à l'illustration de la figure 1.II.2 [Zaviska].

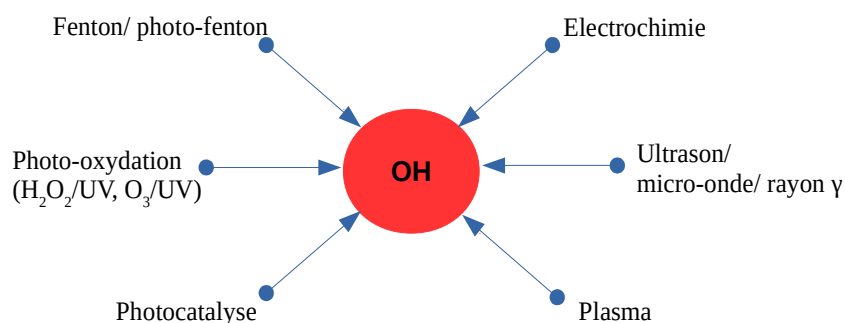


Figure 1.II.2 : Résumé succinct des possibilités des mécanismes de créations de radicaux hydroxyles.

A - Procédés Fenton/photo-fenton :

Le procédé Fenton fut découvert vers la fin du XIX^{ième} siècle [Fenton], mais son application en procédés d'oxydation avancée pour la dégradation de polluants apparaît bien après sa découverte vers le milieu du XX^{ième} siècle à la suite de l'hypothèse de Haber et Weiss en 1932 [Haber]. La réaction générale de ce mécanisme réactionnel repose sur le mélange de deux réactifs : les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène. Cette réaction s'articule autour de la décomposition de l'eau oxygénée en présence de métaux, ici du fer, sous forme liquide ou solide (catalyse homogène ou hétérogène) afin de générer des radicaux libres très réactifs contre des polluants organiques :



Le produit des ions ferriques ainsi formé a la possibilité par la suite de réagir encore une fois avec le peroxyde d'hydrogène afin de reformer les ions Fe^{2+} de la première réaction :

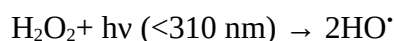


Par la suite, les radicaux libres formés vont s'attaquer chimiquement aux polluants tels que des colorants ou des pesticides. À noter aussi qu'il est possible d'utiliser d'autres métaux (Ti, **Cu**...) avec comme conditions deux états oxydations afin de réagir avec le peroxyde d'hydrogène... La réaction de régénération des ions ferreux est beaucoup plus lente que la première réaction et par conséquent, le fer y est plus vite consommé. Ce problème a été résolu en combinant la réaction fenton avec des photons [Ruppert] (procédé photo-Fenton : $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu (<310 \text{ nm}) \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^\cdot + \text{H}^+$) ou l'électrochimie [Panizza] (procédé électro-Fenton : $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$).

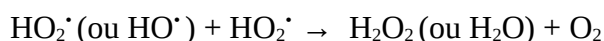
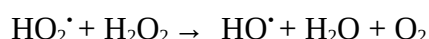
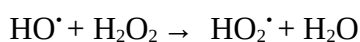
B - Procédés de Photo-Oxydation :

L'oxydation humide assistée généralement par Ultraviolet (UV) permet à partir de réactifs généralement sous forme liquide ou gazeuse (catalyse homogène et hétérogène), comme l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène, de dégrader complètement ou partiellement des composés organiques polluants l'eau [Legrini]. Un avantage du rayonnement UV est la désinfection de l'eau polluée par des micro-organismes. Les traitements par l'ozone et le peroxyde d'hydrogène peuvent se faire de façons séparés ou couplés (mais pour des pH de solutions aqueuses inférieures à 5).

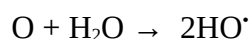
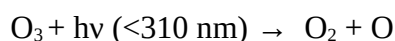
Action $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$:

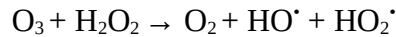


Par la suite, plusieurs mécanismes sont possibles comme par exemple :



Action O_3/UV :





Tous les radicaux libres libérés vont par la suite dégrader les polluants. Nous observons aussi qu'à partir de l'ozone, il est possible d'obtenir du peroxyde d'hydrogène. Ainsi, le couplage entre les deux mécanismes est possible et très réactif.

C - Procédé de Photocatalyse :

Ce procédé fut découvert lors de la décomposition de l'eau en 1967 par le chimiste japonais A. Fujishima en exposant une électrode de dioxyde de titane à la lumière [Fujishima]. La photocatalyse [Guillard] consiste à accélérer la vitesse d'une réaction en présence d'un catalyseur activé par une absorption de lumière (ou onde électromagnétique). Le catalyseur doit être un semi-conducteur. Ce type de matériaux peut, suite à une illumination, générer une paire électron/trou et permettre la création de courant électrique. La figure 1.II.3 illustre le processus de photocatalyse pour un semi-conducteur, le processus de réaction se décompose en cinq étapes mettant en jeu les principes physico-chimiques.

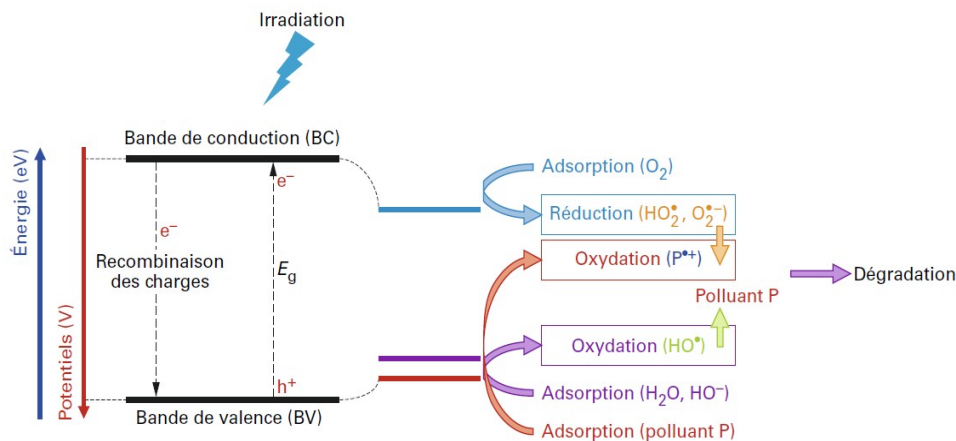


Figure 1.II.3 : Résumé du processus de photocatalyse par un semi-conducteur d'après les techniques de l'ingénieur [Guillard].

Étapes du processus de réaction :

1. Transfert/Diffusion du/des réactif(s) de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du catalyseur
2. Adsorption du/des réactif(s) par le catalyseur
3. Réaction photocatalytique suite à l'absorption de lumière par le catalyseur
4. Désorption du/des produit(s) par le catalyseur
5. Transfert/Diffusion du/des produit(s) de la surface du catalyseur vers la phase liquide.

L'adsorption et la désorption sont deux mécanismes étroitement liés reposant sur la création et l'annihilation de liaisons « faibles » ou « fortes » entre des molécules sous formes liquides ou gazeuses et la surface d'un solide (à ne pas confondre avec l'absorption). Dans la plupart des cas, la nature des interactions entre adsorbant et adsorbant se trouve sous deux formes possibles : la physisorption et la chimisorption comme illustré par la figure 1.II.4 :

- L'adsorption physique aussi appelée physisorption est liée à la création de liaisons faibles. Ces liaisons sont aussi appelées liaisons de Van Der Waals. Lorsque la molécule approche de la surface, celle-ci va se trouver prise dans la barrière de potentiel de la surface et former ce type de liaison. Un apport de chaleur ou un brassage mécanique important est alors nécessaire pour permettre de libérer cette molécule de la surface.
- L'adsorption chimique appelée aussi chimisorption met en jeu des énergies de liaisons plus importantes. Ces énergies accompagnent une modification de la répartition des charges électroniques de la/les molécule(s) adsorbée(s). Le plus souvent ce type d'adsorption est irréversible puisqu'elle nécessite une énergie importante afin de pouvoir dissocier le système adsorbat-adsorbant.

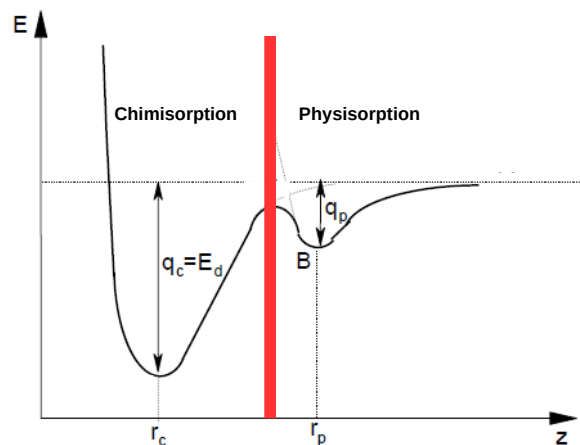
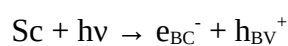
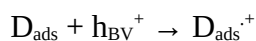


Figure 1.II.4 : Énergie potentielle de l'adsorption/désorption.

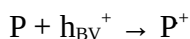
Une fois la molécule adsorbée à la surface du catalyseur, la réaction photocatalytique entre en jeu.

Comme illustré sur la figure 1.II.3, le semi-conducteur ou photocatalyseur est irradié par la lumière. Il faut qu'il y ait absorption de ce rayonnement par le semi-conducteur et que les photons absorbés possèdent une énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. L'absorption de cette énergie lumineuse provoque le passage d'un ou plusieurs électrons de la bande de valence dans la bande de conduction. Ce passage engendre une ou des lacunes électroniques appelées « trou(s) » dans la bande de valence. On parle alors de paire « électron-trou ». Ainsi, ces paires électron-trou (e^-/h^+) sont issues d'une interaction lumière/matière et confère au semi-conducteur des propriétés d'oxydoréductions. Ces paires électron-trou ont la possibilité soit de se recombiner directement, soit de migrer en surface du catalyseur. Les probabilités associées à ces phénomènes dépendent des caractéristiques du semi-conducteur. La réaction générale dépend donc de la mobilité des charges qui vont être attirées par un accepteur (A) ou un donneur (D) d'électrons. L'accepteur et le donneur correspondent aux molécules respectives adsorbées sur la surface du semi-conducteur (Sc). Par conséquent, le transfert de charge se résume de la façon suivante :





La réaction d'oxydoréduction se fait sous certaines conditions expérimentales telles que la température, le solvant, le pH et la concentration en réactif [Herrmann]. Certains polluants (P) sont susceptibles de subir une réaction d'oxydation par les trous photogénérés et forment ainsi des radicaux cations ($P^{\cdot+}$). Ce radical avec un électron non apparié a une forte probabilité de réagir par exemple avec H_2O , O_2 et $O_2^{\cdot-}$ pour finir par la suite en produits d'oxydations finaux.

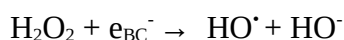
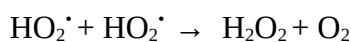


La dégradation du polluant peut également être induite indirectement suite à l'oxydoréduction du solvant, de l'oxygène dissout dans le solvant :

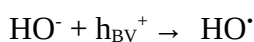
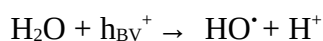
- Le dioxygène O_2 dissout dans l'eau est un parfait accepteur d'électron. Selon la pH, il peut se réduire en radical anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ ou en sa forme protonée : le radical hydroperoxyde HO_2^{\cdot} :



Ces radicaux créés ont aussi la possibilité de réagir entre eux pour former du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou un radical hydroxyle HO^{\cdot} :



- L'eau H_2O ou l'ion hydroxyle HO^- est un excellent donneur d'électron réagissant avec un trou pour donner un autre radical :



Tous ces différents radicaux vont par la suite réagir avec les polluants organiques et les transformer en CO_2 et H_2O . Ce phénomène est appelé minéralisation.

Le photocatalyseur le plus couramment utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2). Il est actif dans le domaine de l'ultraviolet. TiO_2 possède 3 formes cristallographiques mais la forme la plus efficace en photocatalyse est la forme anatase [Maeda]. L'intérêt de la recherche actuelle est de trouver des semi-conducteurs actifs dans le domaine visible.

D - Procédé de thermocatalyse :

Ce procédé n'appartient pas à la classe des procédés d'oxydation avancée, car ce terme a été utilisé récemment dans les articles scientifiques. La thermocatalyse n'est pas tout à fait un facteur prépondérant dans la catalyse, mais récemment il a été mis en avant comme une possibilité de mécanisme pour la dégradation de colorants à faible température [Luo]. La thermocatalyse repose sur le même principe que la photocatalyse comme résumé par la figure 1.II.5.

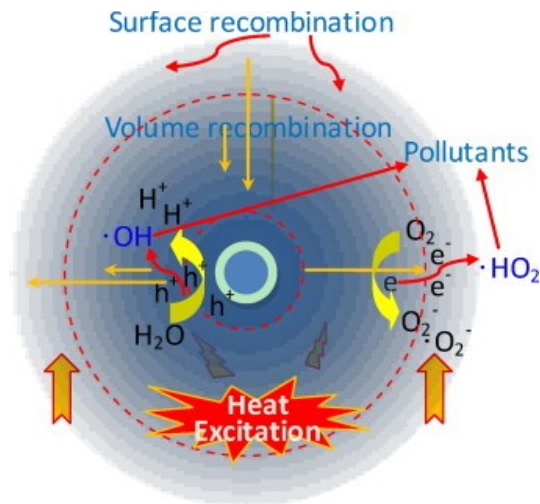
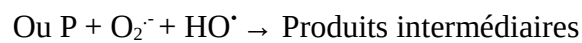
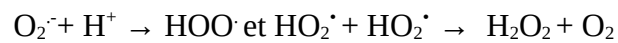
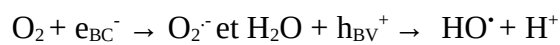


Figure 1.II.5 : Résumé schématique du mécanisme de thermocatalyse par Luo[Luo].

Comme pour la photocatalyse, les espèces réactives sont adsorbées par le catalyseur. Par la suite, le catalyseur est « excité » thermiquement et forme des radicaux libres :



Les radicaux libres créés vont dégrader les polluants jusqu'à minéraliser le tout [Li1].

III - Conclusions et objectifs de thèse

Ce chapitre est axé sur la démarche préliminaire pour la compréhension d'une part, des matériaux composites et d'autre part, l'application pour le traitement des eaux polluées par des colorants.

Nous avons pu voir dans la première partie les composants du nanocomposite séparément, à savoir :

- Les différentes propriétés du carbone amorphe.
- Les propriétés des particules de cuivre et de ses dérivées.

Puis, nous nous sommes intéressés aux mélanges du carbone et du cuivre sous forme de matériau nanocomposite. Au travers des recherches bibliographiques, il apparaît que le cuivre et le carbone ne possèdent pas d'affinité entre eux et donc que les nanoparticules métalliques ne forment pas de liaisons avec la matrice de carbone. Cependant, très peu d'études ont été menées sur ce type de matériau.

Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie (teintures, médicaments...). Au fil du temps, l'industrie a développé différentes gammes de colorants dans le but de satisfaire le consommateur. Les normes sanitaires et/ou industrielles de chaque pays permettent de rejeter des eaux usées colorées : la plupart des colorants se dégradent seuls mais sur des durées très longues. Et l'accumulation de colorants dans des eaux stagnantes peut générer de nombreux problèmes sanitaires comme par exemple l'eutrophisation. C'est dans ce cadre que la catalyse hétérogène entre en jeu. Cette technique permet d'accélérer les réactions chimiques menant à la décomposition de colorants en solution aqueuse. Cette méthode permet également de séparer facilement le catalyseur de la phase aqueuse du solvant ce qui permet de réutiliser plusieurs fois le catalyseur sans interruption de process. Dans ce chapitre, nous avons également présenté différentes méthodes de traitement de colorants après utilisation. Ces techniques portent le nom de procédés d'oxydation avancée et permettent donc d'oxyder ou de réduire les molécules de polluants directement ou indirectement en passant par la génération de radicaux libres (et notamment le radical hydroxyle).

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail de thèse. L'objectif principal de ce travail était la mise au point d'un matériau nanocomposite utile pour la photocatalyse. Le choix de nos matériaux, le cuivre et le carbone, a été motivé par les propriétés photocatalytiques du cuivre et ses dérivés d'oxydes, démontrées dans les travaux de recherche ces dernières années, ainsi que la stabilité chimique du carbone.

De plus, le principe de la photocatalyse repose sur la création de paires électrons/trous et leur « lente » recombinaison. L'utilisation de carbone désordonné, c'est-à-dire d'un matériau présentant de larges queues de bandes [Mott et Davis] entre la bande de valence et la bande de conduction, peut faciliter la création de paires électrons/trous. La combinaison avec des inclusions métalliques incorporées dans ce type de matériau pourrait permettre soit de piéger les électrons, soit de créer une source d'électrons facilitant les mécanismes des procédés d'oxydation avancée.

IV - Bibliographie Chapitre 1

I - Les couches minces nanocomposites métal/carbone

[**Alibart**] Thèse de Fabien Alibart soutenu en juin 2018 à Amiens sur les propriétés optoélectroniques des nanostructures de carbone azotées: applications aux dispositifs électroniques.

[**May**] P.W. May, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2000) 358, 473-495. Diamond thin films : a 21st-century material.

[**Geim**] A.K. Geim et K.S. Novoselov, Nature Mater. 6, 183, 2007. The rise of graphene.

[**Kroto**] H.W. Kroto et al, Nature 318, 162-163, November 1985. C₆₀: Buckminsterfullerene

[**Casiraghi**] C. Casiraghi et al, Materials today, Vol.10, Issues 1-2, Pages 44-53, 2007, Diamond-like carbon for data and beer storage.

[**Robertson**] J. Robertson, Materials Science and Engineering R 37 (2002), 129-181. Diamond-like amorphous carbon.

[**Bouts**] Thèse de Nicolas Bouts soutenu en novembre 2014 à Nantes sur la synthèse, caractérisation, et propriétés de couches minces nanocomposites nickel/carbone et cuivre/carbone déposées par procédés plasmas.

[**Gawanda**] M. B. Gawande et al, Chem. Rev., 2016, 116 (6), pp 3722-3811. Cu and Cu-Based Nanoparticles : Synthesis and Applications in Catalysis.

[**Liang**] L. Liang et D. Astruc, Coordination Chemistry Reviews 255 (2011), 2933-2945. The copper(I)-catalyzed alkyne-azide cycloaddition (CuAAC) « click » reaction and its applications. An overview.

[**Sun**] Y. Sun et al, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 12361-12370. Synthesis of copper submicro/nanoplates with high stability and their recyclable superior catalytic activity towards 4-nitrophenol reduction.

[**Mitsudome**] T. Mitsudome et al, Chem. Commun., 2008, 4804-4806. Copper nanoparticles on hydrotalcite as a heterogenous catalyst for oxidant -free dehydrogenation of alcohols.

[**Kale**] M. J. Kale et al, ACS Catal., 2014, 4 (1), pp 116-128. Direct Photocatalysis by Plasmonic Nanostructures.

[**Kaur**] R. Kaur et B. Pal, New J. Chem., 2015, 39, 5966. Plasmonic coinage metal-TiO₂ hybrid nanocatalysts for highly efficient photocatalytic oxidation under sunlight irradiation.

[**Huang**] Y. Huang et al, ACS Catal. 2017, 7, 4975-4985. Stable Copper Nanoparticle Photocatalysts for Selective Epoxidation of alkenes with Visible Light.

[**Dabera**] G.D.M.R Dabera et al, Nature Communications 8, Article number:1894, december 2017. Retarding oxidation of copper nanoparticles without electrical isolation and the size dependence of work function.

[**Thobor**] A. Thobor et J.F. Pierson, Materials Letters, Vol. 57, Issues 22-23, July 2003, Pages 3676-3680. Properties and air annealing of paramelaconite thin films.

[**Murali**] D.S. Murali et al, AIP Advances 5, 047143, 2015. Synthesis of Cu₂O from CuO thin films : Optical and electrical properties.

[**Cui**] J. Cui et U. J. Gibson, J. Phys. Chem. C, 2010, 114 (14), pp 6408-6412. A Simple Two-Step Electrodeposition of Cu₂O/ZnO Nanopillar Solar Cells.

[**Hussain**] S. Hussain et al, Thin Solid Films, Vol 552, November 2012, Pages 430-434. Fabrication and photovoltaic characteristics of Cu₂O/TiO₂ thin film heterojunction solar cell.

[**Siripala**] W. Siripala et al, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 77, Issue 3, May 2003, Pages 229-237. A Cu₂O/TiO₂ heterojunction thin film cathode for photoelectrocatalysis.

[**Li**] Y. Li et al, Applied Surface Science, Vol. 324, January 2015, Pages 736-744. Synthesis and characterization of Cu₂O/TiO₂ photocatalysts for H₂ evolution from aqueous solution with different scavengers.

[**Presmanes**] L. Presmanes et al, Sensors 2017, 17, 1409. Integration of P-CuO Thin Sputtered Layers onto Microsensor Platforms for Gas Sensing.

[**Dolai**] S. Dolai et al, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 724, November 2017, Pages 456-464. Cupric oxide (CuO) thin films prepared by reactive d.c. magnetron sputtering technique for photovoltaic application.

[**Yu**] J. Yu et al, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 357, Issue 1, May 2011, Pages 223-228. Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified titania.

[**Poreddy**] R. Poreddy et al, Catal. Sci. Technol., 2015, 5, 2467-2477. Copper oxide as efficient catalyst for oxidative dehydrogenation of alcohols with air.

- [Jansson]** U. Jansson et E. Lewin, *Thin Solid Films* 536, 1-24, 2013. Sputter deposition of transition-metal carbide films – A critical review from a chemical perspective.
- [Caschera]** D. Caschera et al, *Materials Science and Engineering : C*, Vol. 27, Issues 5-8, September 2007, Pages 1328-1330. Deposition of Ti-containing diamond-like carbon (DLC) films by PECVD technique
- [Ben Mansour]** N. Ben Mansour et L. El Mir, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, Vol. 27, Issue 11, pp 11682-11690, November 2016. Study of carbon/copper nanocomposite synthesized by sol-gel method.
- [Gayathri]** S. Gayathri et al, *Ceramics International*, Vol. 41, Issue 1, Part B, Pages 1797-1805, January 2015. Influence of transition metal doping on tribological properties of pulsed laser deposited DLC films.
- [Zhang]** H. Zhang et al, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 307 (2013), 137–142. Effect of C₂H₂ flow rate on microstructure and properties of nc-Cu/a-C:H nanocomposite films prepared by filtered cathodic vacuum arc technique.
- [Wu]** W.-Y. Wu et J.-M. Ting, *Thin Solid Films*, Vol. 420-421, Pages 166-171, December 2002. Growth and characteristics of carbon films with nano-sized metal particles.

II – La catalyse pour le traitement des eaux usées polluées par des colorants

- [Ben Mansour1]** H. Ben Mansour et al, *érudit, revues, Revue des sciences de l'eau*, Volume 24, numéro 3, 2011, p.193-327. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.
- [Donzé]** J.-J. Donzé, *Ressources documentaire, Article des Techniques de l'ingénieur*, publié le 10/01/1988. Colorants textiles.
- [Greenpeace]** <http://www.greenpeace.org/eastasia/news/stories/toxics/2010/textile-pollution-xintang-gurao/>
- [Le Monde]** <http://www.ecologie.blog.lemonde.fr/2013/03/12/le-fleau-de-la-pollution-des-rivieres-chinoises/>
- [Ahn]** D.-H. Ahn et al, *Process biochemistry*, Vol. 34, Issue 5, July 1999, Pages 429-439. Dye stuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process.
- [Dufournet]** R. Dufournet et J. Franquin, *Techniques de l'Ingénieur, Réf. : C670 V1*, publier le 10 juin 1974. Traitement des eaux usées.
- [Doble]** M. Doble et A. Kumar, *Biotreatment of Industrial Effluents*, 2005, Pages 123-132, CHAPTER 11 – Textile Effluent.
- [Pignate]** C. Pignate et al, *Environ Monit Assess*, Vol. 184, Issue 4, pp 2091-2103. Chlorination in a wastewater treatment plant: acute toxicity effects of the effluent and of the recipient water body.
- [Huber]** M. M. Huber et al, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(11), pp 4290-4299. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study.
- [Glaze]** W. H. Glaze et al, *the Journal of the International Ozone Association*, Vol. 9, issue 4, 1987, pages 335-352. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation.
- [Zaviska]** F. Zaviska et al, *Érudit, Revue des sciences de l'eau*, Volume 22, numéro 4, 2009, p. 461-573. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires.
- [Fenton]** H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc., Trans.* 65 (65): 899–911, 1894. Oxidation of tartaric acid in presence of iron.
- [Haber]** F. Haber et J. Weiss, *Naturwissenschaften*. 20 (51): 948–950, 1932. Über die Katalyse des Hydroperoxydes.
- [Ruppert]** G. Ruppert et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, Vol 73, Issue 1, 15 June 1993, Pages 75-78. The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process.
- [Panizza]** M. Panizza et G. Cerisola, *Water Research*, Vol 43, Issue 2, February 2009, Pages 339-344. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes.
- [Legrini]** O. Legrini et al, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 871-898. Photochemical Processes for Water Treatment.
- [Fujishima]** A. Fujishima et K. Honda, *Nature* 238, 37-38, 7 July 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode.
- [Guillard]** C. Guillard et al, *Techniques de l'ingénieur, Réf. : J1270 V1*, Publié le 10 novembre 2011. La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants.
- [Herrmann]** J. M. Herrmann, *Catalysis Today*, Vol.53, Issue 1, 15 October 1999, Pages 115-129. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.
- [Maeda]** M. Maeda et T. Watanabe, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (3), C186-C189, 2006. Visible Light

Photocatalysis of Nitrogen-Doped Titanium Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition.

[Luo] X. Luo et al, Journal of Hazardous Materials, Vol. 260, 15 september 2013, Pages 112-121. New insights on degradation of methylene blue using thermocatalytic reactions catalyzed by low-temperature excitation.

[Li1] K. Li et al, Journal of Molecular Catalysis A : Chemical, Vol. 383-384, March 2014, Pages 1-9. Novel NiCoMnO₄ thermocatalyst for low-temperature catalytic degradation of methylene blue.

III – Conclusions et objectifs de thèse

[Mott et Davis] E.A. Davis et N.F. Mott, The Philosophical Magazine : A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics, series 8, Vol. 22, Issue 179, 1970. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors

Chapitre 2

Procédé d'élaboration et techniques de caractérisation des nanocomposites métal/carbone

Ce chapitre s'articulera autour du procédé d'élaboration hybride PECVD/PVD (pulvérisation cathodique sous atmosphère réactive de cyclohexane) et des méthodes de caractérisation de nos couches minces nanocomposites cuivre/carbone.

La première partie sera attribuée à la définition du terme plasma et l'application des plasmas froids dans l'élaboration de nos films minces.

La seconde partie de ce chapitre sera dédiée :

- A la description des techniques d'analyse plasma lors de l'élaboration.*
- Aux techniques d'analyse de la microstructure et de la surface des couches minces.*
- Aux techniques de mesures des propriétés optoélectronique et catalytiques des films minces.*

I - Procédé d'élaboration par plasma

Nos nanocomposites seront déposés sous forme de couche mince adhérent sur un substrat. Une couche mince est un dépôt de matière présentant une épaisseur très faible. Cette faible épaisseur entraîne des modifications des propriétés physiques et chimiques comparées aux matériaux massifs.

Les techniques de dépôt de couches minces sont variées et peuvent être classées en deux grandes familles :

- Les dépôts par voie humide reposant sur l'utilisation de précurseurs en solution.
- Les dépôts sous vide qui consistent à former une couche mince par condensation de matière évaporée : dépôt physique en phase vapeur et dépôt chimique en phase vapeur.

Au LPMC, la plupart des techniques d'élaboration reposent sur le dépôt physique assisté par plasma sous vide.

I.1 - Les plasmas

Le terme plasma a été utilisé initialement en physique à partir de 1928 par le physicien américain Irving Langmuir [Langmuir]. Les plasmas sont des gaz électriquement neutres composés d'atomes et/ou de molécules ionisées (positivement ou négativement) et/ou de molécules neutres (radicaux, espèces excitées), nommés généralement comme étant des gaz partiellement ionisés. Cet état est considéré comme un état matériel plus réactif que les trois autres états.

Les plasmas sont classés en deux grandes familles :

- Les plasmas chauds (fortement énergétiques) avec des gaz majoritairement ionisés.
- Les plasmas froids (faiblement énergétiques) avec des gaz faiblement ionisés.

Les machines de dépôt au sein du laboratoire produisent des plasmas froids, aussi allons nous nous limiter à la description de ces derniers.

I.1.a - Principe de base : création d'un plasma

La création d'un plasma consiste à apporter de l'énergie à un gaz plasmagène dans une enceinte sous vide (ou à pression atmosphérique). L'« allumage » du gaz nécessite un apport en énergie suffisant afin de l'ioniser. Cet apport d'énergie peut être transféré au gaz sous l'action d'un processus thermique (augmentation de la chaleur) ou par l'action d'une décharge électrique. Dans notre cas, la machine d'élaboration utilisée pour ce travail repose sur le principe de décharge électrique. L'énergie apportée par cette décharge est convertie en énergie cinétique d'abord par les électrons libres présents dans l'enceinte, en découlent alors des processus d'ionisation et/ou d'excitation des atomes et/ou molécules présents dans l'enceinte. Les électrons libérés par les atomes ionisés peuvent eux-mêmes acquérir de l'énergie cinétique, percuter d'autres atomes et les ioniser (effet cascade). Ces espèces du plasma sont fortement réactives et des réactions physico-chimiques telles que la dissociation et la recombinaison de molécules, l'émission de rayonnement (glow discharge) peuvent être amorcées.

La décharge électrique peut être obtenue de plusieurs manières différentes :

- Par des électrodes sous un champ électrique important appelé décharge en courant continu.
- Sans ces électrodes sous un champ électromagnétique basse fréquence, radiofréquence ou micro-onde.

I.1.b - Les processus mis en jeu dans un plasma

Suite à la création d'un plasma froid, plusieurs processus sont mis en jeu et coexistent dans ce gaz ionisé. L'ensemble de ces processus peuvent être contrôlés par les différents paramètres de dépôts (Chapitre 3).

Dans un plasma froid, les réactions possibles peuvent se classer en deux grandes catégories :

A - Les réactions en phase gazeuse :

Les actions mises en jeux dans cette phase gazeuse reposent majoritairement sur des collisions entre électrons et molécules (ou atomes). Différents processus peuvent se produire simultanément ou séparément selon les conditions de dépôt (selon l'énergie disponible) dans le plasma : l'excitation, l'ionisation et la dissociation. Notons également qu'il existe plusieurs degrés de réactions: des réactions primaires entre électrons et particules neutres stables, puis des réactions secondaires qui s'opèrent entre des espèces instables et des particules lourdes. Ces différentes réactions, engendrent des phénomènes de dissociation, de recombinaison, d'attachement...

Processus d'excitation :

Le phénomène d'excitation dans le plasma (figure 2.I.1) correspond à la transition d'électrons d'un niveau énergétique stable à un niveau énergétique supérieur sous certaines conditions (fréquence, température et énergie).

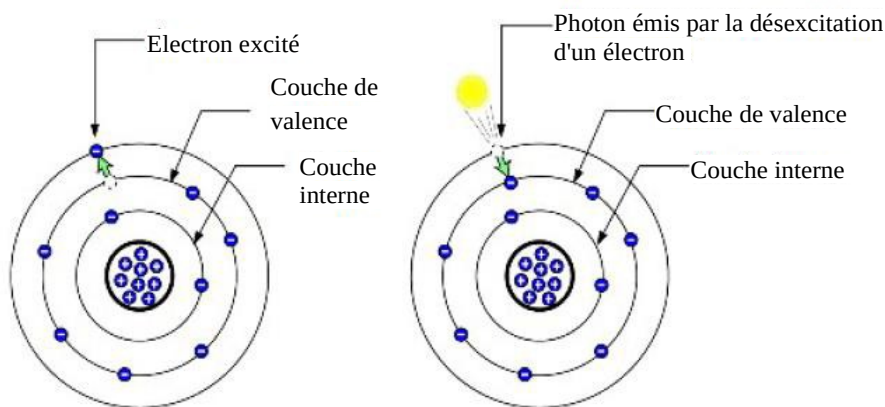
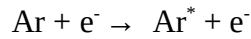


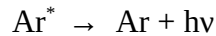
Figure 2.I.1 : Phénomène d'excitation et de désexcitation dans un plasma

Plus précisément, cette transition est la conséquence de l'impact d'un électron sur un atome ou une molécule. Ainsi, l'énergie libérée par cette collision va être absorbée par l'atome engendrant un état excité : un ou des électrons de la couche de valence vont migrer vers une orbitale supérieure. Après quelques nanosecondes, les électrons excités vont revenir à leur niveau de valence initiale en cédant de l'énergie. On appelle ce phénomène : la relaxation. Cette énergie va être relarguée sous forme de photons qui donne sa couleur au plasma.

Ce phénomène peut s'écrire sous forme d'équations dans le cas d'un gaz d'argon :



phase d'excitation éq 2.1



phase de désexcitation éq 2.2

Processus d'ionisation :

Le phénomène d'ionisation (figure 2.I.2) est défini par un électron percutant un atome ou une molécule. Sous l'effet du choc, un autre électron est éjecté. Il y a donc production d'un ion positif et d'un électron. L'électron incident peut soit continuer son parcours (s'il a assez d'énergie) soit être capté par l'atome pendant l'impact. Il s'ensuit alors un phénomène de cascade (ou de billard) puisque l'électron éjecté peut à son tour rentrer en collision avec un autre atome et donc engendrer un autre ion et un autre électron (si l'énergie est suffisante). Les ions positifs ont la possibilité de réagir avec une particule du plasma, d'être adsorbés sur le substrat (produire un dépôt) ou de se recombiner spontanément avec un électron libre du plasma .



Figure 2.I.2 : Mécanisme d'ionisation dans un plasma: (a) génération d'un ion et (b) Ionisation en cascade.

Processus de dissociation :

La dissociation (figure 2.I.3) intervient à la suite d'un choc entre un électron libre et une molécule (ou entre deux molécules).

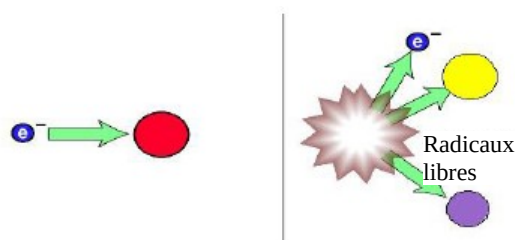


Figure 2.I.3 : Dissociation dans un plasma.

Si l'énergie engagée est suffisante, la molécule peut alors se fragmenter en plus petits morceaux appelés radicaux libres. Ces radicaux libres sont en surplus d'énergie car une de leur liaison n'est pas satisfaite. Ce sont des espèces instables bien qu'électriquement neutres. Ces espèces vont donc rapidement réagir avec d'autres espèces présentes dans le plasma telles que d'autres radicaux libres, des molécules ou atomes afin de revenir à un niveau d'énergie le plus stable pour elles.

B - Les réactions de surface :

Une fois le plasma créé, les réactions en phase gazeuse et réactions de surface se font en même temps. Une particule qui arrive sur une surface, peut être soit réfléchi, soit adsorbée. Ce phénomène d'adsorption peut être qualifié de physisorption ou de chimisorption (c.f chapitre 1 – II.2.b – C - Procédé de photocatalyse).

Pour un plasma selon la gamme d'énergie de la particule incidente, plusieurs réactions d'adsorption peuvent se produire sur la surface et ainsi permettre la croissance d'une couche mince:

- La gravure chimique correspond à une réaction entre une espèce réactive du plasma et un atome de la surface qui entraîne la création d'une espèce "volatile". Cette nouvelle espèce migre vers le plasma et engendre ainsi une lacune sur la surface traitée.
- Le greffage et la réticulation permettent la fixation d'une espèce réactive du plasma sur un site actif de la surface.

Les modes de croissance d'une couche mince dépendent donc de nombreux paramètres. Il est possible de résumer cette croissance en trois modes comme illustré sur la figure 2.I.4.

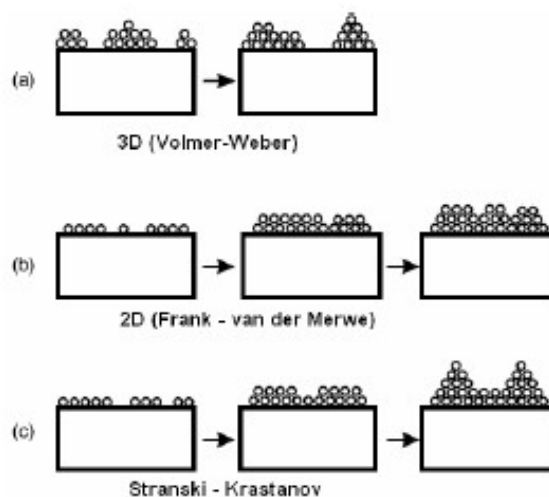


Figure 2.I.4 : Modes de croissance d'une couche mince: formation d'îlots tridimensionnels (a), formation de monocouches successives (b) et mode mixte (c).

Pour une faible mobilité des atomes ou une interaction forte entre eux, le mode de croissance est un mode dit « 3D » (Volmer-Weber). C'est-à-dire que les agrégats ou agglomérats d'atomes croissent en forme d'îlots tridimensionnels, qui vont ensuite fusionner entre eux, afin de former une couche mince.

Le second type de croissance est appelé mode 2D (Frank-Van der Merwe), où l'interaction entre les atomes et la surface du substrat est très importante, entraînant la coalescence des atomes afin de former une couche mince à l'aide de monocouches successives. Le dernier mode de croissance est un mode mixte reprenant la croissance 2D et 3D dans cette ordre précis.

A noter que dans un plasma, les ions formés possèdent une énergie cinétique qui se transforme en énergie thermique suite au bombardement sur le substrat. Par conséquent, le support voit sa

température augmenter ce qui peut entraîner l'augmentation de la mobilité de surface et des processus de réarrangement.

I.2 - La pulvérisation cathodique magnétron radio-fréquence

A présent, nous allons nous intéresser aux méthodes de dépôts physiques en phase vapeur qui est l'une des applications des plasmas froids pour le dépôt.

Cette technique de dépôt sous vide consiste à créer des collisions entre les ions d'un plasma et un matériau cible solide (figure 2.I.5). La cible (la cathode) est alors pulvérisée. Les agrégats éjectés se condensent sur le substrat placé en vis à vis afin de former le film. Il existe deux types de générateurs couplés au bâti de PVD :

- Un générateur de tension continue (DC sputtering) utilisé uniquement pour la pulvérisation de cible conductrice.
- Un générateur alternatif (RadioFréquence ou RF sputtering) utilisé pour déposer des matériaux conducteurs ou isolants.

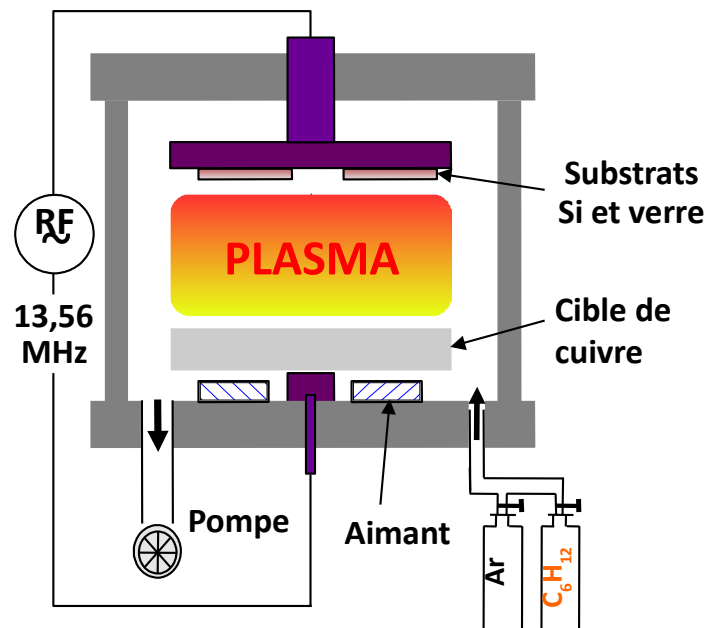


Figure 2.I.5 : Schéma d'une pulvérisation cathodique RF et magnétron.

La pulvérisation, comme son nom l'indique, est un mécanisme physique qui correspond à un transfert de quantité de mouvement entre les ions d'un plasma et les atomes de la cible. L'énergie des ions au niveau de la cible est de l'ordre de quelques électrons-volt ce qui leur permet de pénétrer légèrement la cible afin d'éjecter (pulvériser) la matière. Afin d'améliorer la pulvérisation, un signal alternatif radiofréquence de l'ordre de 13.56 MHz est alors utilisé dans le but d'éviter les accumulations de charges positives sur la cathode. Quant à la mobilité des électrons plus importante que celle des ions positifs (plus lourds), elle entraîne un excès de charges négatives à la surface de la cible engendrant la création d'un potentiel négatif appelé potentiel d'autopolarisation favorisant l'attraction des ions positifs par la cible. La valeur de ce potentiel dépend de la puissance radiofréquence transmise au plasma.

Les aimants disposés sous la cible permettent d'engendrer un champ magnétique parallèle à la surface de la cible. Les électrons favorisant l'ionisation du gaz vont s'enrouler autour des lignes de champ et densifier le plasma près de la cible. Ce type de dispositif permet l'augmentation du degré d'ionisation du plasma, ainsi que le flux d'ions bombardant la cible pour accroître la vitesse de dépôt de la couche sur le substrat. On parle alors d'effet magnétron.

La pulvérisation cathodique en atmosphère réactive consiste à introduire un gaz réactif en plus du gaz inerte qui amorce et entretient le plasma. Le gaz réactif à introduire dépend du type de matériau souhaité. Ainsi par exemple, un dépôt d'oxyde métallique ou de nitrure métallique nécessite respectivement un apport d'oxygène ou un apport d'azote au sein du plasma. Dans notre cas, le gaz introduit est le cyclohexane. Cette molécule subit une polymérisation plasma.

I.3 - Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma : PECVD

Contrairement à la pulvérisation cathodique, la technique de dépôt chimique en phase vapeur n'utilise que des précurseurs gazeux.

En PECVD, l'amorçage du plasma peut se faire à l'aide des deux configurations :

- Par un champ électrique, son application permet de qualifier ce type de décharge de capacitive (PECVD capacitif). En effet, le plasma est généré entre deux plaques, entre lesquelles une tension radiofréquence est appliquée. Ce type de système peut être comparé à un condensateur car la configuration est de la même forme (conducteur-diélectrique-conducteur).
- Par un champ magnétique, son application génère une décharge inductive (PECVD inductif). Le mélange de gaz passe alors au centre d'une bobine aux bornes desquelles est appliquée une tension radiofréquence.

Dans la suite de notre travail, nous avons utilisé un type de décharge capacitive comme représenté par la figure 2.1.7 ci-dessous :

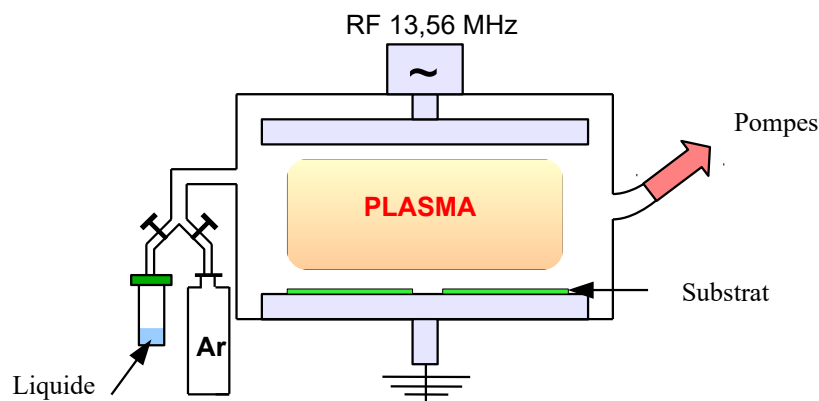


Figure 2.1.6 : Schéma d'une machine capacitive (PECVD).

I.4 - Procédé hybride de PVD/PECVD : Dispositif expérimental

Nous venons de présenter deux techniques d'élaboration de couches minces par plasma : la pulvérisation cathodique (PVD) ainsi que la PECVD. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé une méthode d'élaboration hybride combinant la PVD et la polymérisation plasma. Ce type de procédé est très efficace pour élaborer des couches minces composées de plusieurs éléments. Pour les nanocomposites métal/carbone, la partie PVD sert à pulvériser une cible métallique alors que la partie PECVD élabore la matrice de carbone.

Les procédés hybrides PVD/PECVD peuvent être divisés en deux types [Bouts] :

- Les procédés PVD/PECVD dépendants (figure 2.I.5) utilisent la cathode magnétron pour générer le plasma permettant de pulvériser la cible et de produire la polymérisation plasma.
- Les procédés PVD/PECVD indépendants utilisent deux sources plasma, l'une pour pulvériser le métal et l'autre pour la polymérisation plasma (figure 2.I.9.). Cette figure montre une spire reliée à une source de radiofréquence afin de dissocier le précurseur de carbone (PECVD inductive) dans un plasma et une cathode servant à pulvériser une cible (PVD).

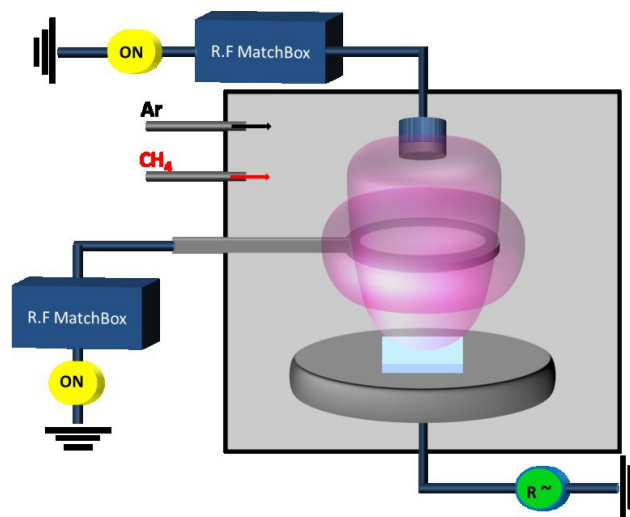


Figure 2.I.9 : Schéma d'un procédé hybride PVD/PECVD indépendants [Bouts].

Dans notre travail de thèse, nous utiliserons un procédé PVD/PECVD dépendant avec le réacteur illustré par les figures précédentes 2.I.5 et 2.I.6. La source de carbone ou monomère actif sera le cyclohexane.

La molécule de cyclohexane, dont son utilisation la plus connue est la synthèse de nylon, est composée d'un cycle à 6 atomes de carbone en liaison simple. Chaque atome de carbone est ainsi lié à deux autres atomes de carbone et deux atomes d'hydrogène comme représenté sur la figure 2.I.10 page ci-après.

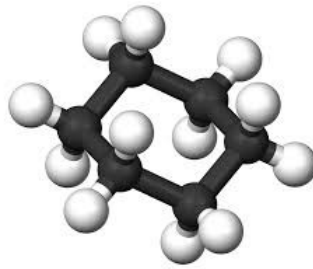


Figure 2.I.10 : Molécule de cyclohexane (atome noir : carbone et atome blanc : hydrogène).

Dans les conditions normales de pression et de température, le cyclohexane se trouve sous la forme d'un liquide incolore. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans des solvants cycliques saturés. Cet hydrocarbure alicyclique non éthylénique possède une formule brute de type : C_6H_{12} .

Ce liquide présente deux avantages pour la suite de notre travail : d'une part ce composé est généralement inerte chimiquement et d'autre part, il se vaporise facilement dans le vide à température ambiante. De plus, les couches minces de cyclohexane possèdent des propriétés électriques et mécaniques intéressantes, elles sont aussi utilisées comme couches protectrices sur des circuits imprimés, du fait de leur inertie chimique et de leurs propriétés mécaniques satisfaisantes.

Le dispositif d'élaboration du procédé PVD/PECVD dépendant utilisé est celui illustré sur la figure 2.I.5. Les différents composants du bâti pour la croissance de couche mince sont les suivants :

- Avant d'amorcer le plasma, l'enceinte doit être mise sous vide. Pour cela, le dispositif est relié à une pompe primaire et un groupe de pompage secondaire. Le vide résiduel de l'enceinte avant chaque dépôt est de l'ordre de 1.10^{-5} Pa.
- Une fois le vide obtenu, les injections de gaz (Cyclohexane et Argon) sont faites à l'aide de contrôleurs de masse (Mass Flow).
- Le mélange gazeux introduit, le plasma peut être allumé. On dispose pour cela d'un générateur radiofréquence (13,56 MHz) connecté à une boîte d'accord (MatchingBox). Ce dispositif est relié à une cathode magnétron cylindrique de diamètre 2,54 cm, sur laquelle la cible est placée.
- A une distance d'environ 6 cm est placée un porte-substrat à potentiel flottant.

Quant à la cible, il s'agit d'une plaque de cuivre d'épaisseur 1 mm avec une pureté de 99,9 %. Avant de la placer dans l'enceinte, la cible a été polie, nettoyée dans des bains d'ultrasons successifs d'acétone, d'isopropanol et d'eau puis séchée. Après chaque dépôt, un polissage abrasif de la cible est effectué dans le but de retirer les pollutions. Les substrats de silicium et de verre subissent le même nettoyage par ultrason que la cible avant d'être fixés au porte-substrat. Concernant l'enceinte de dépôt, elle peut aussi être reliée à des dispositifs d'analyse plasma (spectromètre de masse et spectrophotomètre).

II - Techniques de caractérisation

A présent, nous allons aborder une partie importante qui relate les différentes techniques expérimentales utilisées servant à caractériser d'une part le plasma lors de l'élaboration de nos couches minces et d'autre part les couches minces déposées. Cette partie va s'articuler autour des cinq points suivants :

- Les techniques d'analyse plasma lors de l'élaboration.
- Les caractérisations structurales de nos couches minces.
- Les caractérisations de la surface et de l'épaisseur des nanocomposites.
- Les propriétés optoélectroniques de nos films minces.
- Les propriétés catalytiques (photocatalytique et thermocatalytique).

II.1 - Techniques d'analyse du plasma

Les dispositifs d'analyse du plasma, que nous avons utilisés, ont été placés au-niveau du porte substrat préalablement retiré.

II.1.a - Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique repose sur l'analyse du rayonnement émis par le plasma. C'est une méthode non intrusive qui ne vient pas perturber le plasma. Cette technique va nous permettre d'identifier les espèces présentes lors de l'élaboration.

Les processus mis en jeu dans un plasma engendrent de la lumière (émissions radiatives) émise lors de la désexcitation. Ces transitions radiatives permettent d'identifier les espèces présentes, puisque chaque atome/molécule possède une signature spectrale qui lui est propre. Cette émission électromagnétique est captée par un spectrophotomètre (spectromètre optique) Ultraviolet-Visible-proche-Infrarouge (figure 2.II.1).



Figure 2.II.1 : Photographie du spectromètre d'émission optique.

L'appareil a une gamme spectrale allant de 190 à 1700 nm avec une résolution de 0,1 nm, la vitesse de mesure peut aller de 100 ms à 1 s (dans notre cas 100 ms). La fibre optique reliée au spectromètre est placée sur une fenêtre/hublot de quartz dans l'alignement de la cathode (c'est-à-dire face à l'ensemble du plasma) dans le but de récolter le maximum d'émission. Elle possède un diamètre de 1000 μm . L'enceinte de dépôt et la fibre optique sont isolées de la lumière naturelle et artificielle à l'aide d'une boîte noire. Le traitement des spectres d'émission optique de plasma est

assez délicat, puisqu'il est possible d'avoir deux ou plus d'espèces pour une même longueur d'onde.

II.1.b - Spectrométrie de masse

Tout comme le spectromètre d'émission optique, le spectromètre de masse (figure 2.II.2) vient se placer au-dessus de la cathode. Le spectromètre de masse utilisé possède une gamme de détection de masse allant de 0 à 200 m/z. Ce type d'appareil ne permet pas d'analyser les espèces ioniques filament éteint, il nous est donc impossible de savoir si les espèces détectées sont initialement neutres ou ionisées.

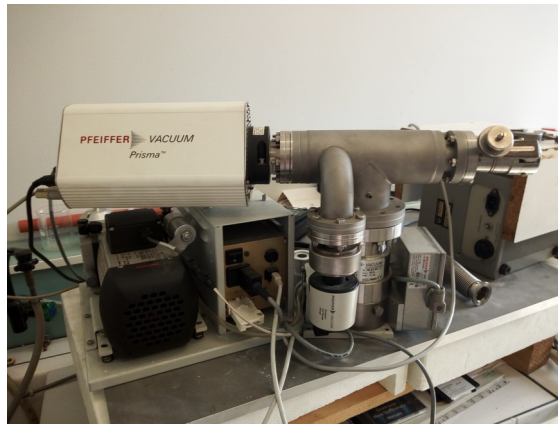


Figure 2.II.2 : Photographie du spectromètre de masse.

Nous avons remplacé le hublot par une cheminée permettant d'acheminer les espèces du plasma vers le spectromètre de masse. Sur cette cheminée est placée une vanne manuelle, afin de pouvoir créer un gradient de pression entre l'enceinte et l'analyseur du spectromètre (de 10^{-2} mbar à 10^{-6} mbar). Cette dépression va permettre de faire migrer les espèces du réacteur vers le spectromètre de masse. Les espèces introduites à l'intérieur du spectromètre de masse sont d'abord ionisées (elles deviennent donc chargées). Ensuite, les espèces chargées entrent dans un analyseur composé de quatre barres parallèles chargées, générant un champ électrique nommé filtre de masse quadripôle. La variation des potentiels des barres permet de faire varier la valeur du champ électrique. En fonction du champ appliqué, les espèces chargées voyageant à travers l'analyseur sont déviées proportionnellement à la valeur m/q de l'espèce chargée (m et q représentent la masse et la charge de l'espèce). Un détecteur recueille les ions sortant de l'analyseur, afin de produire un courant électrique proportionnel aux nombres d'ions.

II.2 - Propriétés structurales des couches minces

II.2.a - Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse vibrationnelle de la matière. Cette technique repose sur l'absorption (ou la transmission) sélective par nos échantillons d'un rayonnement émis dans le spectre de l'infrarouge. Si la fréquence du rayonnement incident correspond à l'un des modes de vibration des liaisons présentes dans le matériau, alors ce rayonnement est absorbé. Généralement, les principaux modes de vibrations sont de types élongations (appelées stretching) ou déformations (appelées bending), mais d'autres modes sont possibles (rocking, twisting...). A chaque fréquence d'absorption correspond un mode de vibration associé à une liaison et à son environnement.

Principe physico-chimique :

Les liaisons atomiques peuvent être schématisées d'un point de vue dynamique par des ressorts de constantes de raideur k reliant des masses représentant les atomes. Ainsi, l'absorption à la fréquence de résonance du système masse-ressort-masse est paramétrée par les masses des atomes et la nature de la liaison entre ces atomes (constantes de raideur du ressort).

Appareil de mesure et principe

Le spectromètre Infrarouge à transformée de Fourier est représenté schématiquement sur la figure 2.II.3.

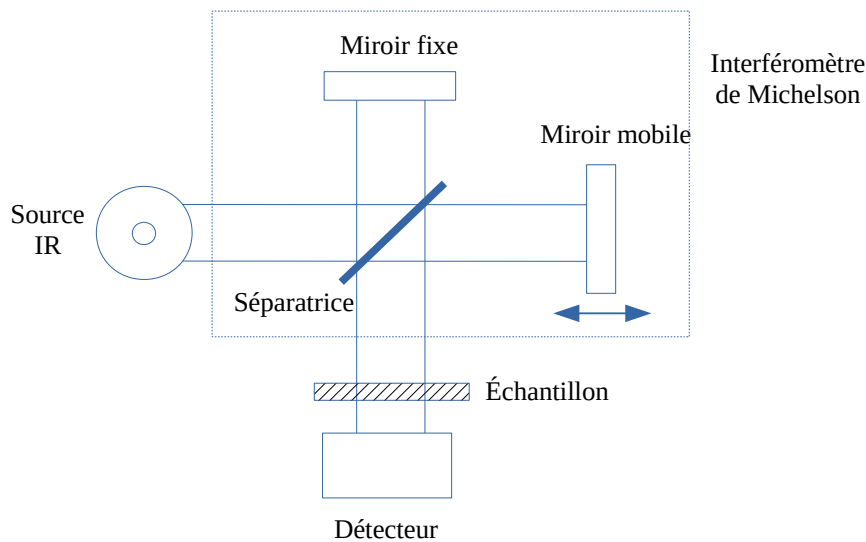


Figure 2.II.3 : Représentation schématique du spectromètre infrarouge.

Le faisceau émis par la source infrarouge suit un parcours passant à travers l'interféromètre de Michelson, dont le rôle est de sélectionner différentes longueurs d'onde (i.e. fréquences) du faisceau source (résolution de la mesure). L'interféromètre est composée d'une lame séparatrice qui coupe le faisceau en deux. Une partie du faisceau est alors réfléchi sur un miroir fixe, et l'autre partie est transmise sur un miroir mobile. Lors de la recombinaison des deux faisceaux, des interférences destructives et constructives sont créées en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau ainsi modulé peut alors traverser l'échantillon. Selon la nature de l'échantillon, des rayonnements seront absorbés par l'échantillon. Le faisceau transmis est alors récupéré par un détecteur, puis transformé en signal électrique (interférogramme représenté par l'intensité du faisceau mesurée en fonction du déplacement du miroir). L'interférogramme possède alors une dimension de longueur (généralement du mm) sur l'axe des abscisses (déplacement du miroir) et pour revenir à la dimension de nombre d'onde (cm^{-1}), une transformation mathématique est nécessaire. Cette transformation est appelée transformation de Fourier et inverse donc la dimension de ce graphique en passant par le domaine réciproque. Les spectres ainsi obtenus correspondent à l'intensité du signal transmis en fonction du nombre d'onde.

Le dispositif présent au laboratoire est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker (mode transmission et réflexion atténué) balayant une gamme de nombre d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Avant chaque utilisation, une ligne de base du substrat est

mesurée pour compenser les absorptions de celui-ci et de l'atmosphère. Puis, la mesure se fait sur le système couche mince + substrat dans les mêmes conditions que la ligne de base.

Traitement des données de spectre infrarouge :

L'extraction du coefficient d'absorption (α) est faite à l'aide de la transmittance (T) de la couche mince mesurée par le biais de la loi de Beer-Lambert ($T = T_0 e^{-\alpha d}$) et ainsi nous obtenons la formule suivante :

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \text{éq 2.3}$$

- x T_0 correspond à la fonction d'interférence (ligne de base) n'ayant pas subi d'absorption, mais uniquement des réflexions multiples dans le film mince et de l'épaisseur du film.

Dans le cas des faibles absorptions, cette fonction est une fonction d'Airy et peut s'écrire sous la forme :

$$T_0 = \frac{1}{A + B \cos(C \omega + D)} \quad \text{éq 2.4}$$

- x C : L'épaisseur optique de la couche (produit de l'indice de réfraction n par l'épaisseur d).
- x D : Le déphasage.
- x B : L'amplitude.
- x A : La valeur moyenne des oscillations.

La détermination de cette ligne de base sur un spectre infrarouge se fait en sélectionnant dans la région spectrale choisie les parties du spectre ne correspondant à aucune absorption ou vibration de la matière. Ensuite, le spectre infrarouge est ajusté pour supprimer les parties du spectre qui ne correspondent à aucune absorption.

La figure 2.II.4 illustre la démarche de la ligne de base.

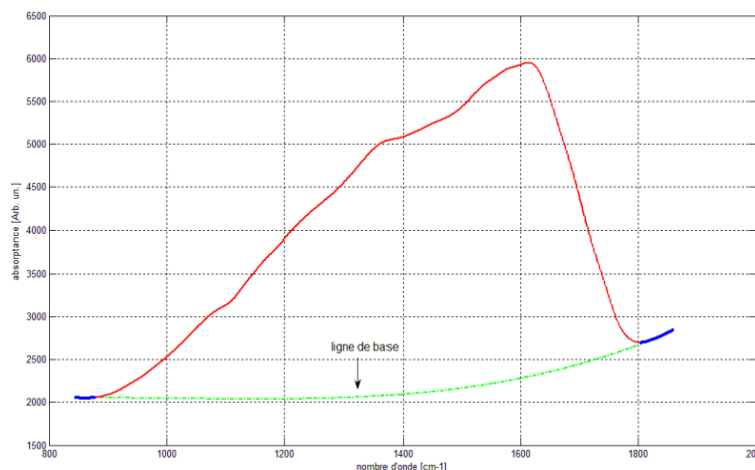


Figure 2.II.4 : Exemple de ligne de base sur un spectre infrarouge.

Un traitement mathématique permet de décomposer le spectre en plusieurs gaussiennes. Chaque contribution de gaussiennes correspond à un type de vibration d'une certaine liaison.

Cette contribution peut être reliée à la concentration relative de cette liaison présente dans la couche mince :

$$n = A \int \frac{1}{\omega} \alpha(\omega) d\omega \quad \text{éq 2.5}$$

x A : Un facteur de proportionnalité qui est proche du coefficient d'efficacité d'interaction rayonnement-matière de chaque vibration considérée.

II.2.b - Spectroscopie Raman

Tout comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation structurale non destructive basée sur l'étude des états vibrationnels des liaisons d'une molécule ou d'un matériau (ensemble d'atomes reliés entre eux) lors d'une interaction lumière-matière, plus précisément un processus de diffusion inélastique de la lumière.

Principe de l'effet Raman et la mesure :

La source lumineuse est un laser qui va irradier la surface de nos matériaux. L'absorption de photons par la matière produit deux types d'interactions dans ce milieu :

- La première interaction est appelée diffusion élastique où aucun changement d'énergie ne se produit. Par conséquent, la fréquence de la lumière diffusée est égale à la fréquence de la lumière incidente (même énergie). Ce phénomène est nommé diffusion Rayleigh.
- La deuxième interaction est beaucoup plus complexe faisant intervenir des phonons (quasi-particule). Cette diffusion appelée inélastique repose sur un changement d'énergie contrairement à la diffusion élastique. C'est-à-dire qu'après l'absorption, des photons sont émis à une énergie différente de celle des photons incidents. Lorsque le photon émis est plus important en énergie, la fréquence associée est plus élevée, il s'agit de la diffusion anti-Stokes. Dans le cas contraire, on parle de diffusion Stokes. Ces deux diffusions font partie des diffusions Raman.

Toutes ces diffusions peuvent être représentées par la figure 2.II.5 mettant en scène un diagramme d'intensité du rayonnement diffusé en fonction de la fréquence.

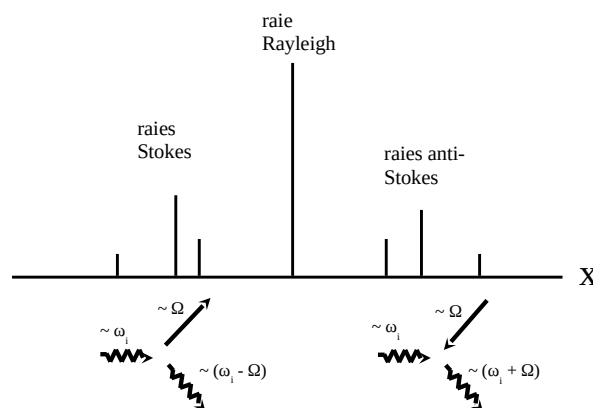


Figure 2.II.5 : Résumé des diffusions possibles lors d'une interaction laser-matière.

Nous pouvons ainsi observer au centre la raie de Rayleigh issue de la diffusion élastique avec une très forte intensité. Alors que de part et d'autre de cette raie, des raies spectrales de plus faible intensité sont présentes du fait de la diffusion inélastique (Stokes et anti-Stokes) correspondant aux états vibrationnels et rotationnels des molécules ou du réseau atomique (matériau).

À noter que l'axe des x correspond au déplacement Raman (cm^{-1}) = $\frac{1}{\lambda_{\text{incident}}} - \frac{1}{\lambda_{\text{Raman}}}$

x $\lambda_{\text{incident}}$ et λ_{Raman} sont respectivement les longueurs d'onde incidente et d'émission Raman.

Appareil de mesure :

Lors de notre travail, un spectromètre à triple monochromateur et un laser à argon de longueur d'onde de 514,15 nm ont été utilisés. Les mesures ont été faites en mode microscopique. L'ensemble des spectres a été faite d'une part, sur une zone de 100 cm^{-1} à 800 cm^{-1} dans le but d'observer les liaisons métal-oxygène et d'autre part, sur une zone 1200 cm^{-1} à 1750 cm^{-1} pour observer la partie carbonée du matériau.

Différence entre les spectroscopies Raman et Infrarouge (complémentarité) :

Les deux techniques permettent d'observer les vibrations structurales d'une molécule, d'un gaz... et reposent sur l'interaction lumière-matière. Ces transitions vibrationnelles (IR et Raman) possèdent des critères de sélection propres à chaque technique et rendent donc les deux méthodes très complémentaires l'une envers l'autre. Comme développé plus haut, l'illumination infrarouge engendre une variation du moment dipolaire, alors que le Raman est sensible à la modification de la polarisabilité (facilité du nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique). D'un point de vue pratique sur des matériaux désordonnés, la spectroscopie Infrarouge sera plutôt sensible aux liaisons asymétriques, tandis que la spectroscopie Raman permettra de sonder des liaisons symétriques. De plus, l'effet Raman possède l'avantage de pouvoir observer les liaisons de types métal-oxygène plus facilement que l'absorption Infrarouge à des nombres d'onde très faibles ($300 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

II.2.c Spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique induit par rayon X (XPS) était anciennement nommée ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique). XPS fait partie des méthodes d'analyse des surfaces qui informent sur la composition chimique d'une surface (sur une épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres). Généralement ce type de système est couplé à un appareil de décapage progressif afin de pouvoir analyser et établir un profil de concentration des espèces chimiques sur une épaisseur plus grande.

Principe physico-chimique des analyses de surface :

Le principe des méthodes d'analyse de surface est résumé par la figure 2.II.6 ci-après. Un faisceau énergétique incident (électrons, rayon X ou ions) va interagir avec la surface des échantillons. Suite à cette exposition, la surface réémet plusieurs rayonnements spécifiques. Cette émission est détectée et analysée. Pour les faisceaux d'électrons et d'ions, le rayonnement analysé provient d'une profondeur inférieure à 3 nm. Les rayons X en revanche peuvent traverser des

épaisseurs plus importantes sans perte d'énergie.

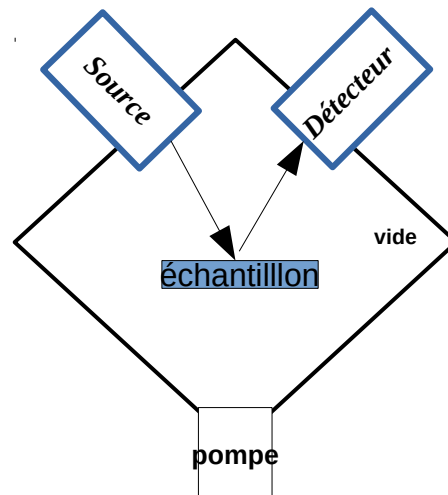


Figure 2.II.6 : Schéma du principe d'analyse chimique de surface.

L'analyse chimique des surfaces dépend des sources utilisées :

- La spectroscopie de photoélectrons induite par rayon X (XPS : source X).
- La spectroscopie Auger (AES : source électron).
- La spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS : source d'ion).
- La spectroscopie des ions rétro-diffusés (ISS : source d'ion).

Pour l'XPS, le principe repose sur l'effet photoélectronique. Le bombardement par des photons X va induire l'ionisation du matériau irradié. Cette ionisation s'accompagne d'une émission de photoélectrons. Ces électrons quittent l'attraction de leur noyau et possèdent ainsi une énergie cinétique. Cette quantité d'énergie correspond à la différence entre l'énergie des photons X incidents et l'énergie de liaison de l'électron cible avec son noyau. La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons (E_c) permet de retrouver l'énergie de liaison de l'électron et ainsi de déterminer la nature et l'environnement de l'atome dont il provient. Pour cela, il faut que l'électron éjecté par absorption du rayon X puisse atteindre la surface et sortir du matériau pour passer dans le vide. L'électron émis est collecté et compté en fonction de son énergie cinétique.

Appareil de mesure et principe

Toutes les techniques d'analyses chimique de surface nécessitent une enceinte sous vide avec une pression comprise entre 10^{-6} Pa et 10^{-8} Pa afin de :

- Réduire le risque de modifier l'état de surface pendant l'analyse.
- Éviter les interactions des photons X et les interactions des photo-électrons éjectés de la surface avec l'atmosphère.

Comme expliqué par la figure 2.II.6, les principaux composants des spectromètres XPS sont :

- Une source de Rayon X.
- Un analyseur permettant de mesurer l'énergie cinétique des électrons.
- Un système de détection et de comptage.

Cette expérience a été menée à l'Université Nationale Autonome du Mexique (UNAM) à l'institut de recherche des matériaux (Materials Research Institute IIM) avec un ULVAC PHI 5000 VersaProbe-II.

La source à rayons X était une anode recouverte de magnésium. Cette anode est irradiée par un faisceau d'électrons de haute énergie afin de générer des rayons X. L'émission X est constituée d'une raie principale accompagnée de raies satellites qui peuvent être éliminées par un monochromateur. Le monochromateur permet aussi de minimiser la largeur de la raie principale et ainsi d'améliorer la résolution spectrale.

L'analyseur le plus répandu est l'analyseur hémisphérique à énergie d'analyse constante. Ce système joue le rôle de filtre d'énergie en appliquant un potentiel de retard à son entrée (sélection de l'énergie des électrons entrant dans la partie analyseur) et à l'analyseur (séparation des électrons selon leur énergie cinétique par un passage entre deux plaques hémisphériques cylindriques chargées).

La détection des électrons est assurée par un multiplicateur d'électrons placé après la fente de sortie de l'analyseur.

Traitement des données de spectre XPS :

Afin de traiter nos données correctement, voici un exemple d'un spectre XPS obtenu d'un de nos échantillons qui montre le comptage de l'analyseur (nombre d'électrons détectés par seconde) en fonction des énergies de liaison sur la figure 2.II.7. Un élément chimique est associé à la présence d'un pic pour une énergie donnée.

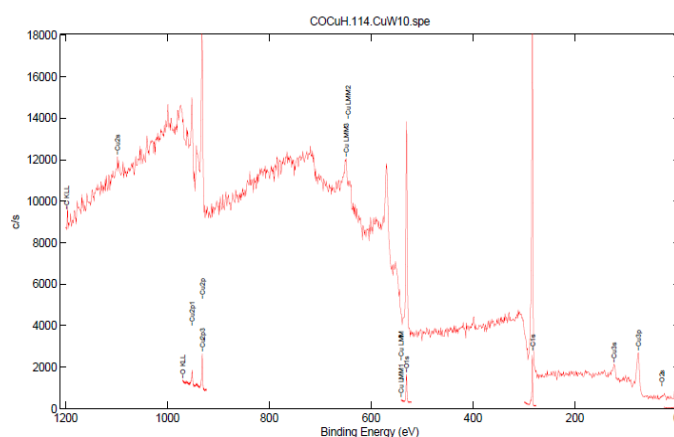


Figure 2.II.7 : Spectre de survol (spectre continu et spectre de composition chimique (spectre discontinu en bas)).

Chaque pic du graphique correspond à la valeur d'une liaison électronique propre à une structure atomique. Ainsi, un même atome sera représenté sur le spectre par différents pics correspondant aux orbitales électroniques de ses couches principales (1,2,3...) et secondaires (s,p,d,f). A partir du spectre, l'analyse des liaisons chimiques de la surface de l'échantillon peut également être menée. Les pics vus sur la figure doivent alors être scannés plus précisément afin de dissocier les différentes contributions les constituant. Lorsqu'on place deux atomes côte à côte, une interaction se crée entre eux. Cette interaction modifie l'environnement électronique et donc l'énergie de liaison des électrons. Cette variation est appelée « déplacement chimique » et dépend à la fois du type

d'hybridation (liaisons simples, doubles...) et de la nature chimique des atomes voisins. L'identification des pics à des formes chimiques ou cristallographiques spécifiques est obtenue en comparant la position des pics du spectre à des données tabulées.

II.2.d - Diffraction par rayon X (DRX) en incidence rasante

Tout comme la spectroscopie photoélectronique induit par rayon X, la diffraction de rayon X repose sur l'irradiation d'un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un certain angle. Cette technique nous permettra de caractériser les agrégats/particules dans la matrice. La matrice de carbone amorphe ne possède pas de structure cristalline précise du fait de son caractère désordonné. Contrairement à l'XPS, cette analyse est non destructive pour notre couche mince.

Principe de la diffraction par rayon X:

La matière sous forme d'un cristal forme des plans atomiques (figure 2.II.8). La distance d_{hkl} entre chaque plan d'atomes du réseau cristallin est une caractéristique de la nature du matériau. Ainsi, un faisceau de rayon X incident peut soit entrer en contact avec le premier plan atomique, ou soit ne pas rencontrer d'obstacle, puis continuer jusqu'au plan suivant. Lorsqu'un faisceau de rayon X rencontre un plan, il est diffracté selon un angle θ correspondant à l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique réfractant. Les faisceaux diffractés vont ensuite pouvoir interagir entre eux et donner lieu sous certaines conditions à des interférences destructives et constructives.

Les interférences constructives sont régies par la loi de Bragg :

$$\delta = 2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad \text{éq 2.6}$$

- x δ : La différence de marche sur les chemins optiques parcourus par les rayons X entre au moins deux plans d'atomes successifs.
- x d_{hkl} : La distance interréticulaire d'indice de Miller hkl.
- x θ : L'angle d'indice des rayons X.
- x n : Un entier.
- x λ : La longueur d'onde des rayons X.

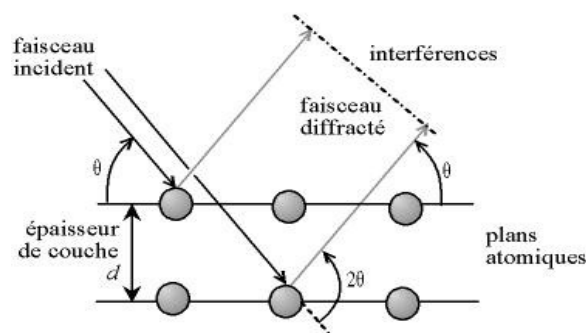


Figure 2.II.8 : Illustration de la loi de Bragg pour les interférences constructives.

Cette loi indique qu'une famille de plan ne produira que des interférences constructives selon un angle d'incidence θ précis et que ces interférences ne pourront être détectées que selon une direction précise. Un même faisceau de rayons X peut également être diffracté par plusieurs familles de plan cristallin. A chaque famille de plan correspond un angle d'incidence spécifique et donc un angle de diffraction.

Appareil de mesure : principe

Les spectromètres DRX possèdent une source de rayons X (cathode métallique ou tube en Cu, Co) et un détecteur de rayons X. Le contrôle des angles entre le faisceau incident de rayons X, la surface de l'échantillon et le détecteur est un paramètre clé de cette technique.

Il existe deux méthodes répandues, appelées montage Bragg-Brentano (figure 2.II.9) pour la diffraction :

- Mode θ - θ consiste à déplacer le tube et le détecteur simultanément selon un angle θ et à laisser fixe l'échantillon.
- Mode θ - 2θ quant à lui laisse fixe le tube mais l'échantillon et le détecteur se déplacent respectivement d'un angle θ et d'un angle 2θ .

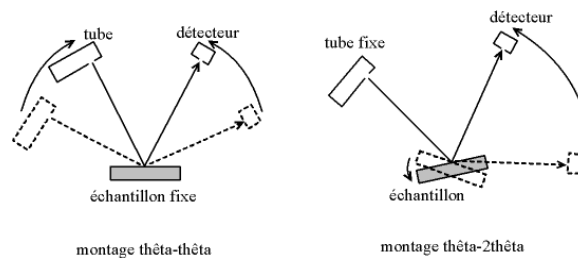


Figure 2.II.9 : Illustration de la géométrie de mesure par diffraction de rayon X.

Les mesures menées ont également été réalisées à l'Université Nationale Autonome du Mexique (UNAM) avec un diffractomètre de rayon X Rigaku Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$ 1,5406 Å) en mode incidence rasante. Ce mode permet d'observer des structures possédant un faible volume diffractant, dans le but de maximiser la surface irradiée par le faisceau incident en passant de la géométrie classique Bragg-Brentano à la géométrie en faisceau parallèle. Cette méthode est proche des méthodes mentionnées ci-dessus mis à part que le tube est maintenu à un angle fixe compris entre $0,5^\circ$ et 3° . Seul le détecteur se déplace.

Le traitement des spectres de diffraction est fait à l'aide d'un logiciel permettant d'identifier les phases cristallines et de calculer la taille des cristallites.

II.3 - Caractérisations de la surface et de l'épaisseur des couches minces

Cette sous-partie consiste à présenter d'une part, la méthode d'observation de la surface de nos couches minces à l'aide de la microscopie électronique à balayage, et d'autre part, la méthode de détermination de l'épaisseur de nos films minces par profilométrie.

II.3.a - Microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM)

Cette technique permet de réaliser des observations topographiques de la surface avec une précision allant du nanomètre au micromètre.

Principe de la microscopie électronique à balayage :

Cette méthode d'observation est assez proche des techniques de spectroscopie, puisqu'elle est basée sur l'interaction entre des électrons et la matière. Comme le nom de la technique l'indique,

le processus d'analyse de la surface consiste à balayer celle d'un échantillon avec un faisceau d'électrons. Il existe alors plusieurs possibilités d'interactions (figure 2.II.10) [Ruste].

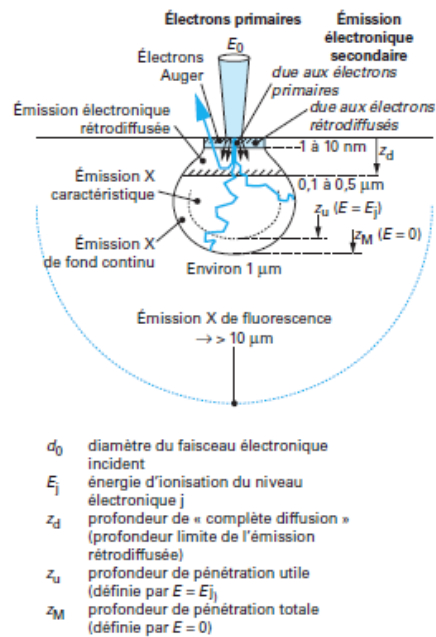


Figure 2.II.10 : Résumé des interactions électron matière dans la microscopie électronique à balayage [Ruste].

Le faisceau incident d'énergie E_0 subit des interactions : élastiques et inélastiques. Ces interactions élastiques sont principalement provoquées par des interactions électrons incidents-noyaux tandis que les interactions inélastiques sont dues à des interactions électrons incidents-électrons du matériaux balayés.

Ces interactions peuvent être classées selon plusieurs grands types :

- Des électrons primaires issues du faisceau peuvent ressortir de l'échantillon à la suite de chocs élastiques et inélastiques. Ce phénomène est appelé émission électronique rétrodiffusée.
- L'émission électronique secondaire repose sur le choc inélastique entre l'électron incident et le nuage électronique. Ce choc entraîne l'éjection d'électrons du nuage électronique des atomes composant le matériau (ionisation).
- L'ionisation du matériau peut entraîner une désexcitation de l'atome avec une émission d'électrons (émission d'électrons Auger) ou de photons (fluorescence). Ce phénomène permet d'en déduire l'élément chimique excité.
- Pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs, une émission électromagnétique, appelée cathodoluminescence, est possible. Cette émission est la plupart du temps, une conséquence du déplacement d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Cet état d'excitation entraîne une désexcitation avec une émission d'un photon situé dans le domaine visible ou proche visible.

- L'irradiation par des électrons peut engendrer un courant électrique à la surface de l'échantillon. Généralement, ce courant est évacué vers la masse mais dans le cas d'un isolant, il entraîne une accumulation de charge sur la surface de celui-ci qui rend impossible la topographie de surface.

Appareil de mesure : principe

Pour obtenir une image topographique (contraste en fonction du relief), les capteurs du microscope détectent l'émission d'électrons rétrodiffusés, alors que pour obtenir un contraste chimique, il faut récolter l'émission d'électrons secondaires. Afin de ne pas perdre les électrons émis, tout le système est maintenu sous un vide poussé. Un dispositif de microscope électronique à balayage est schématisé sur la figure 2.II.11.

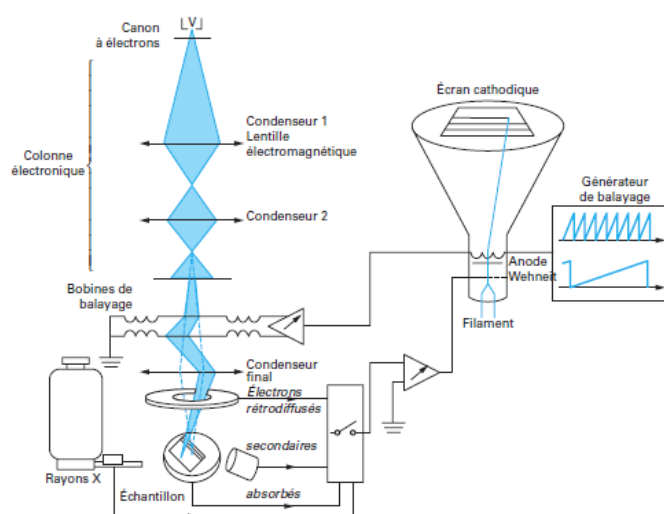


Figure 2.II.11 : Schématisation du principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM) [Ruste].

Les mesures de microscopie présentées dans cette thèse ont été menées à l'institut des instruments scientifique de l'académie des sciences de République Tchèque (Institute of scientific instruments : the czech academy of sciences) sur un FEI Magellan. Mais des premières investigations sur ces surfaces ont été menées sur un FEI de type Environnemental Quanta 200 FEG à la plateforme de microscopie de l'Université de Picardie Jules Verne et ensuite sur un FESEM Jeol7600F à l'UNAM IIM.

II.3.b - Profilométrie

La profilométrie est une technique de mesure permettant de déterminer l'épaisseur d'une couche mince et les paramètres de rugosité. Il existe deux principes de profilométrie : optique ou mécanique. Au sein du laboratoire, nous utilisons la profilométrie mécanique.

La mesure de l'épaisseur de nos couches minces est résumée par la figure 2.II.12.

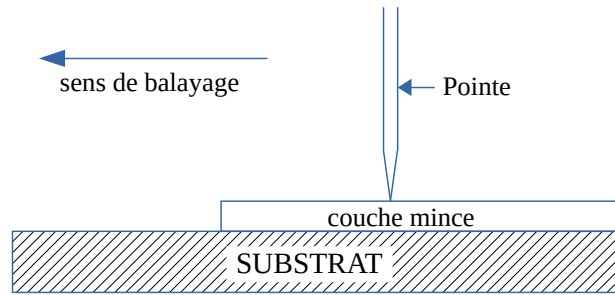


Figure 2.II.12 : Principe du profilomètre mécanique.

L'appareil de mesure dispose d'une pointe, appelée stylet. Dans le cas d'une couche mince, la mesure de l'épaisseur se fait à l'aide d'une marche. La marche peut s'obtenir pendant le dépôt par un masque appliqué (mesure non destructive utilisée dans ce travail) ou en grattant la couche mince jusqu'au substrat (mesure destructive). La mesure se fait en balayant la surface avec le stylet. Le stylet en contact avec la surface entraîne un capteur piézoélectrique qui transforme les oscillations verticales du stylet en courant électrique. Ce courant est traité informatiquement et donne ainsi un profil comme illustré par la figure 2.II.13.

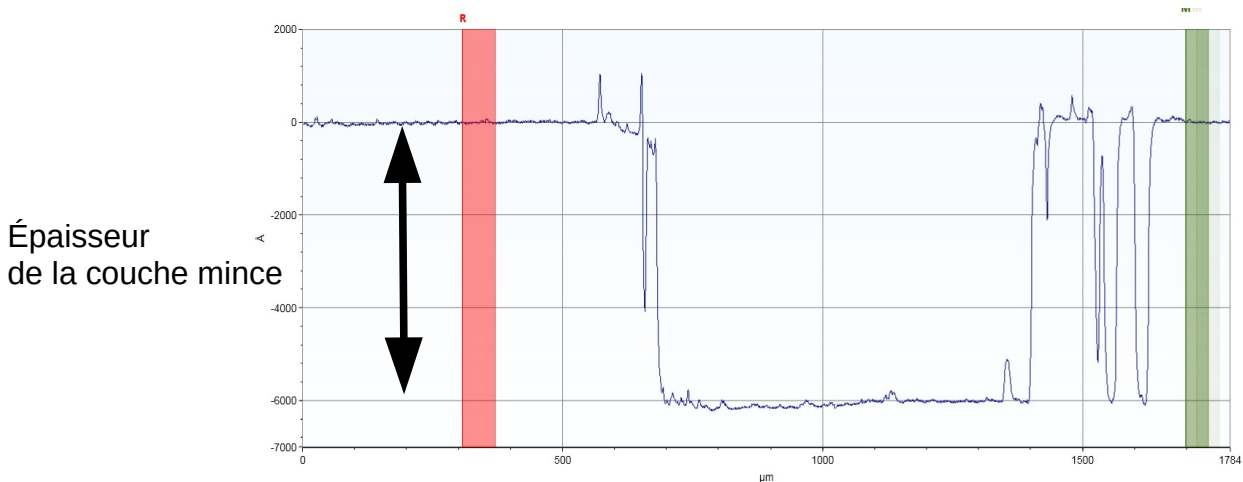


Figure 2.II.13 : Exemple de profil d'un échantillon obtenu avec une marche au milieu après remise à niveau.

Les bandes verticales vertes et rouges permettent de mettre à niveau le profil sachant que les deux extrémités sont au même niveau. Après cette mise à niveau, il suffit de placer une bande sur le niveau du substrat (au milieu de la figure vers 1000 μm) et de faire la différence entre ces niveaux sélectionnés pour obtenir l'épaisseur de la couche mince (ici environ 600 nm).

II.4 - Propriétés optoélectroniques des couches minces

Dans cette sous-partie, nous présenterons les techniques expérimentales de caractérisations optiques et électriques, ainsi que les méthodes utilisées pour extraire ces données optiques et électroniques.

II.4.a - Mesure optique

Les mesures optiques reposent sur l'utilisation d'un spectrophotomètre Ultraviolet, Visible et proche Infrarouge (UV-Vis-NIR). La spectrophotométrie exploite l'interaction lumière-matière.

Principe de la spectrophotométrie UV-Vis-NIR :

Le principe de la mesure repose sur le passage d'un faisceau lumineux monochromatique (obtenu par une lampe de tungstène et de deutérium à travers un réseau), dont la longueur d'onde balaye une gamme spectrale comprise entre 200 nm et 1500 nm. Les mesures sont réalisées en mode réflexion et transmission (figure 2.II.14). Après interaction avec l'échantillon, le faisceau lumineux est récolté par une sphère intégrante, puis envoyé par une fibre optique jusqu'au détecteur. Il faut noter qu'en mode transmission, le détecteur reçoit le signal d'un faisceau transmis par le substrat de verre + la couche mince : $T_{\text{couche}} = T_{\text{substrat+couche}} / T_{\text{substrat}}$. L'intensité recueillie par le détecteur est comparée à celle obtenue par le dispositif sans échantillon (mesure de blanc ou de référence) pour obtenir un résultat en pourcentage de transmission ou réflexion.

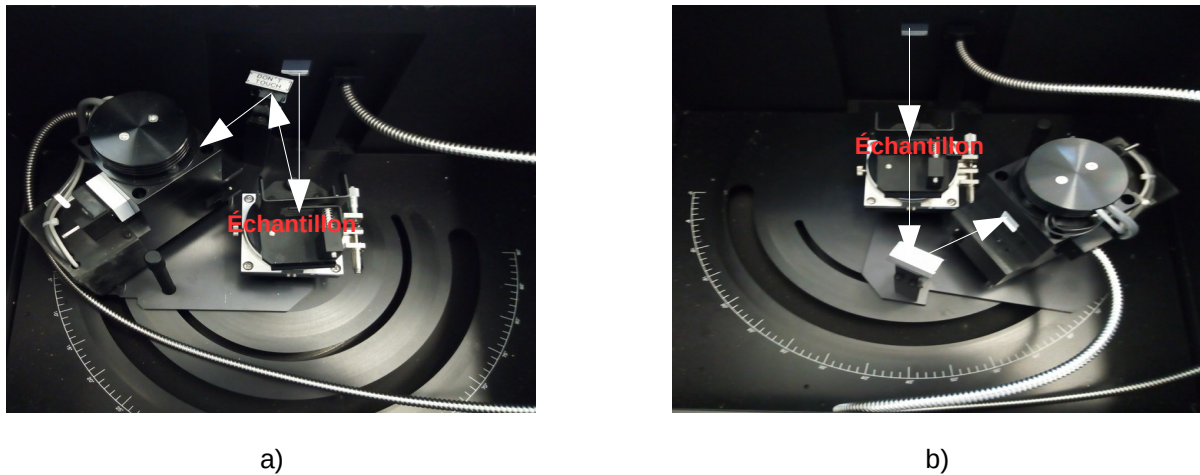


Figure 2.II.14 : Dispositif expérimental des mesures de réflexion a) et de transmission b) optique.

Du point de vue physique, lorsqu'un faisceau traverse un matériau, les phénomènes représentés sur la figure 2.II.15 se produisent :

- Transmission (T).
- Réflexion (R).
- Absorption (A).
- Diffusion (D).

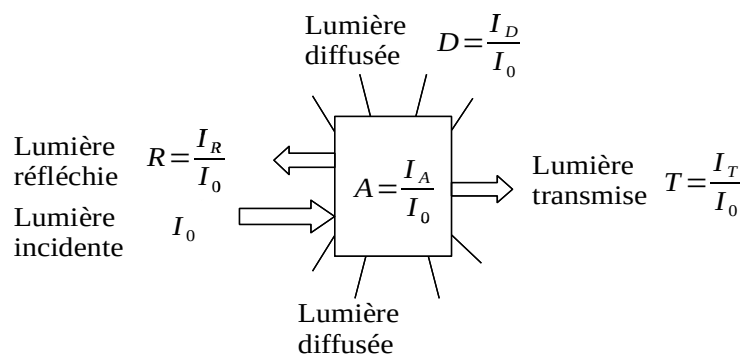


Figure 2.II.15 : Schéma de l'interaction de la lumière traversant une couche mince.

Sur la figure 2.II.15, les I_x représentent les intensités lumineuses de chaque phénomène physique et le principe de conservation de l'énergie impose l'équation suivante :

$$R + T + A + D = 1 \quad \text{éq 2.7}$$

Le calcul du coefficient d'absorption α relié à l'absorption A en fonction de la longueur d'onde n'est pas accessible directement à cause des réflexions multiples présentes dans la couche mince.

En exploitant l'interaction lumière-matière dans le cas d'un solide, il est possible de remonter à ce coefficient d'absorption à partir des fonctions complexes d'indice de réfraction et de la permittivité électrique respectivement égales à :

$$n_{\text{complexe}} = n + i k \text{ et } \epsilon_{\text{complexe}} = \epsilon_1 + i \epsilon_2 \quad \text{éq 2.8}$$

- × n : Indice de réfraction réel.
- × k : Le coefficient d'extinction.
- × ϵ_1 et ϵ_2 sont respectivement la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique complexe.

Ces formules sont issues de l'interaction d'une onde électromagnétique traversant un matériau homogène et isotrope qui entraîne une polarisation du milieu sous l'effet du champ électrique. Ainsi, on obtient $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ où ϵ_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité du matériau. Cette susceptibilité définit la capacité d'un milieu à se polariser sous l'action d'un champ électrique et celle-ci est étroitement relié à la fonction diélectrique complexe : $\chi = \epsilon_{\text{complexe}} - 1$. Il est possible de relier l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction avec les constantes diélectriques de la façon suivante :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{éq 2.9}$$

$$\epsilon_2 = 2 n k \quad \text{éq 2.10}$$

De plus le coefficient d'absorption est lié au le coefficient d'extinction :

$$\alpha = \frac{4 \pi k}{\lambda} \quad \text{éq 2.11}$$

Dans le chapitre 3, à partir du coefficient d'absorption, nous verrons qu'il est possible d'obtenir les transitions optiques (énergies séparant les bandes de valence et de conduction) d'un matériau à l'aide de la formule de Tauc.

II.4.b Mesure électrique

Les mesures électriques d'un échantillon consistent à imposer une tension électrique aux bornes de celui-ci (contact électrique), puis de mesurer le courant qui en découle. Ainsi, les caractéristiques courant-tension du matériau permettent de déterminer la conductivité électrique de celui-ci à partir de la résistance électrique.

Un matériau soumis à une différence de potentiel ΔV engendrera un courant électrique (ou

d'électrons de la bande de conduction) vérifiant ainsi la loi d'Ohm (dans le cas des faibles champs électrique) : $\Delta V = R I$, où R représente la résistance du matériau.

Cette résistance R permet de remonter à la conductivité continue σ du matériau par la formule suivante :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad \text{éq 2.12}$$

- x $\rho = 1/\sigma$: La résistivité électrique.
- x L : La longueur de déplacement des charges.
- x S : La surface dans laquelle les électrons se déplacent.

Dans le cas d'une couche mince, il est possible d'utiliser les deux géométries d'électrodes : transverse ou coplanaire. Notre travail s'est orienté vers des mesures en coplanaire. Pour cela, des électrodes ont été déposées sur la couche mince par pulvérisation d'une cible de platine (figure 2.II.16). Le substrat utilisé pour déposer la couche mince est en verre ce qui permet de négliger sa conductivité, puisque que $\sigma_{\text{verre}} \ll \sigma_{\text{couche mince}}$.

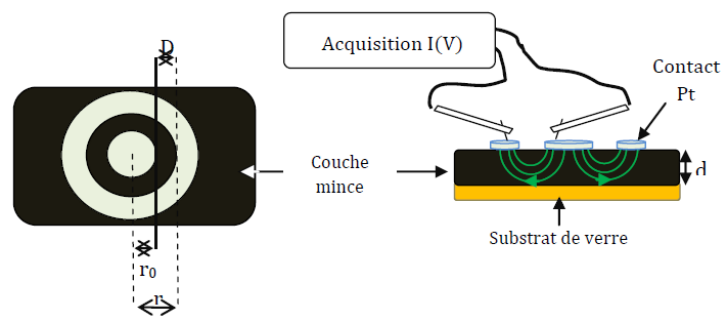


Figure 2.II.16 : Configuration des électrodes en platines pour des mesures coplanaires.

Dans le cas d'une couche mince (caractérisée par une faible épaisseur), il est possible d'approximer la mesure surfacique (coplanaire) à la mesure volumique (transverse). En se référant à la figure 2.II.16, l'épaisseur d'une couche mince est suffisamment faible pour permettre aux lignes de champs du courant de s'étendre dans le volume de celle-ci.

La formule de la résistivité surfacique [Keithley] peut-être écrite de la façon suivante :

$$\rho = \rho_{\text{surfactive}} \approx \rho_{\text{volumique}} = \frac{2 \pi d r_0}{D} R \quad \text{éq 2.13}$$

- x d, r_0 et D sont des paramètres géométriques notés sur la figure 2.II.16.

Par conséquent, afin de mesurer la résistance de nos couches minces, nous avons utilisé un électromètre permettant de mesurer une gamme de courant allant du picoampère au milliampère avec une précision de mesure égale à 5 %. Quant aux mesures de la variation de la résistance en fonction de la température, nous avons utilisé un dispositif Linkam-TMS 94 balayant la température de 20°C à 200°C avec une rampe de 2°C/min permettant d'être à l'équilibre thermique lors de la mesure.

II.5 - Détermination de la décoloration de solution aqueuse par des couches minces

Cette sous partie traitera des procédés de catalyse utilisés dans ce travail et des techniques de caractérisations des produits de dégradations.

II.5.a - Bancs expérimentaux: photocatalyse et thermocatalyse

Dans le cadre de cette thèse, il nous a fallu mettre en place des bancs expérimentaux pour la catalyse.

Comme le nom des expériences l'indique, il a fallu pour la photocatalyse une lampe et pour la thermocatalyse une plaque chauffante. La figure 2.II.17 représente les bancs mis à notre disposition.

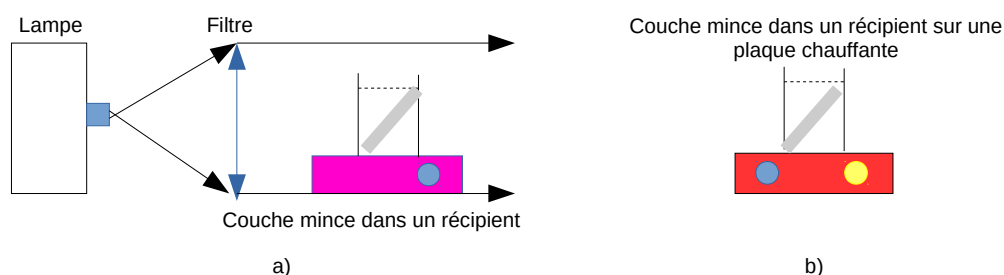


Figure 2.II.17 : Schéma des dispositifs de photocatalyse a) et de thermocatalyse b).

Le banc de photocatalyse est composé d'une source lumineuse pouvant être une lampe halogène ou Ultraviolet. Le filtre, quant à lui, sert à couper la partie infrarouge du domaine spectral de la lampe d'halogène (ce filtre peut être retiré du banc). Le support du récipient (le volume est de 10mL et identique pour les deux bancs) est un agitateur magnétique.

Le banc de thermocatalyse est juste composé d'une plaque chauffante (allant de la température ambiante à 600°C) et d'un agitateur magnétique.

II.5.b - Suivi des décolorations

La décoloration du colorant est mesurée à des intervalles de temps réguliers. Elle est mesurée en suivant l'évolution des pics associés aux chromophores du colorant grâce à un spectrophotomètre UV-Vis-NIR. Ce spectrophotomètre est le même que celui présenté au paragraphe 2.II.4.a – Mesure optique, la seule différence est qu'un module d'absorbance (voir figure 2.II.18) sera mis à la place du module de transmission et réflexion. La gamme spectrale balaye les longueurs d'onde de 200 nm à 900 nm (domaine UV et visible). L'appareil mesure l'absorbance de la solution (principe II.4.a). Afin de normaliser nos mesures, une ligne de base est faite tout d'abord sans cuve dans l'appareil. Puis pour les mesures d'échantillon, nous plaçons une cuve de colorant + eau et une cuve d'eau. La cuve d'eau nous permet de supprimer l'absorbance de celle-ci dans l'échantillon, afin d'obtenir ainsi l'absorbance du colorant.

A l'aide de la loi de Beer-Lambert, nous calculons la concentration de colorant au cours du temps (voir chapitre 4).

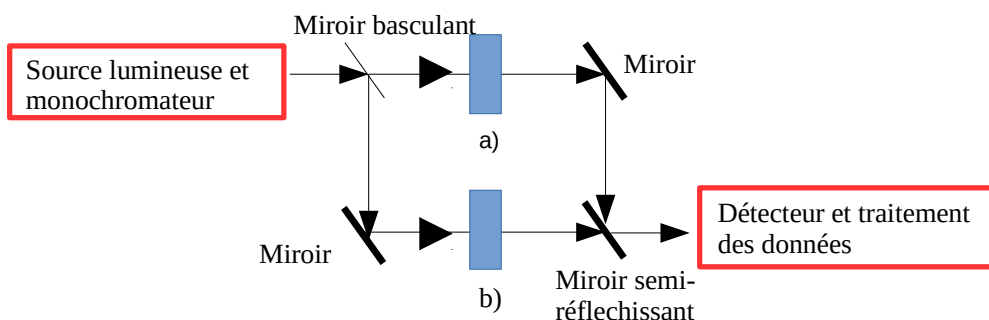


Figure 2.II.18 : Schéma du dispositif de mesure de cuve référence a) et de cuve échantillon b).

II.5.c - Analyse des solutions aqueuses

Après la décoloration du colorant en solution aqueuse, nous devons confirmer si l'effet est bien catalytique. Pour cela, la plateforme analytique de l'UPJV nous a permis d'utiliser un appareil d'ionisation par électro-nébuliseur couplé avec un spectromètre de masse haute précision (ElectroSpray Ionisation- Mass Spectrometer (ESI-MS)). La spectrométrie de masse nécessite une source de gaz ou vapeur pour permettre l'ionisation des espèces. Cette source dépend fortement de l'état (solide, liquide ou gaz) de l'échantillon. Dans notre cas, l'état de l'échantillon est un liquide aqueux avec des produits issus de la décoloration d'un colorant. Ainsi, la source d'ions est un électro-nébuliseur représenté sur la figure 2.II.19 permettant d'introduire les espèces en solution dans le spectromètre de masse [Rondeau].

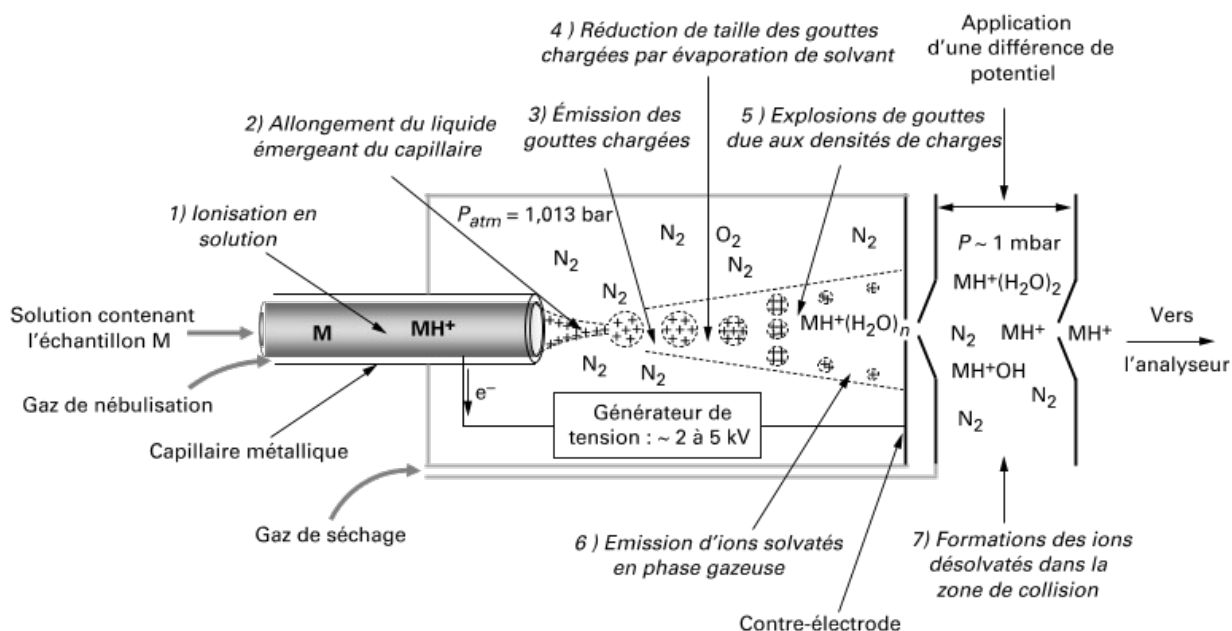


Figure 2.II.19 : Explication schématique du principe d'ionisation par électro-nébulisation afin de former les ions [Rondeau].

Comme nous montre la figure 2.II.19, un électro-nébuliseur est composé d'un capillaire métallique avec un débit de solution de l'ordre du $\mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Une tension appliquée entre le capillaire et la contre-électrode engendre un champ électrique intense qui ionise la solution et favorise une

migration électrophorétique des ions. L'allongement du liquide à l'extrémité du capillaire est dû aux espèces chargées qui tendent à suivre les lignes de champ électrique et brisent la cohésion du liquide (l'énergie de surface de la solution n'est plus suffisante). Des gouttelettes vont ainsi suivre les lignes de champ électrique.

L'introduction d'un gaz nébuliseur et d'un gaz de séchage (élimination du solvant) va permettre de réduire le diamètre des gouttelettes. Tout au long de leur parcours, les gouttelettes sont scindées de plus en plus finement par la répulsion électrostatique : l'évaporation. Les fissions coulombiennes successives entraînent la création d'une gouttelette ne contenant qu'un seul ion. La dernière action consiste à identifier cet ion à l'aide de l'analyseur du spectromètre de masse. Enfin, son spectre de masse est obtenu à l'aide du logiciel.

III - Conclusions

Ce chapitre a servi à expliquer les techniques utilisées pour l'élaboration de nos matériaux et leurs caractérisations. La première partie consistait à expliquer le procédé de synthèse par plasma froid. Ce procédé est un procédé hybride de techniques d'élaboration combinant la pulvérisation cathodique RF magnétron d'une cible de cuivre (PVD) avec le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma du cyclohexane (PECVD). Ce type d'élaboration de couches minces devrait nous permettre de synthétiser des nanocomposites à base de cuivre et de carbone. Une étude expérimentale du plasma effectuée par spectrométrie de masse et spectroscopie d'émission optique sera présentée.

Par la suite, une étude microstructurale des nanocomposites cuivre/carbone permettra d'approfondir la structure de nos couches minces par :

- Des méthodes vibrationnelles telles que la spectroscopie Raman et Infrarouge donneront un descriptif des liaisons présentes dans nos films minces.
- La spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X, nous renseignera sur la composition chimique et les liaisons présentes dans les nanocomposites.
- La diffraction des rayons X en incidence rasante devrait nous donner des informations sur les « nanoparticules » de cuivre en surface.

L'état de surface et la morphologie de nos couches minces seront observés par microscopie électronique à balayage. Les propriétés optoélectroniques apporteront des informations sur la structure électronique du matériau et sa conductivité électrique.

La décoloration des solutions sous une illumination ou une température contrôlée sera suivie par spectrophotométrie UV-Vis-NIR. L'étude de la solution aqueuse après décoloration à l'aide d'un appareil d'ionisation par électronébuliseur couplé avec un spectromètre de masse haute précision nous permettra de vérifier que nos nanocomposites cuivre/carbone sont bien des catalyseurs de réactions pour la dégradation de polluant.

IV - Bibliographie Chapitre 2

I – Procédé d'élaboration par plasma

[Langmuir] I. Langmuir, Phys. Rev. 33, 954, 1929. The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths.

[Rax] J.-M. Rax, Dunod , Paris, 2007. Physiques des plasmas.

[Smith] D. L. Smith, McGraw-hill, Inc., 1995. THIN-FILM DEPOSITION Principles & Practice.

[Billard] A. Billard et F. Perry, Techniques de l'ingénieur, Réf : M1654 v1, 10 déc. 2005. Pulvérisation cathodique magnétron.

[Carton] Thèse d'Olivier Carton soutenue le 15 Novembre 2010 à l'Université de Technologie Compiègne sur la conception et caractérisation thermomécanique de couches minces optique. Application à la commande chromatique de structures bistables.

[Manaa] Thèse de Chadlia Manaa soutenu le 20 janvier 2015 à l'Université de Picardie Jules Verne en co-tutelle avec la faculté des sciences de Tunis El Manaar sur l'influence du désordre sur les propriétés opto-électroniques de films minces de cyclohexane déposés par polymérisation plasma.

[Yasuda] H. Yasuda, Academic Press Inc., London, 1985. Plasma Polymérisation.

[Yasuda1] H. Yasuda et T. Yasuda, Journal Of Polymer Science A : Polymer Chemistry 38, 943-953, 2000. Competitive ablation and polymerization (CAP) principle and the plasma sensitivity of elements in plasma polymerization and treatment.

[Bouts] Thèse de Nicolas Bouts soutenu le 13/11/2014 à l'Université de Nantes sur la Synthèse, caractérisation, et Propriétés de couches minces nanocomposites nickel/carbone et cuivre/carbone déposées par procédés plasmas.

II – Techniques de caractérisations

[Frayret] J. Frayret et al, Techniques de l'ingénieur, Réf : P2719 v2, publié le 10 sept. 2012. ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique.

[Humbert] B. Humbert et al, Techniques de l'ingénieur, Réf : P2850 v1, publié le 10 déc. 2012. Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge.

[Barbillat] J. Barbillat et al, Techniques de l'ingénieur, Réf : P2865 v2, publié le 10 sept. 1999. Spectrométrie Raman.

[Minh Duc] T. Minh Duc, Techniques de l'ingénieur, Réf : P2625 v2, publié le 10 juin 1998. Analyse de surface par ESCA- Principe et instrumentation.

[Serna] F. Serna et al, Diffraction des rayons X et Catalyse, La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques. (<http://chimienouvelle.be/CN116web/CN166%20serna.pdf>)

[Ruste] J. Ruste, Techniques de l'ingénieur, Réf : P865 v3, publié le 10 mars 2013. Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement.

[Alibart] Thèse de Fabien Alibart soutenu le 27 juin 2008 à l'Université de Picardie Jules Verne sur mes propriétés optoélectroniques des nanostructures de carbone azotées : Applications aux dispositifs électroniques.

[Keithley] J.F. Keithley, Keithley édition, 1998. Low level measurements 5th edition.

[Rondeau] D. Rondeau, Techniques de l'ingénieur, Réf : P2645 V2, publié le 10 juillet 2017. Spectrométrie de masse organique - Principe, méthodes d'introduction et d'ionisation.

Chapitre 3

Élaboration et caractérisations structurales des couches minces métal/carbone

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation des couches minces nanocomposites cuivre/carbone élaborées par un procédé hybride PECVD/PVD (pulvérisation cathodique sous atmosphère réactive de cyclohexane). La présentation de ces résultats va permettre dans un premier temps de mieux comprendre le mécanisme de synthèse grâce aux diagnostics plasma, puis de suivre la stabilisation d'un nanocomposite dans l'atmosphère à l'aide de techniques de caractérisation microstructurale (RAMAN, Infrarouge et XPS), optique, électrique et finalement de mener une étude de l'influence des paramètres de déposition sur les propriétés des films minces stabilisés.

I - Analyse Plasma lors de l'élaboration

Comme expliqué dans le chapitre 2, cette partie va traiter de l'analyse plasma par spectroscopie d'émission optique et par spectrométrie de masse.

I.1 - Spectroscopie d'émission optique

Dans un premier temps, nous allons tenter d'identifier les espèces présentes dans le plasma au travers de deux séries d'expériences à l'aide de la spectroscopie d'émission optique. Pour cela, nous étudions l'influence de deux paramètres de dépôt :

- L'effet de la puissance RF (RadioFréquence).
- L'effet du flux de cyclohexane.

I.1.a - Effet de la puissance RF

Pour une compréhension plus simple des contributions de l'argon et du cuivre, nous commençons par présenter des spectres d'émission optique du plasma lors de la pulvérisation de la cible de cuivre par l'argon (Ar) seul (i.e. sans flux de cyclohexane). Seules les désexcitations des ions (ou atomes excités) cuivre et des ions (ou atomes excités) argon seront donc visibles. La figure 3.I.1 présente l'effet de deux puissances de dépôt (30 Watt et 50 Watt) sur les spectres d'émission optique du plasma pour un flux de 35 sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute : cm^3/min) d'Argon. Par simplification, les termes atomes excités et ions seront confondus dans la suite de cette partie.

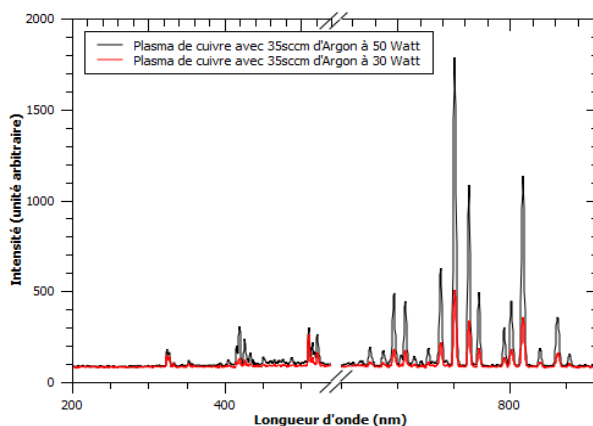


Figure 3.I.1 : Spectres d'émission d'optique d'un plasma de 30 W et 50 W lors de la pulvérisation d'une cible de cuivre par un plasma d'argon.

Nous pouvons ainsi constater à la lecture des spectres (figure 3.I.1) que lors de l'augmentation de la puissance de dépôt, l'intensité du spectre d'émission de 50 Watt (W) augmente. En effet, un accroissement de la puissance injectée dans le plasma favorise l'excitation des particules ou atomes et par conséquent, augmente donc le nombre de désexcitations radiatives (voir chapitre 2).

Les positions des pics présents sur les spectres obtenus avec une puissance RF de 30 W sont identiques à ceux obtenus avec une puissance de 50 W.

D'après la bibliographie [Norlén] et la base de données NIST, nous pouvons attribuer les contributions de la désexcitation de l'argon (noté Ar) à deux régions précises :

- Une première région comprise entre 400 nm à 440 nm correspondant à la désexcitation Ar II des couches p vers s.
- Une deuxième région comprise entre 660 nm à 860 nm correspondant à la désexcitation Ar I des couches 4p vers 4s.

En ce qui concerne le cuivre [Shenstone] [Yotsombat], nous distinguons également trois régions possibles d'émission du cuivre vers son état le plus stable :

- Une région comprise entre 315 nm et 330 nm correspondant à la désexcitation Cu I des couches 2d vers 2p.
- Une région autour de 410 nm peut être attribuée aux désexcitations du cuivre [Tamosiunas].
- Une autre région comprise entre 510 nm à 525 nm correspondant toujours à la désexcitation Cu I des mêmes couches vers d'autres sous couches.

Il apparaît aussi sur ces spectres, que dans la région comprise entre 200 nm et 320 nm, il n'y a pas de pic de désexcitation caractéristique de la présence d'eau dans le vide résiduel [Bruggeman] et [Miron] (OH désexcitation à 306 nm et 281 nm).

I.1.b - Effet du flux de cyclohexane

La seconde série de mesures consiste à introduire un flux de cyclohexane dans l'enceinte (le flux d'Ar et la puissance RF sont fixés à 35 sccm et 30 W respectivement). L'influence de ce flux est illustrée par la figure 3.I.2 sur les spectres d'émissions optique du plasma (allant de 1 sccm à 6 sccm).

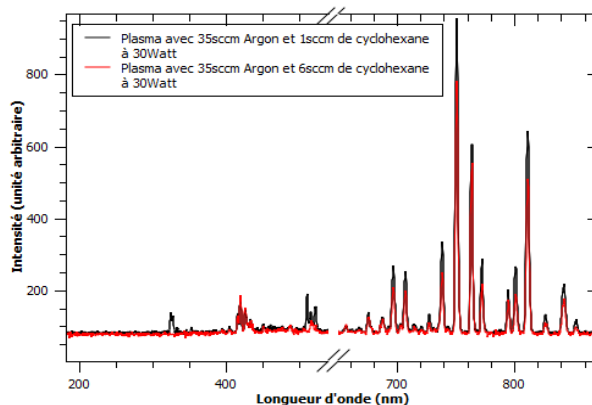


Figure 3.I.2 : Spectres d'émission d'optique d'un plasma composé d'un mélange de cyclohexane et d'argon.

Les pics associés à la désexcitation de l'argon restent inchangés (portion entre 660 nm et 860 nm), alors que les pics du cuivre disparaissent lorsque le flux de cyclohexane augmente. Aucun pic directement associé au cyclohexane n'a pu être clairement observé. En regardant la surface de la cible après cette expérience (cf photographie figure 3.I.3), on remarque immédiatement la présence d'un dépôt de carbone. L'augmentation du flux de cyclohexane limite donc la pulvérisation du cuivre.

Nous pouvons observer ici la compétition entre les procédés PVD et PECVD qui se déroule dans l'enceinte lors du dépôt. Pour des quantités trop importantes de cyclohexane dans l'enceinte, le

procédé PECVD génère une grande quantité d'espèces réactives carbonées qui se déposent sur toute la surface de l'enceinte (dont la cible de Cu) et bloque ainsi le processus de pulvérisation du cuivre.

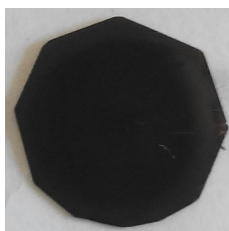


Figure 3.I.3 : Photographie de la cible après dépôt.

Il est également intéressant de noter que les pics dans la région 400-420 nm ne sont pas affectés par le flux de cyclohexane contrairement aux pics associés au cuivre. Nous ne pouvons donc pas attribuer la région de 400 nm à la désexcitation du cuivre, mais uniquement à celle des atomes d'Ar. Un pic à 515 nm persiste même quand la cible est recouverte de carbone et peut être attribué au pic de désexcitation C₂ de la transition a vers d [Polushkin].

I.2 - Spectrométrie de masse

Comme montré dans le paragraphe précédent, la spectroscopie d'émission optique n'a pas permis de mettre en évidence des désexcitations associées au cyclohexane. C'est pourquoi pour compléter les expériences précédentes, nous avons utilisé la spectrométrie de masse qui est plus sensible aux atomes de carbone et à leurs dérivées moléculaires.

I.2.a - Vides résiduels du spectromètre et de l'enceinte de dépôt

Les spectres sur la figure 3.I.4 montrent le signal obtenu lors d'une mesure par le spectromètre de masse seul (en rouge) et lors d'une mesure de l'enceinte de dépôt avant introduction des gaz (en noir). L'échelle représentée sur l'axe des ordonnées est une échelle logarithmique du courant des ions en unité ampérométrique. Nous avons pu observer des pics récurrents avec des courants inférieurs à $6,5 \cdot 10^{-14}$ Ampères. Ces pics ont été interprétés comme le bruit résiduel appartenant au spectromètre de masse et ainsi, l'ordonnée de nos graphiques commencera à cette valeur de courant.

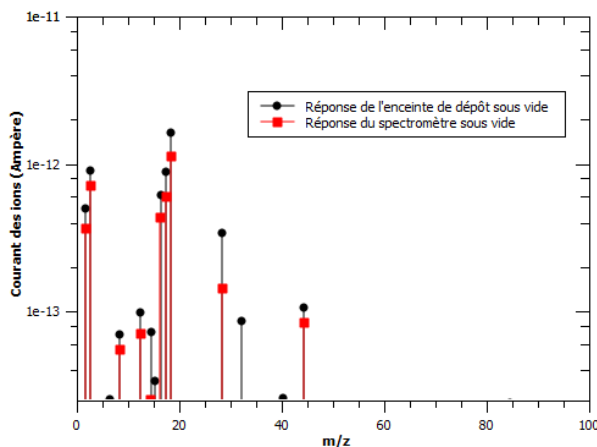


Figure 3.I.4 : Spectres de masse du spectromètre de masse et du vide résiduel de l'enceinte de dépôt.

D'après le spectre de masse des vides résiduels du spectromètre de masse et de la chambre de dépôt, nous pouvons définir les pics suivants [Silverstein] :

- Les deux pics à 1 m/z et 2 m/z correspondent à l'ionisation de l'Hydrogène sous forme H^+ et H_2^+ .
- Les pics compris entre 15 m/z et 20 m/z correspondent d'une part à l'oxygène sous forme O^+ tandis que les autres pics correspondent aux ions de la vapeur d'eau sous forme OH^+ et H_2O^+ .
- Un pic à 28 m/z montre la présence d'ions azote sous forme N_2^+ et du dioxyde de carbone sous forme CO^+ contenu dans l'air répété une seconde fois dans le spectre sous la forme de leurs homonymes N_2O^+ et CO_2^+ correspondant au pic de 44 m/z.
- Le pic 32 m/z signature des ions dioxygène de l'air.

Ce vide résiduel montre les faibles contributions des espèces déjà présentes dans la chambre de déposition et dans le spectromètre. Il est à noter que les intensités sont légèrement plus fortes dans la chambre de déposition que dans le spectromètre de masse.

1.2.b - Dilutions des gaz

La figure 3.I.5 montre les spectres de masse obtenus pour différents mélanges gazeux mais sans allumage de plasma :

- Un flux d'argon de 35 sccm.
- Un flux de cyclohexane de 35 sccm.
- Un flux de 35 sccm d'argon et de 1 sccm de cyclohexane.

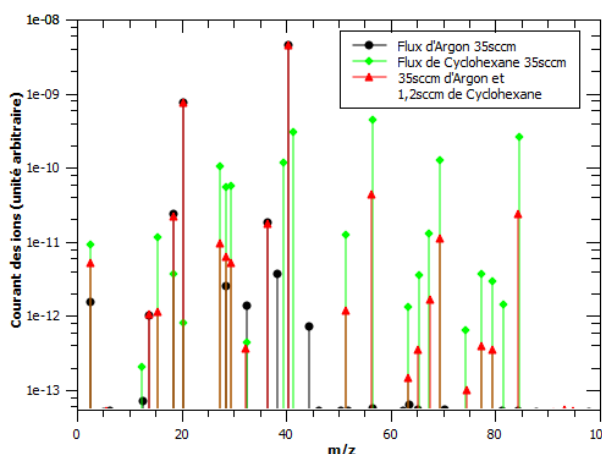


Figure 3.I.5 : Spectres de masse d'un flux d'argon, de cyclohexane et d'un mélange Argon/Cyclohexane.

Le spectre du flux d'argon, représenté par l'histogramme noir, montre la pureté du gaz Argon qui est de plus de 99,998%. Les pics des ions argon engendrés par le filament du spectromètre sont sur les positions 40 m/z, 20 m/z, 36 m/z et 38 m/z représentant respectivement l'argon ionisé une fois Ar^+ et l'argon ionisé deux fois Ar^{++} [Mouche]. Nous pouvons observer que ces ions Ar possèdent une intensité de 10 à 100 fois supérieure aux autres composantes du spectre. Ces autres composantes du spectre ont été expliquées pour la plupart par le vide résiduel [Silverstein]:

- Les ions de l'oxygène situés à 32 m/z de O_2^+ .
- Les ions de dioxydes de carbone et monoxyde de carbone repérés respectivement à 44 m/z de CO_2^+ et à 28 m/z de CO^+ .
- Les ions d'hydrogène situés à vers 2 m/z représentant H_2^+ .

Quant à l'histogramme vert (figure 3.I.5), il correspond au signal d'un flux de cyclohexane à 35 sccm. Nous pouvons observer une série de pics inférieurs à la masse de 84 m/z du cyclohexane. Nous notons également que les pics de l'argon ne sont pas présents à 40 m/z. Les attributions des pics correspondants au cyclohexane et à ses fragments sont données dans le tableau 3.1 [Silverstein] [Tanaka] [Chen].

Masse m/z	Espèces	Masse m/z	Espèces
84	C_6H_{12}	41	C_3H_5
81	C_6H_9	39	C_3H_3
79	C_6H_7	32	O_2
77	C_6H_5	29	C_2H_5
75	C_6H_3	28	C_2H_4
69	C_5H_9	27	C_2H_3
67	C_5H_7	20	résidu Argon
65	C_5H_5	18	H_2O
63	C_5H_4	15	CH_3
56	C_4H_8	12	C
51	C_4H_4	2	H_2

Tableau 3.1

La plupart des molécules présentes dans ce tableau sont des espèces dues à la fragmentation du cyclohexane [Cornu]. La molécule de C_6H_{12} est dissociée dans le spectromètre de masse en plusieurs petites molécules qui peuvent donner elles-mêmes des dissociations en atomes simples, comme l'hydrogène ou le carbone. Ainsi, avec l'ensemble des molécules que nous avons citées, nous pouvons remonter à la molécule de base : le cyclohexane.

Le dernier histogramme de la figure 3.I.5 à savoir le rouge correspond à un mélange de deux flux : 35 sccm d'argon et 1 sccm de cyclohexane. Ces flux ont été choisis pour éviter de trop polluer la cible de cuivre lors de l'allumage d'un plasma. Nous pouvons ainsi observer les mêmes intensités des pics 20 m/z et 40 m/z que pour le flux de 35 sccm d'argon seul. Les intensités du cyclohexane sont plus faibles que le flux de cyclohexane seul, puisque le flux de référence de celui-ci était plus fort (avec un flux de 35 sccm). Nous retrouvons l'essentiel des pics de cyclohexane dans ce mélange mais nous pouvons noter la disparition de certains pics (qui sont en fait noyés dans le bruit de fond du spectromètre). Pour les composantes du flux du cyclohexane, nous perdons les masses 81 m/z, 41 m/z, 39 m/z et 12 m/z qui appartenaient respectivement aux espèces suivantes : C_6H_9 , C_3H_5 , C_3H_3 et C. Ces pertes de masses peuvent être expliquées par la forte dilution du cyclohexane qui pourrait modifier la dissociation de la molécule de cyclohexane dans le spectromètre de masse.

I.2.c - Plasma de cuivre

La série d'expérience suivante va se dérouler maintenant en allumant un plasma. Pour commencer, la figure 3.I.6 montre les spectres obtenus avec un flux fixé à 35 sccm d'argon et des puissances de 50 Watt (en noir) et de 30 Watt (en rouge) (i.e. sans flux de cyclohexane).

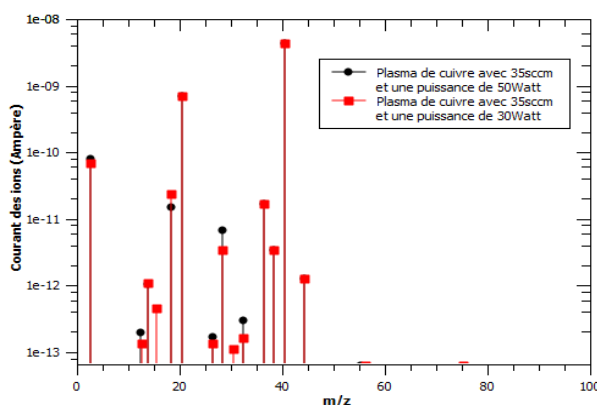


Figure 3.I.6 : Spectres de masse du plasma lors de la pulvérisation d'une cible de cuivre par un plasma d'argon.

Les spectres obtenus à 30 W et 50 W sont très similaires (et même identiques pour les masses principales de l'argon comme 40 m/z et 20 m/z). Malheureusement, nous n'avons pu voir l'apparition de nouveaux pics associés à la présence de cuivre (64 m/z). Une des explications possibles pour cette non-détection du cuivre serait que la pulvérisation engendre des agrégats de cuivre trop lourds pour migrer jusqu'au spectromètre de masse.

I.2.d - Conditions de dépôt

Sur la figure 3.I.7, nous pouvons voir les spectres obtenus à partir d'un mélange gazeux de 35 sccm d'argon et de 1,2 sccm de cyclohexane avec le plasma éteint (en noir), puis le plasma allumé avec une puissance injectée RF de 30 W (en rouge).

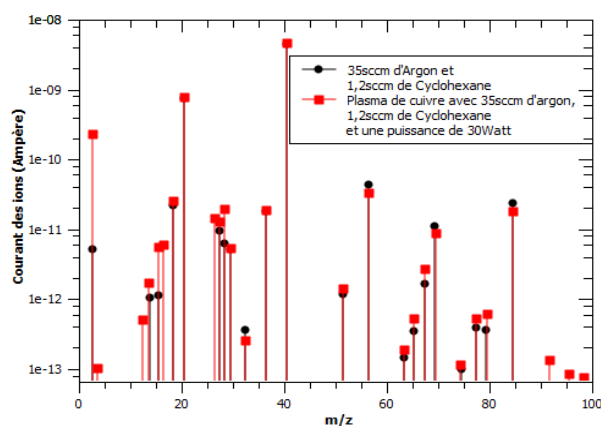


Figure 3.I.7 : Spectres de masse d'un flux et d'un plasma du mélange 35 sccm d'argon + 1,2 sccm de C_6H_{12} .

Le but de l'expérience était d'observer l'apparition de nouveaux pics. Une fois de plus, la présence de cuivre n'est pas détectée. Cependant, l'intensité des pics des ions d'Argon est équivalente, cela est justifié par le fait que la pression de travail est identique dans les deux cas. Nous pouvons cependant lister de nouveaux pics (voir tableau 3.2) :

Masse m/z	Espèces
98	C ₇ H ₁₄
95	C ₇ H ₁₁
91	C ₇ H ₇
29	C ₂ H ₅
26	C ₂ H ₂
16	CH ₄
12	C

Tableau 3.2

Les nouvelles espèces sont donc le fruit de la polymérisation plasma du cyclohexane. Nous pouvons aussi noter que pour le cyclohexane, nous avons certaines baisses d'intensités de pics tel que C₆H₁₂ qui pourraient être une conséquence de la polymérisation plasma. La dissociation de molécules est également un des processus impliqués dans la polymérisation plasma et explique également l'augmentation de l'intensité des pics d'espèces légères tel que le H₂ (2 m/z).

L'effet de l'augmentation de la dilution du cyclohexane dans l'argon, lorsque le plasma est allumé, est montré par la figure 3.I.8. Le flux d'argon est maintenu constant à 35 sccm avec une puissance injectée RF de 30 W, les histogrammes noirs et rouges correspondent à des flux de C₆H₁₂ de 5 sccm et 1,2 sccm.

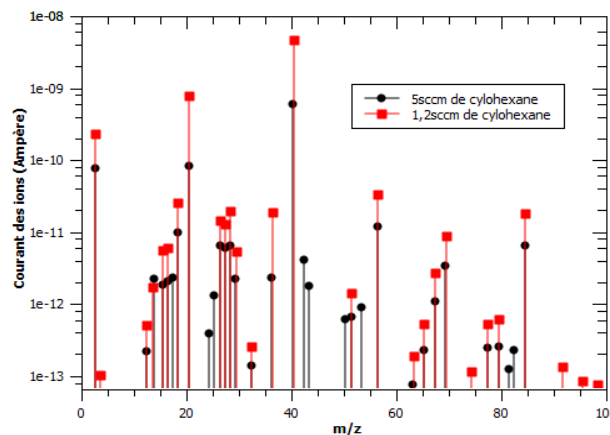


Figure 3.I.8 : Spectres de masse d'un plasma du mélange 35 sccm d'argon + 1,2 sccm ou 5 sccm de C₆H₁₂.

Nous pouvons ainsi constater que les intensités des ions d'argon ne sont pas les mêmes (figure 3.I.8), ce qui traduit l'effet de la dilution : moins d'argon en proportion dans le mélange induit une baisse de la quantité d'argon détecté (la quantité de gaz entrant dans le spectromètre de masse étant constante). Nous remarquons également pour le flux de 5 sccm la disparition des pics au-dessus de la masse du cyclohexane de 84 m/z. Cette disparition est accompagnée de l'apparition de nouveaux pics listés dans le tableau 3.3 :

Masse m/z	Espèces	Masse m/z	Espèces
82	C ₆ H ₁₀	42	C ₃ H ₆
81	C ₆ H ₉	25	C ₂ H
53	C ₄ H ₅	24	C ₂
50	C ₄ H ₂	17	CH ₅
43	C ₃ H ₇		

Tableau 3.3

De ce fait, l'augmentation du flux de cyclohexane induit une dissociation plus importante de ce précurseur (plus de produits de fragmentation) et limite la recombinaison en phase gazeuse (moins de polymères intermédiaires en phase vapeur). L'apparition de ces fragments et leur non recombinaison dans le plasma pourraient expliquer la pollution de la cible de cuivre lorsque le flux de C_6H_{12} devient important.

L'influence de la puissance de dépôt injectée dans le plasma est représentée par la figure 3.I.9. Les paramètres fixés sont un flux d'argon de 35 sccm et un flux de cyclohexane de 1,2 sccm. Les puissances de dépôt sont de 10 Watt, 30 Watt et 50 Watt. Nous remarquons que la puissance injectée dans le plasma a peu d'influence sur les spectres. La seule différence appréciable est l'apparition de fragments lourds ($m/z > 84$) lorsque la puissance augmente. Cela suggère qu'il existe une énergie critique à partir de laquelle les produits de fragmentation du cyclohexane peuvent se recombinaison en éléments plus lourds. Si nous comparons ces résultats avec ceux obtenus de la figure 3.I.8, nous pensons que le facteur déclenchant de la recombinaison est la puissance injectée dans le plasma et non la quantité de C_6H_{12} présente dans le mélange.

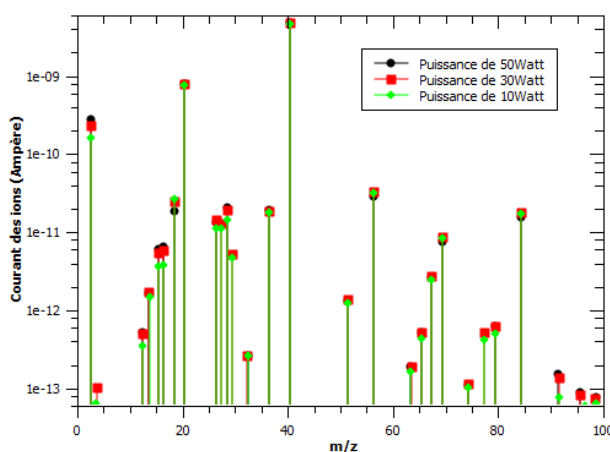


Figure 3.I.9 : Spectres de masse d'un plasma du mélange 35 sccm d'argon + 1,2 sccm en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible de cuivre.

De plus, en comparant tous les spectres obtenus avec nos conditions de dépôt à ceux de la littérature et notamment ceux obtenus par Tanaka [Tanaka] à partir d'un mélange de méthane et de dioxygène, nous remarquons que nos spectres ne comportent pas (ou très peu) d'espèce hydro-oxygénées (CH_xO_y). Le tableau 3.4 montre les valeurs de m/z que Tanaka attribue à ces espèces, dont les parties surlignées en rouge sont celles des liaisons avec l'espèce de l'oxygène. Si nous comparons nos spectres avec les valeurs de ce tableau, nous pouvons voir que ces pics surlignés ne sont pas présents dans nos spectres. Nous pouvons donc conclure que nos échantillons in-situ ne contiendront que très peu d'oxygène.

Table I. Assignments of Mass Signals and Relative Intensities in Pure CH₄, CH₄(50%)/O₂(50%), and Pure O₂ Plasmas

m/e	CH ₄		CH ₄ (50)/O ₂ (50)		O ₂	
	Ionic species	Rel. int.	Ionic species	Rel. int.	Ionic species	Rel. int.
14	CH ₂ ⁺	2	CH ₂ ⁺	3		
15	CH ₃ ⁺	26	CH ₃ ⁺	50		
16	CH ₄ ⁺	20	CH ₄ ⁺ , O ⁺	31	O ⁺	6
17	CH ₅ ⁺	66	CH ₅ ⁺	11		
18			H ₂ O ⁺	6		
19	H ₂ OH ⁺	7	H ₂ OH ⁺	100		
27	C ₂ H ₇ ⁺	17	C ₂ H ₇ ⁺	3		
28	C ₂ H ₄ ⁺	19	C ₂ H ₄ ⁺ , CO ⁺	9		
29	C ₂ H ₅ ⁺	100	C ₂ H ₅ ⁺ , CHO ⁺	23		
30			CH ₂ O ⁺ , NO ⁺	2	NO ⁺	1
31	CH ₂ OH ⁺	11	CH ₂ OH ⁺	81		
32			CH ₄ O ⁺ , O ₂ ⁺	35	O ₂ ⁺	100
33			CH ₃ OH ⁺	9		
39	C ₃ H ₇ ⁺	11	C ₃ H ₇ ⁺	1		
40	C ₃ H ₄ ⁺	2	C ₃ H ₄ ⁺	≤1		
41	C ₃ H ₅ ⁺	33	C ₃ H ₅ ⁺	3		
43	C ₃ H ₇ ⁺	13	C ₃ H ₇ ⁺ , C ₂ H ₃ O ⁺	3		
44			CO ₂ ⁺	≤1		
45			C ₂ H ₄ OH ⁺ , HCO ₂ ⁺	3		
46					N ₂ O ⁺	1
47			CH ₂ O ₂ H ⁺	2		
49			CH ₃ O ₂ H ⁺	1		
53	C ₄ H ₇ ⁺	4	C ₄ H ₇ ⁺	<1		
55	C ₄ H ₅ ⁺	17	C ₄ H ₅ ⁺	1		
57	C ₄ H ₉ ⁺	13	C ₄ H ₉ ⁺	≤1		
59			C ₃ H ₆ OH ⁺	2		
65	C ₅ H ₇ ⁺	2	C ₅ H ₇ ⁺	<1		
67	C ₅ H ₉ ⁺	11	C ₅ H ₉ ⁺	<1		
69	C ₅ H ₈ ⁺	9	C ₅ H ₈ ⁺	≤1		
71	C ₅ H ₁₁ ⁺	3	C ₅ H ₁₁ ⁺	<1		

Tableau 3.4

I.3 - Conclusion générale de la partie I - Analyse plasma de l'élaboration

La spectroscopie d'émission optique nous a permis d'observer la pulvérisation du cuivre par le plasma. Cependant, nous avons aussi noté que les espèces de cuivre n'ont pas pu être observées sur les spectres de masse ce qui peut être justifié par la non migration du cuivre vers le spectromètre. La contribution du carbone par spectroscopie d'émission optique est difficilement visible, mais nous avons pu mettre en avant un pic à 515 nm qui peut correspondre à la désexcitation du carbone C₂. Cette contribution n'est visible que pour un fort flux de cyclohexane dans le plasma, puisque ce domaine de longueur d'onde correspond également aux radiations émises par la désexcitation du cuivre. Le couplage dans une phase de dépôt de la polymérisation plasma (PECVD) et de la pulvérisation (PVD) rend les analyses plasma très (trop) complexes à étudier. Cependant, nous avons observé la compétition qui existe entre ces deux processus : PECVD et PVD. Le processus PECVD est amplifié par la quantité de cyclohexane introduit dans l'enceinte et peut fortement limiter la pulvérisation du cuivre. La puissance injectée dans le plasma contrôle la quantité de cuivre pulvérisée et aussi la réactivité des espèces dans le plasma. Les fortes puissances permettent la formation d'espèces intermédiaires de masses élevées (m/z > 90).

II - Étude de l'évolution des nanocomposites métal-carbone dans l'atmosphère jusqu'à la stabilité

Rapidement, durant ce travail de thèse, nous avons constaté que les couches minces déposées se modifiaient après une mise à l'air d'une journée (figure 3.II.1). Nous avons ainsi décidé d'étudier la nature de ces modifications. Cette partie est consacrée aux résultats issus de cette étude. Malheureusement, nous n'avons pas pu faire de caractérisation de nos couches minces in-situ (dans le réacteur de dépôt) avant tout contact avec l'atmosphère. Par conséquent, nous avons fait des mesures ex-situ en fonction du temps d'adaptation. Nos moyens mis à notre disposition pour suivre la modification de nos couches minces sont les suivants :

- Des mesures microstructurales par spectroscopie Raman et Infrarouge.
- Des mesures optiques et des mesures électriques.

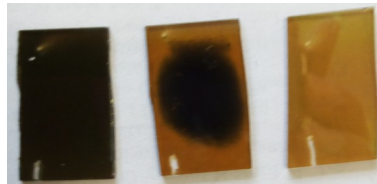


Figure 3.II.1 : Photographies d'une couche mince exposée à l'air au cours du temps : de la gauche (début) vers la droite (fin).

Les paramètres de dépôt sont les suivants :

- Un flux de 35 sccm d'argon.
- Un flux de 1,2 sccm de cyclohexane.
- Une puissance de dépôt de 30 Watt.
- Un temps de dépôt de 30 minutes.

Les couches minces déposées dans ces conditions ont une épaisseur de 700 nm (mesurée par profilométrie). Nous avons élaboré un échantillon pour chaque type de mesures sur un substrat de verre ou de silicium intrinsèque orienté (100).

II.1 - Caractérisation microstructurale au cours du temps par spectroscopie Raman et Infrarouge

II.1.a - Spectroscopie Raman

Dans un premier temps, nous avons élaboré un échantillon sur un substrat de silicium. Des mesures par spectrométrie Raman ont été effectuées à 1 heure 20 minute, à 3 heures, à 5 heures et à 7 heures après la sortie de l'échantillon du réacteur de dépôt. Les mesures ont été réalisées sur une même zone (le spot laser a cependant été légèrement déplacé entre chaque mesure pour éviter tout problème pouvant être lié à des modifications de matière par irradiation laser prolongée).

La figure 3.II.2 (page ci-après) nous permet de visualiser nos spectres Raman obtenus et ainsi d'observer différents changements structuraux se produisant au cours du temps (flèches rouges et bleues).

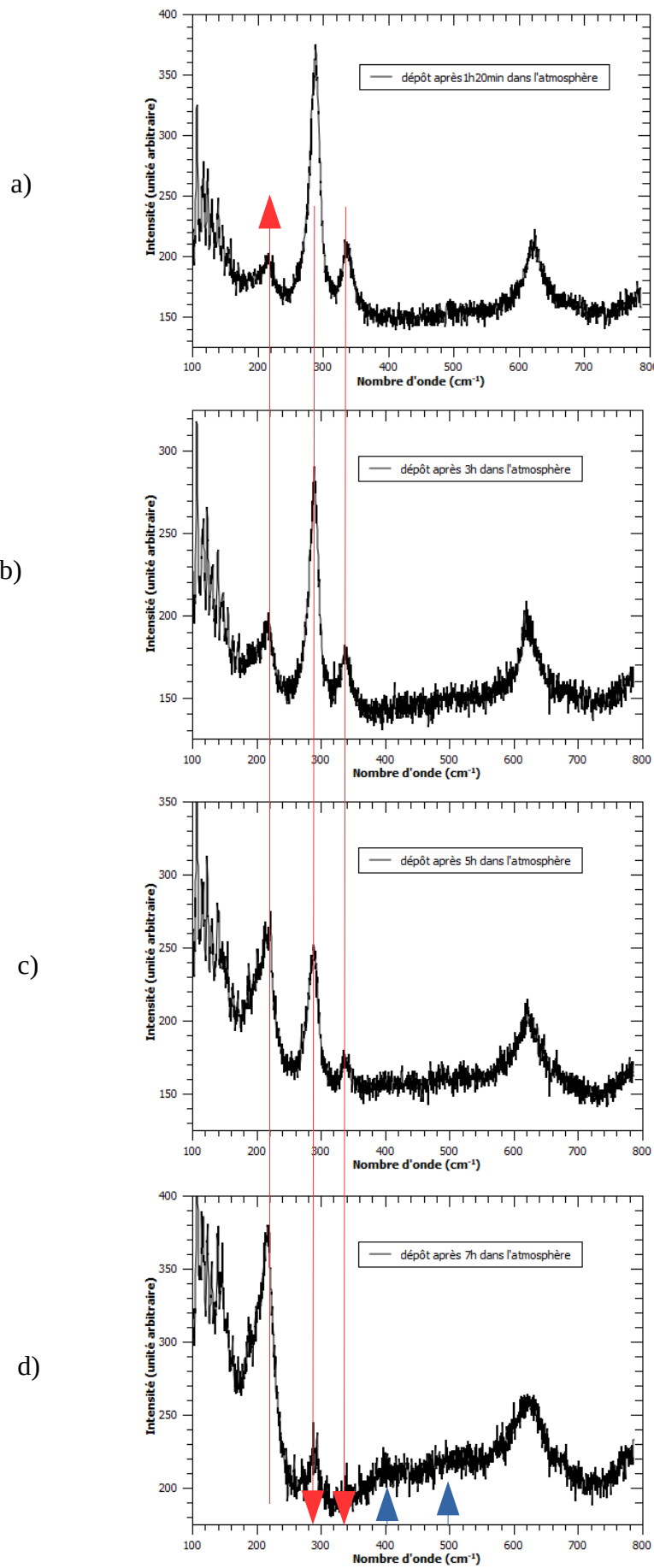


Figure 3.II.2 : Spectres Raman en fonction du temps

Quant à l'attribution des différents pics détectés [Wang] [Goldstein] [Wu1] [Singhal], ils sont indiqués par le tableau 3.5. Il faut noter que ces pics correspondent à des pics d'oxyde de cuivre (le cuivre pur étant inactif en Raman).

pic (cm ⁻¹)	structure
214	Cu ₂ O mode 2E _u
287	CuO mode A _g
338	CuO mode B _g
404	Cu ₂ O mode multiphonon
503	Cu ₂ O mode F _{2g}
620	CuO+Cu ₂ O mode B _g + F _{1u}

Tableau 3.5

Entre les nombres d'onde 350 cm⁻¹ et 700 cm⁻¹, nous pouvons observer plusieurs pics très larges qui peuvent être attribués aux vibrations de Cu₂O. Cependant, il est possible d'attribuer également ces vibrations aux vibrations de Cu(OH)₂ [Deng] [Hamilton].

Sur la figure 3.II.2, nous pouvons voir en fonction du temps d'exposition à l'air :

- Une diminution des pics de CuO à 287 cm⁻¹ et à 338 cm⁻¹.
- Une augmentation du pic Cu₂O à 214 cm⁻¹.
- L'apparition de pics de faibles intensités entre 350 cm⁻¹ et 550 cm⁻¹ qui est attribué à la structure Cu₂O et/ou au Cu(OH)₂.

Nous pouvons aussi noter la stabilité du pic à 622 cm⁻¹ attribué aux contributions des vibrations conjointes des deux structures CuO et Cu₂O.

La partie du carbone de nos matériaux peut être observée par spectrométrie Raman dans la région 1200-1700 cm⁻¹. La figure 3.II.3 montre l'évolution des spectres Raman de nos échantillons en fonction du temps d'exposition à l'air.

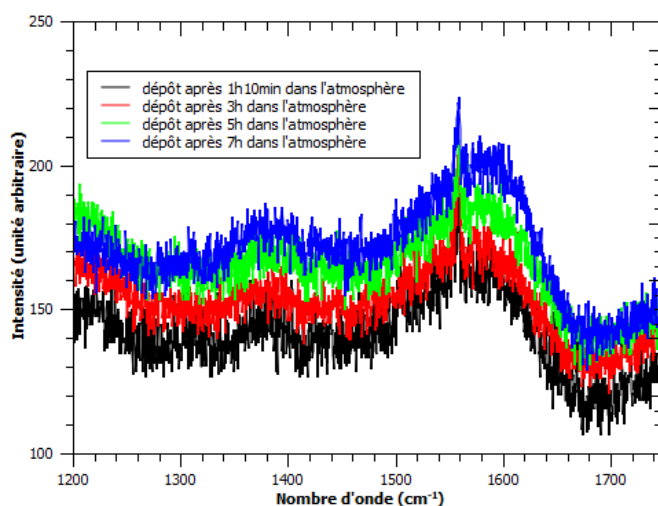


Figure 3.II.3 : Spectres Raman du carbone au cours du temps

Dans cette région, nous observons deux pics, dont nous pouvons attribuer les vibrations dans les configurations suivantes [Ferrari] :

- Le pic à 1380 cm⁻¹ appelé Bande D représente la vibration A_{1g} du carbone qui est attribuée

aux modes de respiration des cycles aromatiques constitués des atomes de carbone en hybridation sp^2 .

- Le pic à 1580 cm^{-1} appelé Bande G représente la vibration E_{2g} du carbone qui correspond aux modes de vibrations possibles des liaisons de carbone en hybridation sp^2 .

D'après ces spectres Raman du carbone (figure 3.II.3), nous pouvons également constater que la structure carbonée de nos films minces est stable dans le temps (en tout cas pour des temps d'exposition à l'air de l'ordre de la dizaine d'heures).

Pour conclure cette partie de spectroscopie Raman, nous pouvons résumer nos observations sous forme de schéma présenté sur la figure 3.II.4:

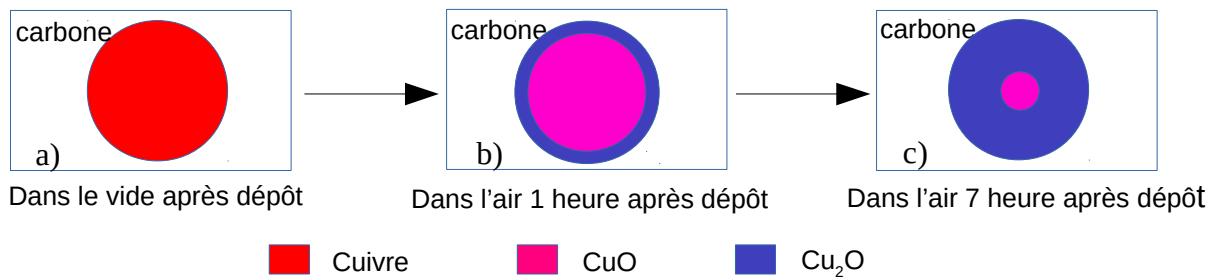


Figure 3.II.4 : Schéma sur la conclusion des spectres Raman

Les spectres obtenus par spectrométrie de masse lors de l'analyse plasma n'ont pas montré la présence d'oxygène en grande quantité dans notre enceinte lors des dépôts. Nous pouvons donc supposer que juste après le dépôt, nos films minces sont constitués de particules de cuivre et de carbone/hydrogène (fig. 3.II.4.a)). Le carbone et le cuivre ne forment pas ou très peu de liaisons [Bouts]. Ainsi les atomes de cuivre à la périphérie des clusters de celui-ci doivent se stabiliser en se liant à des atomes ou molécules provenant de l'extérieur du film mince et notamment l'oxygène de l'air. Le cuivre se transforme dans un premier temps en CuO, puis en Cu₂O (fig. 3.II.4.b) et c)). Cette dernière transformation peut paraître surprenante, puisque habituellement le Cu₂O s'oxyde pour former du CuO. La réduction de CuO en Cu₂O est généralement provoquée par chauffage de CuO sous une atmosphère de CO ou CO₂. Dans notre situation, nous avons bien une réduction de CuO en Cu₂O (puisque le CuO diminue), mais ceci se produit à température ambiante. Cette réaction peut être catalysée par la présence de carbone dans la matrice [Pike] [Zhukov].

II.1.b - Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour l'étude FTIR, nous avons élaboré dans les mêmes conditions que pour la spectroscopie Raman une couche mince sur un substrat de silicium orienté (100). Ainsi, nous avons pu mesurer les spectres d'absorbance de notre échantillon en fonction du temps (figure 3.II.5).

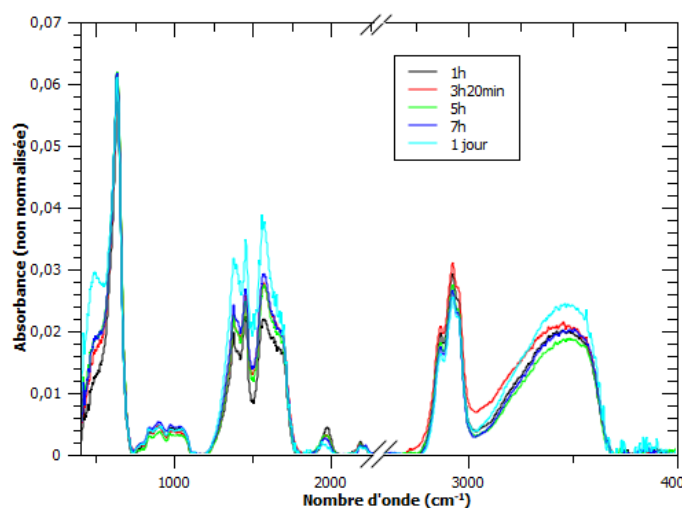


Figure 3.II.5 : Spectres Infrarouge en fonction du temps.

Les spectres infrarouges présentés sur la figure 3.II.5 sont typiques de nos échantillons de $\text{Cu:C}_x\text{H}_y$ (nanocomposites cuivre/carbone). Ils peuvent être découpés en 6 régions :

- **Zone 1 de 400 cm^{-1} à 750 cm^{-1} :** Trois contributions centrées autour de 638 cm^{-1} , 597 cm^{-1} et 535 cm^{-1} . Le pic à 638 cm^{-1} est attribué aux vibrations Cu(I)-O indiquant la présence de l'oxyde de cuivre I Cu_2O [Amelkovich] [Ahmed]. Les pics correspondant à 597 cm^{-1} et à 535 cm^{-1} correspondent à Cu(II)-O pour une structure de type : oxyde de cuivre II CuO [Amelkovich] [Prakash] [Balamurugan].
- **Zone 2 de 800 cm^{-1} à 1100 cm^{-1} :** Cette région peut être attribuée à différentes contributions. Habituellement, on associe les bandes d'absorption IR autour de 1000 cm^{-1} aux liaisons CO [Franquelo]. Il existe des vibrations associées aux liaisons Cu-OH autour de 885 cm^{-1} [Devamani] et aux liaisons Cu-H [Bennett][Korzhavyi].
- **Zone 3 de 1200 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} :** Cette région correspond au « *fingerpint* » de la structure hydrocarbonée. Les pics principaux à 1350 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} peuvent correspondre aux vibrations de C-C, C- CH_x et C=C respectivement. L'épaulement vers 1650-1670 cm^{-1} correspond aux vibrations du groupe hydroxyle (et notamment H_2O), des liaisons en interaction avec des surfaces d'oxyde de cuivre [Mallakpour][Hanus][Arun].
- **Zone 4 de 1900 cm^{-1} à 2200 cm^{-1} :** Cette zone peut correspondre aux vibrations des liaisons triple carbone. Cependant, elle peut également être attribuée dans le cas de matériaux métal-carbone aux interactions entre C-O et des cations ou clusters métalliques [Resini]. Le pic situé autour de 1900 cm^{-1} peut être attribué aux vibrations des liaisons Cu-H [Ram].
- **Zone 5 de 2700 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} :** C'est la région des vibrations (étirement – stretching) des liaisons CH_x avec le carbone en configuration Csp^3 (simple liaison) [Clin].
- **Zone 6 de 3000 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} :** Dans cette zone, nous retrouvons les vibrations des liaisons -OH.

Les spectres de la figure 3.II.5 ne sont pas normalisés à l'épaisseur, cependant, ils possèdent la même épaisseur et peuvent donc être comparés entre eux (700 nm). Un agrandissement des différentes régions d'intérêt est présenté sur la figure 3.II.6.

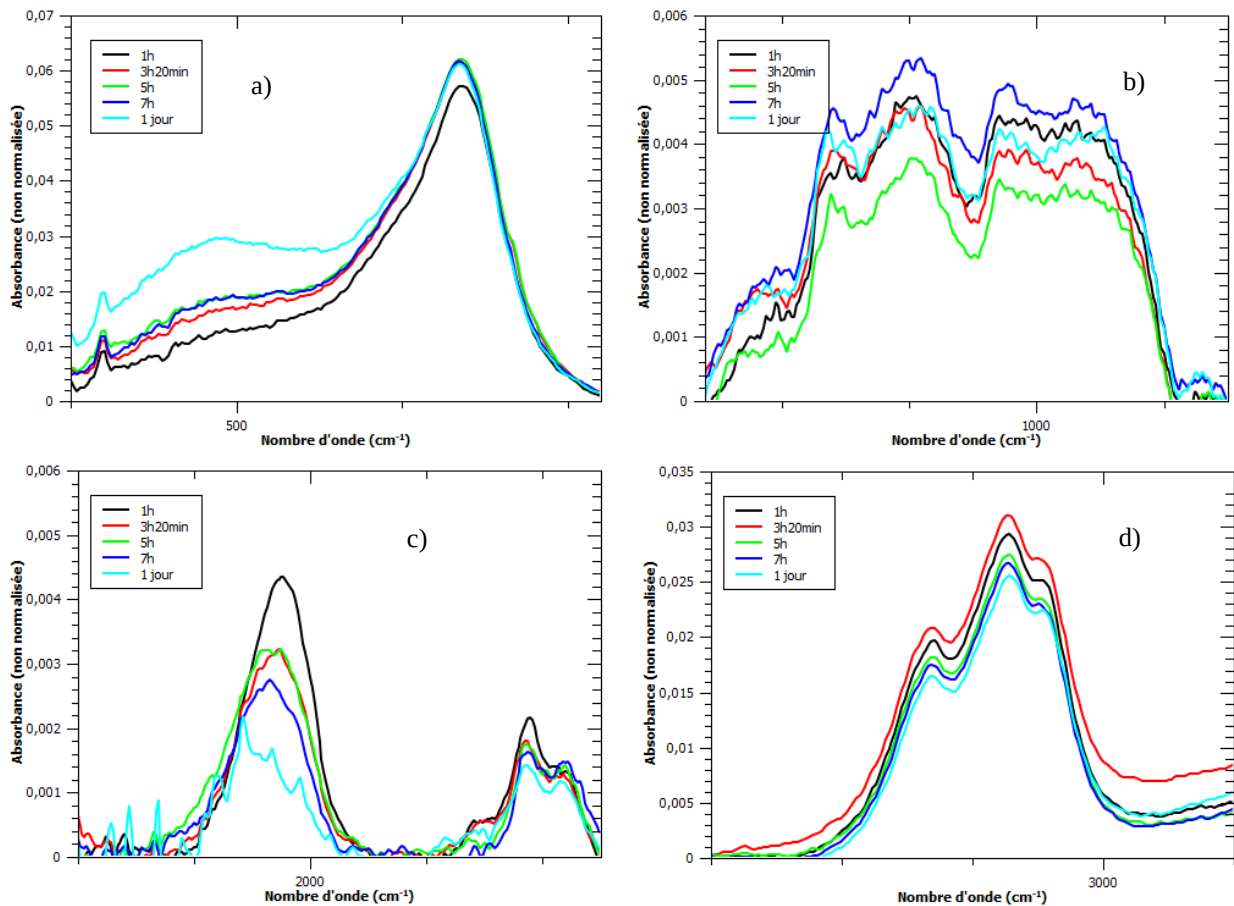


Figure 3.II.6 : Spectres d'absorption IR de a) région Cu_xO ; b) fingerprint ; c) interaction CO métal ; d) bandes CH_x sp^3 et $-\text{OH}$.

D'un point de vue général, nous ne notons pas de grands changements dans l'apparence des spectres : aucune apparition ou disparition de pics. Nous pouvons remarquer, cependant, une augmentation continue avec le temps d'exposition à l'air de l'intensité générale des spectres dans les zones 1 et 3 associées à une augmentation de la densité des liaisons Cu_xO et à la contamination de la surface par l'eau.

Ces évolutions nous permettent de dire que :

- De l'oxygène est très rapidement incorporé dans nos films minces.
- Il y a formation d'oxyde de cuivre.
- Il y a des interactions entre la surface et l'atmosphère.

Nous notons également la présence d'une importante bande $-\text{OH}$ dès 1h d'exposition à l'air. Dans le même temps, nous observons une diminution des intensités dans les zones 4, 5 et 6 associées au Cu-CO/H , CH_x et $-\text{OH}$. Cette diminution traduit une baisse d'interaction entre le cuivre et l'atmosphère, cela semble logique, puisque le cuivre s'oxyde. L'oxydation du cuivre se fait en plusieurs étapes ou selon plusieurs processus :

1. Interactions avec le CO_2 et formation de l'oxyde de cuivre (pics autour de 1100 cm^{-1} et 2200 cm^{-1}) [Zhou].
2. Interactions avec l' H_2O , formation d'oxyde de cuivre et de Cu-H en surface. Cu-H se transformerait ensuite en oxyde de cuivre (pic autour de 1900 cm^{-1}).
3. Interactions directe avec de dioxygène de l'air (pic à 1700 cm^{-1} et 2200 cm^{-1}).

Si nous nous intéressons plus en détail à la figure 3.II.6.a, nous remarquons une augmentation des pics attribués aux liaisons CuO et Cu₂O. Il faut ici garder en mémoire que la spectroscopie FTIR est sensible à la densité des liaisons et non aux nombres de liaisons. Cette figure nous permet donc de dire que la densité des liaisons CuO et Cu₂O augmente, lorsque le temps d'exposition à l'air augmente. Maintenant, si nous traçons l'évolution du rapport des aires FTIR Cu₂O / CuO en fonction du temps, nous notons que ce rapport diminue au cours du temps comme le montre la figure 3.II.7.

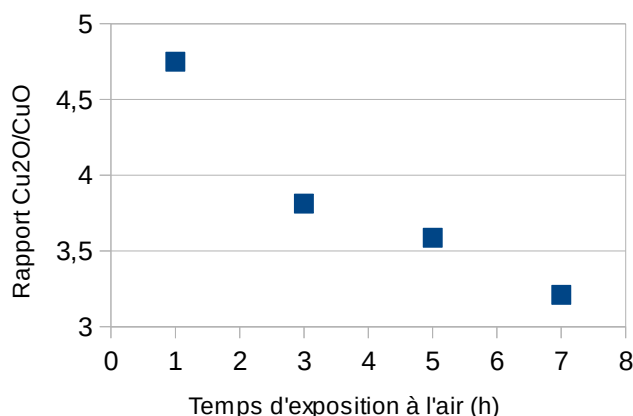


Figure 3.II.7 : Rapport des aires des pics Cu₂O/CuO en fonction du temps d'exposition à l'air.

Cette variation semble indiquer que le cuivre se transforme en CuO et que le CuO se transforme ensuite rapidement en Cu₂O (présence en moins d'une heure). Ces deux transformations se font conjointement et l'oxydation du cuivre en Cu(II)-O se fait sans doute plus rapidement que la réduction de CuO en Cu₂O. Nous supposons également que la diminution continue du rapport Cu₂O / CuO indique que les particules de cuivre s'oxydent de manière quasi continue.

II.2 - Caractérisation optique au cours du temps par spectrophotométrie en transmission et réflexion

La partie précédente nous a permis d'observer les modifications microstructurales de nos couches minces déposées sur verre ou sur silicium. Comme signalé dans l'introduction de cette partie, nos couches minces subissent une modification visuelle passant d'une couleur sombre-noir à une couleur claire-orange (figure 3.II.1), nous allons suivre ce changement au cours du temps de manière plus qualitative, grâce à des mesures de spectrophotométrie optique en réflexion et transmission.

La figure 3.II.8 montre les spectres de transmission et de réflexion optique de nos films minces, lors des 7 premières heures d'exposition à l'air.

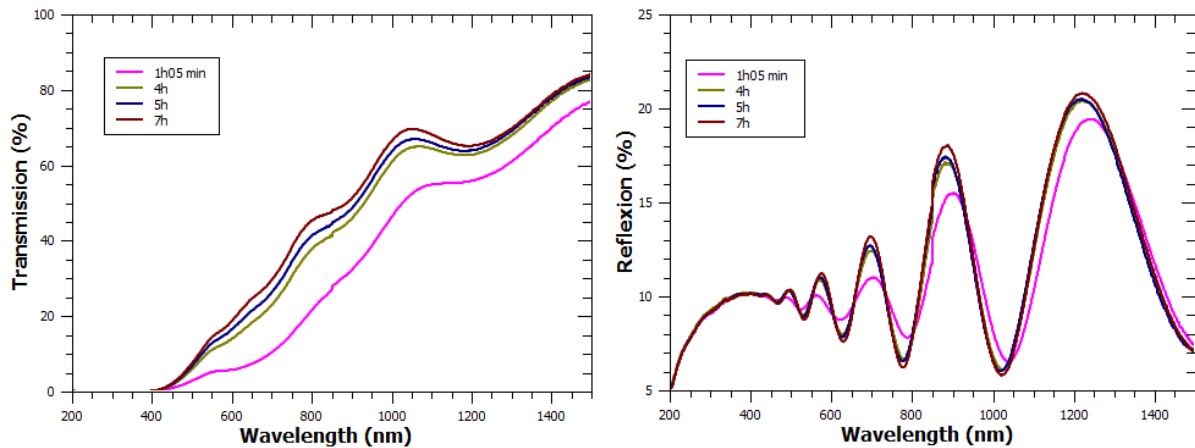


Figure 3.II.8 : Spectres de transmission et réflexion optique des couches minces de Cu/CH_x lors de leurs 7 premières heures d'exposition à l'air.

À travers les spectres de transmission, nous apercevons une augmentation rapide de la transmission entre 1h et 4h d'exposition à l'air et les courbes semblent se stabiliser par la suite. Concernant les spectres de réflexion, des franges d'interférences sont provoquées par les réflexions multiples à l'intérieur du film mince. En moyenne, la réflexion ne semble pas être modifiée par l'exposition à l'atmosphère. Il faut noter qu'avec une transmission dans le visible de l'ordre de 10-20 % et une réflexion de l'ordre de 10 %, nos films minces possèdent une forte absorption dans le domaine de la lumière visible.

Grâce à ces mesures, nous allons déterminer les propriétés optiques de nos couches minces avec le logiciel commercial CODE [Theiss]. Pour cela, nous supposons que notre matériau initial est un matériau hétérogène à savoir un composite constitué de particules de cuivre enrobées dans une matrice de carbone. Sans connaître les formes, les tailles, les orientations et les positions des particules dans la matrice, il n'est pas aisé de calculer les propriétés optiques de tels matériaux en couches minces [Carton]. C'est pourquoi, il faut utiliser la théorie des milieux dits effectifs en approximant le milieu sous forme homogène. Cette théorie est valable, quand la longueur d'onde de la lumière incidente dépasse les dimensions des particules qui sont alors représentées comme des inhomogénéités présentes dans le matériau (figure 3.II.9).

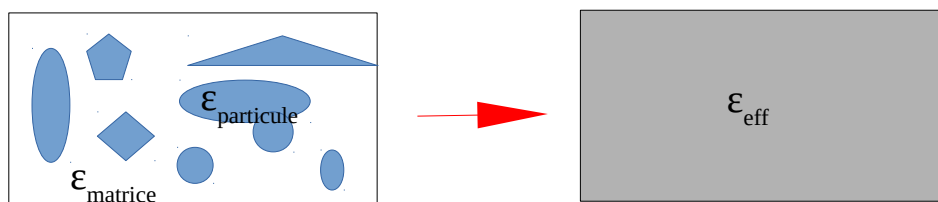


Figure 3.II.9 : Représentation schématique du passage d'un matériau hétérogène à un matériaux homogène selon la théorie des milieux effectifs.

Pour utiliser la théorie des milieux effectifs, nous commençons par considérer d'abord un milieu hétérogène composé de particules possédant une fonction diélectrique propre $\epsilon_{\text{particule}}$ (appelée ϵ dans les modèles suivant) enrobées d'une matrice avec aussi sa propre fonction diélectrique $\epsilon_{\text{matrice}}$ (appelée ϵ_M dans les modèles suivant). Ce milieu « réel » peut être modélisé en un milieu homogène possédant une fonction diélectrique effective ϵ_{eff} . Concernant la topologie et la proportion du

mélange, plusieurs modèles effectifs peuvent être envisagés sous certaines conditions :

- Le modèle de Maxwell-Garnett [Maxwell-Garnett]

Conditions d'utilisation : les particules possèdent une forme sphérique, n'interagissent pas entre elles.

La formule détaillée par Maxwell-Garnett s'écrit sous la forme :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_M}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_M} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_M}{\varepsilon + 2\varepsilon_M} \quad \text{éq 3.1}$$

x f : fraction volumique des particules dans la matrice.

- Le modèle de Bruggeman [Bruggeman]

Conditions d'utilisation : les particules possèdent une forme sphérique, interagissent entre elles (mais sans faire de distinction entre les types d'interactions).

La formule donnée par Bruggeman est :

$$(1-f) \frac{\varepsilon_M - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_M + 2\varepsilon_{eff}} + f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{eff}} = 0 \quad \text{éq 3.2}$$

- Le modèle de Looyenga [Looyenga]

Conditions d'utilisation : les particules possèdent une forme sphérique et interagissent entre elles. Ce modèle prend en compte les interactions dipolaires des particules pour des fractions volumiques importantes. Looyenga implique une percolation des particules entre elles quelle que soit la fraction volumique des particules dans la matrice.

La formulation donnée par Looyenga réécrit la formule sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = f \varepsilon^{1/3} + (1-f) \varepsilon_M^{1/3} \quad \text{éq 3.3}$$

- Le modèle de Bergman [Bergman]

Conditions d'utilisation : ce modèle permet de paramétrer la topologie du milieu. La représentation de Bergman, ainsi appelée, écrit la fonction diélectrique du milieu effective sous la forme suivante :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_M \left(1 - f \int_0^1 \frac{g(n, f)}{t - n} dn \right) \quad \text{avec } t = \frac{\varepsilon_M}{\varepsilon_M - \varepsilon} \quad \text{éq 3.4}$$

x g(n, f) : la densité spectrale évoluant selon la topologie des particules dans la matrice. Cette densité spectrale est normalisée de cette façon :

$$\int_0^1 g(n, f) dn = 1 \quad \text{et} \quad \int_0^1 n g(n, f) dn = \frac{1-f}{3} \quad \text{éq 3.5}$$

Modélisation optique :

En reprenant l'étude structurale de nos couches minces et leurs évolutions dans le temps, notre matériau se résume par des particules de cuivre, se modifiant au cours du temps en oxyde de cuivre, enrobées dans une matrice amorphe ou désordonnée de carbone d'hydrogène.

Pour utiliser le modèle des milieux effectifs, nous devons, dans un premier temps, définir le matériau de la matrice. Pour cela, nous utilisons d'une part, une fonction diélectrique typique des semi-conducteurs et d'autre part, un modèle de densité d'états en rapport avec la structure amorphe (OJL2) [O'Leary]. Ce modèle repose sur des densités d'états modélisées en queue de bande pour les matériaux amorphes ne possédant pas de structure cristalline. Cette densité d'état est représentée de façon schématique sur la figure 3.II.10.

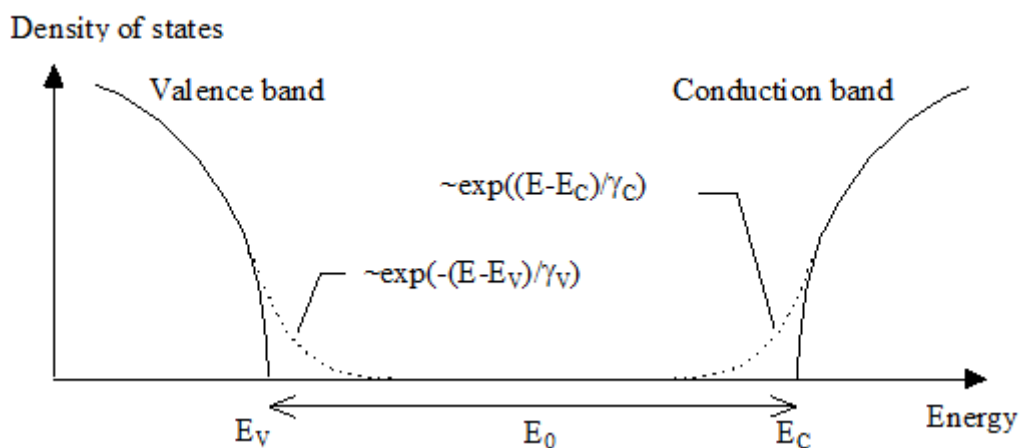


Figure 3.II.10 : Représentation schématique de la densité d'état d'un matériau amorphe ou fortement désordonné.

Ensuite, les particules de cuivre sont modélisées en utilisant les modèles suivants :

- Le modèle de Drude reprenant l'équation d'un oscillateur source de charge électroniques :

$$\chi_{Drude}(\tilde{\nu}) = -\frac{\Omega_p^2}{\tilde{\nu}^2 + i\tilde{\nu}\Omega_r} \text{ avec } \Omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m} \quad \text{éq. 3.6}$$

- × Ω_p : la fréquence plasma.
- × Ω_r : la constante d'amortissement de l'oscillateur.
- × n : la densité/nombre des charges électronique.
- × m : la masse effective et e la charge élémentaire des électrons.

- Les oscillateurs de Kim [Kim] qui sont une généralisation du modèle de l'oscillateur harmonique, modélisés par l'équation suivante :

$$\chi_{Kim\ oscillator} = \frac{\Omega_p^2}{\Omega_{TO}^2 - \tilde{\nu}^2 - i\tilde{\nu}\tau(\tilde{\nu})} \text{ avec } \tau(\tilde{\nu}) = \Omega_\tau \exp\left(-\frac{1}{1+\sigma^2}\left(\frac{\tilde{\nu}-\Omega_{TO}}{\Omega_\tau}\right)^2\right) \quad \text{éq. 3.7}$$

- ✗ Ω_p : la force d'oscillation.
- ✗ Ω_{TO} : la position de la résonance.
- ✗ σ : une gaussienne.

La figure 3.II.11 montre les résultats obtenus grâce aux différents modèles sur un film mince trois minutes après sa sortie du réacteur de dépôt. Nous allons considérer cet échantillon comme un échantillon de référence du matériau tel déposé (as-dep).

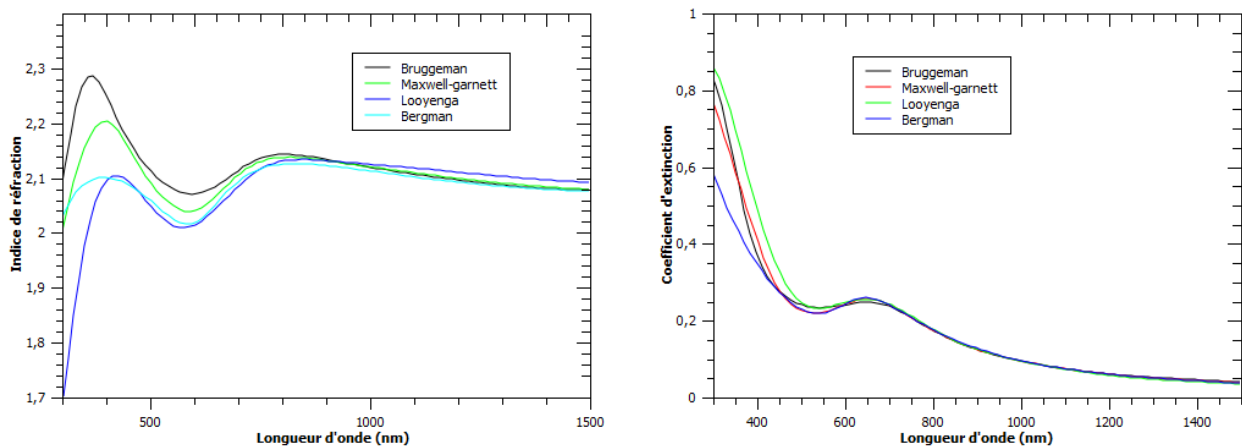


Figure 3.II.11 : Modélisation de notre matériau as-dep selon les modèles des milieux effectifs.

Le premier constat est que que tous les modèles des milieux effectifs décrivent des résultats très proches, tant sur la valeur de l'indice de réfraction qui oscille autour de 2,1 à 1500 nm, que des valeurs du coefficient d'extinction. Sur les courbes du coefficient d'extinction, il est important de noter un pic d'absorption situé à 645 nm qui peut être attribué à une oscillation plasmon des particules de cuivre [Chan] [Zhao]. Les modèles nous donnent des résultats comparables et par conséquent, notre échantillon n'est pas sensible à la topologie des particules dans la matrice.

C'est donc pour cela, que nous allons suivre les modifications de notre couche mince en fonction du temps d'exposition à l'air en utilisant uniquement le modèle de Maxwell-Garnett. (voir annexe pour les simulations optiques)

L'évolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction de notre couche mince en fonction du temps d'exposition à l'air sont visibles sur la figure 3.II.12.

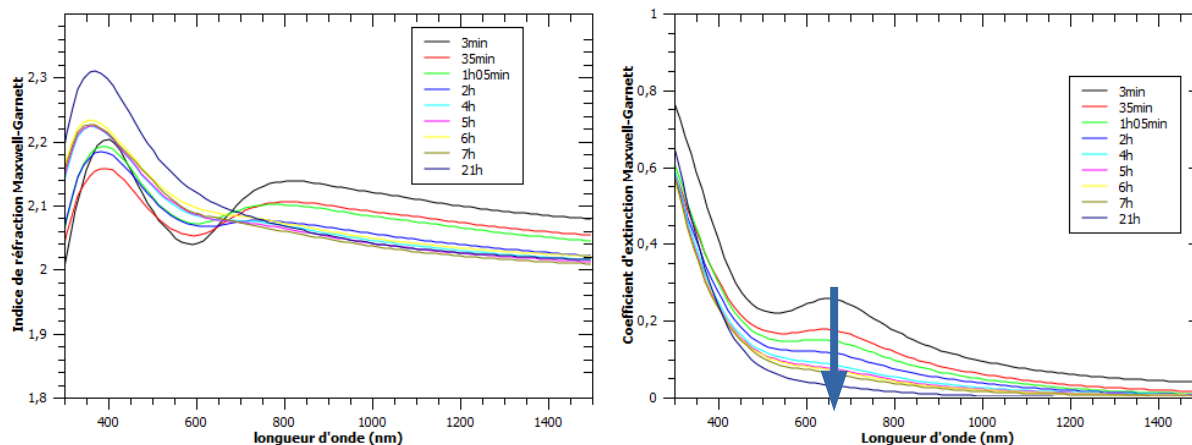


Figure 3.II.12 : Evolution de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction de notre matériau en fonction du temps d'exposition à l'air selon le modèle de Maxwell-Garnett.

Après une journée, nous observons une stabilisation de l'indice de réfraction dans le proche infra-rouge autour de la valeur $n=2,05$. Pour le coefficient d'extinction, nous observons une diminution de la valeur du coefficient au cours du temps et une baisse, puis une disparition du pic de résonance plasmon à 645 nm. Cette baisse peut s'expliquer par la transformation du cuivre en oxyde de cuivre I et II [Rice].

Dans le modèle des milieux effectifs, nous avons introduit le terme f de la fraction volumique des particules et ainsi pour chaque modèle, nous avons relevé ce paramètre en fonction du temps comme illustré sur la figure 3.II.13.

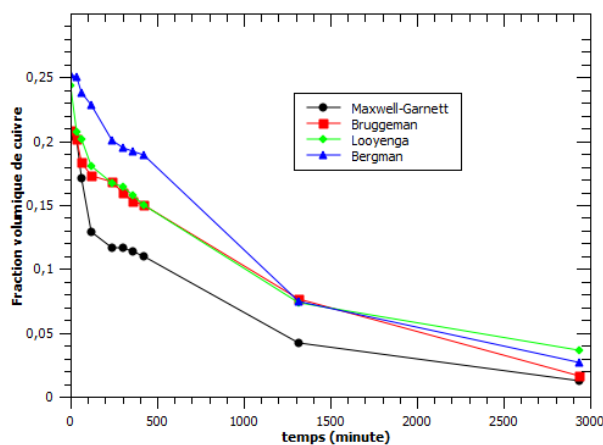


Figure 3.II.13 : Evolution de la fraction volumique de cuivre de notre matériau en fonction du temps d'exposition à l'air selon le modèle des milieux effectifs.

Sur cette figure, nous observons que la fraction volumique de cuivre décroît avec le temps, ce qui s'explique, une nouvelle fois, par une transformation des particules de cuivre en oxyde de cuivre II, puis en composite oxyde de cuivre I et II comme observée par l'étude Raman et FTIR.

II.3 Mesures électriques au cours du temps

Des mesures I-V (courant-tension) ont ensuite été réalisées sur nos échantillons déposés sur verre. La figure 3.II.14 nous montre l'évolution des courbes I-V de nos échantillons après différents temps d'exposition à l'atmosphère. Sur cette figure, on observe une rapide diminution de la pente de mesure I-V, lorsque le temps d'exposition à l'air augmente. Cette diminution signifie que nos échantillons deviennent de plus en plus isolants au cours du temps. Une fois encore, ce passage du semi-conducteur vers l'isolant peut être expliqué par la transformation du cuivre en oxyde de cuivre.

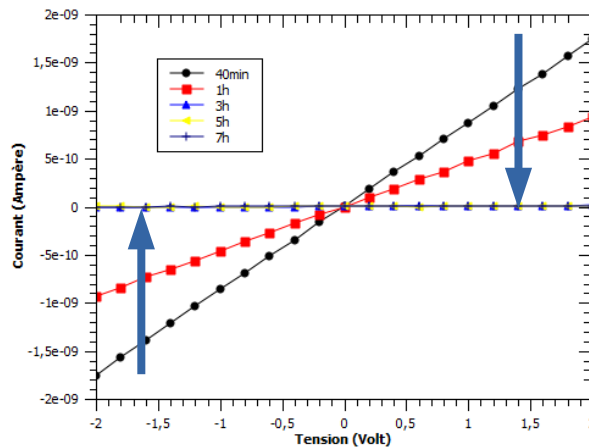


Figure 3.II.14 : Courbes I-V de notre matériau en fonction du temps d'exposition à l'air.

Nous pouvons ainsi conclure de cette partie, que toutes les mesures, que nous avons menées en fonction du temps d'exposition à l'atmosphère après dépôt de nos couches minces, ont montré une transformation rapide du cuivre en oxyde de cuivre. Ces études nous ont également appris que la matrice carbonée est stable. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, nous n'utiliserons que des échantillons stabilisés, c'est-à-dire ayant été exposés à l'air au minimum une journée après leur élaboration.

III - Caractérisation des nanocomposites après stabilisation pour différents paramètres de dépôt

Dans cette partie, nos couches minces vont être étudiées du point de vue structurale, de leur composition chimique, de leur morphologie, de leur propriétés optiques et électriques en fonction de différents paramètres de dépôt.

III.1 - Influence du paramètre : flux de cyclohexane

Nous commençons par suivre l'évolution de nos couches minces en fonction du flux de précurseur carboné.

Le flux de cyclohexane (C_6H_{12}) a varié de 1,2 sccm à 10 sccm et les paramètres suivants ont été fixés :

- Le flux d'argon à 35 sccm.
- La puissance de dépôt correspondant à 30 Watt.
- Le temps de dépôt de 10 minute.

Si nous fixons les autres paramètres et varions le flux de cyclohexane, nous pouvons noter que la pression pendant les dépôts sera donc différente, avec une pression de travail variant de $6,1.10^{-2}$ mbar à $1,2.10^{-2}$ mbar

III.1.a - Étude de l'épaisseur et observation de l'état de surface de la cible après dépôt selon le flux de cyclohexane

Lors de nos dépôts, nous avons observé une pollution de notre cible de cuivre par un dépôt noir. La figure 3.III.1 montre des photographies de la cible après dépôt en fonction du flux de cyclohexane injecté dans l'enceinte.

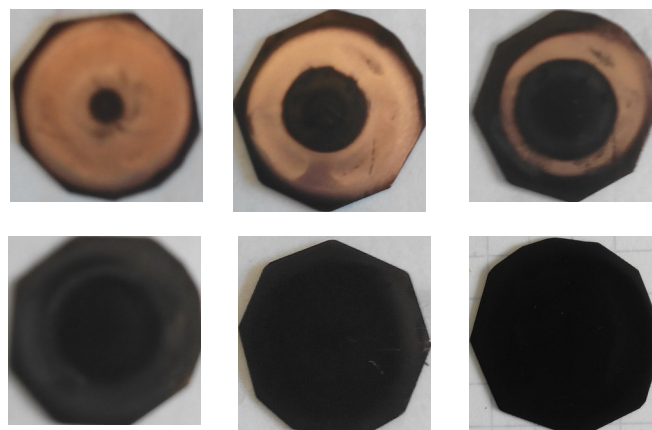


Figure 3.III.1 : Photographie de la cible après de dépôt utilisant un flux de 1,2 sccm, 2 sccm, 3 sccm, 5 sccm, 7,5 sccm et 10 sccm de C_6H_{12} .

Nous pouvons également observer au travers de la figure 3.III.1, les photographies de la cible après dépôt avec des paramètres de 1,2 sccm, 2 sccm, 3 sccm, 5 sccm, 7,5 sccm et 10 sccm allant

respectivement de la gauche vers la droite sur 2 lignes. En regardant les photographies de la première rangée (flux < 3scm), nous remarquons clairement la présence de la piste ou de l'anneau de pulvérisation de la cible de cuivre. Cette piste est totalement masquée dès que le flux atteint les 5 sccm de C_6H_{12} . Cette simple observation nous permet de comprendre pourquoi sur nos mesures d'émission optique les raies associées au cuivre disparaissaient, lorsque le flux de cyclohexane augmente. Il semble, donc que si la quantité de gaz réactive devient trop importante, le dépôt de matériau carboné devient trop important et empêche la pulvérisation de la cible de cuivre. Cet effet a déjà été observé pour des dépôts d'aluminium [Anita].

En étudiant la variation de l'épaisseur de films minces en fonction du flux de cyclohexane pour un temps de dépôt fixé à 10 minutes, on remarque que l'épaisseur diminue lorsque le flux augmente (fig 3.III.2). Cette diminution peut être expliquée par plusieurs processus :

- Tout d'abord, le procédé PECVD l'emporte sur le procédé de pulvérisation [Corbella]. Le dépôt de carbone sur la cible bloque la pulvérisation de carbone et de plus le procédé PECVD est moins directif que la pulvérisation. Le cuivre pulvérisé de la cible n'entraîne plus de précurseur vers le substrat. Nous nous retrouvons donc avec un dépôt qui est moins centré sur le substrat : la quantité de matière déposée (soit le volume de matière) peut être plus importante mais elle l'est également sur une surface plus grande d'où une épaisseur plus faible.
- L'augmentation de la pression limite le déplacement des espèces réactives jusqu'au substrat pour former un film mince. Cette augmentation peut également, en diminuant l'énergie des espèces du plasma, favoriser la formation d'oligomères qui se déposent sur la cible située en bas de l'enceinte.

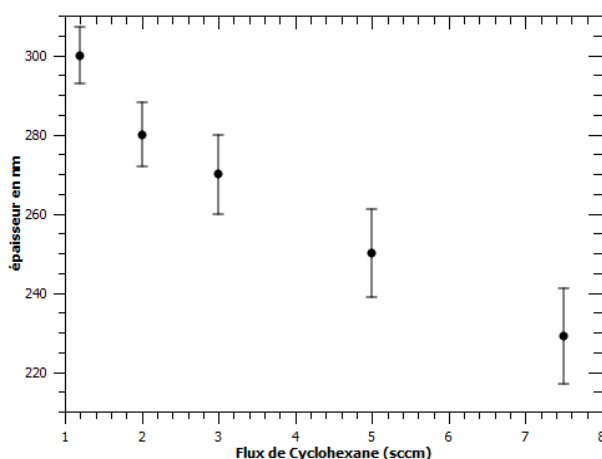


Figure 3.III.2 : Evolution de l'épaisseur des dépôts de 10 min en fonction du flux de de C_6H_{12} .

III.1.b - Microstructure des couches minces selon le flux de cyclohexane

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'observation de la microstructure de nos couches minces en fonction du flux de cyclohexane à l'aide de la spectroscopie Infrarouge d'absorption, de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie de photoélectrons induite par rayon X.

- **Spectroscopie infrarouge**

La figure 3.III.3 présente les spectres FTIR des échantillons déposés avec de faibles flux de C_6H_{12} .

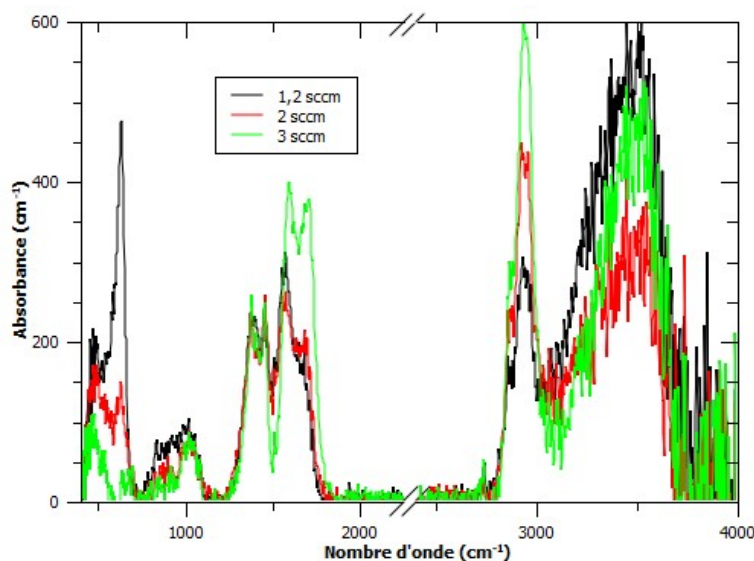


Figure 3.III.3 : Spectres FTIR des films minces déposés à faible flux de cyclohexane.

Nous y observons des spectres identiques à ceux de la partie II, ainsi que les pics associés aux vibrations Cu-O vers 630 cm^{-1} et des vibrations O-H vers 3400 cm^{-1} . Ces spectres sont plus intenses pour le flux de cyclohexane de $1,2\text{ sccm}$ que pour celui de 2 sccm et 3 sccm . Nous pouvons donc penser que plus de cuivre a été pulvérisé. De plus, la région du « fingerprint » $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ne montre pas de variations notables. Nous remarquons également que la bande associée aux vibrations des liaisons CH_x ($2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$) est plus intense avec 2 sccm et 3 sccm qu'avec $1,2\text{ sccm}$ de C_6H_{12} . Nous notons aussi sur le spectre correspondant à 2 sccm l'apparition d'un épaulement marqué à 3005 cm^{-1} qui peut être attribué aux vibrations de CH_x avec le carbone en configuration sp^2 [Manaa].

La figure 3.III.4 présente les spectres FTIR des échantillons déposés avec des forts flux de C_6H_{12} .

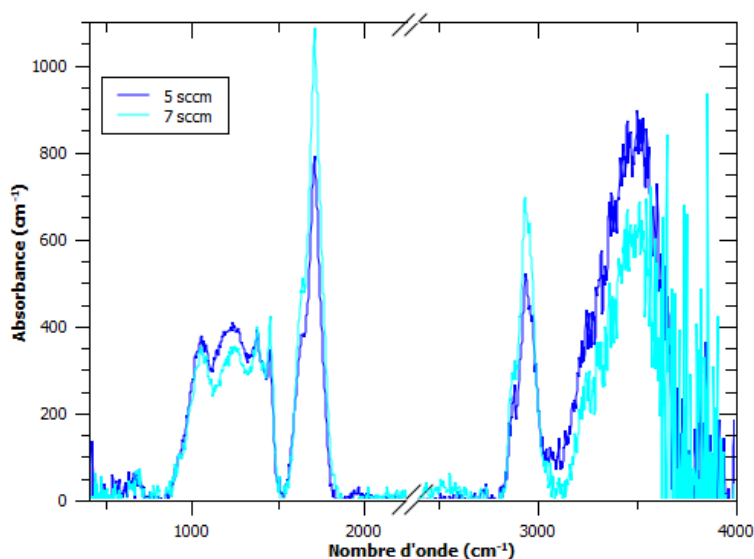


Figure 3.III.4 : Spectres FTIR des films minces déposés à fort flux de cyclohexane.

Nous apercevons immédiatement que le spectre associé au flux de 3 sccm (figure 3.III.3) est très différent des deux autres. Avec 3 sccm, on note la présence d'un faible pic dans la région 500-650 cm^{-1} associé à la présence d'oxyde de cuivre, mais en très faible quantité. Ce pic n'est plus présent à partir de 5 sccm indiquant que le cuivre ne se dépose plus. Nous notons aussi que le « *fingerprint* » pour les échantillons déposés à 5 et 7 sccm est très différent des précédents avec l'apparition de nouveaux pics. Les pics à 1450 cm^{-1} , 1377 cm^{-1} , 1242 cm^{-1} et 1042 cm^{-1} seraient dus au cyclohexane lui-même avec les vibrations respectives CH_2 en déformation, CH_3 en déformation, CH_3 et CH_2 [Colthup] [Choi] [Manaa]. Les forts flux de cyclohexane favorisent donc bien la polymérisation du précurseur réactif. Il est aussi intéressant de noter que les films minces contenant du cuivre ont un fingerprint qui leur sont propres et qui permet de justifier l'attribution de certaines zones à des interactions cuivre-atmosphère comme nous l'avons proposé dans la partie II.

- **Spectroscopie Raman**

La figure 3.III.5 présente les spectres Raman à bas nombre d'onde des échantillons en fonction du flux de C_6H_{12} . Aux bas nombres d'onde et pour de faibles flux de cyclohexane, nous pouvons voir les pics associés à la présence de Cu_2O 210 cm^{-1} et de CuO à 627 cm^{-1} . Ces pics disparaissent dès que le flux atteint et dépasse 3 sccm.

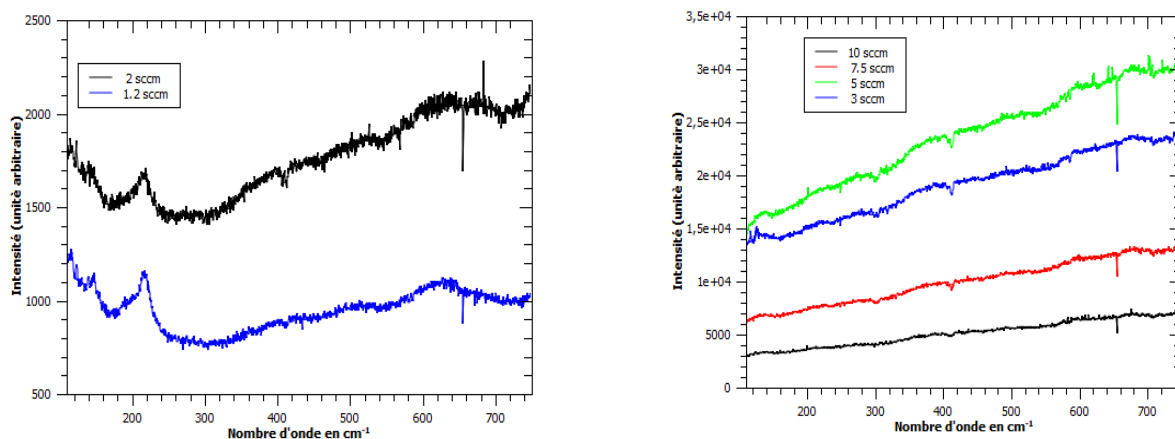


Figure 3.III.5 : Spectres Raman à bas shift Raman des films minces déposés à faible flux de cyclohexane.

La figure 3.III.6 présente la partie des spectres Raman associée au carbone. Sur ces graphiques, nous notons une augmentation de l'intensité Raman, lorsque le flux de cyclohexane augmente, traduisant une augmentation du dépôt de carbone. Pour les faibles flux, nous apercevons clairement la présence des pics D et G associés à la présence d'anneaux graphitiques et de liaison $\text{C}=\text{C}$. À 2 sccm, ces pics sont plus intenses (bien que l'épaisseur de l'échantillon soit faible) suggérant un dépôt plus important de carbone et la formation de liaisons Csp^2 déjà observée par FTIR. Pour les échantillons déposés à fort flux de cyclohexane, les pics D et G sont plus difficiles à observer car ils sont noyés dans la photoluminescence. Dans les films minces de carbone, cette luminescence est souvent associée à la présence de liaisons terminales CH_x . Cette présence a aussi été observée sur les spectres FTIR avec l'augmentation de l'intensité de la bande CH_x (2700-3000 cm^{-1}), quand le flux de cyclohexane augmente.

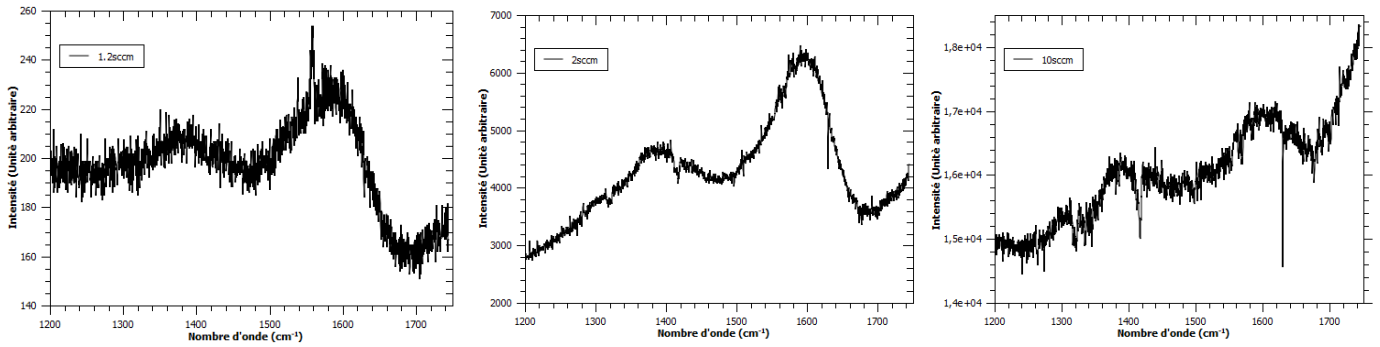


Figure 3.III.6 : Spectres Raman à haut shift Raman des films minces déposés à faible flux de cyclohexane.

- **Analyse XPS**

Dans cette partie, nous allons décrire les spectres de haute résolution XPS pour les éléments suivants : carbone, oxygène et cuivre.

Les spectres de haute résolution des régions associées au carbone et à l'oxygène sont illustrés par la figure 3.III.7.

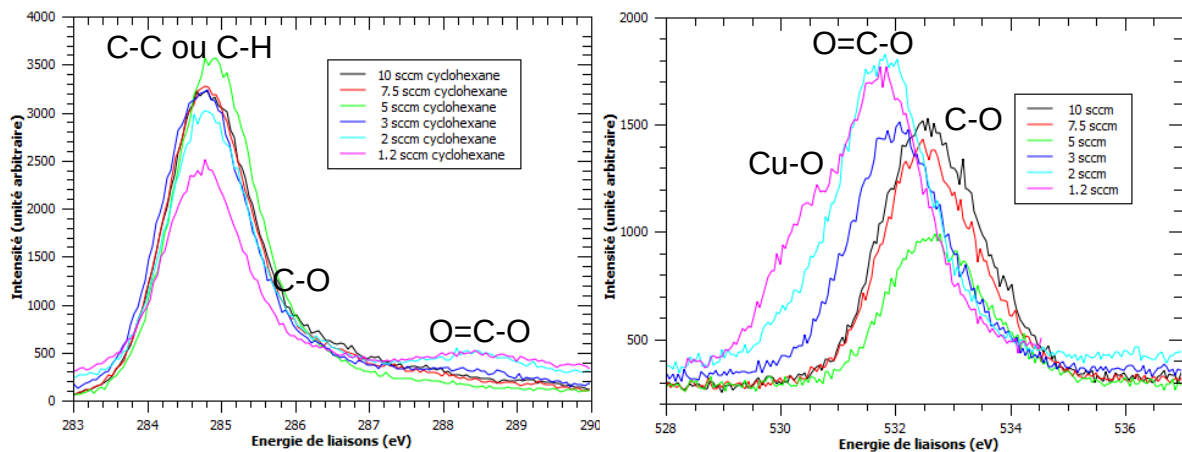


Figure 3.III.7 : Spectres XPS haute résolution de la région carbone et oxygène.

La région associée au carbone peut être décomposée en trois contributions majeures :

- Un pic à 285 eV correspondant aux liaisons de type Carbone-Carbone ou de type Carbone-Hydrogène. Ces deux types de liaisons ne peuvent pas être dissociés l'un de l'autre [Taki].
- Un pic situé à 286,2 eV est attribué aux liaisons simples Carbone-Oxygène [Cano].
- Un pic à 288 eV pourrait être attribué aux liaisons de types O=C-O [Cano].

Ces spectres présentent une « allure » globale qui peut être associée à des matériaux de type DLC ou dans notre cas à des matériaux présentant une majorité de carbone hybridé sp^3 [Taki]. Nous pouvons observer qu'à partir de 3 sccm de cyclohexane le pic à 288 eV disparaît. De ce fait, si nous croisons cette observation avec celle de la disparition du cuivre à partir de 5 sccm de C_6H_{12} , nous pourrions supposer que la présence du cuivre et/ou son oxydation du cuivre entraîne la formation de liaisons.

La région associée à l'oxygène peut être décomposée en trois contributions :

- Une contribution située vers 530 eV due aux liaisons de type cuivre-oxygène.
- Une contribution située à 531,5 eV qui correspond à la liaison de type O=C-O.
- Une contribution située à 532,5 eV qui correspond à la contribution de la liaison simple C-O.

L'évolution de cette région avec l'augmentation du flux de cyclohexane confirme les résultats précédents :

- La disparition de l'oxyde de cuivre pour les flux supérieurs à 3 sccm
- La disparition de O=C-O pour les flux supérieurs à 3 sccm

Le pic associé aux liaisons C-O est le seul à toujours être présent pour les plus hauts flux de cyclohexane. Quant aux spectres de haute résolution XPS de la région associée au cuivre, ils sont illustrés en figure 3.III.8.

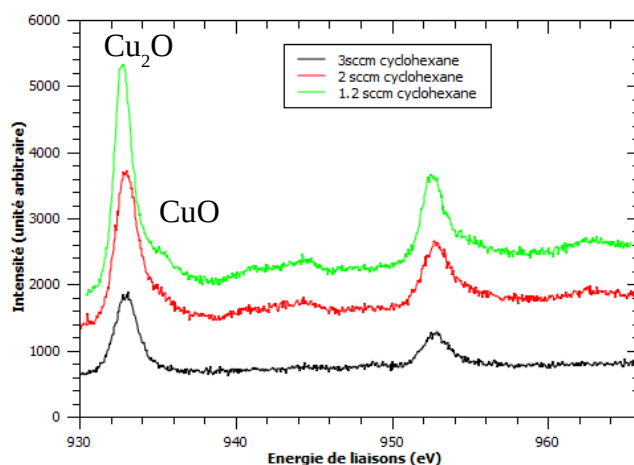


Figure 3.III.8 : Spectres XPS haute résolution de la région cuivre.

Dans cette région comprise entre 930 eV et 966 eV, plusieurs contributions associées à la présence d'oxyde de cuivre apparaissent : deux pics principaux vers 932 eV et 953 eV et des pics satellites du cuivre entre ces deux pics. Les deux pics principaux sont en fait des doublets et peuvent être décomposés en deux gaussiennes.

Pour notre étude, nous nous limiterons à l'étude du premier pic autour de 932 eV qui sera décomposé de la façon suivante :

- Une première gaussienne située à 932,8 eV correspondant aux liaisons de l'oxyde de cuivre I (Cu_2O).
- Une deuxième gaussienne située à 935 eV qui pourrait correspondre soit à de l'hydroxyde de cuivre $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [Cano], soit à la liaison de l'oxyde de cuivre II (CuO) [Ghodselahi].

Cette région confirme que l'augmentation du cyclohexane, dans le mélange gazeux, diminue l'incorporation de cuivre dans les films minces déposés. La présence de deux gaussiennes dans nos pics suggère également selon la littérature [Ghodselahi] [Wu2], la possible présence de structure « core shell » (noyau enveloppe) de type oxyde de cuivre I couplé avec l'oxyde de cuivre II.

III.1.c - Composition chimique des couches minces selon le flux de cyclohexane par analyse XPS

Nous allons estimer l'évolution de la composition de nos couches minces en fonction du flux de cyclohexane. L'analyse est effectuée à la surface des films déposés (sans érosion).

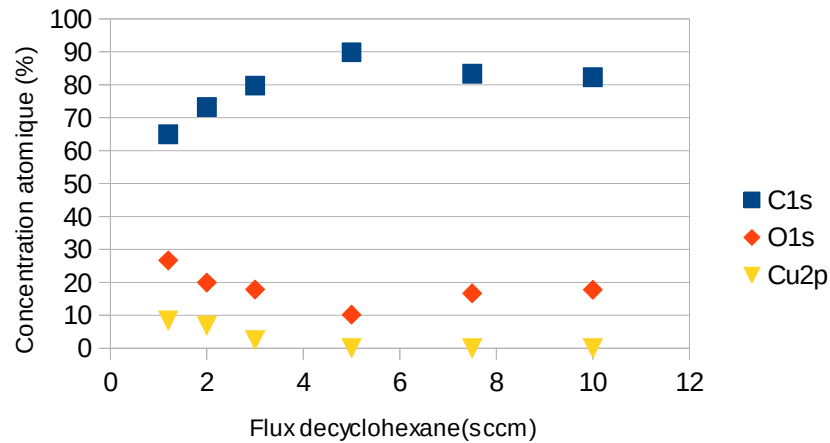


Figure 3.III.9 : Concentration atomique de carbone, oxygène et cuivre en fonction du flux de cyclohexane.

La figure 3.III.9 montre les pourcentages atomiques de carbone, d'oxygène et de cuivre en fonction du flux de cyclohexane.

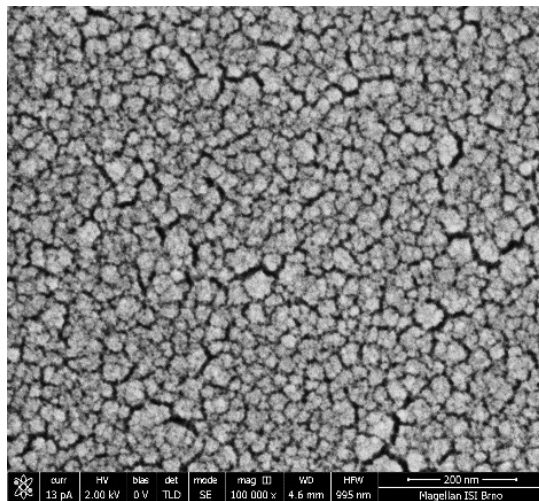
Nous constatons qu'une augmentation du flux de précurseur induit :

- Une diminution des concentrations du cuivre et de l'oxygène.
- Une augmentation de la concentration du carbone.

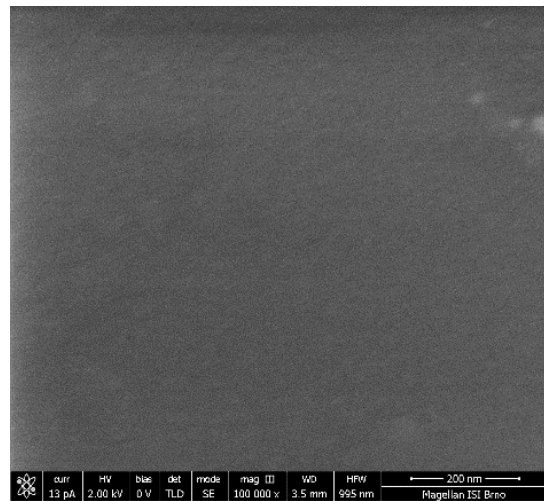
Ces résultats concordent avec les analyses précédentes et confirment que des flux supérieurs à 3 sccm bloquent la pulvérisation du cuivre (ou l'incorporation dans la couche mince). Nous remarquons aussi que les échantillons qui ne contiennent pas de cuivre sont moins sujet à la contamination par l'oxygène.

III.1.d Morphologie des couches minces selon le flux de cyclohexane par MEB

Les surfaces de nos échantillons ont ensuite été observées par microscope électronique à balayage (SEM ou MEB). Des coupes transverses ont également été imagées. Les figures 3.III.10, 3.III.11 et 3.III.12 présentent des images obtenues sur les surfaces et en coupe transversale pour deux échantillons déposés avec un flux de cyclohexane de 1,2 sccm et 5 sccm.



1,2 sccm



5 sccm

Figure 3.III.10 : Clichés SEM de la surface d'un échantillon déposé à 1,2 sccm et 5 sccm de C_6H_{12} .

Sur la figure 3.III.10, nous observons, pour un faible flux de cyclohexane, une structuration de la surface en tête de chou-fleur. Les espaces entre chaque structure varient entre 1 nm et 10 nm indiquant un échantillon nanoporeux. Pour l'échantillon déposé avec un flux de cyclohexane de 5 sccm (et qui ne contient pas de cuivre), la surface est homogène, compacte et présente une très faible rugosité.

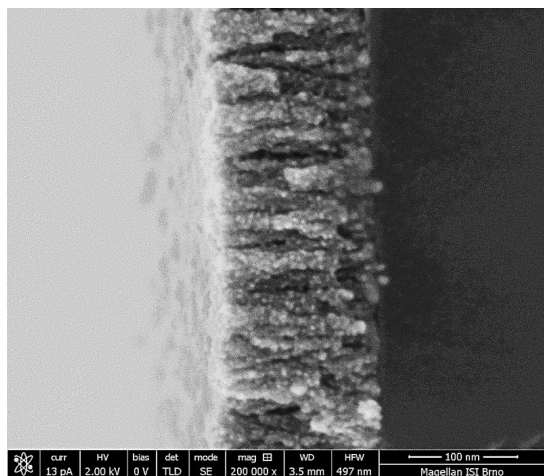
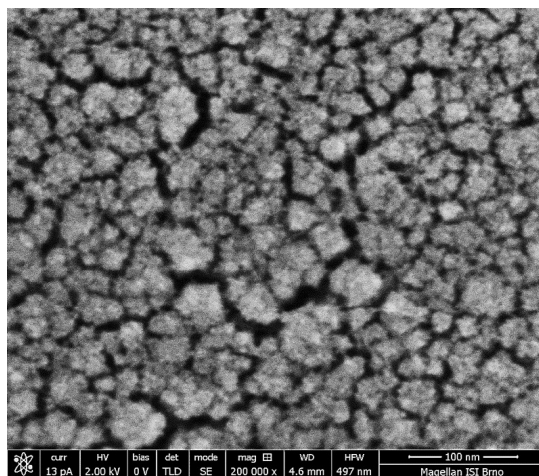


Figure 3.III.11: Surface et coupe transversale visualisée par SEM d'un échantillon déposé à 1,2 sccm.

La coupe transversale de l'échantillon déposé avec un flux de 1,2 sccm de cyclohexane montre une croissance de la couche mince de type colonnaire (figure 3.III.11). Nous pouvons aussi observer la présence de nombreuses particules (point blanc sur le cliché) qui peuvent être des nanoparticules d'oxyde de cuivre. Ainsi à l'intérieur des colonnes, nous pouvons penser à la présence de particules d'oxyde de cuivre ou de cuivre enrobées dans la matrice de carbone.

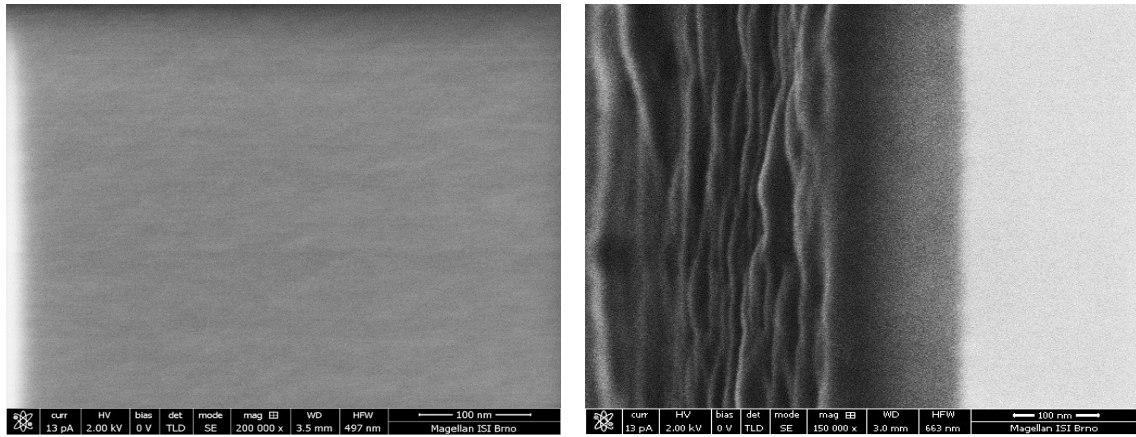


Figure 3.III.12 : Surface et coupe transversale visualisée par SEM d'un échantillon déposé à 5 sccm de C_6H_{12} .

Pour les échantillons déposés avec un flux de 5 sccm de cyclohexane, la surface et la coupe transversale indiquent une morphologie compacte sans inclusion qui correspond à un dépôt dirigé par la polymérisation plasma du cyclohexane. Des observations plus précises de la morphologie par MEB sont rendues difficiles car ce type de couches minces est proche de l'isolant (effet de charge).

III.1.e - Propriétés optiques des couches minces selon le flux de cyclohexane

Comme expliqué dans la partie précédente, nous avons mesuré les spectres de transmission et de réflexion optiques. À partir de ces spectres, nous avons calculé les indices de réfraction et les coefficients d'extinction de nos couches minces (figure 3.III.13).

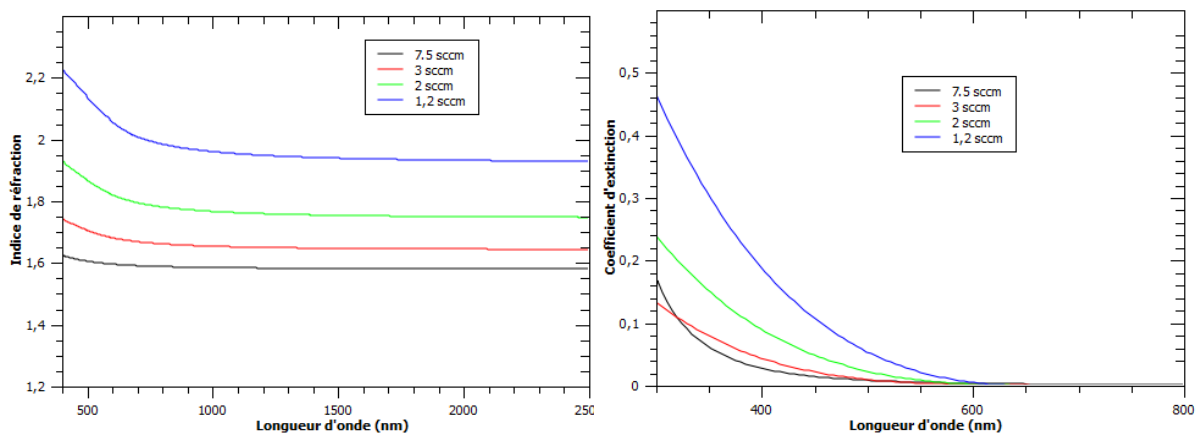


Figure 3.III.13 : Indice de réfraction et coefficient d'absorption optique pour des échantillons de Cu/CH_x déposés avec différents flux de C_6H_{12} .

Plus le flux de cyclohexane est faible, plus l'indice de réfraction est élevé. Cette augmentation de l'indice de réfraction est certainement causée par la présence d'inclusions de cuivre dans la matrice de carbone. Au-dessus de 3 sccm de C_6H_{12} , l'indice de réfraction varie faiblement dans la gamme typique des polymères (environ 1,6). Le coefficient d'extinction montre le même comportement. Pour les flux les plus faibles de C_6H_{12} , le coefficient est maximal ce qui traduit une nouvelle fois la présence de particules métalliques à l'intérieur de nos couches minces.

III.2 - Influence du paramètre : Flux d'Argon

Dans ce paragraphe, nous allons suivre l'évolution de nos couches minces en fonction du flux d'Argon allant de 30 sccm à 45 sccm et en fixant les paramètres suivants :

- Le flux de cyclohexane à 1,2 sccm.
- La puissance de dépôt correspondant à 30 Watt.
- Le temps de dépôt de 10 minutes.

Nous pouvons noter que la pression pendant les dépôts sera donc différente comme dans le paramètre précédent variant de $3,8 \cdot 10^{-2}$ mbar à $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar.

III.2.a - Etude de l'épaisseur et observation de l'état de surface de la cible après dépôt selon le flux d'Argon

Les photographies de la figure 3.III.14 montrent l'état de surface de la cible après pulvérisation de nos couches minces pour des flux d'argon de 30 sccm, 35 sccm, 40 sccm et 45 sccm.

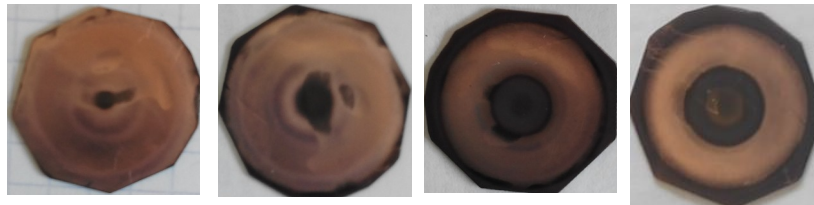


Figure 3.III.14 : Surface de la cible de cuivre après un dépôt de 10 min , 30 W appliqués, 1,2 sccm de C_6H_{12} et de flux de 30 sccm, 35 sccm, 40 sccm et 45 sccm d'argon.

Ces photographies montrent clairement que l'augmentation du flux d'argon induit une augmentation de la pollution de la cible. Pour cette série de dépôt, le flux de cyclohexane est constant (1,2 sccm) : la quantité de carbone dans le plasma est donc constante. On peut donc penser que l'augmentation de l'argon provoque un changement important dans l'activation et la dissociation du précurseur carboné. Ainsi, une trop forte dilution du cyclohexane favoriserait la formation de poudre (ou oligomérisation).

La figure 3.III.15 montre qu'une augmentation du flux d'argon induit une diminution du taux de croissance. Cet effet est similaire à celui déjà observé par la partie III.1.

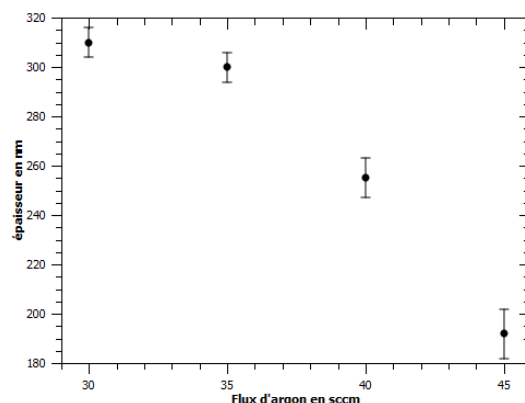


Figure 3.III.15 : Evolution de l'épaisseur des dépôts de 10 min en fonction du flux d'argon.

III.2.b - Microstructure des couches minces selon le flux d'Argon

Comme pour le paragraphe précédent, nous allons décrire l'évolution de la microstructure de nos couches minces en fonction du flux d'argon.

- **Spectroscopie infrarouge**

La figure 3.III.16 montre les spectres FTIR obtenus sur nos échantillons. On remarque que les spectres sont très similaires. Ils peuvent être interprétés en utilisant les attributions de la partie précédente (III.1).

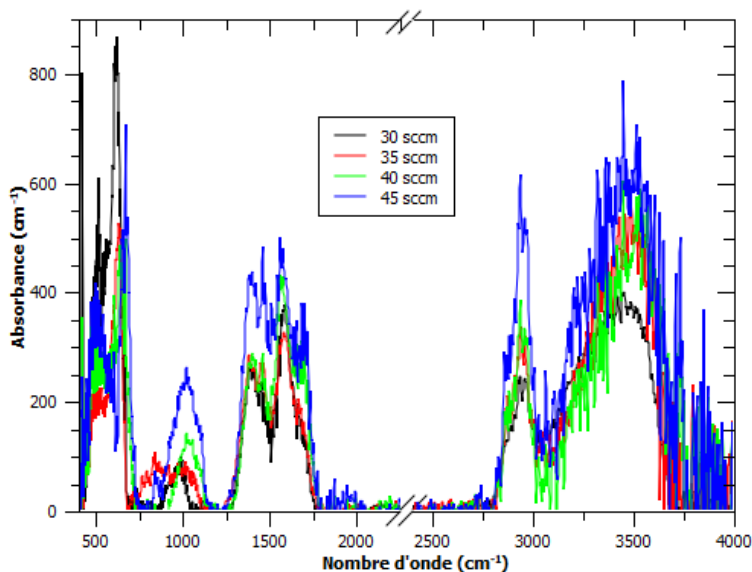


Figure 3.III.16 : Evolution de la microstructure observée par FTIR des dépôts de Cu/CH_x en fonction du flux d'argon.

Le dépôt réalisé avec un flux d'argon de 30 sccm, se distingue des autres en montrant une plus forte absorption autour de 630 cm⁻¹ qui correspond à une plus forte densité d'oxyde de cuivre. Mais le flux de 30 sccm fait diminuer les vibrations des liaisons CH_x (2700-3000 cm⁻¹).

- **Spectroscopie Raman**

La figure 3.III.17 montre les mesures Raman effectuées à bas nombre d'onde (ou shift Raman) sur nos échantillons.

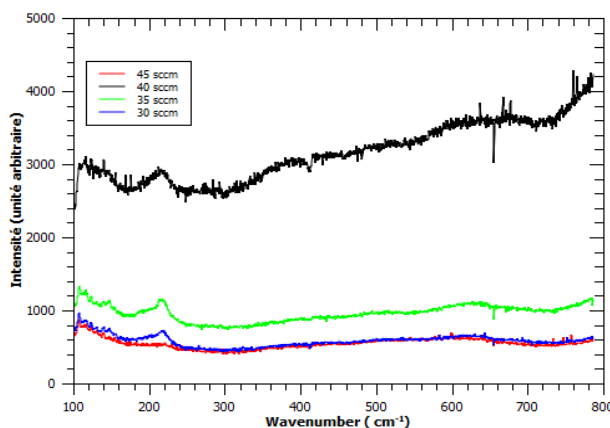


Figure 3.III.17 : Spectres Raman à bas shift Raman des films minces Cu/CH_x en fonction du flux d'argon.

Nous observons une légère augmentation du pic de l'oxyde de cuivre I à 214 cm^{-1} et du pic de l'oxyde de cuivre II à 623 cm^{-1} , lorsque le flux d'argon augmente de 30 à 40 sccm. Cependant, cette augmentation est conjointe avec un élargissement du pic pouvant être interprété comme une augmentation du désordre des structures d'oxyde de cuivre. L'échantillon déposé avec un flux de 45 sccm ne montre pas de pics associés à l'oxyde de cuivre.

La figure 3.III.18 montre les spectres Raman dans la partie sensible à la présence de liaisons carbone Csp^2 .

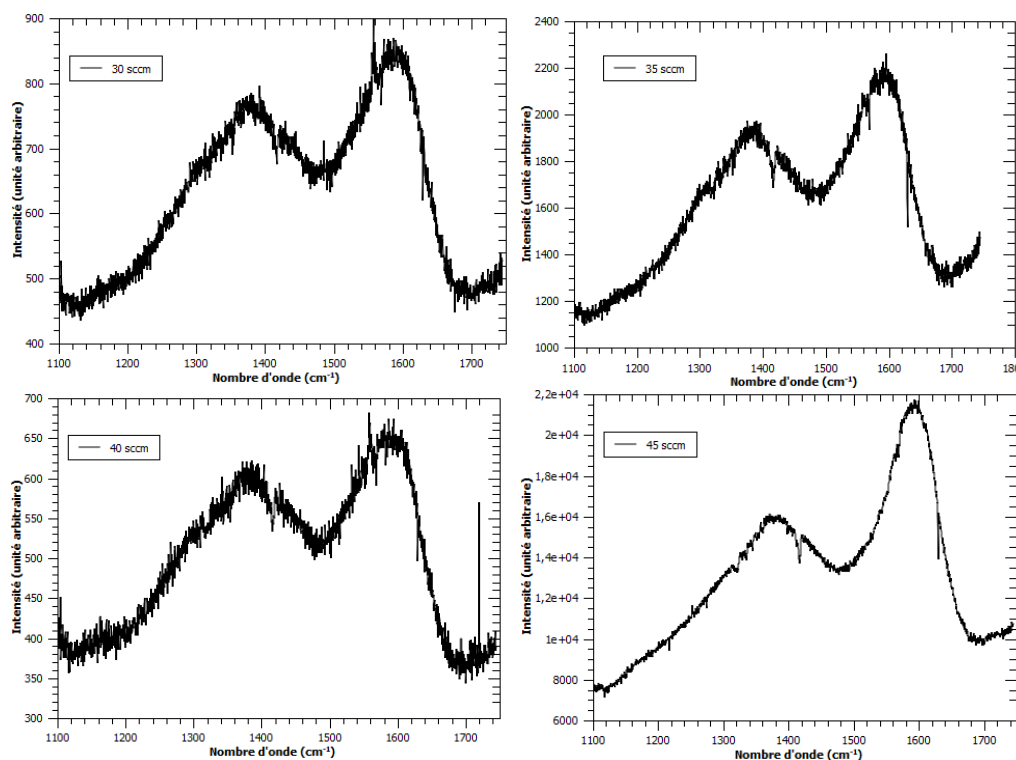


Figure 3.III.18 : Spectres Raman dans la région sensible au carbone des films minces Cu/CH_x en fonction du flux d'argon.

Sur cette figure, nous voyons que les spectres associés aux flux d'argon inférieurs à 40 sccm sont identiques. On y voit la présence de liaisons $\text{C}=\text{C}$ (pic G) et d'anneaux graphitiques (pic D). Il est intéressant de rappeler que les spectres FTIR ne montraient pas de contributions particulières dans la région $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ associée généralement aux liaisons de type $=\text{CH}_x$. Nous pouvons donc penser que les doubles liaisons carbone sont très faiblement associées à des liaisons terminales (i.e contenant de l'hydrogène).

L'échantillon déposé avec un flux de 45 sccm se démarque des autres spectres : nous ne distinguons pas clairement de pic autour de 214 cm^{-1} , par contre un épaulement peu marqué est observé autour de 623 cm^{-1} . Dans la région du carbone, le spectre est sensiblement différent des autres avec un pic G mieux défini et plus fin que pour les autres échantillons. Ce comportement pourrait être associé à la présence de poudre de carbone, formée dans le plasma, et incorporée dans le film mince.

- **Analyse XPS**

Tout comme les spectres obtenus par FTIR et Raman, ceux obtenus par XPS sont représentés sur la figure 3.III.19, les attributions de la partie III.1 vont nous permettre de les analyser.

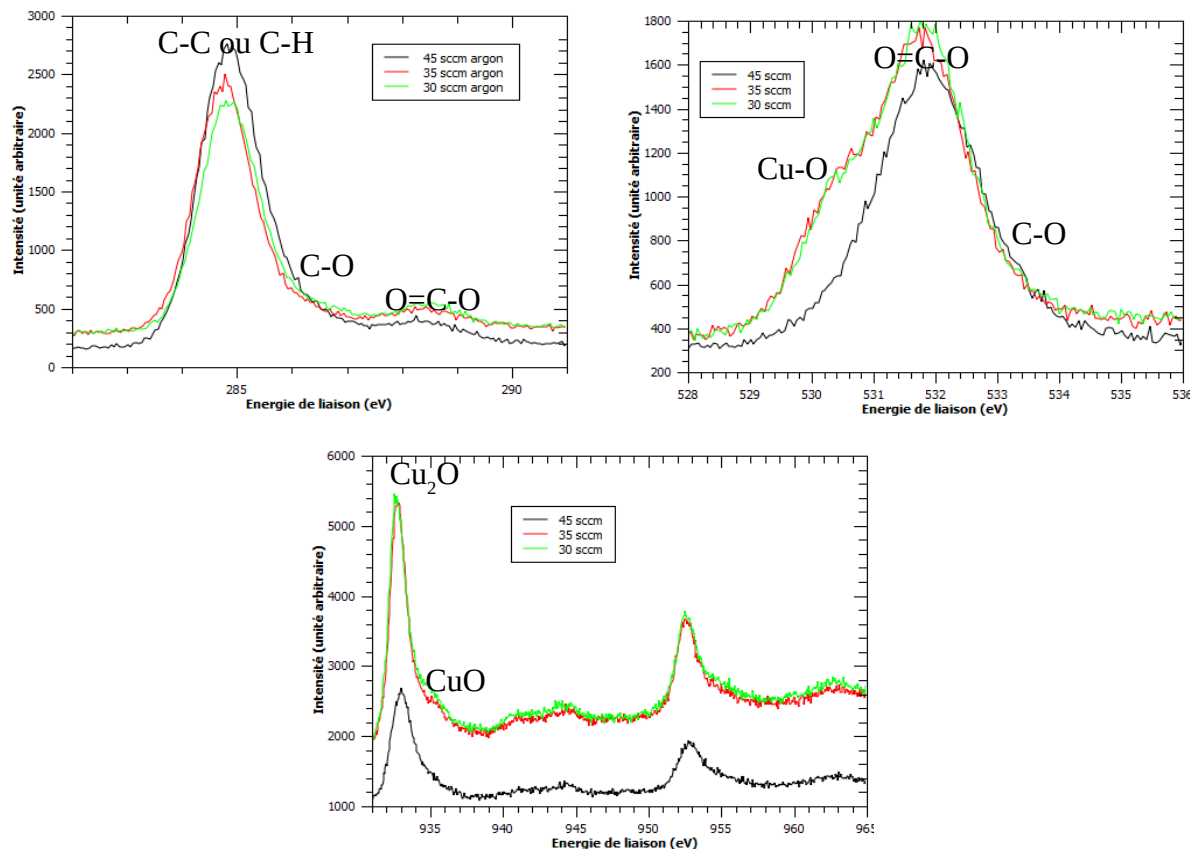


Figure 3.III.19 : Spectres XPS haute résolution de la région carbone oxygène et cuivre.

Aucun changement important entre les échantillons déposés avec des flux d'argon allant de 30 à 40 sccm n'est observé. Ces spectres révèlent la présence d'oxyde de cuivre et de liaisons CO (carbone oxygène). Une fois de plus, les spectres associés à l'échantillon déposé avec un fort flux d'argon sont très différents des autres avec une nette diminution de l'intensité des pics associés au cuivre et à ses oxydes. Enfin, la forte dilution du cyclohexane dans l'argon mène à la diminution du cuivre incorporé dans les films minces.

III.2.c - Composition chimique des couches minces selon le flux d'Argon

- **Analyse XPS**

Les pourcentages atomiques de carbone, oxygène et cuivre mesurés par XPS (figure 3.III.20) confirment les tendances observées par FTIR, Raman et les hautes résolutions en XPS. L'augmentation de la quantité d'argon dans l'enceinte durant le dépôt limite l'incorporation de cuivre dans nos films minces. La quantité d'oxygène évolue de la même manière que celle du cuivre.

Une nouvelle fois, les évolutions similaires des pourcentages de cuivre et d'oxygène laissent penser que l'oxygène présent dans nos couches est bien lié au cuivre.

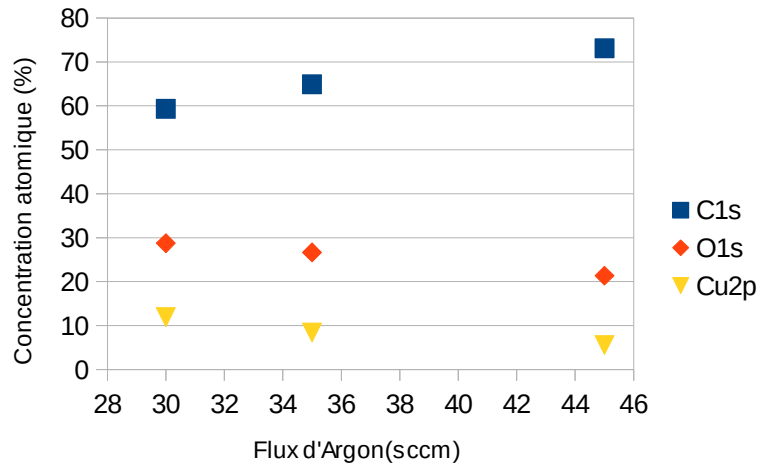


Figure 3.III.20 : Concentration atomique de carbone, oxygène et cuivre en fonction du flux d'argon.

III.2.d - Morphologie des couches minces selon le flux d'Argon par MEB

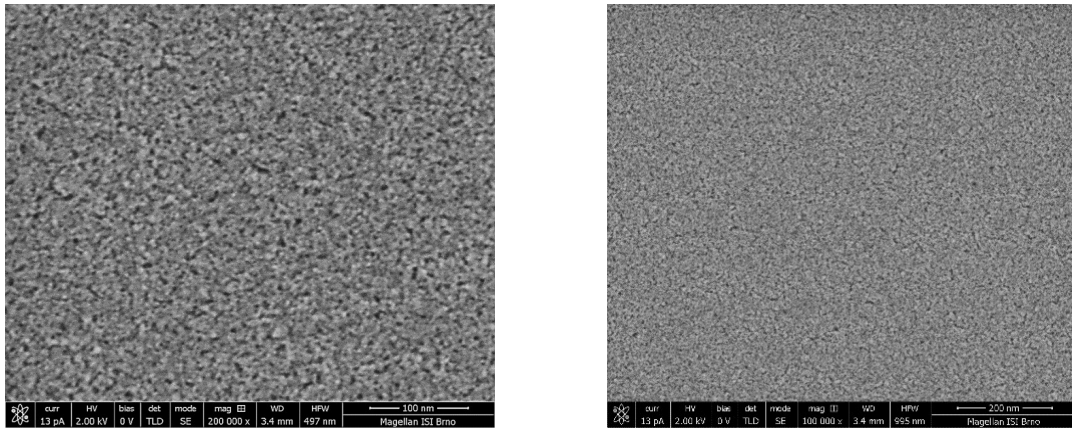


Figure 3.III.21 : Clichés SEM de la surface d'un échantillon déposé avec un flux d'argon de 45 sccm.

La figure 3.III.21 montre des images de la surface d'un échantillon déposé avec un flux d'argon de 45 sccm (l'échantillon déposé avec le flux d'argon de 35 sccm a été détaillé dans la partie III.1, image 3.III.10). L'échantillon déposé avec une forte dilution d'Argon montre une surface plus compacte, que celle de l'échantillon déposé à faible dilution. Cependant, il présente également une structure en chou-fleur, mais celle-ci est beaucoup plus compacte. La coupe transverse présentée sur la figure 3.III.22 confirme cette observation : la présence de colonnes est moins marquée.

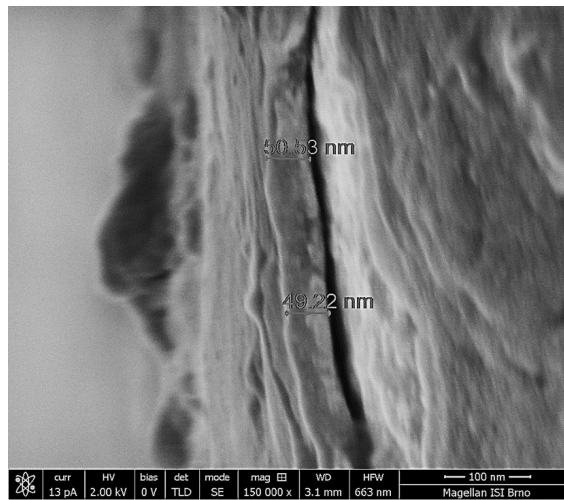


Figure 3.III.22 : Coupe transverse d'un échantillon déposé avec un flux d'argon de 45 sccm (SEM).

III.2.e - Propriétés optiques des couches minces selon le flux d'Argon

En mesurant par spectrophotométrie les transmissions et réflexions, nous avons simulé les propriétés optiques de nos couches minces déposées avec les différents flux d'argon (figure 3.III.23).

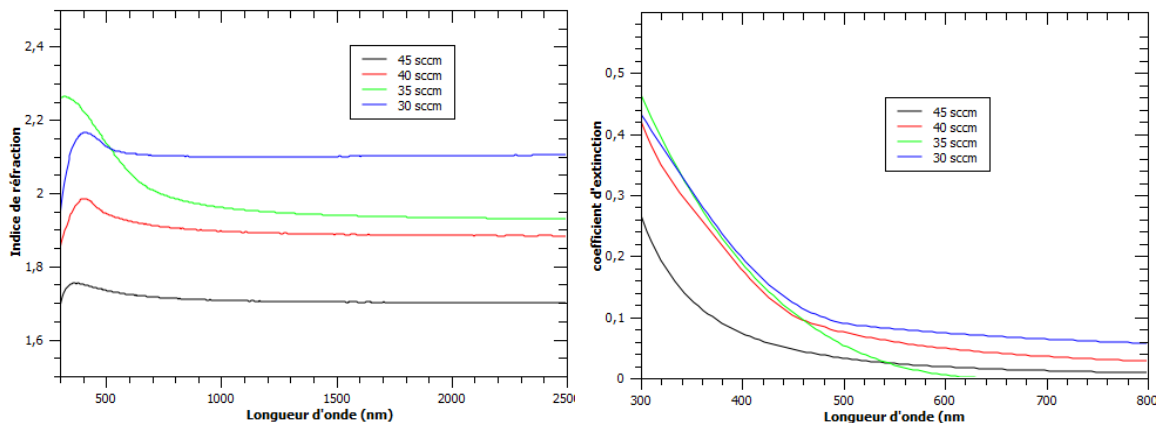


Figure 3.III.23 : Indice de réfraction et coefficient d'absorption optique pour des échantillons de Cu/CH_x déposés avec différents flux d'argon.

A l'aide de cette figure, nous observons que l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction croissent, quand le flux d'argon diminue. Ces observations sont similaires à celles observées, lors de l'étude de la variation du flux de cyclohexane. Nous pouvons donc également invoquer la même explication : la présence de cuivre dans l'échantillon augmente l'indice de réfraction et l'absorption optique de nos films minces.

III.3 Influence du paramètre : Temps de dépôt

Dans ce paragraphe, nous allons suivre l'évolution de nos couches minces en fonction du temps de dépôt qui variera de 5 min à 30 min et en fixant les paramètres suivants :

- Le flux de cyclohexane à 1,2 sccm.
- La puissance de dépôt correspondant à 30 Watt.

- Le flux d'argon à 35 sccm.

III.3.a - Étude de l'épaisseur et de l'état de la cible après dépôt selon le temps de dépôt

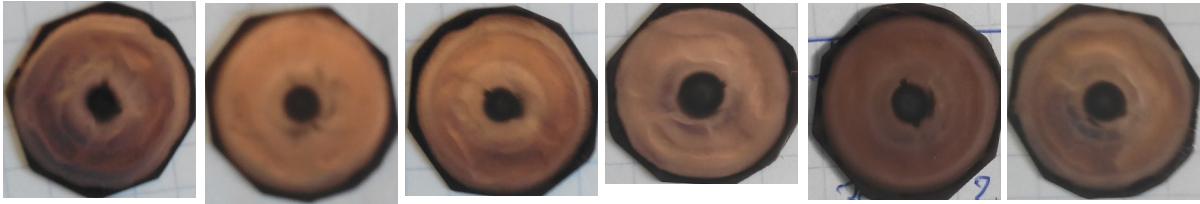


Figure 3.III.24 : Surface de la cible de cuivre après un dépôt de 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min et 30 min.

La figure 3.III.24 montre l'évolution de l'état de surface de la cible de cuivre en fonction d'un temps de dépôt variant de 5 à 30 min par pas de 5 min. Nous constatons que la surface de la cible est quasiment identique d'un temps de dépôt à un autre. Le temps de dépôt ne semble donc pas affecter la pulvérisation.

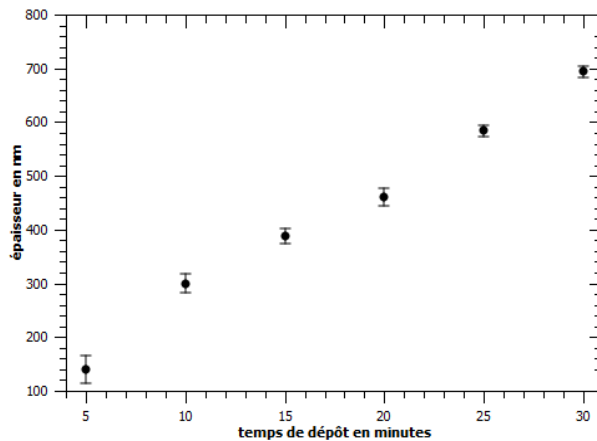


Figure 3.III.25 : Evolution de l'épaisseur en fonction du temps de dépôt.

La figure 3.III.25 montre la relation linéaire qui existe entre l'épaisseur de la couche mince déposée et le temps de dépôt. De ces mesures, nous pouvons en déduire que le taux de croissance de nos films est de $21 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

III.3.b - Microstructure des couches minces selon le temps de dépôt : Infrarouge

Les mesures FTIR des différents échantillons sont présentées sur la figure 3.III.26. Sur cette figure, les spectres sont normalisés à l'épaisseur et nous pouvons voir qu'ils sont similaires. La structure de nos échantillons n'est pas modifiée par le temps de dépôt. Cette constatation n'est pas forcément évidente, puisque le bombardement de la surface du film mince pendant la croissance par les particules du plasma peut mener à un échauffement, modifiant ainsi la mobilité des espèces en surface du film mince, ce qui transforme la microstructure du matériau déposé.

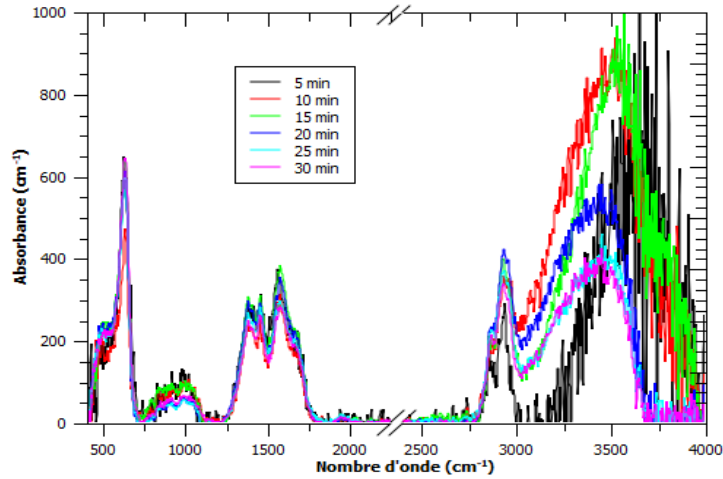


Figure 3.III.26 : Spectres FTIR des films minces Cu/CH_x en fonction du temps de croissance.

Quant aux analyses Raman et XPS, ne montrant pas de variations significatives, elles ne feront pas l'objet d'une présentation.

III.3.c - Morphologie des couches minces selon le temps de dépôt par MEB

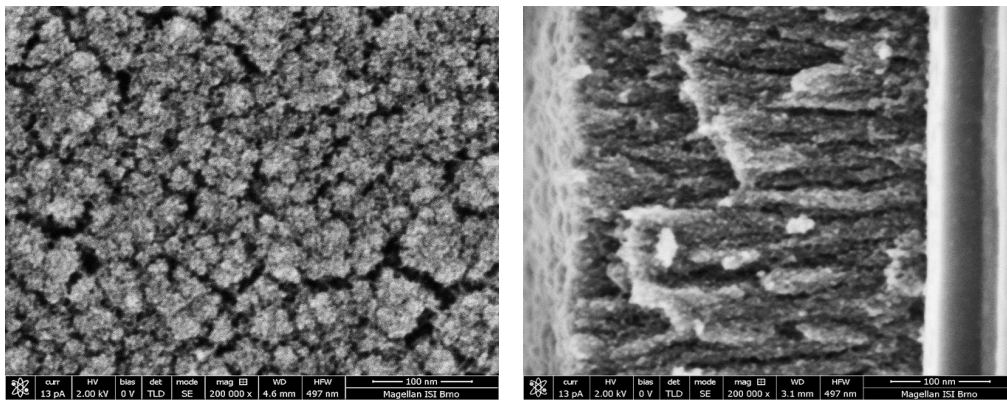


Figure 3.III.27 : Clichés SEM de la surface et coupe transversale d'un échantillon déposé en 30 min.

Les images MEB de la figure 3.III.27 montrent une couche mince déposée pendant 30 minutes. Nous observons le même état de surface que pour le dépôt de 10 minutes (figure 3.III.10). La coupe transversale est identique à celle du dépôt de 10 minutes et seule l'épaisseur les différencie. La croissance colonnaire ne semble donc pas être affectée par l'épaisseur du dépôt.

III.3.d - Propriétés optiques des couches minces selon le temps de dépôt

Les mesures optiques confirment que notre matériau reste le même en fonction du temps de dépôt. La figure 3.III.28 montre bien une stabilité de l'indice de réfraction de l'ordre de 1,95 dans l'infrarouge quelque soit le temps de dépôt (ou l'épaisseur).

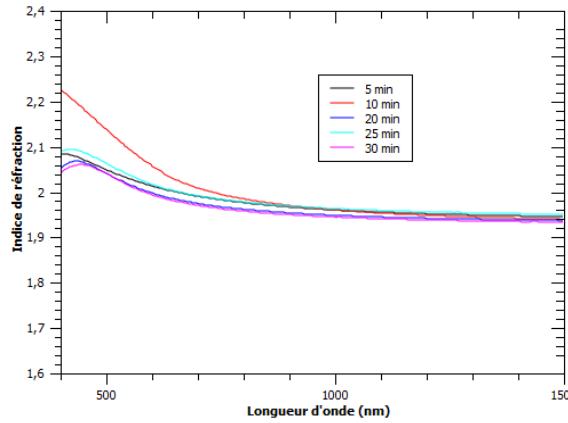


Figure 3.III.28 : Indice de réfraction des échantillons de Cu/CH_x déposés avec différents temps de dépôt.

III.4 - Influence du paramètre : puissance de déposition

A présent, nous allons suivre l'évolution de nos couches minces en fonction de la puissance de dépôt allant de 10 Watt à 60 Watt et en fixant les paramètres suivants :

- Le flux d'argon à 35 sccm.
- Le flux de cyclohexane à 1,2 sccm.
- Le temps de dépôt de 10 minutes.

III.4.a - Etude de l'épaisseur et de l'état de la cible après dépôt selon la puissance de déposition

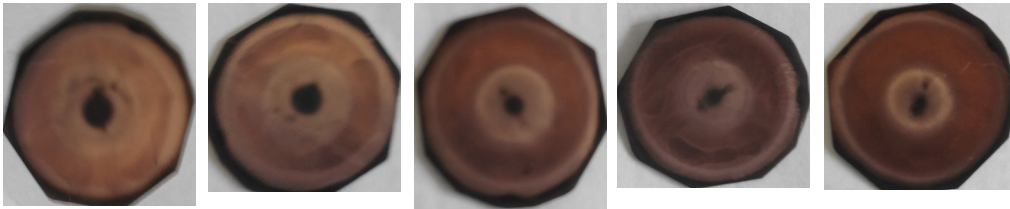


Figure 3.III.29 : Surface de la cible de cuivre après un dépôt de 30 W, 35 W, 40 W, 45 W et 50 W.

Les photographies sur la figure 3.III.29 nous renseignent sur l'état de surface de la cible de cuivre lorsque la puissance RF varie. Nous observons que le cercle de pollution de carbone au centre de la cible rétrécit et que l'anneau de pulvérisation s'élargit, lorsque la puissance augmente. Nous pouvons donc nous attendre à retrouver plus de cuivre dans nos films minces, lorsque la puissance augmente.

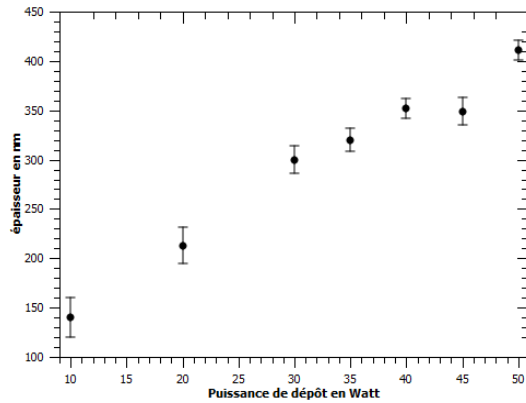


Figure 3.III.30 : Evolution de l'épaisseur en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible.

La figure 3.III.30 nous montre une relation linéaire entre la puissance appliquée et l'épaisseur déposée. Nous avons donc une augmentation linéaire du taux de croissance des couches minces de $14 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à $40 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, lorsque la puissance augmente de 10 W à 50 W. Cette augmentation de la croissance peut être reliée au fait qu'un accroissement de la puissance RF induit une augmentation de la pulvérisation de la cible. Cependant, il faut garder en tête que le dépôt comporte aussi une partie PECVD qui n'est pas régi par les règles de pulvérisation cathodique.

III.4.b - Microstructure des couches minces selon la puissance de déposition

Dans ce paragraphe, nous allons donc suivre la microstructure de nos couches minces en fonction de la puissance de déposition de la même façon que dans les parties III.1, 2 et 3.

- **Spectroscopie infrarouge**

Sur la figure 3.III.31, nous pouvons observer les spectres infrarouge de nos couches minces déposées avec différentes puissances RF.

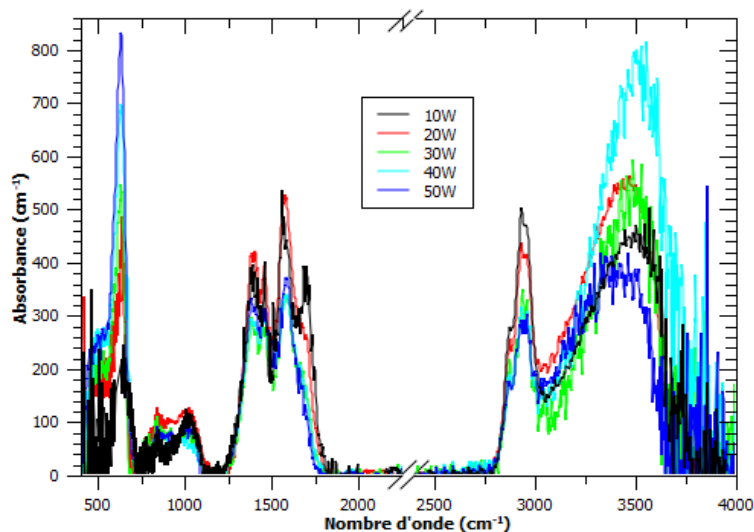


Figure 3.III.31 : Spectres FTIR des films minces de Cu/CH_x en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible de cuivre.

Une observation générale de ces spectres ne permet pas de distinguer des changements significatifs dans la microstructure. La puissance RF appliquée sur la cible de cuivre a peu d'influence sur la structure carbonée de nos composites. Aucune tendance nette n'est observable sur la région du fingerprint (1200-1800 cm^{-1}), idem pour les régions sensibles aux liaisons CH_x et OH (2700-3500 cm^{-1}). Nous pouvons juste noter une baisse de l'intensité des pics CH entre 10 W et 30 W. Cette baisse pourrait être interprétée comme une augmentation de la fragmentation du cyclohexane dans le plasma qui engendrerait une perte de liaisons CH_x dans les couches minces. Au-dessus de 30 W, cet effet n'est plus visible.

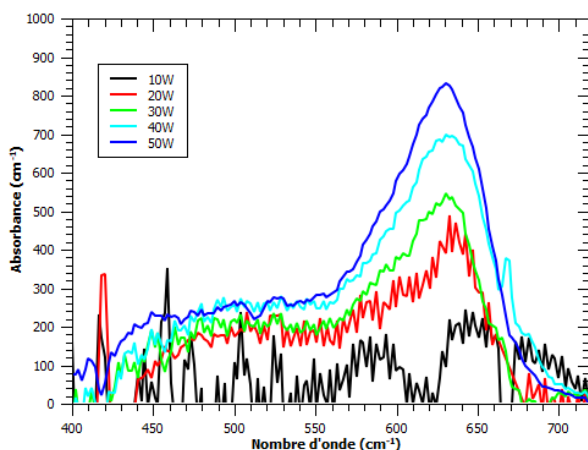


Figure 3.III.32 : Spectres FTIR des films minces de Cu/CH_x en fonction de la puissance RF pour la région 500-750 cm^{-1} .

Seule une observation plus détaillée de la région de l'oxyde de cuivre montre une tendance qui est illustré sur la figure 3.III.32. Nous observons que l'augmentation de la puissance RF appliquée sur la cible se traduit bien par une augmentation du cuivre incorporé dans les couches minces.

- **Spectroscopie Raman**

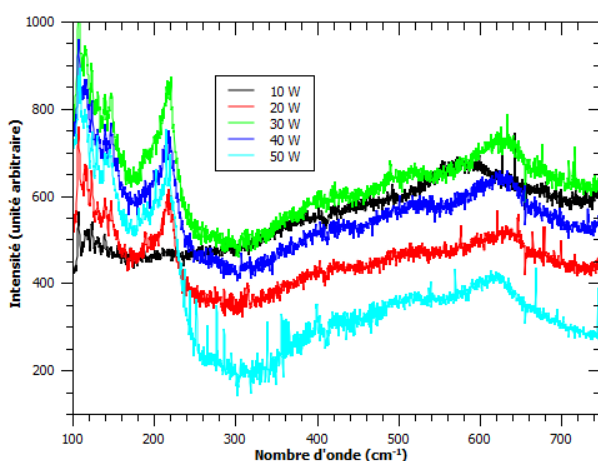


Figure 3.III.33 : Spectres Raman à bas shift Raman des films minces Cu/CH_x en fonction de la puissance RF.

Les spectres Raman à bas Raman Shift sont représentés sur la figure 3.III.33. Ces spectres confirment bien l'augmentation du taux de cuivre incorporé dans les couches minces observées par FTIR et montrent une augmentation des pics à 214 cm^{-1} et à 620 cm^{-1} , associé aux oxydes du cuivre, lorsque la puissance RF augmente.

L'étude de la microstructure du carbone par Raman (figure 3.III.34) ne montre pas de grande évolution. Seul, le spectre de l'échantillon déposé à 10 W se différencie des autres. Il montre de très faibles pics D et G ce qui signifie que peu de structures graphitiques sont présentes dans cet échantillon.

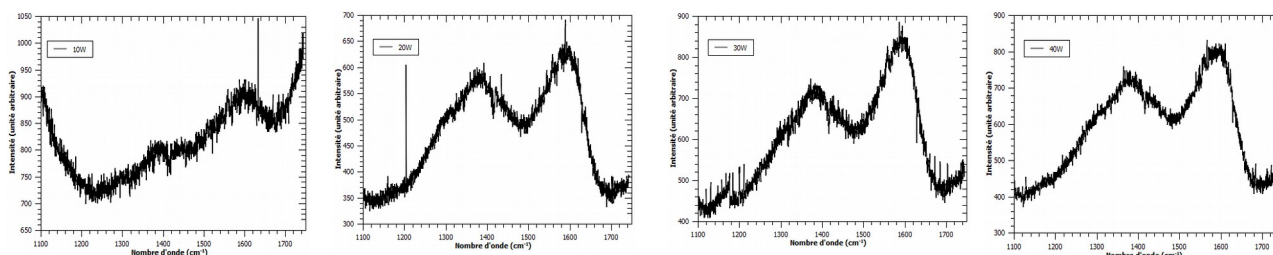


Figure 3.III.34 : Spectres Raman dans la région sensible aux liaisons Csp^2 des films minces Cu/CH_x élaborés à 10 W en a), à 20 W en b), à 30 W en c) et à 40 W en d).

Ces structures et toutes les liaisons de type Csp^2 ne peuvent provenir que des phénomènes de recombinaisons (dans le plasma ou sur la couche mince en croissance). L'étude FTIR avait déjà mis en avant une dissociation plus faible du cyclohexane à faible puissance et le spectre Raman confirme cette observation en indiquant un faible nombre de recombinaisons.

- **Analyse XPS**

Les spectres de XPS en haute résolution, présentés sur la figure 3.III.35 montrent les mêmes contributions que dans les parties précédentes.

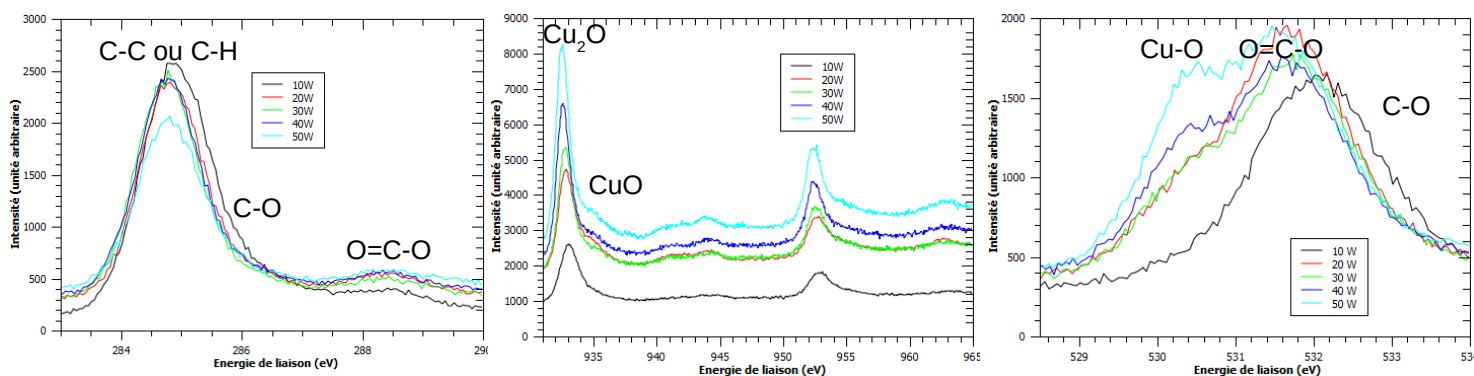


Figure 3.III.35 : Spectres XPS haute résolution de la région carbone, oxygène et cuivre.

Le spectre du carbone nous montre une différence d'intensité entre 10 Watt et 50 Watt, c'est-à-dire qu'une augmentation de la puissance RF appliquée sur la cible diminue les contributions des liaisons Carbone-Carbone et Carbone-Hydrogène. Ce résultat suggère une diminution du carbone dans la matrice. L'échantillon déposé à 10 Watt montre la plus forte contribution pour les liaisons C-O et O=C-O suggérant une structure plus poreuse (ou moins compacte) que les autres échantillons. Les spectres des hautes résolutions de l'oxygène nous montre une évolution des contributions des liaisons Métal-Oxygène (Cu-O), puisque l'intensité augmente avec la puissance de déposition : ce résultat est attendu, plus la puissance augmente et plus la pulvérisation de cuivre est importante. Cette observation est également justifiée par le spectre de haute résolution du cuivre qui montre une baisse des intensités de liaisons des oxydes de cuivre I et II, lorsque la puissance RF diminue.

- **Analyse DRX**

Les mesures en mode normal de diffraction par rayons X ne montrent pas de pics exploitables. C'est pourquoi, nous avons fait des mesures en incidence rasante sur nos couches minces.

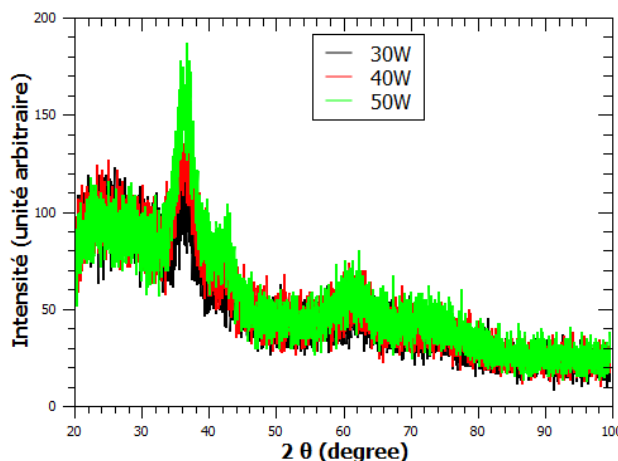


Figure 3.III.36 : *Diffractogramme des films minces de Cu/CH_x en fonction de la puissance RF de dépôt.*

Les spectres obtenus figurent sur la figure 3.III.36. Différents pics de structure des oxydes de cuivre ont pu être identifiés : le pic à 36,42°, et des faibles pics à 42,1°, à 61,5° et 72,9° correspondent respectivement à la structure de l'oxyde de cuivre I selon les orientations (111), (200), (220) et (311) (fiche JCPDS ref. no. 078-2076). L'article de Basnet [Basnet] confirme aussi la structure de Cu₂O mais les deux derniers pics sont aussi proches d'une structure de l'oxyde de cuivre II CuO avec des pics à 61,53°, 68,12° et 72,37° d'après la fiche JCPDS ref. no. 048-1548.

Si nous nous référons au pic le plus exploitable à 36,42° et à la formule de Debye-Scherrer, nous pouvons calculer les tailles de cristallite orienté suivant (111) de l'ordre de 3,25 nm. Nous observons que les pics croissent en intensité, lorsque la puissance augmente, c'est-à-dire que la taille de cristallite moyenne augmente légèrement.

III.4.c - Composition chimique des couches minces selon la puissance de déposition

- **Analyse XPS**

Les concentrations atomiques mesurées par XPS (figure 3.III.37) confirment les observations précédentes. L'augmentation de la puissance RF favorise la pulvérisation du cuivre et son incorporation dans les couches minces. La concentration d'oxygène présente toujours la même évolution que le cuivre, puisque les particules l'adsorbent pour former un oxyde de cuivre. Le carbone, quant à lui, diminue et lors de l'augmentation de la puissance, ce phénomène peut-être expliqué :

- Soit par la pulvérisation importante du cuivre.
- Soit par la dissociation de la molécule de cyclohexane et son évacuation par les pompes à vide.

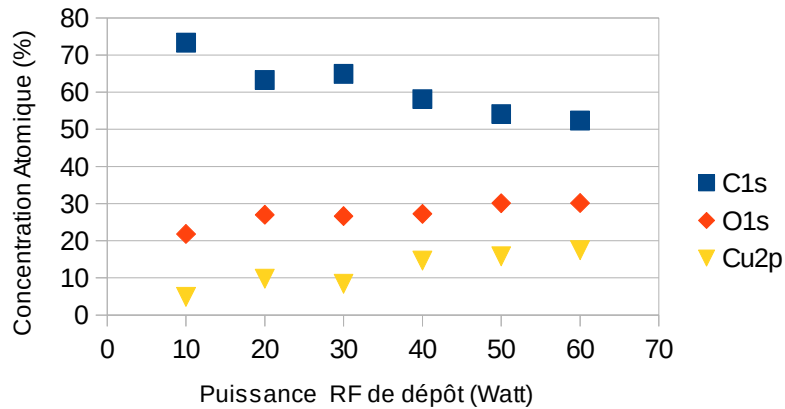


Figure 3.III.37 : Concentration atomique de carbone, oxygène et cuivre en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible.

III.4.d - Morphologie des couches minces selon la puissance de déposition par MEB

A l'aide des clichés MEB, la modification de la surface des couches minces en fonction de la puissance (figure 3.III.38) est visible. Lorsque la puissance augmente, nous notons une diminution de la taille des structures de surface. Elles sont larges et clairement définies avec des séparations bien marquées pour les dépôts à 30W. À l'inverse, leurs tailles diminuent et les contours sont plus flous pour la couche mince déposée à 50W. Ce changement de surface se répercute sur les images MEB en coupe transversale (figure 3.III.39) montrant un changement de croissance de la couche mince. Nous passons d'un mode de croissance en colonnes vers un mode granuleux sans colonne de type cluster de cuivre enrobés de carbone et accolés les uns aux autres [Bouts].

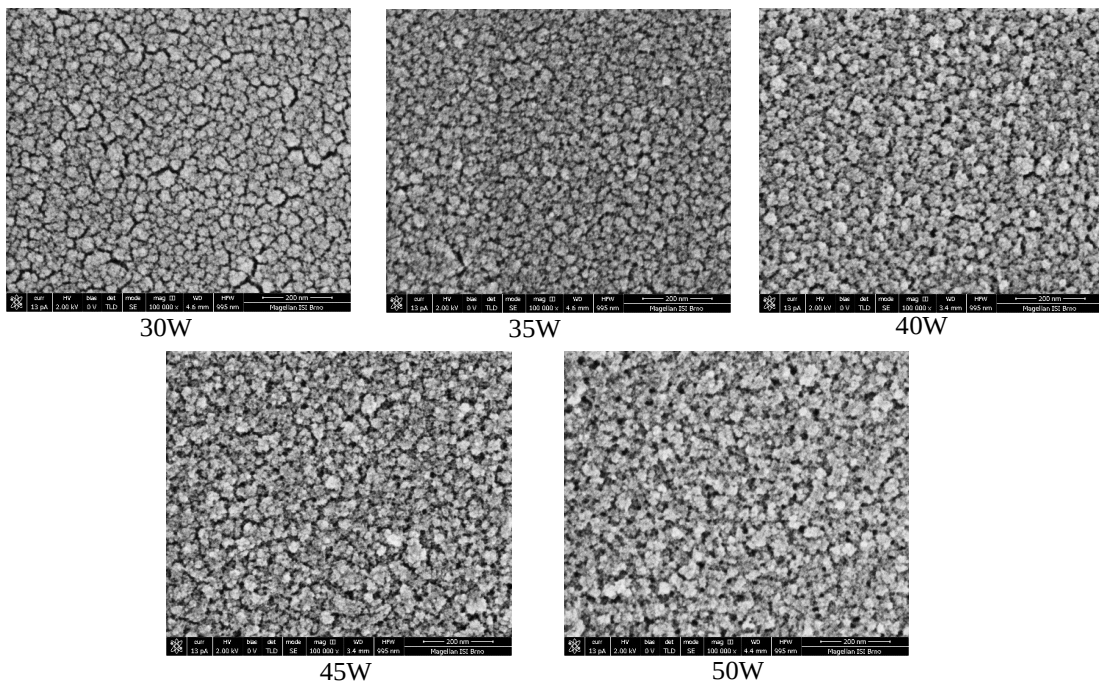


Figure 3.III.38 : Clichés SEM de la surface de couches minces Cu/CH_x déposées avec différentes puissances RF appliquées sur la cible de cuivre.

Nous pouvons supposer que ce changement est induit à la fois par la quantité de cuivre pulvérisée et par l'énergie des clusters de cuivre arrivant sur le substrat qui favorise un « empilage » rapide de matière en clusters, plutôt qu'une organisation en colonne.

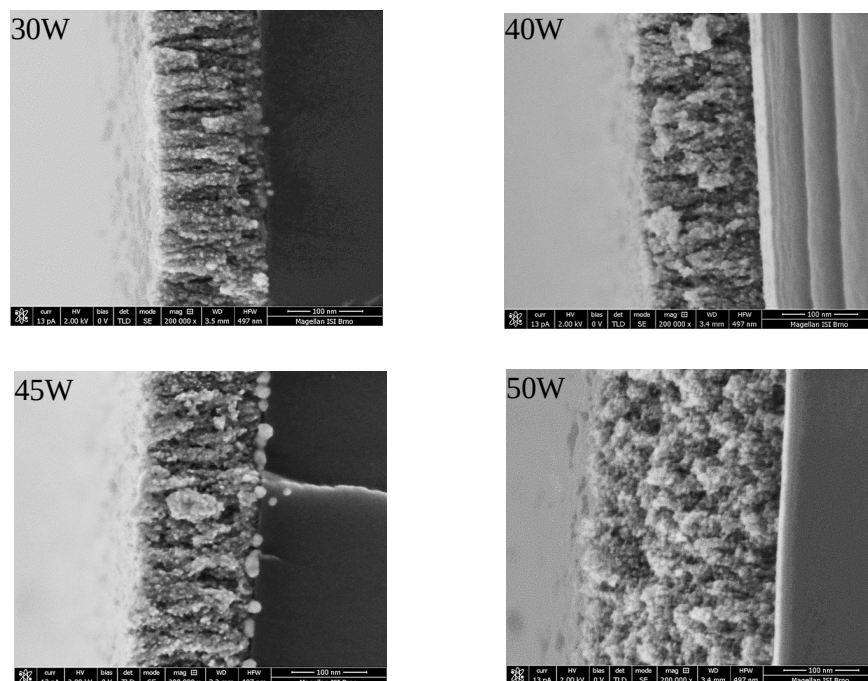


Figure 3.III.39 : Clichés SEM d'une coupe transverse de la surface de couches minces Cu/CH_x déposées avec différentes puissances RF appliquées sur la cible de cuivre.

III.4.e - Propriétés optiques et électriques des couches minces selon la puissance de déposition

- Mesure Optique

Les propriétés optiques des échantillons sont présentées sur la figure 3.III.40.

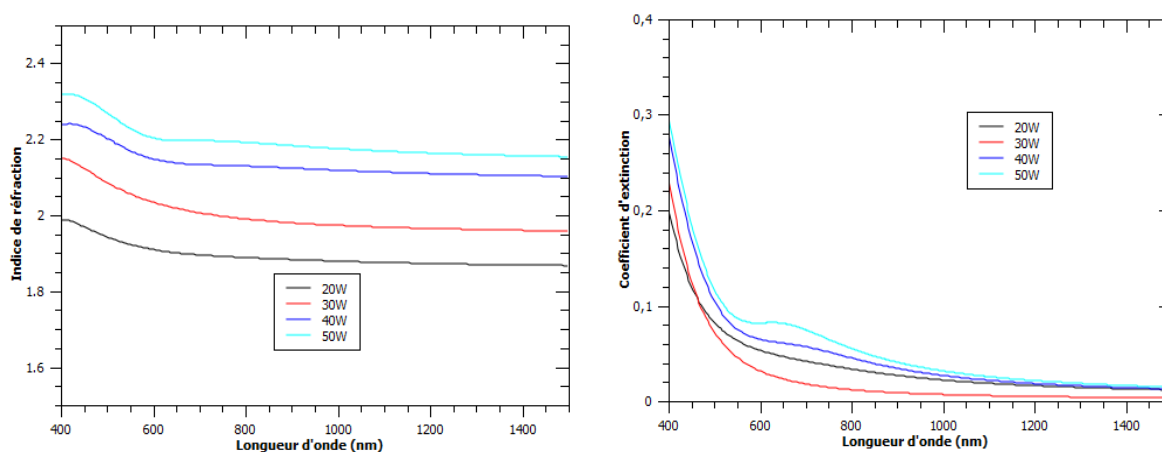


Figure 3.III.40 : Indice de réfraction et coefficient d'absorption optique pour des échantillons de Cu/CH_x déposés avec différentes puissances RF appliquées sur la cible de cuivre.

Les calculs de l'indice de réfraction (n) et du coefficient d'absorption (k) montrent une augmentation des valeurs n et k avec l'augmentation de la puissance RF. Cette augmentation peut être reliée à l'incorporation de cuivre dans nos échantillons et donc à un caractère plus métallique de nos couches minces. Il est intéressant de noter sur la courbe de k en fonction de la longueur d'onde la présence d'un pic à 633 nm qui est généralement attribué à une résonance plasmon du cuivre.

Le coefficient d'extinction (k) peut être relié au coefficient d'absorption optique α par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

En utilisant les modèles de [Tauc1,Tauc2] pour le cas de matériaux amorphes, ce coefficient peut être utilisé pour déterminer les énergies de transition de la bande de valence à la bande de conduction, appelées aussi gap optique (dans le cas de la plus petite transition). La relation de Tauc s'écrit de cette façon générale :

$$(\alpha h \nu)^{\frac{1}{n}} = A(h \nu - E_g)$$

- x A : une constante optique.
- x h : la constante de Planck.
- x ν : la fréquence d'excitation.
- x E_g : l'énergie de la transitions des bandes ou gap.

La valeur de n dépend de la nature de la transition électronique :

- Pour des transitions directes permises, la valeur de n sera de 1/2.
- Pour des transitions indirectes permises, la valeur de n sera de 2.

Les valeurs de ces deux transitions en fonction de la puissance de dépôt sont représentées sur la figure 3.III.41.

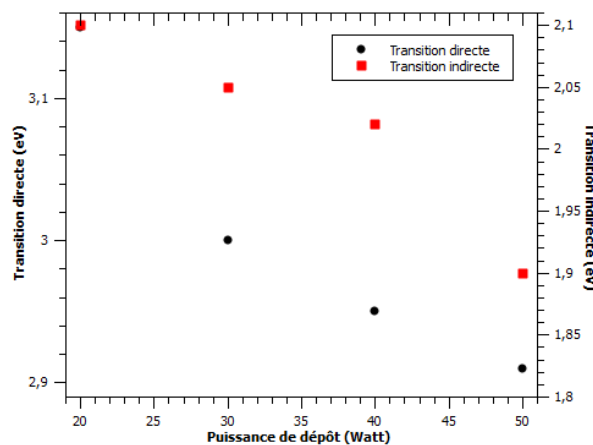


Figure 3.III.41: Evolution des transitions directes et indirectes permises pour les couches minces en fonction de la puissance.

Sur cette figure, nous pouvons donc observer une diminution de la valeur des transitions directes et indirectes permises avec l'augmentation de la puissance RF appliquée sur la cible. Les transitions directes se font dans une gamme d'énergie qui correspond à un rayonnement violet. Les transitions indirectes se produisent pour des rayonnements passant du jaune situé à 2,1 eV (20 W) au rouge situé à 1,85 eV (50 W). Ces diminutions du gap optique peuvent être associées à un meilleur transport des charges électriques dans nos composites. Ce résultat est en bon accord avec l'augmentation de la quantité de cuivre dans nos échantillons induite par l'augmentation de la puissance RF.

- **Mesures électriques**

Sur cette série d'échantillons, des mesures électriques I-V (courant-tension) ont été réalisées en fonction de la température. À l'aide des équations du chapitre 2 sur la mesure électrique dans nos couches minces, nous avons pu calculer la conductivité. Ainsi, ce paramètre en fonction de la température est représenté sur la figure 3.III.42 selon la formule :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)$$

- × σ_0 : une constante de conductivité caractéristique du matériaux à température infinie.
- × k_B : représente la constante de Boltzmann.
- × E_a : l'énergie d'activation.

La première observation faite sur la figure 3.III.42 est une augmentation de la conductivité avec la puissance RF appliquée sur la cible de cuivre. À la température ambiante, nous passons d'une conductivité de l'ordre de 10^{-8} S.cm⁻¹ pour l'échantillon déposé à 10 W et d'une conductivité de 6.10^{-6} S.cm⁻¹ pour l'échantillon déposé à 50 W. Ce résultat s'explique par l'augmentation de la concentration de cuivre dans la matrice qui améliore la conductivité.

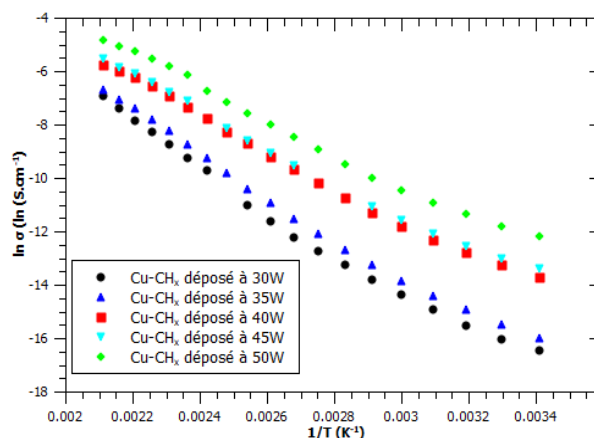


Figure 3.III.42: Représentation du logarithme de la conductivité électrique en fonction de l'inverse de la température.

Les mesures précédentes nous ont permis de calculer les valeurs des énergies d'activation présentées sur la figure 3.III.43.

Cette figure nous montre une diminution de l'énergie d'activation quand la puissance de dépôt croît. Nos valeurs sont proches (légèrement inférieures) de celles de la littérature [Chan1] [Babaev], et traduisent une nouvelle fois une amélioration du caractère métallique de nos échantillons, lorsque la puissance appliquée sur la cible de cuivre augmente.

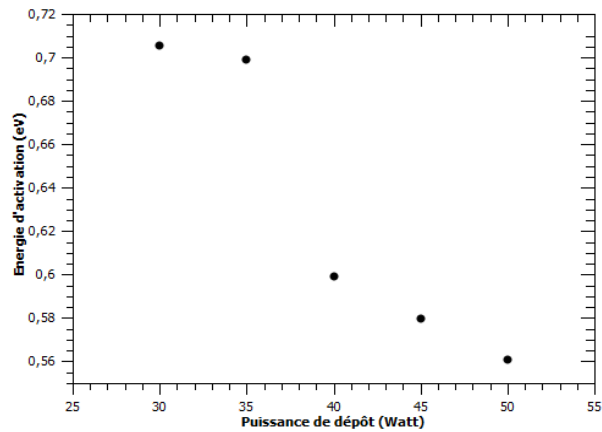


Figure 3.III.43 : Énergie d'activation d'activation des échantillons de Cu/CH_x en fonction de la puissance RF appliquée sur la cible de cuivre.

Ainsi, les propriétés optiques et électroniques de nos couches minces concordent. L'augmentation du taux de cuivre dans nos échantillons favorise la conductivité électrique et l'absorption optique dans le domaine spectral visible de nos couches minces.

IV - Conclusion

A travers ce chapitre consacré à l'élaboration et à la caractérisation de nos couches minces, nous avons pu :

- Observer le procédé d'élaboration à l'aide de la spectroscopie d'émission optique et de la spectrométrie de masse.
- Étudier la stabilisation de nos couches minces dans l'atmosphère.
- Étudier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés physiques et microstructurales de nos films minces après stabilisation.

Les mesures d'émissions optiques, lors de l'élaboration, ont montré la présence de cuivre dans le plasma. Mais, elles montrent également que l'augmentation du flux de cyclohexane limite fortement la présence de cuivre. Ce type d'expérience nous a permis d'observer l'apparition d'un pic situé au même endroit que celui du cuivre qui correspond à la contribution de la désexcitation du carbone. Malheureusement, nous n'avons pas pu observer les deux pics en même temps puisque la contribution du carbone est très faible comparée à celle du cuivre. Afin de voir les contributions du carbone pendant l'élaboration de nos nanocomposites, nous avons utilisé la spectrométrie de masse. Dans un premier temps, nous avons optimisé les mesures en supprimant le bruit environnant du spectromètre de masse et en observant les contributions des gaz sans le plasma. Par la suite, nous avons commencé par un plasma de cuivre sans carbone qui nous a permis de voir les ions d'argon, mais pas la présence des ions cuivre qui ne doit sûrement pas pouvoir migrer jusqu'au spectromètre. Les expériences menées sous introduction de flux de cyclohexane dans l'enceinte ont rendu possible l'observation de la décomposition du précurseur carboné et ont mis en évidence d'observer l'apparition de nouvelles molécules dans le plasma telles que C_7H_7 ou $C_2H_2...$. Ces nouvelles molécules sont donc apparues, grâce à la polymérisation plasma du mécanisme de PECVD. À noter que d'après la littérature, nous n'avons pas de création de molécules issues de la combinaison du cyclohexane et de l'oxygène. Ces observations ont clarifié les mécanismes de dépôt qui sont favorisés selon les paramètres de dépôt.

La partie sur l'étude de la stabilisation des couches minces a rendu possible la compréhension de l'adaptation des nanocomposites dans l'atmosphère. Nous avons pu observer des modifications structurales des composites menant à la conversion du cuivre en oxyde de cuivre II puis I. La matrice de carbone ne semble pas être modifiée par une exposition à l'air. Les mesures optiques ont mis en évidence une diminution de la fraction volumique du cuivre non oxydé dans la matrice observée par la perte de la résonance d'un plasmon surfacique associé aux particules de cuivre.

La caractérisation de nos couches minces après stabilisation a permis d'étudier l'influence des paramètres de dépôt sur leur microstructure et leurs propriétés optoélectroniques.

- En augmentant le flux de cyclohexane, nous limitons la pulvérisation du cuivre comme l'avait mis en avant l'analyse plasma. Un flux de cyclohexane supérieur à 5 sccm mène aux dépôts de films minces faiblement réticulés pour lesquels la structure est proche de celle du cyclohexane. Les mesures optiques montrent une baisse d'absorption et de l'indice de réfraction de nos couches minces avec l'augmentation du flux. L'ajout de précurseur réactif dans le réacteur favorise donc sa polymérisation mais au détriment de la pulvérisation de cuivre.

- L'augmentation du flux d'argon limite la pulvérisation du cuivre mais ne change pas la structure de la matrice carbone.
- L'augmentation du temps de dépôt n'influence pas les propriétés structurales et optiques de nos couches minces.
- L'augmentation de la puissance de dépôt affecte de manière notable les propriétés de nos couches minces. Cette augmentation induit une hausse de la concentration de cuivre dans nos films minces, ainsi qu'une hausse de l'absorption optique, de l'indice de réfraction et du coefficient d'absorption optique. L'augmentation de la puissance RF traduit aussi une diminution des transitions optiques directes (transition du domaine ultraviolet vers le domaine visible) et indirectes (transition dans le domaine visible). Ces transitions se produisent dans le visible pour des puissances de dépôt supérieures à 20 W, ce qui semble être une propriété intéressante pour la photocatalyse. L'augmentation de cuivre incorporé dans nos couches minces conduit à une conductivité électrique plus élevée et abaisse les énergies d'activation électrique. Des mesures de diffraction de rayon X en incidence rasante nous ont permis d'estimer une taille des particules d'oxyde de cuivre de l'ordre de 3 nm suivant l'orientation (111). Au niveau structural, nous avons toujours la présence d'oxyde de cuivre et des références bibliographiques suggèrent la présence de structures core-shell (coquille-cœur) des oxydes de cuivre I et II.

Remarques :

De plus, à partir de toutes les données FTIR et XPS que nous avons recueillies, nous avons choisi de tracer l'aire de la bande FTIR sensible aux vibrations des liaisons Cu₂O et CuO (bande 580-640 cm⁻¹) en fonction de la concentration atomique de cuivre mesurée par XPS. La figure 3.IV.1 montre les résultats que nous avons obtenu.

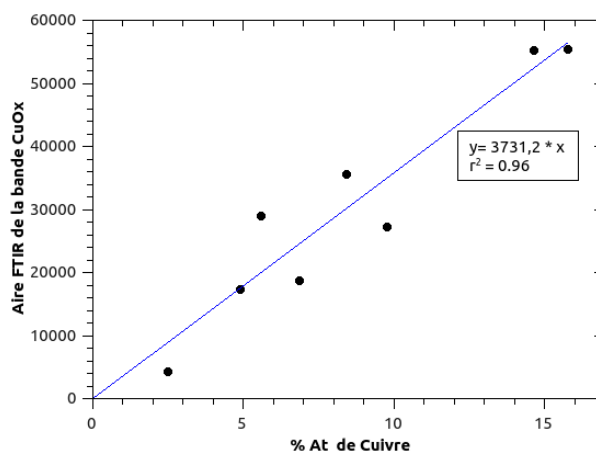


Figure 3.IV.1 : Relation entre le pourcentage atomique de cuivre donné par XPS et l'aire de la bande Cu₂O / CuO par FTIR.

Nous pouvons observer une relation linéaire satisfaisante entre ces deux facteurs. Ainsi, lors de la synthèse de nos structures, nous avons pu estimer la concentration du cuivre en utilisant uniquement les spectres infrarouge. Ce résultat n'est pas exact puisqu'une grande partie des atomes présents dans nos échantillons (l'hydrogène) n'est pas pris en compte dans le calcul de la teneur en cuivre. Cependant, si nous admettons que la teneur en hydrogène varie peu (ce que laisse supposer les mesures FTIR), cette courbe peut être utilisée en qualité de référence pour nos échantillons.

V – Bibliographie chapitre 3

I - Analyse Plasma lors de l'élaboration

- Spectroscopie d'émission optique

[Norlén] G.Norlén, Physica Scripta. Vol. 8, 249-268, 1973. Wavelengths and energy levels of Ar I and Ar II based on new interferometric measurements in the region 3 400- 9 800 Å.

[Shenstone] A.G. Shenstone, Royal Society publishing, Vol. 241, A. 832, August 1948. The first spectrum of copper (CuI).

[Yotsombat] B. Yotsombat et al, J. Phys. D : Appl. Phys. 34, 1928-1932, 2001. Optical emission spectra of a copper plasma produced by a metal vapour vacuum arc plasma source.

[Tamosiunas] A. Tamosiunas et al, Romanian Reports in Physics, Vol. 66, No. 4, P. 1125–1136, 2014. Operational parameters of thermal water vapor plasma torch and diagnostics of generated plasma jet.

[Bruggeman] P. Bruggeman et al, Plasma Sources Sci. Technol. 18, 025017 (13pp), 2009. Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy.

[Miron] C. Miron et al, Plasma Chem Plasma Process 30, 616-631, 2010. Time-resolved optical emission spectroscopy in water electrical discharges.

[Polushkin] V.M. Polushkin et al, Diamond and Related Materials, 3, p1385-1388, 1994. OES study of plasma processes in d.c. discharge during diamond film deposition.

- Spectromètre de masse

[Silverstein] R.M. Silverstein et al, 5^{ème} ed., DeBoeck Université, Paris Bruxelles, 1998. Identification spectrométrique de composés organique.

[Mouche] M-J. Mouche et al, Thin Solid Films 262, p1-6, 1995. Metal-organic chemical vapor deposition of copper using hydrated copper formate as a new precursor.

[Chen] X-H. Chen et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 555, 1998. Deposition and etching of amorphous carbon films prepared by ECR-plasma-enhanced benzene chemical vapor deposition.

[Tanaka] K-I. Tanaka et al, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.19, No. 2, 1999. Deposition of diamond-like carbon film and mass spectrometry in CH₄/O₂ RF plasma.

[Cornu] A. Cornu et al, 2nd edition, Vol. 1, Heyden & Son, London, February 1977. Compilation of mass spectral data.

II - Etude de l'évolution des nanocomposites métal-carbone dans l'atmosphère jusqu'à la stabilité

- Caractérisation microstructurale au cours du temps par spectroscopie Raman :

[Wang] X. Wang et al, Crystal Growth & Design, Vol.7 No.5, 930-934, 2007. Solution-Phase synthesis-crystal CuO nanoribbons and nanorings.

[Goldstein] H.F. Goldstein et al, Physical Review B, Volume 41, Number 10, 7192-7194, 1 april 1990. Raman study of CuO single crystals.

[Wu1] L. Wu et al, J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 26, 2010. Photoelectrochemical stability of electrodeposited Cu₂O films.

[Singhal] A. Singhal et al, Eu. J. Inorg. Chem., 2640-2651, 2013. Copper(I) oxide nanocrystals-one step synthesis, characterization, formation mechanism, and photocatalytic properties.

[Deng] Y. Deng et al, ACS Catal., 6, 2473-2481, 2016. In situ raman spectroscopy of copper and copper oxide surfaces during electrochemical oxygen evolution reaction : identification of Cu^{III} oxides as catalytically active species.

[Hamilton] J. C. Hamilton et al, J. electrochem. Soc. : electrochemical science and technology, Vol.133, No. 4, 739-745, april 1986. In situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver sodium hydroxide solution.

[Ferrari] A. C. Ferrari et al, Physical review B, Volume 61, Number 20, 15 may 2000. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon.

[Bouts] thèse de Nicolas BOUTS à l'université de Nantes en 2014 sur la synthèse, caractérisation, et propriétés de couches minces nanocomposites nickel/carbone et cuivre/carbone déposées par procédés plasmas.

[Pike] J. Pike et al, Applied Catalysis A: General Volume 303, Issue 2, 28 April 2006, Pages 273-277. Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles

[Zhukov] V. P. Zhukov, Metallurgist Nov 2016, Volume 60, Issue 7–8, pp 771–775. Mathematical Model of Deoxidation of Copper by Solid Carbon

- Caractérisation microstructurale au cours du temps par spectroscopie Infrarouge :

[Amelkovich] Yu A. Amelkovich et al, IOP Conf. Series : Materials Science and Engineering 81, 012072, 2015. Characterization of copper nanopowders after natural aging.

[Ahmed] A. Ahmed et al, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 184, 2209-2214, 2011. Low cost, surfactant-less, one pot synthesis of Cu₂O nano-octahedra at room temperature.

[Prakash] V. Prakash et al, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol.53, pp 753-758, November 2015. Characterization of synthesized copper oxide nanopowders and their use in nanofluids for enhancement of thermal conductivity.

[Balamurugan] B. Balamurugan et al, Thin Solid Film 396, 90-96, 2001. Optical and structural properties of nanocrystalline copper oxide thin films prepared by activated reactive evaporation.

[Franquelo] M.L.Franquelo et al, Journal of Molecular Structure, 924–926, 30 April 2009, Pages 404-412. Comparison between micro-Raman and micro-FTIR spectroscopy techniques for the characterization of pigments from Southern Spain Cultural Heritage

[Devamani] R H. P. Devamani and M Alagar. Nano Biomed. Eng. 2013, 5(3), 116-120. Synthesis and Characterisation of Copper II Hydroxide Nano Particles.

[Bennett] E.L. Bennett et al., Acta Cryst.(2015). B71, 608–612. Structure and spectroscopy of CuH prepared via borohydride reduction

[Korzhevyyi] P.A. Korzhavyyi et al, Proceedings of the National Academy of Sciences Jan 2012, 109 (3) 686-689. Exploring monovalent copper compounds with oxygen and hydrogen

[Mallakpour] S. Mallakpour et al, International Journal of Polymer Analysis and Characterization 20(1):82-97 January 2015. Poly(vinyl alcohol) Chains Grafted onto the Surface of Copper Oxide Nanoparticles: Application in Synthesis and Characterization of Novel Optically Active and Thermally Stable Nanocomposites Based on Poly(amide-imide) Containing N -trimellitylimido-L-valine Linkage

[Hanus] J. Hanus et al, Vacuum 83, 454-456, 2009. Some remarks on Ag/C:H nanocomposite films.

[Arun] K. J. Arun, A. K. Batra, A. Krishna, K. Bhat, M. D. Aggarwal, P. J. Joseph Francis. American Journal of Materials Science 2015, 5(3A): 36-38. Surfactant Free Hydrothermal Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles

[Resini] C. Resini, T. Venkov, K. Hadjiivanov, S. Presto, P. Riani, R. Marazza, G. Ramis, G. Busca. Applied Catalysis A: General 353 (2009) 137–143 . An FTIR study of the dispersed Ni species on Ni-YSZ catalysts

[Ram] R.S. Ram, P.F. Bernath, Journal of Molecular Spectroscopy 113,1985, 269-274. Fourier Transform Emission Spectroscopy: The Vibration-Rotation Spectrum of CuH.

[Clin] M. Clin et al, Diamond and Related Materials 8, 527-531, 1999. A correlation between the microstructure and optical properties of hydrogenated amorphous carbon films prepared by RF magnetron sputtering.

[Zhou] M. Zhou et al, Journal of chemical physics, Vol. 111, Number 10, 4548-4557, 8 septembre 1999. Infrared spectra and density functional calculations of Cu(CO)⁺₁₋₄, Cu(CO)₁₋₃, and Cu(CO)₁₋₃ in solid neon.

- Caractérisation optique au cours du temps par spectrophotométrie :

[Theiss] W. Theiss Hardware and Software. www.wtheiss.com

[Carton] Thèse d'Olivier Carton soutenue le 15 Novembre 2010 à l'Université de Technologie Compiègne sur la conception et caractérisation thermomécanique de couches minces optique. Application à la commande chromatique de structures bistables.

[Maxwell-Garnett] J.C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 203, 385, 1904.

[Bruggeman] D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys. 24, 634, 1935.

[Looyenga] H. Looyenga, Physica 31, 401, 1965.

[Bergman] D. Bergman, Physics Reports C 43, 377, 1978.

[O'Leary] S. K. O'Leary et al, J. Appl. Phys., Vol. 82, No. 7, 3334-3340, 1997. The relation between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor : an empirical analysis.

[Kim] C. C. Kim et al, Phys. Rev. B 45, No. 20, 11749-11767, 1992. Modeling the optical dielectric function of semiconductors : extension of the critical-point parabolic-band approximation.

[Chan] G. H. Chan et al, Nanoletters, Vol. 7, No. 7, 1947-1952, 2007. Plasmonic Properties of copper nanoparticles fabricated by nanosphere lithography.

[Zhao] Z. Zhao et al, Journal of Alloys and Compounds 634, 281-287, 2015. The study of structure and optical properties of nanoparticle(NPs)-Cu/SiO₂ multilayer films deposited alternately by magnetron sputtering technique.

[Rice] K. P. Rice et al, Part. Part. Syst. Charact., Vol. 32, 373-380, 2015. Nanoscale Kirkendall effect and oxidation kinetics in copper nanocrystals characterized by real-time, in-situ optical spectroscopy.

III - Caractérisation des nanocomposites après stabilisation pour différents paramètres de dépôts

[Anita] V. Anita et al, Vacuum 80, 736-739, 2006. Synthesis of DLC films by PECVD combined with hollow cathode sputtering.

[Corbella] C. Corbella et al, Diamond & Related Materials 16, 1828-1834, 2007. Structural effects of nanocomposite films of amorphous carbon and metal deposited by pulsed-DC reactive magnetron sputtering.

[Manaa] C. Manaa et al, Solid State Communications 188, 36-39, 2014. Effect of the defects on the optical and electronic properties of plasma polymerized organic thin films.

[Choi] C. Choi et al, Journal of Vacuum Science & Technology A 24, 938, 2007. Surface characterization of plasma-polymerized cyclohexane thin films.

[Colthup] N. B. Colthup et al, Ed. Academic Press, 1990. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.

[Taki] Y. Taki et al, Thin Solid Films 316, 45-50, 1998. XPS structural characterization of hydrogenated amorphous carbon thin films prepared by shielded arc ion plating.

[Cano] E. Cano et al, Materials and Corrosion 52, 667-676, 2001. An XPS study copper corrosion originated by formic acid vapour at 40 % et 80 % relative humidity.

[Ghodselahi] T. Ghodselahi et al, Applied Surface Science 255, 2730-2734, 2008. XPS study of the [Cu@Cu₂O](#) core-shell nanoparticles.

[Wu2] C.-K. Wu et al, Chem. Mater. 18, 6054-6058, 2006. Quantitative analysis of copper oxide nanoparticle composition and structure by X-ray photoelectron spectroscopy.

[Basnet] P. Basnet et al, Catal. Sci. Technol. 6, 2228-2238, 2016. Tuning the Cu_xO nanorod composition for efficient visible light induced photocatalysis.

[Tauc1] J. Tauc et F. Abelès, The optical properties of solids, ed. North Holland, Amsterdam, pp277-310, 1972.

[Tauc2] J. Tauc, J. Non-Cryst. Solids 149, 97-98, 1987.

[Chan1] W. C. W. Chan et al, J. Vac. Sci. Technol. A 16, 889-892, Mar/Apr 1998. Structural, optical, and electrical properties of doped hydrogenated diamond-like amorphous carbon films deposited using the dc saddle-field glow-discharge technique.

[Babaev] A. A. Babaev et al, Semiconductors Vol. 45, No. 1, 2011. Electrical, optical and mechanical properties of amorphous hydrogenated carbon obtained under various depositions conditions.

Chapitre 4

Application à la décoloration de colorants en solution aqueuse

Nous allons décrire dans ce chapitre une application possible pour nos couches minces : la photo-décoloration de solutions aqueuses carmin d'indigo (voir dans l'annexe, la décoloration du carmin et le traitement du mélange de ces deux colorants dans la même solution aqueuse).

Tout d'abord, pour suivre cette décoloration, nous allons utiliser un spectrophotomètre afin de calibrer les concentrations des colorants en fonction de l'absorbance. Avec cette calibration qui est basée sur la loi de Beer-Lambert, nous allons déterminer les cinétiques apparentes de décoloration par le biais du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

L'objectif initial de ce travail de thèse était la dégradation de colorants par photocatalyse et nous allons également expliquer dans cette partie notre démarche qui nous a fait bifurquer vers une application en thermocatalyse.

Enfin, puisque nous réalisons de la décoloration thermiquement activée à l'aide de nos couches minces, nous allons déterminer les paramètres influençant la thermo-dégradation. Puis à l'aide de la loi d'Arrhenius et du modèles d'Eyring, nous allons calculer respectivement les énergies d'activation et les paramètres thermodynamiques des réactions de décoloration. Une étude du produit de dégradation sera aussi abordée grâce à l'appareil d'ionisation par électronébuliseur couplé avec un spectromètre de masse.

I - Le colorant utilisé et le mode opératoire pour le suivi de la décoloration

I.1 - Carmin d'indigo

Le carmin d'indigo, appelé aussi indigotine I, est un colorant bleu artificiel faisant partie de la famille des indigoïdes. Comme son nom l'indique, ce colorant est un dérivé du colorant de l'indigo lui-même issu de l'indigotier par l'extraction (broyage et macération-fermentation des feuilles) de l'indican (figure 4.I.1).

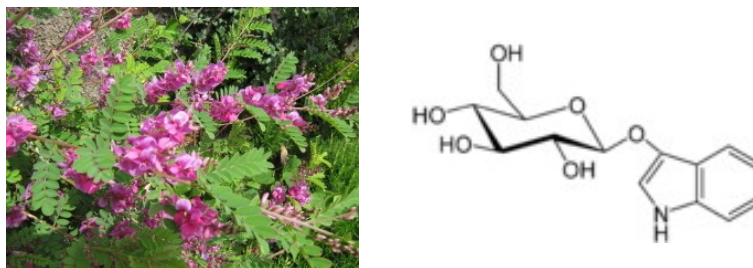


Figure 4.I.1 : Image d'une plante d'indigotier et la molécule d'indican extraite de ces feuilles.

Par la suite, l'indican subit une hydrolyse afin de former de l'indoxyle et du glucose. La formation d'indigo est due à la réaction d'oxydation de l'indoxyle avec l'air comme présenté par la figure 4.I.2.

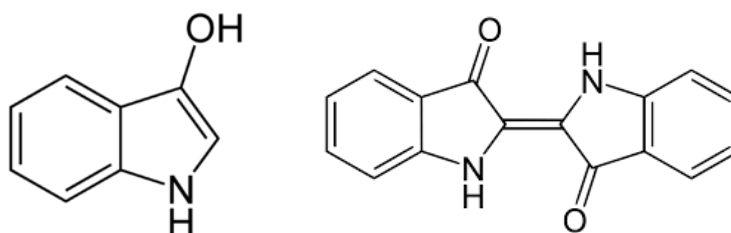


Figure 4.I.2 : Molécules d'indoxyle (gauche) et d'indigo (droite).

Malheureusement, ce type de colorant n'est pas soluble dans l'eau et pour le rendre soluble, il subit une sulfonation de sa molécule consistant à le chauffer avec de l'acide sulfurique afin de former le carmin d'indigo.

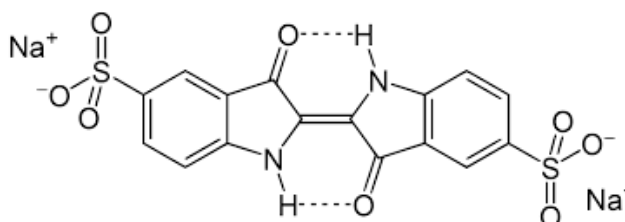


Figure 4.I.3 : Molécule du carmin d'indigo.

La figure 4.I.3 représente la molécule du carmin d'indigo. Cette molécule est décrite par la directive 95/45/CE du 26 juillet 1995 qui établit des critères de pureté spécifique pour les colorants pouvant être utilisés dans les dérivés alimentaires. Ainsi, ce colorant est souvent utilisé comme additif alimentaire sous le nom de E132 dans les confiseries, glaces.... La formule chimique de ce colorant est C₁₆H₈N₂Na₂O₈S₂ avec une masse molaire de 466,55 g/mol. Le colorant sous forme de poudre est

à manipuler avec précautions, puisqu'il est nocif pour la santé dans la cas d'ingestion ou d'inhalation en trop grande quantité selon la directive 67/548/EEC.

Après une recherche bibliographique sur le carmin d'indigo appliqué à la photocatalyse [Barka], nous avons relevé des concentrations molaires en colorant de l'ordre $0,010 \text{ g.L}^{-1}$. Cette quantité de colorant dans un volume de solution a pour but de ne pas recouvrir totalement la surface du catalyseur par le polluant (adsorption). Dans un premier temps, nous avons pris environ $0,035 \text{ g}$ de carmin d'indigo (en poudre) que nous avons dilué dans une fiole jaugée d'un litre (une solution mère). Ainsi, notre solution mère possède une concentration molaire d'environ $7,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. Pour illustrer l'effet de la concentration, nous pouvons relever que dans l'article [Hernandez-Gordillo], l'augmentation de la concentration du colorant entraîne une diminution de la cinétique apparente (ce qui sera présentée plus tard).

Nous avons préparé plusieurs solutions avec différentes concentrations en utilisant la formule de dilution suivante :

$$V_{\text{mère}} = \frac{C_{\text{fil}} V_{\text{fil}}}{C_{\text{mère}}}$$

puisque, $n_{\text{mère}} = n_{\text{fil}}$

- x C et V : respectivement la concentration et le volume.
- x n : la quantité de matière.

Nous allons donc calibrer l'absorbance en fonction de la concentration de notre colorant par spectrophotométrie. Les mesures vont ainsi, nous permettre de connaître le spectre d'absorbance optique du colorant dans un intervalle compris entre 190 nm et 800 nm . Comme détaillé dans le chapitre 2 avant chaque utilisation de l'appareil, nous faisons une ligne de base, puis après la mesure de référence nous plaçons une cuve remplie d'eau distillée et une cuve de l'échantillon afin de soustraire les contributions du signal de l'eau qui augmente l'absorbance.

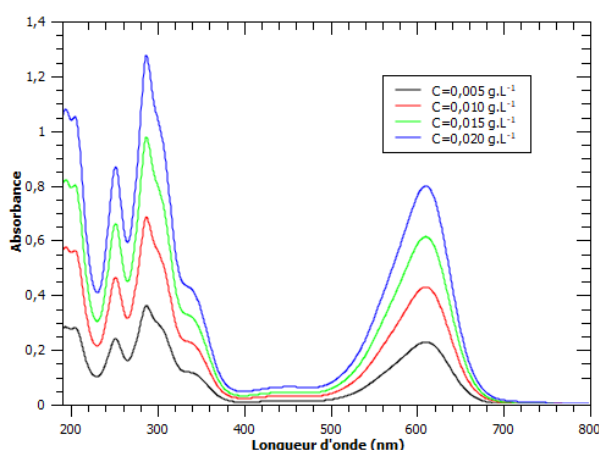


Figure 4.I.4 : Absorbances du carmin d'indigo dans le domaine Ultraviolet et Visible pour différentes concentrations.

La figure 4.I.4 montre les mesures d'absorbance du colorant pour différentes concentrations. Ainsi, nous pouvons observer une corrélation entre la concentration et l'absorbance, puisque pour une concentration élevée, l'absorbance est plus forte que pour des concentrations inférieures.

Comme développé dans le chapitre 2, la spectroscopie optique UV-Visible pour les colorants en solution correspond à l'excitation électronique de la molécule du carmin d'indigo.

La couleur du colorant est due au chromophore de la molécule : la molécule possède une séquence de doubles liaisons conjuguées créant un nuage électronique délocalisé rendant possible une résonance de ce nuage avec un rayonnement incident. Ce rayonnement est ensuite absorbé et entraîne une excitation électronique de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO = highest occupied molecular orbital) vers la plus basse orbitale moléculaire non occupée (LUMO = lowest unoccupied molecular orbital) que nous pouvons apparenter respectivement à la bande de valence et à la bande de conduction définies dans la théorie des bandes d'un semi-conducteur. La désexcitation va ensuite émettre un photon dans le domaine visible. Par conséquent, les chromophores sont responsables de la couleur des colorants. Pour conclure sur notre spectre d'absorbance, le pic à 610 nm du carmin d'indigo correspond donc à l'excitation du chromophore de la molécule et plus précisément au groupement carbonyle $-C=O$. D'après l'article de [Pramodini], la transition du chromophore est attribuée à la transition de la bande moléculaire n d'un électron non-liant vers une bande moléculaire π^* anti-liant de la partie carbonyle illustrée sur la figure 4.I.3, tandis que la partie de la région Ultraviolet est due à la transition des anneaux aromatiques du reste de la molécule.

D'après la loi de Beer-Lambert [Beer-Lambert], un faisceau monochromatique de lumière absorbé par un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par le faisceau, ainsi qu'à la concentration de la solution. Nous obtenons la formule suivante :

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l C$$

- × A_{λ} : à l'absorbance à une longueur d'onde donnée.
- × ε_{λ} : le coefficient d'absorption molaire ou massique de la solution étudiée.
- × l : la longueur du trajet optique (ici l'épaisseur de la cuve de 1 cm).
- × C : la concentration molaire ou massique de la solution.

Nous pouvons ainsi relever les absorbances à différentes concentrations molaires à la longueur d'onde de 610 nm, comme illustré sur la figure 4.I.5.

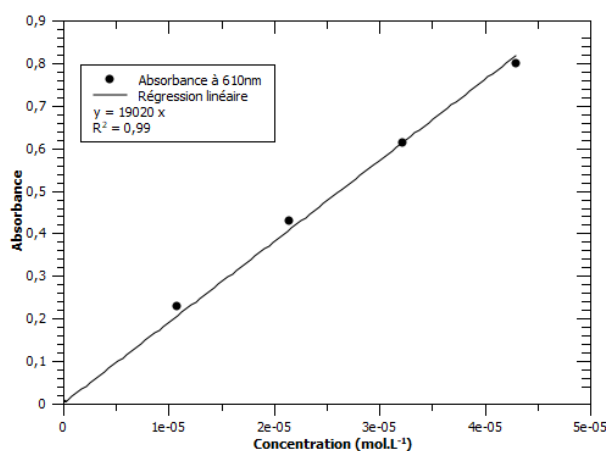


Figure 4.I.5 : Calibration selon la loi de Beer-Lambert à 610 nm pour le carmin d'indigo.

La figure 4.I.5 nous permet d'observer une modélisation de la régression linéaire à 610 nm avec un coefficient de détermination R^2 proche de 1. Le coefficient d'absorption molaire calculé est égal à $19\,020\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ qui est une valeur proche de celle trouvée dans la littérature $19\,400\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [Sousa].

Il est aussi possible de faire la même régression linéaire sur un des pics d'absorbance des anneaux aromatiques, comme illustré sur la figure 4.I.6.

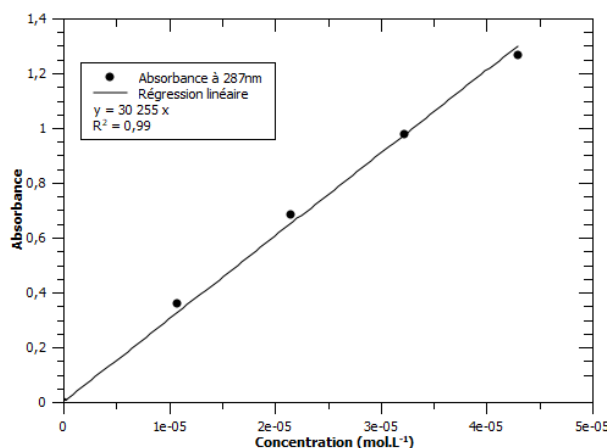


Figure 4.I.6 : Calibration selon la loi de Beer-Lambert à 287 nm pour le carmin d'indigo.

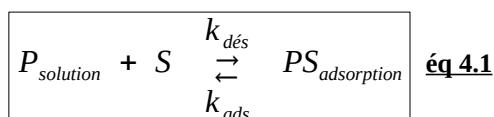
Ainsi, le coefficient d'absorption molaire calculé est égal à $30\,255\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour les anneaux aromatiques à 287 nm avec un coefficient de détermination proche de 1. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé de source bibliographique qui pourrait justifier notre résultat.

I.2 - Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la cinétique de décoloration

Avec les courbes d'étalonnage du colorant, nous pouvons ainsi remonter à la concentration de celui-ci au cours de la décoloration des solutions aqueuses. Dans la littérature, la détermination des cinétiques apparentes par dégradation photocatalytique suit une cinétique apparente de premier ordre, comme souligné dans les articles de Gahdi et Medina [Gahdi2][Medina]. L'ordre d'une réaction de catalyse hétérogène repose sur l'adsorption et sur les hypothèses suivantes [Huchon] [Sayah] :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est toujours le même et chaque site ne peut absorber qu'une seule molécule.
- Chaque site possède la même énergie d'adsorption qui est indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- La vitesse d'adsorption/désorption est plus rapide que les vitesses des autres réactions secondaires.
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées.

Selon ces hypothèses, une équation de réaction sur l'adsorption peut s'écrire de la façon suivante :



- × P : le polluant.
- × S : les sites d'adsorption du catalyseur.
- × PS : les sites avec une adsorption.
- × k : la constant de vitesse de l'adsorption et de la désorption respectivement.

La vitesse d'adsorption est donc reliée à la concentration des sites non occupés [S] et à la concentration des molécules non adsorbées [P] s'écrivant sous la forme suivante :

$$v_{ads} = k_{ads} [P] [S] \quad \text{éq 4.2}$$

Par déduction, la vitesse de désorption est donc régie par la concentration des sites occupés par le polluant [PS] selon l'équation :

$$v_{dés} = k_{dés} [PS] \quad \text{éq 4.3}$$

Lorsque le système est isolé, le bilan de matière s'écrit de la façon suivante pour les sites du matériau :

$$[S_{total}] = [PS] + [S] \quad \text{éq 4.4}$$

- × S_{total} : le nombre de sites total.

Par conséquent, le taux de recouvrement des sites occupés par le polluant, noté θ , est égal au rapport entre le nombre de sites occupés et le nombre total de sites :

$$\theta = \frac{[PS]}{[S_{total}]} \quad \text{éq 4.5}$$

Or à l'équilibre, les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales ($v_{ads} = v_{dés}$) et nous permettent de déterminer la constante d'équilibre notée K correspondant à :

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{dés}} = \frac{[PS]}{[P] [S]} \quad \text{éq 4.6}$$

En remplaçant dans l'équation du taux de recouvrement, nous l'obtenons sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{K [P]}{1 + K [P]} \quad \text{éq 4.7}$$

- × [P] : la concentration de polluant que l'on peut remplacer par C.

En conclusion, la vitesse de réaction est écrite sous la forme de :

$$v = k \theta = \frac{k K C}{1 + K C} \quad \text{éq 4.8}$$

- × k : la constante cinétique de la réaction.

Ainsi pour les cas extrêmes, nous obtenons les limites suivantes :

- A faible concentration de polluant, nous avons $K C \ll 1$ et la vitesse de réaction est donc du première ordre.

- Alors qu'à forte concentration de polluant, nous avons $K C \gg 1$ et donc la vitesse est d'ordre zéro.

Dans notre travail, nous nous placerons dans le premier cas et donc :

$$v \simeq k K C \quad \text{éq 4.9}$$

Et nous obtenons donc l'équation de la vitesse suivante:

$$v = -\frac{d C}{d t} \quad \text{éq 4.10}$$

En intégrant cette formule, nous avons :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k K t = -k_{app} t \quad \text{éq 4.11}$$

✕ k_{app} : la constante de vitesse apparente (en min^{-1}).

La constante de vitesse apparente sera donc notre cinétique de décoloration dans nos expériences. Cette relation est appelée modèle de Langmuir-Hinshelwood, puisque la formule découle de la théorie d'adsorption isotherme de Langmuir formant une monocouche d'adsorbat sur la surface.

II - De la photocatalyse à la thermocatalyse pour le cas du carmin d'indigo

Le but principal de cette thèse doctorale était de trouver d'autres matériaux susceptibles de remplacer le TiO_2 . Ce photocatalyseur est le plus utilisé dans le monde, par exemple dans le ciment pour des bâtiments ou le bitume des routes au Japon. Le TiO_2 est très performant, mais certains travaux montrent la possibilité d'une toxicité des particules de TiO_2 [Shakeel] sur les corps biologiques.

Pour étudier les propriétés photocatalytiques, nous avons tout d'abord mis en place un banc expérimental, composé d'une lampe UV ou d'une lampe Halogène (UV, Visible et Infrarouge) et d'un bécher, contenant le colorant et notre couche mince déposée sur un substrat de verre (qui n'interagit pas avec le colorant).

Pour commencer, nous allons travailler avec une lampe halogène (spectre large : UV-Visible-Infrarouge) et dans ce protocole, nous prélevons 2 mL de solution aqueuse de colorant. Ce prélèvement est placé dans une cuve et après la mesure d'absorbance, nous remplaçons ce volume dans le bécher initial. Pour la première expérience, nous allons voir l'influence du rayonnement de la lampe sur la solution de carmin d'indigo (appelée IC dans les graphiques), comme illustré dans la figure 4.II.1.

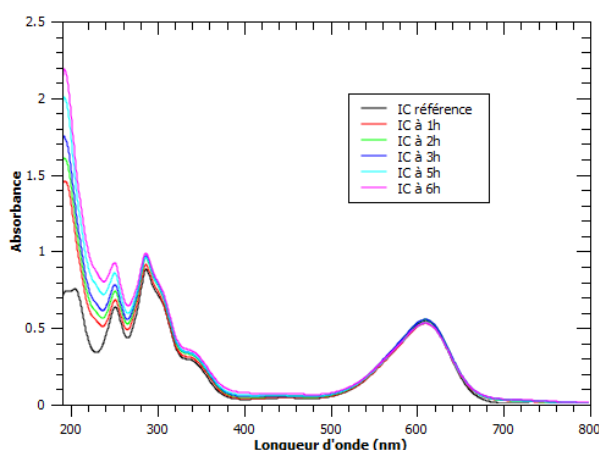


Figure 4.II.1 : Spectres d'absorbance du carmin d'indigo (IC) illuminé par la lampe halogène.

Ces spectres représentent l'absorbance du carmin d'indigo à la lumière UV-Visible-Infrarouge à différents temps de mesure : de 1 heure à 6 heures par pas de 1 heure. Nous pouvons ainsi observer que le pic d'absorbance du chromophore de la molécule IC indique une stabilité à la lumière alors que les pics dans l'UV croissent en fonction du temps. Après une recherche bibliographique, nous n'avons pas pu expliquer cette croissance surtout vers 200 nm et par conséquent, nous n'allons pas prendre en compte ce pic. En regardant la bibliographie générale de la photocatalyse, peu d'articles montrent la partie du domaine ultraviolet qui met en avant les transitions électroniques de petites molécules et la majorité des articles ne montrent que la partie visible responsable de la couleur du colorant. La conclusion de cette expérience est que la molécule du colorant ne subit pas de photolyse au niveau du chromophore, c'est-à-dire que le colorant est stable à la lumière.

Après l'expérience de photolyse du colorant, la prochaine expérience consiste à plonger notre couche mince dans la solution aqueuse de colorant et l'illuminer à la lampe d'halogène. La figure 4.II.2 représente les absorbances du carmin d'indigo avec une couche mince déposée à 30 Watt sur un substrat de verre et illuminée par cette lampe.

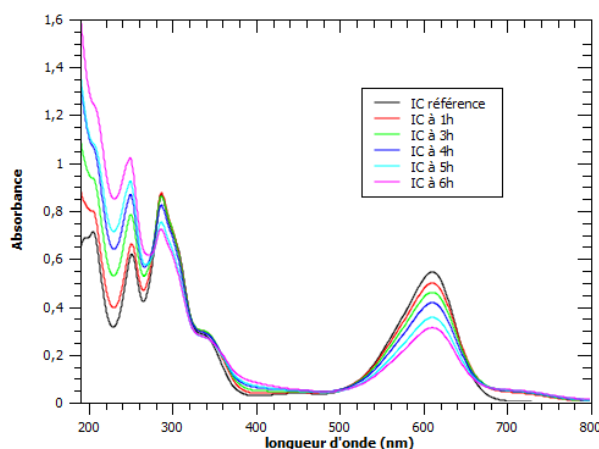


Figure 4.II. 2 : Spectres d'absorbance de IC avec notre échantillon déposé à 30 Watt de puissance et illuminé par une lampe d'halogène.

La première observation, que nous pouvons faire est liée au pic d'absorbance du chromophore de la molécule, puisque ce pic décroît en fonction du temps d'illumination. Par conséquent, la solution se décolore. Il faut au moins 6h pour arriver à la moitié de l'absorbance initiale du colorant. Le deuxième pic à 287 nm, quant à lui, décroît légèrement comparé au pic de 610 nm. Le dernier pic à 250 nm croît avec le temps suggérant donc une augmentation d'espèces dans la solution aqueuse (sans doute un produit de dégradation). Nous pouvons aussi noter l'apparition d'un épaulement au niveau du pic principal, dans la partie visible aux alentours de 710–715 nm, nous faisant penser l'apparition d'une nouvelle espèce dans cette solution aqueuse. L'article de Tavallali [Tavallali] montre la présence d'un complexe de carmin d'indigo avec du cuivre à cette longueur d'onde. Cela voudrait dire que le cuivre se dissout dans l'eau. Cependant, d'autres expériences nous ont montré que ce pic se stabilise, tandis que notre pic à 610nm continue à diminuer. Par conséquent, nous optons plus pour un état transitoire de la molécule au contact de la surface avec des sites de cuivre.

Durant cette expérience de décoloration du colorant, nous avons pu observer que la température de la solution atteignait 64°C. D'après la littérature, cette température aurait peu d'importance pour la photocatalyse [Herrmann]. Ce dernier article montre que pour une gamme de température allant de 20°C à 80°C, celle-ci n'a que peu d'effet sur les phénomènes de transitions électroniques utiles en photocatalyse. En dehors de cette intervalle, nous pouvons noter qu'il existe des effets sur l'adsorption et la désorption de surface qui sont accélérées/ralenties avec l'augmentation/diminution de la température.

Ainsi, nous pouvons nous demander ce qu'il se passe, quand nous baissons la température. Nous savons que la lampe halogène, utilisée lors de notre étude, émet beaucoup d'infrarouge (figure 4.II.3). Comme souligné par la loi de Wien, le rayonnement d'un corps noir est étroitement lié à sa température et avec la température maximum du filament, un corps dit noir émet une énergie dans le domaine Infrarouge.

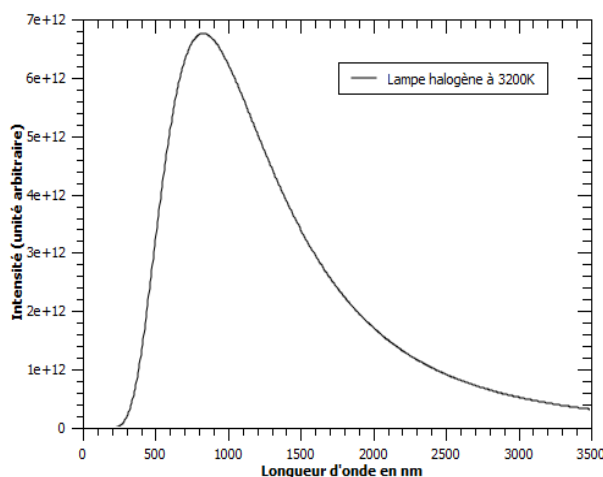


Figure 4.II.3 : Spectre idéal de la lampe utilisée.

La prochaine expérience consistait donc à placer un filtre entre la solution et la lampe. Ce filtre va couper l'infrarouge et ne laissait passer que le domaine Visible et l'UV de notre lampe. Il devrait ainsi limiter les montées en température de notre solution.

La figure 4.II.4 correspond aux résultats obtenus avec cette expérience (avec le filtre coupant l'infrarouge).

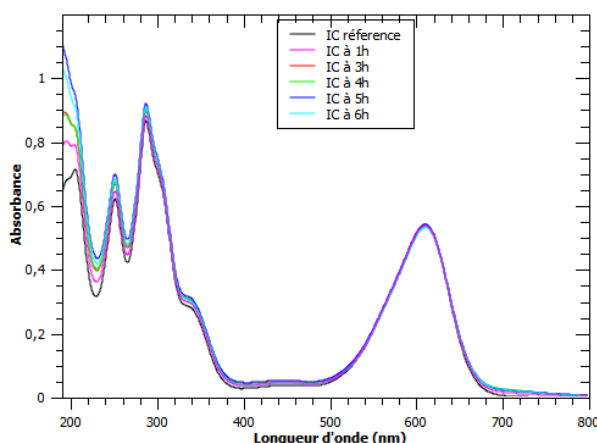


Figure 4.II.4 : Spectres d'absorbance de IC avec notre échantillon déposé à 30 Watt de puissance, illuminé par une lampe d'halogène avec un filtre coupant l'infrarouge.

Sur cette figure 4.II.4, nous n'observons pas de diminution de l'absorbance du chromophore de la molécule et par conséquent, aucune décoloration de la solution aqueuse.

Sachant que le rayonnement infrarouge reçu par l'échantillon est en lien étroit avec la température acquise de ce dernier, nous avons donc décidé de faire une expérience dans le noir avec une plaque chauffante, afin d'atteindre la même température, que l'illumination précédente (64°C). Nous avons pris le même volume de solution en y introduisant le même échantillon que pour l'expérience avec la lampe d'halogène sans filtre d'Infrarouge, afin de comparer les cinétiques apparentes.

La figure 4.II.5 nous montre les mesures de cette expérience dans le noir et nous pouvons voir la même tendance que pour l'expérience à la lumière de la lampe d'halogène sans filtre Infrarouge : nous avons toujours la diminution du pic d'absorbance responsable de la couleur de la solution (610nm) et l'apparition d'un épaulement vers 710 nm.

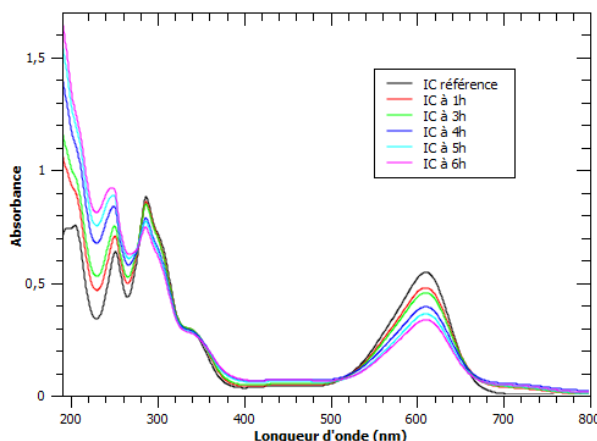


Figure 4.II.5 : Spectres d'absorbance IC dans le noir chauffé avec un échantillon déposé à 30 Watt de puissance.

Sur la figure 4.II.6, nous avons représenté la variation des cinétiques apparentes en fonction du temps des expériences pour les protocoles décrits ci-dessus. Pour cela, les absorbances des spectres ont été relevées au niveau de l'absorption du chromophore de la molécule du carmin d'indigo et à l'aide de la courbe de calibration à 610 nm, nous avons calculé les concentrations du colorant aux instants donnés.

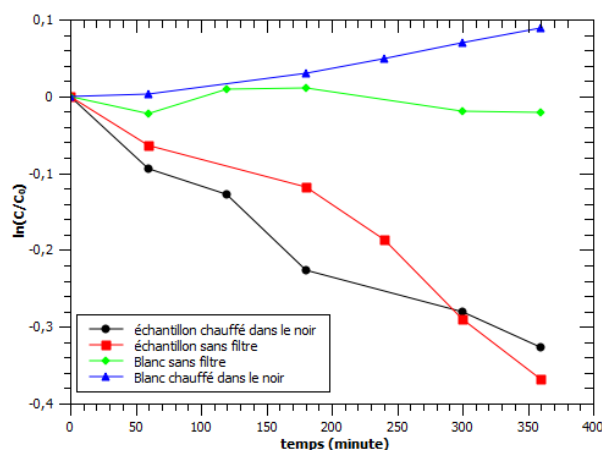


Figure 4.II.6 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les études de spectres du carmin d'indigo à l'halogène et chauffé dans le noir.

Le terme de « Blanc » sur la figure signifie que l'expérience a été menée sans couche mince. Ainsi, les « Blancs » représentés en vert et en bleu sur le graphique correspondent au colorant seul (i.e. sans film catalyseur) respectivement devant la lampe utilisée et sur un élément chauffant dans le noir. Nous observons que le colorant seul exposé à la lampe (courbe verte) est stable sans modification du chromophore de la molécule et par conséquent, il ne subit pas de photolyse à la lumière, tandis que le « Blanc » chauffé croît légèrement, ce qui est une conséquence de l'évaporation de l'eau : nous avons une légère baisse du volume. De ce fait, la quantité de matière du

colorant ne se dégrade pas, la concentration de celui-ci augmente dans notre bécher induisant une augmentation de l'absorbance, lors de la mesure. Pour les expériences avec l'échantillon déposé à 30 Watt à la lumière et chauffé dans le noir, nous pouvons observer la même tendance : une décroissance de la courbe. La courbe rouge a une pente plus grande que la courbe noire. À l'aide d'une régression linéaire, nous obtenons une cinétique apparente de $0,00097 \text{ min}^{-1}$ pour le système échantillon + halogène et une cinétique de $0,00090 \text{ min}^{-1}$ pour le système échantillon dans le noir + chauffage à 64°C . Dans l'ensemble, les cinétiques apparentes sont assez proches, ce qui suggère donc une similitude du mécanisme responsable de la décoloration. Ce petit écart peut s'expliquer par une légère différence de température entre les deux protocoles. Nous n'avons donc pas pu dissocier la température et l'infrarouge, puisque le mécanisme est similaire. Par la suite, nous avons privilégié la décoloration par la température dans le noir, que nous appellerons thermocatalyse. Nous ne savons pas, si le polluant se minéralise à la fin de la réaction, mais la présence de l'épaulement à 710 nm et l'augmentation des pics à 200 nm nous suggère que la molécule est dégradée. Cependant, les produits de dégradation restent dans la solution.

A la suite de cette partie, nous allons donc étudier la décoloration du carmin d'indigo par thermocatalyse de la solution aqueuse de colorant.

III - Application à la décoloration de solution aqueuse de carmin d'indigo par la température

Comme vu dans la partie précédente, nos couches minces décoloraient la solution aqueuse de carmin d'indigo, lorsqu'elles étaient soumises à un rayonnement infrarouge et/ou à un chauffage. Dans cette partie, les solutions étudiées sont toujours dans un bécher de 10 mL (avec un couvercle) posée sur une plaque chauffante. Dans ce bécher, nous plongeons une couche mince.

L'étude des paramètres influençant la décoloration de la solution sera menée. Par la suite, nous allons voir les caractéristiques cinétiques des échantillons élaborés avec différentes puissances. Grâce aux modèles d'Arrhenius et d'Eyring, nous allons calculer respectivement les énergies d'activation et les propriétés thermodynamiques des réactions de décoloration, à différentes températures pour le carmin d'indigo. Nous allons aussi voir, si nous avons de la pollution sur la surface de nos catalyseurs qui pourrait ralentir la réaction. Enfin, à l'aide de la plate-forme analytique de l'Université Picardie Jules Verne, la solution dégradée et la solution aqueuse de colorant seront étudiées via l'expérience d'ionisation par électronébuleuseur couplé avec un spectromètre de masse.

III.1 - Influence de la température dans le cas d'une couche mince

Dans la précédente partie, nous avons pu voir la décoloration du carmin d'indigo pour une température : 64°C. Pour commencer cette expérience, nous avons décidé d'étudier plus en détail l'effet de la température, sur la décoloration d'une solution d'IC par une couche mince élaborée à 30 W. Pour cela, les solutions sont chauffées à différentes températures avec la même concentration initiale. Nous utilisons le même échantillon (usagé voir III.6 de ce chapitre) pour chaque décoloration. Nous avons donc relevé les spectres d'absorbance au cours du temps pour chaque température, comme illustré par la figure 4.III.1.

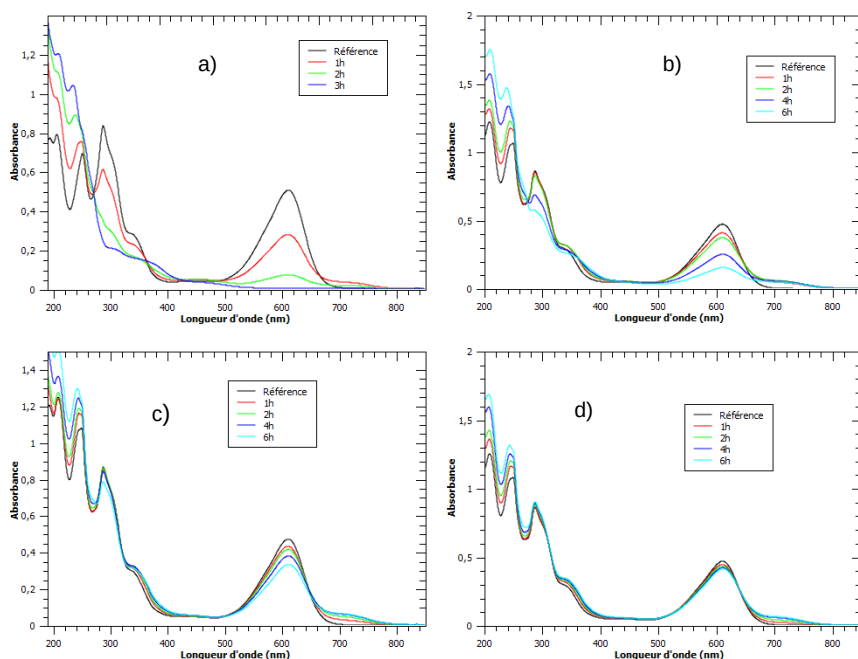


Figure 4.III.1 : Spectres d'absorbance du carmin d'indigo à différentes températures: a) 83°C, b) 75°C, c) 64°C et d) 57°C avec le même échantillon élaboré à 30 W.

Sur cette figure, une perte plus rapide du chromophore du carmin d'indigo à 610 nm peut être observée pour les fortes températures par rapport aux faibles températures. En relevant les absorbances au niveau du chromophore de la molécule, nous avons calculé les concentrations du colorant au cours du temps.

Par la suite, le modèle de Langmuir-Hinshelwood nous a permis de calculer les cinétiques apparentes de la réaction de décoloration de la solution de carmin d'indigo, à partir de la régression linéaire du modèle de chaque température, comme représenté dans la figure 4.III.2.

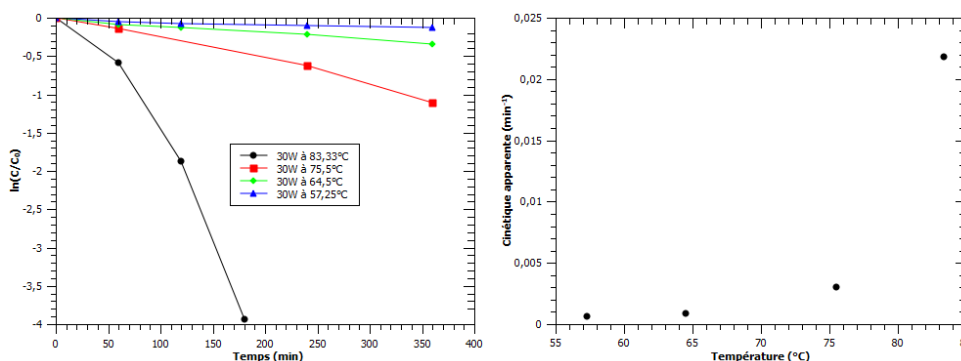


Figure 4.III.2 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour l'échantillon de 30 W à différentes températures à gauche et à droite représentation des cinétiques apparentes en fonction des température de la décoloration.

Ainsi sur la figure 4.III.2, l'évolution de la cinétique nous permet d'affirmer que la température favorise la cinétique apparente de la réaction. L'accélération avec la croissance de température peut donc être justifiée par l'amélioration des mécanismes d'adsorption et de désorption, de la diffusion du polluant sur la surface ou sur le mécanisme de décoloration de la molécule.

De ce fait, nous allons utiliser une température proche de 80°C, afin d'avoir une cinétique rapide de décoloration. Au-delà de cette température, l'ébullition de l'eau favoriserait l'évaporation du solvant.

III.2 - Influence de la concentration initiale sur la réaction de décoloration

Dans cette partie, nous allons suivre la réaction de décoloration avec différentes concentrations initiales du colorant. Cette réaction sera faite pour une température fixée à 80°C et pour chaque concentration, nous utiliserons des échantillons différents, mais élaborés de la même façon à savoir :

- Une puissance de dépôt égale à 30 Watt.
- Un temps d'élaboration de 10 minutes.
- Des flux respectifs de 35 sccm d'argon et de 1,2 sccm de cyclohexane.

Sur la figure 4.III.3, nous pouvons voir un exemple des spectres d'absorbance de la solution aqueuse du carmin d'indigo, à différents moments de dégradation.

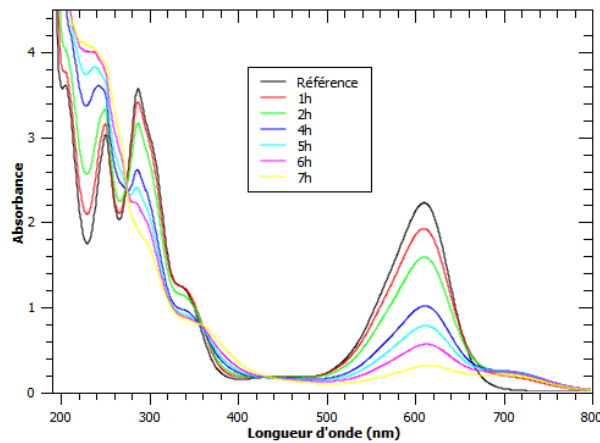


Figure 4.III.3 : Spectres d'absorbance d'une solution mère à $11,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'un dépôt de 30 W à température moyenne d'environ 80°C .

Le graphique de la figure 4.III.3 est similaire aux graphiques précédents de décoloration de la partie « de la photocatalyse à la thermocatalyse », puisque nous avons l'épaulement à 710 nm à côté du pic d'absorbance principal du chromophore de la molécule. Les seules différences sont les valeurs d'absorbance plus importantes, car d'après la loi de Beer-Lambert, plus la concentration est élevée, plus l'absorbance de la solution est importante.

Nous avons donc réalisé les spectres d'absorbance pour les concentrations suivantes : $11,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $6,56 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $3,62 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et enfin, $2,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. A l'aide de notre courbe de calibration, les concentrations du colorant dans la solution ont été déterminées par le biais du pic d'absorbance à 610 nm.

Avec ces concentrations, nous avons utilisé le modèle de Langmuir-Hinshelwood, comme illustré sur la figure 4.III.4. Cette figure nous montre que, lorsque nous augmentons la concentration de polluant dans la solution aqueuse, nous diminuons la pente du modèle.

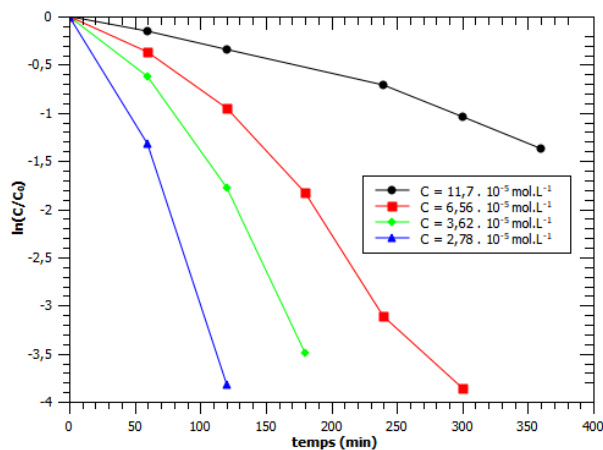


Figure 4.III.4 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations de colorant de carmin d'indigo à température fixée.

En reprenant la figure ci-dessus, une régression linéaire a été faite pour chaque courbe de concentration. Avec cette régression, nous avons obtenu les cinétiques apparentes de chaque expérience. Chaque cinétique en fonction de la concentration a été reportée dans le même graphique, comme illustré dans la figure 4.III.5.

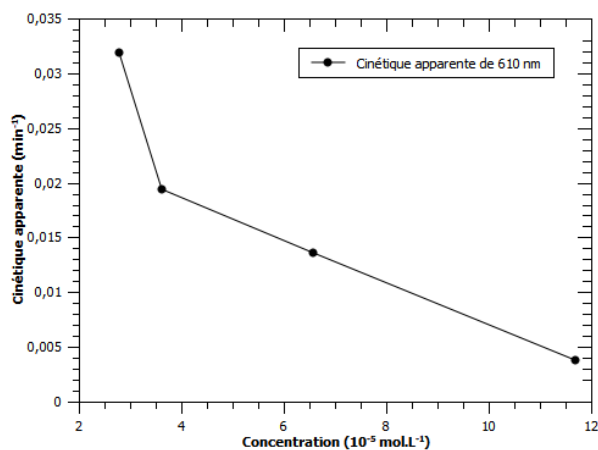


Figure 4.III.5 : Cinétiques apparentes en fonction des concentrations initiales du colorant.

La figure 4.III.5 nous montre bien l'observation faite sur la figure précédente : la cinétique apparente de la décoloration croît, lorsque la concentration initiale de colorant dans la solution aqueuse baisse.

Cette observation a déjà été faite avec l'activité photocatalytique des ions chrome [Li3] en solution et nous montre bien que la vitesse de réaction des ions décroît avec l'augmentation de la concentration du polluant dans la solution aqueuse.

Cette observation est assez simple à comprendre et nous pouvons la schématiser de la façon suivante :

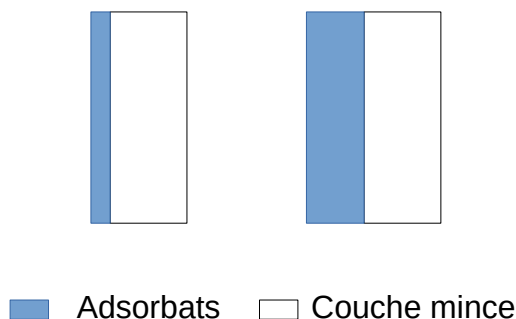


Figure 4.III.6 : Schéma de polluant adsorbé sur la surface pour faible concentration sur la gauche et pour forte concentration sur la droite.

La figure 4.III.6 illustre parfaitement le contexte, c'est-à-dire que selon la concentration de colorant l'adsorption varie. Comme nous avons plus de molécules, le nombre d'adsorption croît avec la concentration, alors que la cinétique de réaction est stable comme expliqué dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les sites de réactions se retrouvent donc « bouchés » et il en résulte une diminution de la cinétique apparente de dégradation.

Une autre observation intéressante peut être également faite à partir de la figure 4.III.3. Nous pouvons observer l'évolution de l'épaule du chromophore vers 710 nm. Le relevé de l'absorbance à cette longueur d'onde nous a permis de tracer l'évolution de la courbe au cours du temps, comme représenté dans la figure 4.III.7.

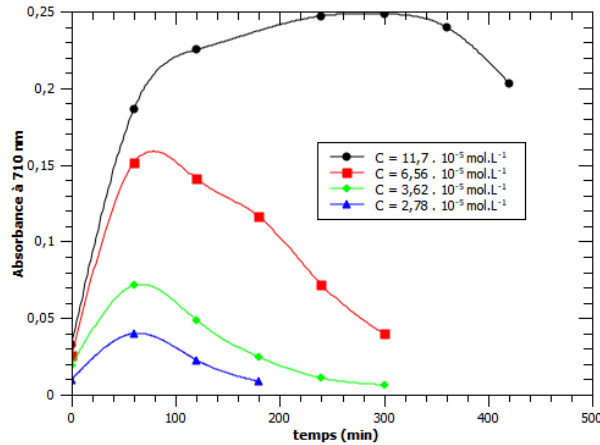


Figure 4.III.7 : Evolution de l'épaulement du chromophore de la molécule du carmin d'indigo en fonction du temps lors de la décoloration.

La figure 4.III.7, nous permet de constater que cet épaulement croît avec le temps de réaction de la solution, mais après un certain temps de réaction, ce pic se met à baisser alors que la réaction de décoloration est encore en cours. Nous pouvons donc dire que la molécule subit un état de transition avant de se décolorer. Cet état s'explique par l'apparition d'une nouvelle molécule de transition qui induit la décoloration de notre solution. Cependant, cette molécule disparaît après un certain temps, ce qui nous permet de dire, que c'est une étape de transition. Nous pouvons aussi observer que l'augmentation de la concentration du colorant dans la solution augmente l'intensité du pic à 710 nm : donc d'après la loi de Beer-Lambert, la concentration de cet élément de transition augmente. Nous pouvons également noter que plus la concentration du polluant augmente, plus la durée de la baisse des courbes augmente (transition plus longue). Cela suggère que la vitesse de passage du carmin d'indigo vers l'élément de transition est plus rapide que la dégradation de cet élément.

L'article de Tavelleli [Tavelleli] parle de cet épaulement comme étant un complexe de cuivre et de carmin d'indigo. Dans ce travail, le cuivre en solution aqueuse est mélangé avec le colorant et forme un complexe présentant le même épaulement que nos spectres d'absorbance vers 710 nm. Cet article ne relate pas de la baisse de cet épaulement au cours du temps. Cependant, lorsque les auteurs rajoutent des ions phosphate mono-hydrogéné (HPO_4^{2-}), le chromophore de la molécule revient dans son état de base et l'épaulement décroît; tandis que dans notre cas, les deux contributions à 610 nm et à 710 nm décroissent conjointement passé un certain temps. Un travail similaire, réalisé par Zanoni et al. [Zanoni], observe également deux pics à 610 nm et à 710 nm qui diminuent après 10 minutes de réaction. Cette « séquestration » du colorant, comme dit dans l'article de Zanoni, repose sur la catalyse homogène. Dans notre cas, nous nous situons dans la catalyse hétérogène (solide et liquide) et nous supposons donc que les deux milieux ne se mélangent pas. Cette hypothèse sera à confirmer par la suite sur les spectres ESI-MS. De ce fait, nous attribuons donc cet épaulement à un état de transition de la molécule induit par les particules de cuivre de notre couche mince et non au passage du cuivre de nos couches vers la solution.

III.3 - Influence de la surface réelle (visuelle) du catalyseur sur la réaction de décoloration

Dans cette sous-partie, une expérience sur un volume fixé de 10mL sera faite avec une concentration fixée de $2,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et une température maintenue à environ 80°C , mais avec une surface de catalyseur variable. Ainsi, nous avons relevé les spectres d'absorbance de la solution de carmin d'indigo au cours du temps, comme par exemple dans la figure 4.III.8.

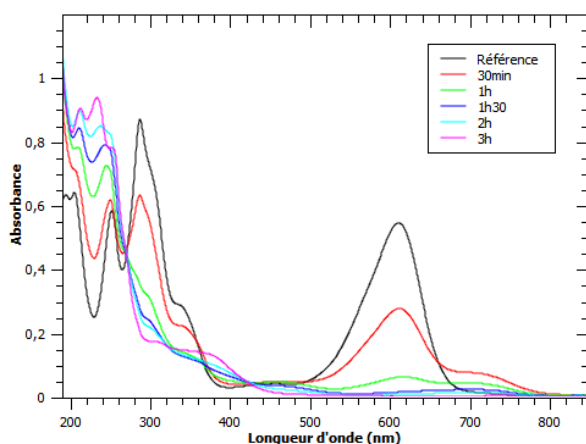


Figure 4.III.8 : Spectres d'absorbance d'une solution à $2,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en présence d'une surface de $11,11 \text{ cm}^2$ à température moyenne d'environ 80°C .

En relevant les spectres absorbances à 610 nm pour différents paramètres de surface comprise entre $2,78 \text{ cm}^2$ et $11,11 \text{ cm}^2$, la loi de Beer-Lambert a permis de calculer les concentrations et ainsi de représenter graphiquement les évolutions des courbes du modèle de Langmuir-Hinshelwood, comme illustré sur la figure 4.III.9.

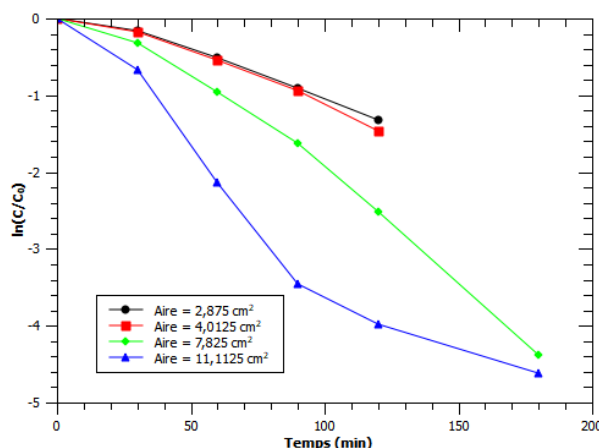


Figure 4.III.9 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes surfaces de catalyseurs plongées dans une solution de carmin d'indigo à température fixée.

Cette figure nous montre que les pentes des courbes du modèle croissent avec la surface du catalyseur. En utilisant une courbe de tendance linéaire, nous obtenons les cinétiques apparentes de nos surfaces de catalyseurs pour un volume fixé.

Les cinétiques sont alors relevées et mises dans un graphique en fonction de la surface du catalyseur, comme représentées dans la figure 4.III.10. Nous observons que la cinétique apparente de décoloration augmente avec la surface du catalyseur, cela s'explique par le nombre plus important de sites actifs et donc une vitesse de décoloration qui augmente.

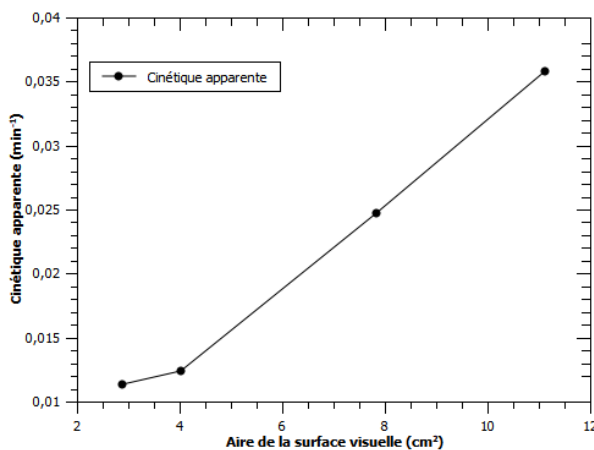


Figure 4.III.10 : Cinétiques apparentes en fonction de la surface du catalyseur.

Du point de vue industriel et en général, il faut minimiser le temps de dépollution des solutions. La solution communément adoptée est d'augmenter la surface du catalyseur pour avoir plus de sites actifs, comme par exemple en adoptant des structures en nid d'abeilles dans le cas des pots catalytiques de nos voitures (illustration de la figure 4.III.11).

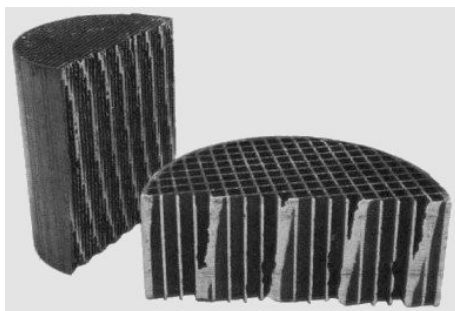


Figure 4.III.11 : Image d'un pot catalytique découpé.

Nous pourrions ainsi déposer nos couches minces sur la surface d'un substrat en forme de nid d'abeilles, ce qui augmenterait la vitesse de décoloration pour un volume donné.

Comme pour la dernière sous partie, les absorbances de l'épaulement à 710 nm ont été relevées et nous avons résumé les résultats dans un graphique illustrés par la figure 4.III.12 en fonction du temps de la décoloration de la solution aqueuse du carmin d'indigo.

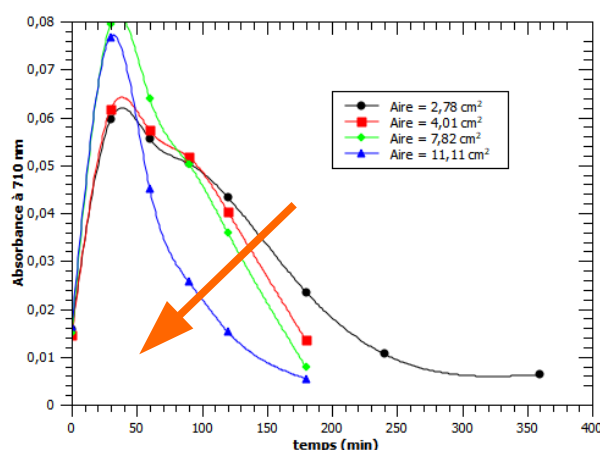


Figure 4.III.12 : Evolution de l'épaulement à 710 nm pendant la décoloration du carmin d'indigo en fonction du temps.

Nous observons sur cette figure, une diminution du temps de présence de cet épaulement, quand nous augmentons la surface du catalyseur (flèche orange). Nous remarquons aussi que pour la plus grande aire de catalyseur (11,11 cm²), le produit intermédiaire diminue rapidement, laissant supposer que cette surface présente suffisamment de sites actifs pour absorber le colorant et le transformer en produit intermédiaire avant de dégrader ce dernier. Pour les surfaces plus petites, nous notons une stagnation de l'absorbance entre 30 min et 100 min, qui suggère que les sites sont saturés et que la cinétique est limitée par le relargage du produit intermédiaire dans la solution (la figure 4.III.9 montre que le colorant est dégradé de manière régulière au cours du temps).

II.4 - Influence du temps de dépôt sur la décoloration du carmin d'indigo

Dans cette partie, l'étude de l'influence du temps de dépôt sera menée (c'est-à-dire l'épaisseur du matériau déposé) sur la cinétique de décoloration d'une solution de carmine d'indigo. Pour cette étude, nous allons utiliser des couches minces déposées sur un substrat de verre avec des temps de dépôt allant de 10 min à 40 min, 10mL de solution à la concentration de $2,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, et une température de 80°C. Nous avons mesuré les absorbances de la solution aqueuse en fonction du temps pour les différents dépôts, comme par exemple sur la figure 4.III.13.

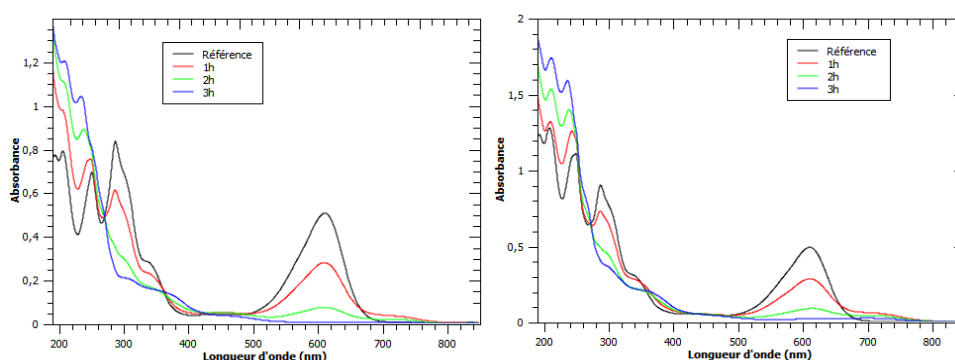


Figure 4.III.13 : Spectres d'absorbance du carmin d'indigo avec un dépôt de 10 min à gauche et avec un dépôt de 40 min à droite.

Sur cette figure, nous observons que les dégradations avec un temps de dépôt de 10 min et de 40 min sont similaires. Comme précédemment, en relevant les absorbances du pic du chromophore de la molécule dans le domaine visible, nous avons calculé la concentration à l'aide de la loi de Beer-

Lambert et tracé le graphique du modèle de Langmuir-Hinshelwood, comme illustré sur la figure 4.III.14. De cette figure, nous observons que les pentes croissent avec le temps de dépôt décroissant.

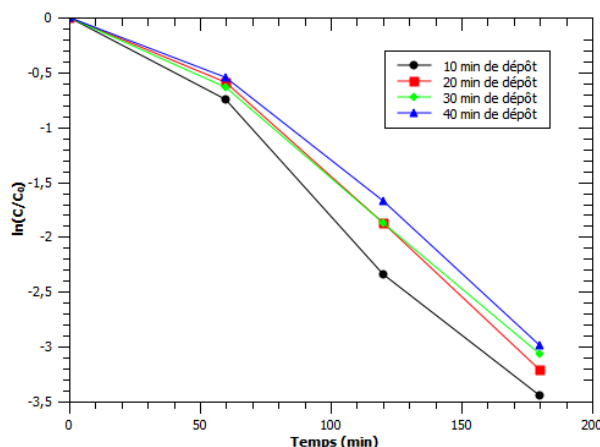


Figure 4.III.14 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différents temps de dépôt de couches minces plongées dans une solution de carmin d'indigo à température fixée.

Du calcul de ces courbes, nous avons pu extraire les cinétiques apparentes des échantillons en fonction du temps de dépôt que nous avons tracés et représentées sur la figure 4.III.15.

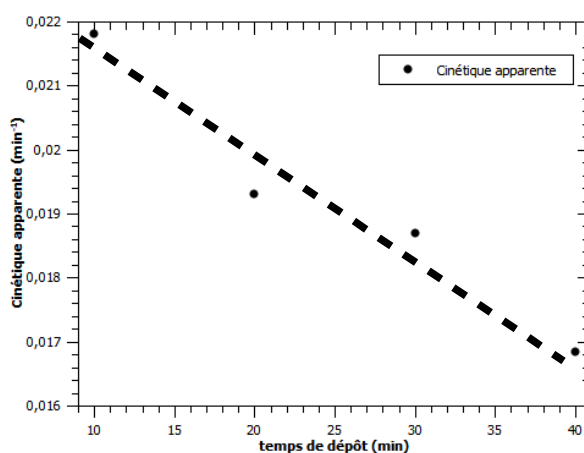


Figure 4.III.15 : Cinétiques apparentes en fonction du temps de dépôt.

De ce fait, nous observons une décroissance de la cinétique apparente de dégradation avec l'augmentation du temps de dépôt. Les valeurs de cinétique montrent un comportement quasi-linéaire avec le temps de dépôt. Cette diminution ne peut être attribuée à une perte de rugosité ou de surfaces disponibles, puisque les clichés SEM de surface ou en coupe transversale ne montrent pas de changement notable de la microstructure (voir chapitre III partie III.5.b). Nous pouvons même supposer que l'augmentation d'épaisseur des films augmente la surface disponible du fait de la structure colonnaire. Différents articles montrent également que l'augmentation de la surface ou de la masse de catalyseur induit une augmentation de la cinétique [Moore] [Harris]. D'autre part, les propriétés physiques de nos films ne sont pas non plus modifiées par le temps de dépôt. Une hypothèse, pour expliquer la diminution de la cinétique apparente, serait que l'augmentation de la surface active initiale de nos films induit une forte adsorption des molécules d'IC dans la couche générant une situation de blocage (que même un brassage extérieur n'est pas capable de lever).

III.5 - Influence de la puissance de dépôt sur la décoloration du carmin d'indigo

Dans le chapitre 3 consacré à la caractérisation de nos couches minces, nous avons vu que la puissance RF appliquée sur la cible, lors du dépôt, influençait fortement le pourcentage de cuivre contenu dans les films déposés.

Dans cette partie, nous présentons les résultats de dégradation obtenus par des échantillons déposés à 10 W, 20 W, 30 W, 35 W, 40 W, 45 W et 50 W. Pour la dégradation, nous avons utilisé 10mL de solution à la concentration de $2,76 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et quatre températures de dégradation 60°C, 65°C, 75°C et 80°C. A noter que le même échantillon a été utilisé pour les quatre températures.

Un exemple des courbes d'absorbance optique est présenté sur la figure 4.III.16 pour un échantillon déposé à 10 W et 50 W. La figure 4.III.16 nous permet d'observer une grosse différence entre un échantillon élaboré à 10 W et un autre élaboré à 50 W. Nous pouvons voir une décoloration complète de la solution en 3h avec l'échantillon déposé à 50 W, tandis que pour l'échantillon de 10 W la décoloration est à peine à 50% après 6h de réaction.

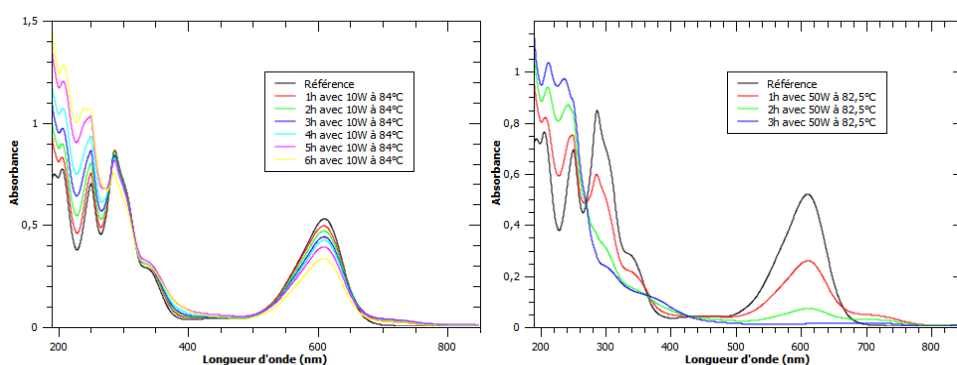


Figure 4.III.16 : Spectres d'absorbance du carmin d'indigo avec un dépôt de 10 W à 84°C à gauche et avec un dépôt de 50 W à 82,5°C à droite.

Comme vu dans le chapitre 3, la puissance influe sur l'épaisseur de l'échantillon et sur le pourcentage de cuivre incorporé dans la matrice. L'épaisseur n'est pas forcément dans le cas de notre système hétérogène un critère pertinent, comme l'a montré la partie III.5. La différence de cinétique entre les échantillons à 10 W et 50 W peut sans doute être attribuée à la teneur en cuivre. Comme pour tous les graphiques d'absorbance du colorant de carmin d'indigo, nous avons relevé les absorbances du pic situé dans le domaine visible (correspondant au chromophore de la molécule) au cours du temps et ainsi, calculé la concentration à l'aide de la courbe de calibration obtenue par la loi de Beer-Lambert. Une fois tout cela fait, les graphiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été tracés comme représenté sur la figure 4.III.17.

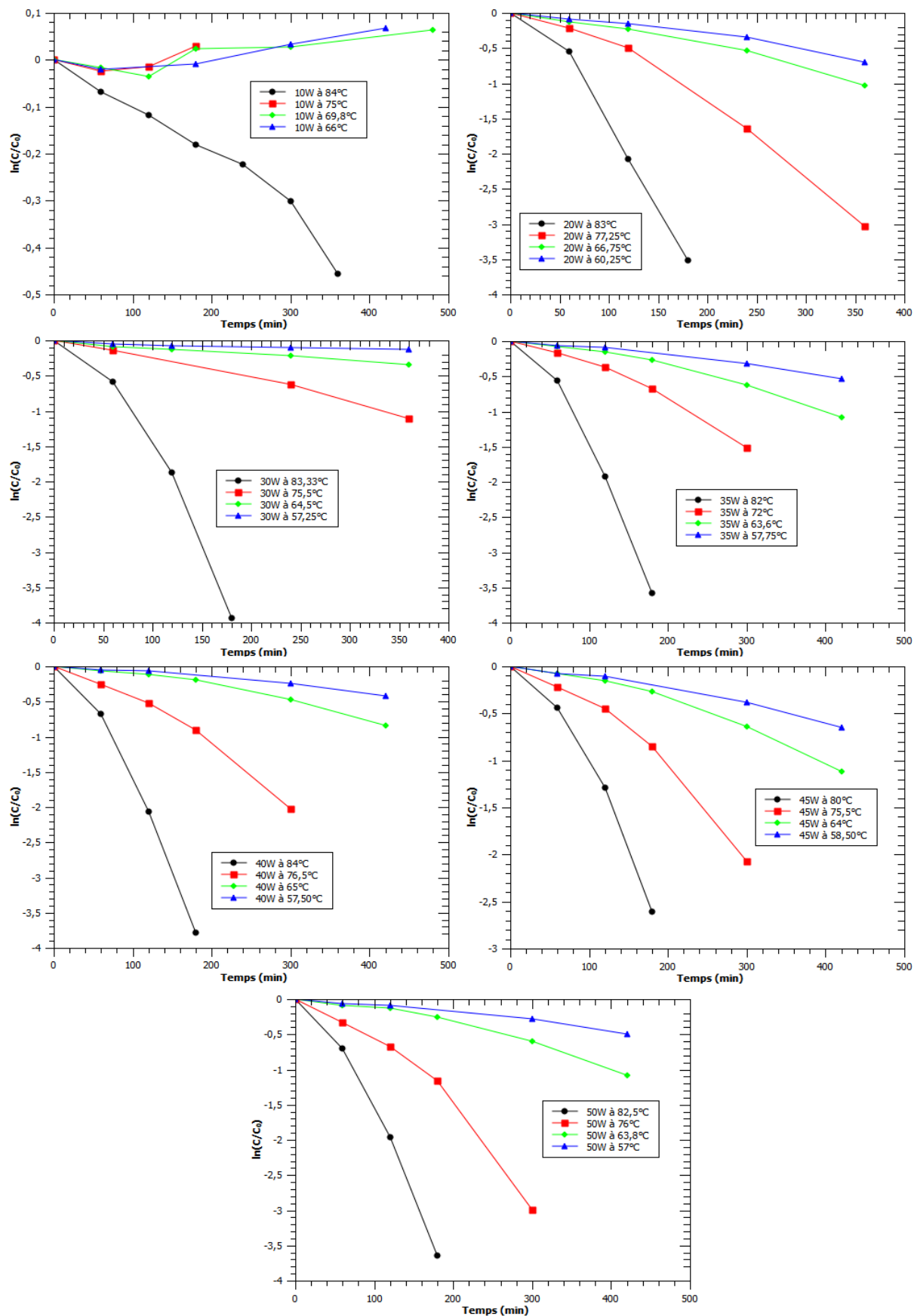


Figure 4.III.17 : Modèles de Langmuir-Hinshelwood pour différentes puissances de couches minces plongées dans une solution de carmin d'indigo à température variable.

L'observation la plus flagrante dans la figure 4.III.17 est l'influence de la température, puisque lorsque la température augmente, la vitesse apparente de dégradation augmente. Ce résultat avait déjà été observé dans la partie III.1. Cette observation peut être justifiée du point de vue du modèle de Langmuir-Hinshelwood, puisque la température facilite l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface. En regardant de plus près la solution, nous avons pu observer des courants de convections dans celle-ci dus à la température. La convection correspond à un mouvement dans un fluide entraînant un échange de chaleur entre la surface de catalyseur et le fluide. Ce mouvement peut alors favoriser les mécanismes d'adsorption et de désorption du carmin d'indigo. Ce phénomène a pu aussi être observé sur un verre métallique dopé avec de la poudre de Fer pour la dégradation d'orange de méthylène [Xie].

La couche mince déposée à 10 W montre également un comportement spécifique : en dessous d'une température de 80°C, il n'y a pas de dégradation du colorant. La figure 4.III.18 montre en détail les courbes d'absorbances de cette couche pour une température de 66°C et 84°C.

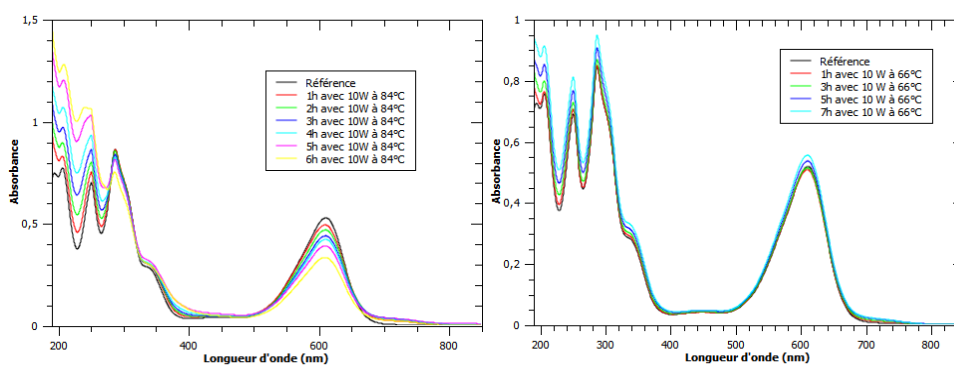


Figure 4.III.18 : Spectres d'absorbance du carmin d'indigo avec un dépôt de 10 W à 84°C à gauche et à 66°C à droite.

Sur la figure 4.III.18 à droite pour une faible température, l'augmentation du pic d'absorbance de la molécule suggère une évaporation de la solution qui augmenterait la concentration du colorant. Dans notre protocole expérimental, la première décoloration est faite à la plus haute température, puis nous diminuons celle-ci. Pour expliquer l'arrêt de la coloration aux basses températures, nous devons nous demander si le cuivre ne s'est pas modifié ou si la première dégradation à 84°C n'a pas désactivé le catalyseur. Dans les catalyses hétérogènes ou homogènes, la désactivation s'apparente au recouvrement des sites actifs d'adsorption et de désorption, c'est-à-dire des sites responsables de la dégradation par de la pollution après dégradation, appelée communément effet de coke [Guisnet].

Le paramètre température, comme expliqué ci-dessus, contrôle la vitesse de rencontre des réactifs. Au niveau moléculaire, la température apporte une énergie d'agitation thermique et augmente la probabilité des chocs entre les réactifs : le colorant et le catalyseur. Ce type de paramètre est beaucoup utilisé en chimie, comme par exemple pour caractériser l'activité enzymatique [Terres], mais aussi en biochimie dans la catalyse de molécule biologique [Snider]. Dans ces articles, les auteurs utilisent des modèles pour caractériser thermodynamiquement les mécanismes catalytiques. De ce fait, nous allons développer la description des modèles dit d'Arrhénius et d'Eyring.

III.5.a - Modèle d'Arrhénius

Le modèle d'Arrhénius a été établi pour la première fois dans les travaux de thèse de Svante August Arrhénius, portant sur la conductivité des électrolytes. Par la suite, il travailla sur une théorie de dissociation des molécules dans les électrolytes. Il reçoit le prix Nobel en 1903 pour ce travail.

La loi d'Arrhénius est une loi empirique reposant sur des résultats observés expérimentalement dans plusieurs cas de cinétique chimique de dissociation. Cette loi s'écrit sous la forme de :

$$k = A \cdot e^{\frac{-E^\ddagger}{R T}} \quad \text{éq. 12}$$

- × k : la constante de vitesse de la réaction dans notre cas la vitesse apparente de décoloration.
- × A : le facteur pré-exponentiel appelé aussi facteur de fréquence prenant en compte la fréquence des collisions et des effets stériques.
- × E^\ddagger : l'énergie d'activation d'Arrhénius donnée en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- × R : la constante des gaz parfaits égale à $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- × T : la température du système.

L'effet stérique correspond à la prise en compte des espaces atomiques dans une molécule, c'est-à-dire que le déplacement des atomes induit un coût énergétique important lors d'une réaction chimique de dissociation. L'énergie d'activation correspond au seuil d'énergie des réactants pour se transformer en produit lors de la réaction. Dans notre cas, nous avons donc calculé les cinétiques apparentes pour chaque température de décoloration de la solution aqueuse. La représentation de $\ln k$ en fonction de l'inverse de T nous a permis de calculer l'énergie d'activation de la décoloration, comme illustré sur la figure 4.III.19. Ainsi, l'approximation linéaire de ce type de graphique, nous permet de calculer l'énergie d'activation.

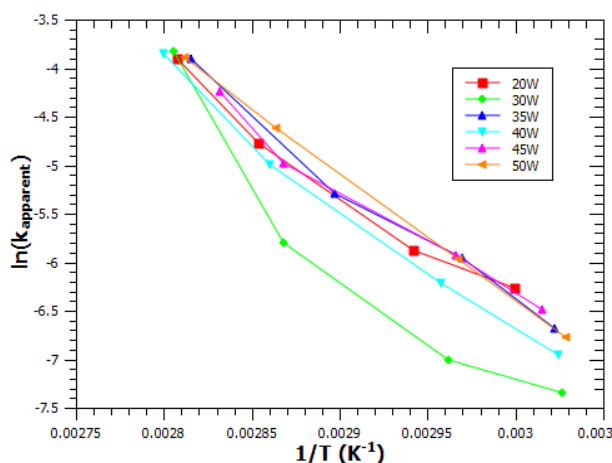


Figure 4.III.19 : Représentation d'Arrhénius pour chaque couche mince déposée à différente puissance.

Nous pouvons ainsi observer sur la figure 4.III.19 que les pentes des couches minces sont quasi-similaires exceptée pour la couche à 30 W qui montre une pente plus forte. Dans le cas de celle déposée à 10 W, la limite de $\ln x$, lorsque x tend vers 0 pour $x > 0$, est égale à $-\infty$ et de ce fait, la pente de la courbe serait beaucoup plus grande que les autres pentes. Nous avons donc

calculé les énergies d'activation de la décoloration que nous avons tracées en fonction de la puissance de dépôt, comme représenté par la figure 4.III.20.

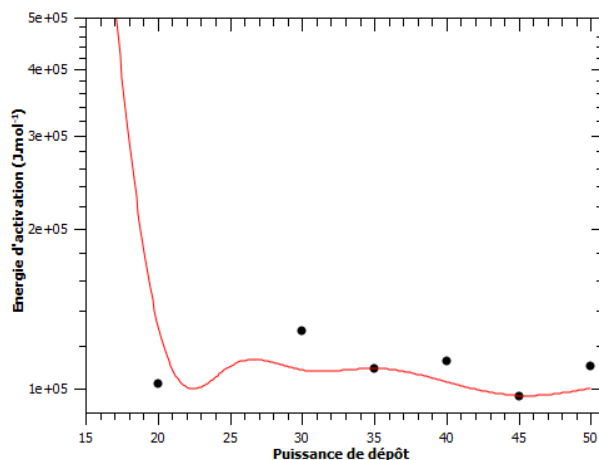


Figure 4.III.20 : Représentation des énergies d'activation de la réaction de décoloration et l'allure générale en rouge de cette représentation.

Cette représentation montre qu'un échantillon élaboré avec une faible puissance comprise entre 0 W et 10 W possède une énergie d'activation proche de « l'infini », alors qu'à partir de 20 W, l'énergie d'activation se stabilise aux alentours de 120 kJ.mol⁻¹. Ainsi avec une faible concentration de cuivre, l'échantillon dégrade beaucoup plus lentement la solution de carmin d'indigo et se désactive plus rapidement. A noter que nous avons calculé un facteur de fréquence de l'ordre de 10¹⁴ min⁻¹. Ce facteur est proportionnel à la fréquence des chocs entre la molécule et le catalyseur.

III.5.b - Modèle d'Eyring

Au début du XX^{ième} siècle, après le travail d'Arrhénius, les chercheurs voulaient expliquer les réactions chimiques d'un point de vue théorique en s'aidant de l'approche empirique. Le modèle d'Eyring découle de la théorie de transition, aussi appelé théorie du complexe activé, développée simultanément dans les années 30 par Eyring, Evans et Polanyi [Eyring] [Evans].

Le modèle d'Eyring repose sur trois approches :

- L'aspect thermodynamique en reprenant les principes d'entropie, d'enthalpie, d'énergie libre de Gibbs... [Corriou].
- La cinétique en s'appuyant sur la théorie des collisions dans la cinétique des gaz étendue au milieu liquide/aqueux.
- Enfin, la base du modèle repose essentiellement sur la mécanique statistique.

Pour une réaction simple avec un catalyseur, la réaction $A \rightarrow B$ a pour vitesse $v = k_{\text{apparent}} [A]$. La théorie de l'état de transition propose que la réaction passe par un état intermédiaire (ET). L'état intermédiaire est appelé aussi complexe activé ou état de transition et se positionne aux cols ou au sommet d'un maximum d'énergie potentielle (voir figure 4.III.21). Par conséquent, cela implique un équilibre particulier (ou quasi-équilibre) avec les réactifs. La position de ce complexe entraîne une possibilité d'évolution vers le produit qui se résume par l'équation : $A \rightleftharpoons A^\ddagger \rightarrow B$. La réaction est donc irréversible pour le produit issu de la décomposition du complexe activé.

En reprenant les vitesses de chaque mécanisme au première ordre (modèle de Langmuir-Hinshelwood), nous pouvons écrire :

$$k_{\text{apparent}} [A] = k^\ddagger [A^\ddagger]$$

Par conséquent, nous avons aussi :

$$k = k^\ddagger \frac{[A^\ddagger]}{[A]} = k^\ddagger K^\ddagger \quad \text{éq 4.13}$$

× K^\ddagger : la constante d'équilibre entre le complexe activé et les réactifs.

En posant $k^\ddagger = \kappa \nu$, où κ représente une constante dite de coefficient de transmission et ν la fréquence de vibration de la conversion du complexe, et avec la formule obtenue par la mécanique statistique (fonction de partition...):

$$K^\ddagger = \frac{k_B T}{h \nu} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{éq 4.14}$$

Nous avons la formule qui s'écrit sous la forme de :

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad \text{éq 4.15}$$

× ΔG^\ddagger : l'enthalpie libre d'activation représentant la différence d'énergie entre le réactif et l'état de transition.

Dans ce type d'équation, nous supposons qu'il n'y ait pas d'effet tunnel dans la réaction et donc $\kappa=1$ [Di Tommaso]. Or en reprenant les grandeurs thermodynamiques, nous pouvons écrire que :

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad \text{éq 4.16}$$

- × ΔH^\ddagger : l'enthalpie d'activation.
- × T : la température thermodynamique.
- × ΔS^\ddagger : l'entropie d'activation.

Par conséquent, l'équation d'Eyring s'écrit de la façon suivante :

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad \text{éq 4.17}$$

Dans notre cas pour obtenir les propriétés thermodynamiques, nous écrivons l'équation sous sa forme linéaire :

$$\ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad \text{éq 4.18}$$

Pour pouvoir utiliser cette formule, nous devons donc décolorer une solution à diverses températures et relever les vitesses apparentes de la réaction.

Nous pouvons ainsi représenter sur la figure 4.III.21, à l'aide de la surface d'énergie potentielle, la réaction avec et sans catalyseur en prenant en compte le postulat de Hammond [Hammond]

énonçant que l'état de transition d'une réaction exothermique se rapproche des réactifs, alors que pour la réaction endothermique, ce sera une ressemblance aux produits.

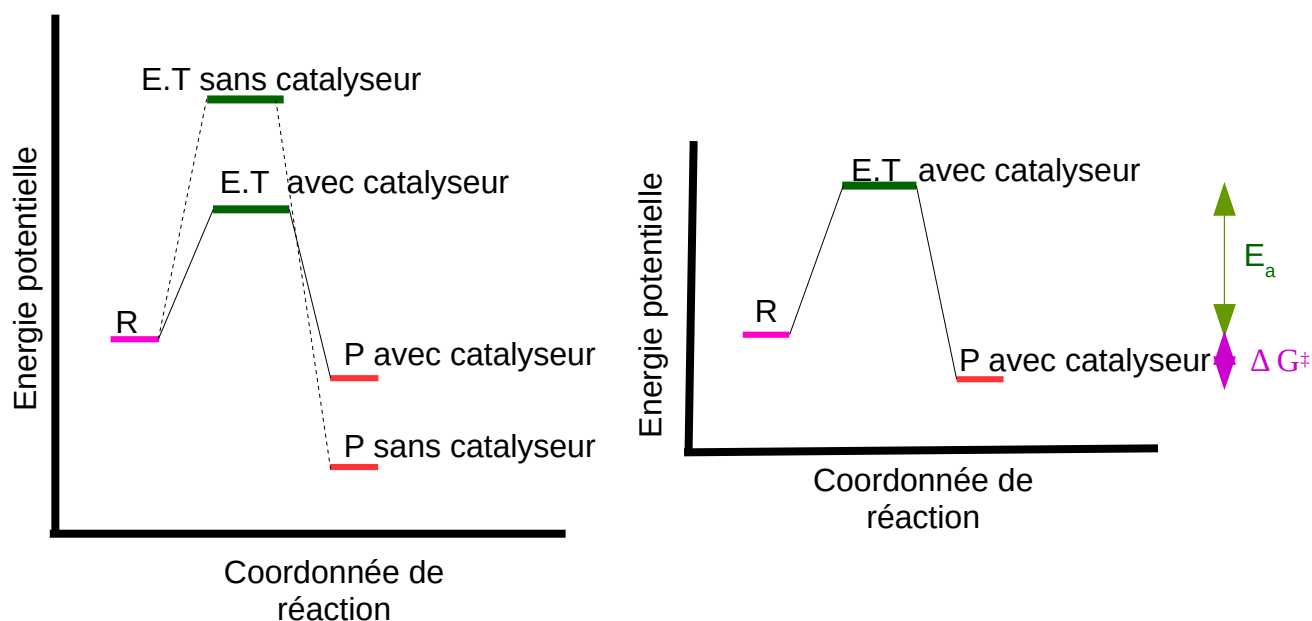


Figure 4.III.21 : Diagramme des réactions avec et sans catalyseur à gauche et diagramme de réaction avec catalyseur (thermodynamique) à droite.

Nous supposons que les produits sont différents avec et sans catalyseur, puisque sur le long terme le colorant se décompose et notre spectre dans l'ultraviolet augmente.

D'autre part, nous avons représenté les propriétés thermodynamiques dans le diagramme à droite sur la figure 4.III.21.

En traçant, la courbe $\ln \frac{k}{T}$ fonction de $\frac{1}{T}$ comme dans la figure 4.III.22, nous obtenons donc

une droite dont la pente $\frac{-\Delta H^\ddagger}{R}$ et l'ordonnée à l'origine $\ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}$.

$$\times k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}.$$

$$\times R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}.$$

$$\times h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1} = 1,10 \cdot 10^{-35} \text{ J.min}^{-1}.$$

Comme pour le modèle d'Arrhénius, la tendance du dépôt de la couche mince à 10 W est une limite de $\ln x$ lorsque x tend vers 0 pour $x > 0$ qui est égale à $-\infty$ et de ce fait, la pente de la courbe est beaucoup plus grande que les autres pentes.

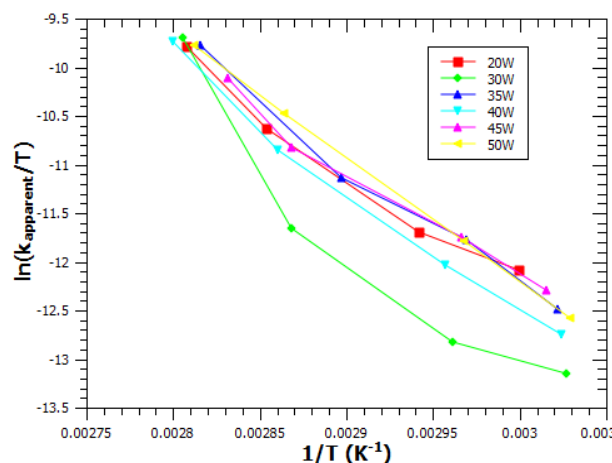


Figure 4.III.22: Modèle d'Eyring pour différentes puissances de dépôt.

La tendance des valeurs de l'enthalpie d'activation est similaire à la représentation d'Arrhénius, puisque seul k_{apparent} est divisé par la température. Nous avons toujours le dépôt de 30 W avec une plus grande pente que les autres (excepté avec la limite de 10 W).

Cette observation s'explique par la possibilité de la désactivation du catalyseur qui sera justifiée dans la prochaine partie (comparaisons des effets de pollutions sur la surface du catalyseur). En utilisant les valeurs numériques des constantes thermodynamiques, nous avons pu calculer les propriétés thermodynamiques grâce à la théorie de l'état de transition développée ci-dessus et ainsi, nous avons tracé ces propriétés thermodynamiques d'activation comme représentées sur la figure 4.III.23.

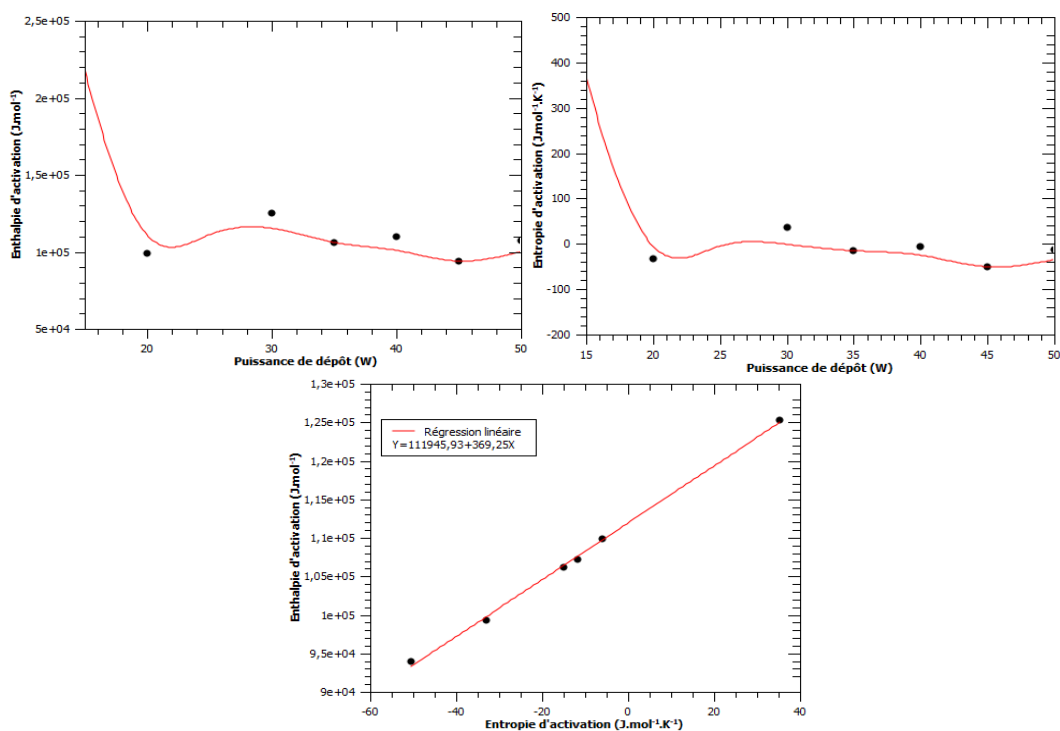


Figure 4.III.23 : Représentation de l'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger à gauche) et l'entropie d'activation (ΔS^\ddagger à droite) en fonction de la puissance de dépôt. (En bas) représentation de la compensation entropie-enthalpie d'activation.

L'enthalpie d'activation, ΔH^\ddagger , est toujours positive donc cela suggère que la réaction est endothermique, c'est-à-dire que le système absorbe la chaleur pour effectuer la décoloration.

La représentation du bas de la figure 4.III.23 repose sur la compensation entropie-enthalpie, comme illustré dans l'article d'Exner [Exner]. La formule de la régression linéaire correspond à l'énergie libre de Gibbs du système de décoloration avec $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T.\Delta S^\ddagger$. Nous pouvons donc écrire cette formule de la façon suivante : $\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T.\Delta S^\ddagger$ et ainsi, poser des constantes sous la forme de α et β , nous donnant donc : $\Delta H^\ddagger = \alpha + \beta \Delta S^\ddagger$, où α et β possèdent la même dimension que ΔG^\ddagger et T . Dans l'article d'Exner, α est apparenté à ΔH_0^\ddagger qui n'est pas détaillé et par conséquent, nous ne nous en servons pas. Cependant, β est appelé température isocinétique et représente la température à laquelle toutes les réactions possèdent la même cinétique apparente de décoloration. β est égal à 96,1°C dans notre cas et si nous faisons les expériences à cette température, nous aurions donc la même cinétique.

III.6 - Comparaisons avec (dépôt usagé) et sans (dépôts neufs) pollution sur la surface du catalyseur

Dans cette sous-partie, nous allons refaire les mêmes expériences que dans la partie III.1 (échantillon déposé à 30 W – variable : la température). La seule différence avec l'ancienne expérience repose sur le fait, que nous allons changer d'échantillon à chaque température.

Nous avons donc relevé les absorbances pour chaque température en fonction du temps, comme illustré sur la figure 4.III.24 à gauche. Ainsi, nous avons donc comparé pour une température similaire de 64°C le spectre non utilisé pour la catalyse (neuf) avec le spectre déjà utilisé deux fois (usagé) pour la catalyse à température plus important représenté sur la figure 4.III.24 respectivement à gauche et à droite.

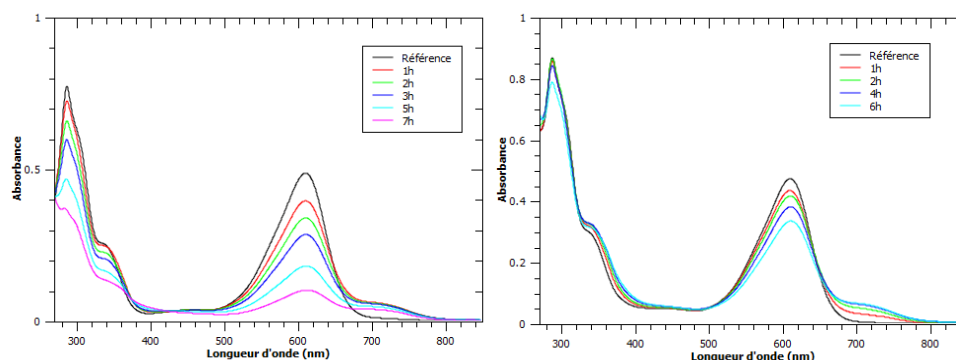


Figure 4.III.24 : Spectres d'absorbance du carmin d'indigo à une température de 64°C avec un dépôt n'ayant pas subi de catalyse (neuf) à gauche et avec un dépôt ayant subi au préalable deux catalyses (usagé) (à 83,33°C et à 75,5°).

Les spectres d'absorbances ci-dessus nous permettent d'observer une baisse de l'absorbance du chromophore de la molécule de carmin d'indigo à 610 nm, plus rapide pour l'échantillon n'ayant jamais été utilisé. Cette baisse est plus lente pour un échantillon déjà utilisé deux fois en décoloration à plus forte température. Cette expérience illustre bien un effet dit de désactivation du catalyseur qui peut s'apparenter à différentes possibilités de vie du catalyseur. Les hypothèses de possibilité de désactivation peuvent être d'une part, la légère modification structurale du catalyseur et d'autre part, la pollution des sites actifs de cuivre due à la « dégradation » de la molécule de carmin d'indigo sur la surface du catalyseur.

En relevant chaque absorbance à 610 nm pour les dégradations à chaque température, nous obtenons la figure 4.III.25 grâce à la courbe de calibration du colorant du carmin d'indigo.

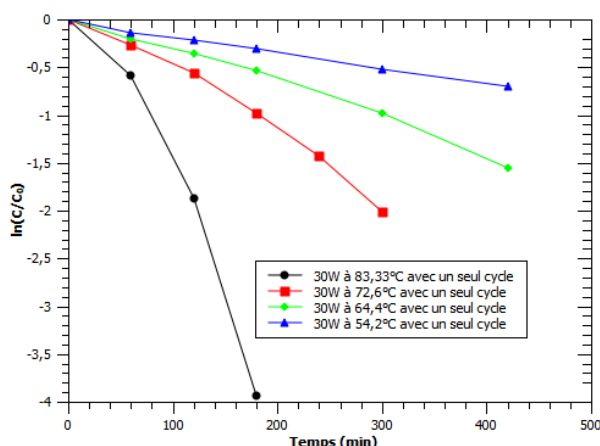
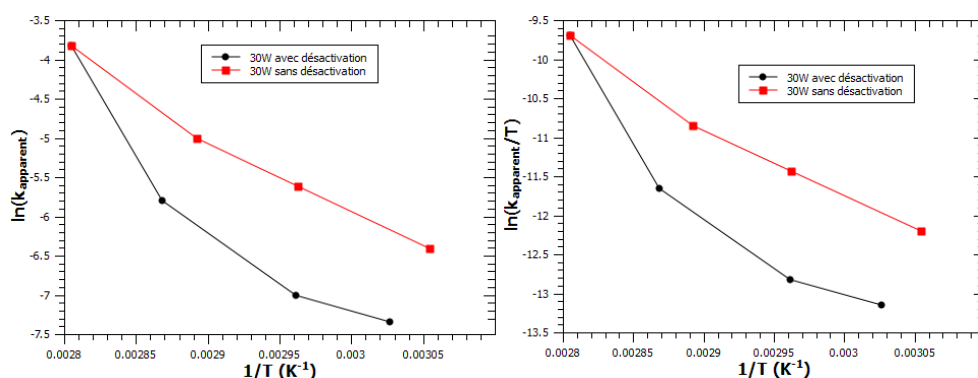


Figure 4.III.25 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour des échantillons utilisés une seule fois (neufs) à différentes températures.

La figure 4.III.25 nous montre toujours le même type de tendance que précédemment, mais pour des échantillons utilisés qu'une seule fois. Cette observation illustre l'influence de la température sur les mécanismes réactionnelles de décoloration, puisque ce type d'expérience exclu la dépendance de la désactivation du catalyseur sur la cinétique de décoloration. Avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood, nous avons calculé les cinétiques apparentes de chaque décoloration pour différentes températures. Par conséquent, les cinétiques apparentes de cette expérience ont été tracées en fonction de la température et comparées à l'ancienne expérience reprenant la désactivation du catalyseur utilisé plusieurs fois comme représenté dans la figure 4.III.26.



Genre du dépôt	Énergie d'activation (J.mol⁻¹)	Enthalpie d'activation (J.mol⁻¹)	Entropie d'activation (J.mol⁻¹.K⁻¹)
usagé	128171,75	125319,13	96,16
neuf	84854,12	82015,14	-83,34

Figure 4.III.26 : Comparaison des cinétiques sans désactivation (catalyseur utilisé une fois (neuf)) et avec désactivation (catalyseur utilisé plusieurs fois (usagé)). Tableau récapitulant les propriétés thermodynamiques extraites du modèle d'Arrhénius et du modèle d'Eyring.

Comme souligné dans les spectres d'absorbance, la figure 4.III.26 accentue la différence entre les cinétiques sans désactivation (en rouge) et les cinétiques avec désactivation (en noir), puisque la courbe rouge est supérieure à la courbe noire. Comme développé précédemment à l'aide des modèles, nous avons donc calculé les propriétés thermodynamiques de la réaction du catalyseur avec le carmin d'indigo, comme illustré sur la figure 4.III.26. Nous observons que pour l'échantillon neuf (sans désactivation), les valeurs thermodynamiques sont plus basses que pour un échantillon usagé (avec désactivation). La décoloration coûte moins chère en énergie et la cinétique est donc beaucoup plus rapide. Dans les deux cas, la différence entre l'énergie d'activation et l'enthalpie est proche de la valeur de RT et suggère donc une réaction unimolaire. Il est également intéressant de noter le changement de signe de la variation d'entropie.

Cette variation de signe est :

- Négative pour l'échantillon neuf, ce qui suggère que la décoloration est reliée à un phénomène associatif. Des molécules en solution peuvent se greffer sur la surface ou encore les produits de réactions se lient entre eux.
- Positive pour l'échantillon usagé, ce qui suggère un phénomène dissociatif : les produits de dégradation peuvent être rejetés dans la solution.

III.7 - Étude de la solution de carmin d'indigo avant et après décoloration de la solution

L'étude de notre produit de « dégradation » s'est faite par spectrométrie de masse haute résolution à l'aide d'un spectromètre de masse hybride quadripôle temps de vol de la plate-forme analytique de l'Université de Picardie Jules Verne (PFA-UPJV). Ce dernier est équipé d'une source d'électronébulisation (i.e, electrospray, ESI-MS, chapitre 2) couplée à un système de chromatographie ultra performance (UPLC). Dans un premier temps, les mesures des temps de rétention des espèces présentes, figure 4.III.27, ont été réalisées sur une solution de carmin d'indigo et sur une solution de produit de « dégradation ». Le chromatogramme de la figure 4.III.27 correspond à la séparation puis à l'ionisation des différents composés détectés dans les deux solutions (TIC : Total Ion Current). Pour chaque pic un spectre de masse est associé, en effet chaque espèce ionisée ne possède pas le même temps de vol (TOF) pour aller jusqu'au détecteur. L'expérience s'est déroulée, dans un premier temps, en potentiel négatif pour les électrodes d'ionisation et les composés présents ont été détectés, en fonction de leur état de charge, soit par leurs ions $[M-H]^-$ (mono-chargé) ou $[M-2H]^{2-}$ (di-chargé).

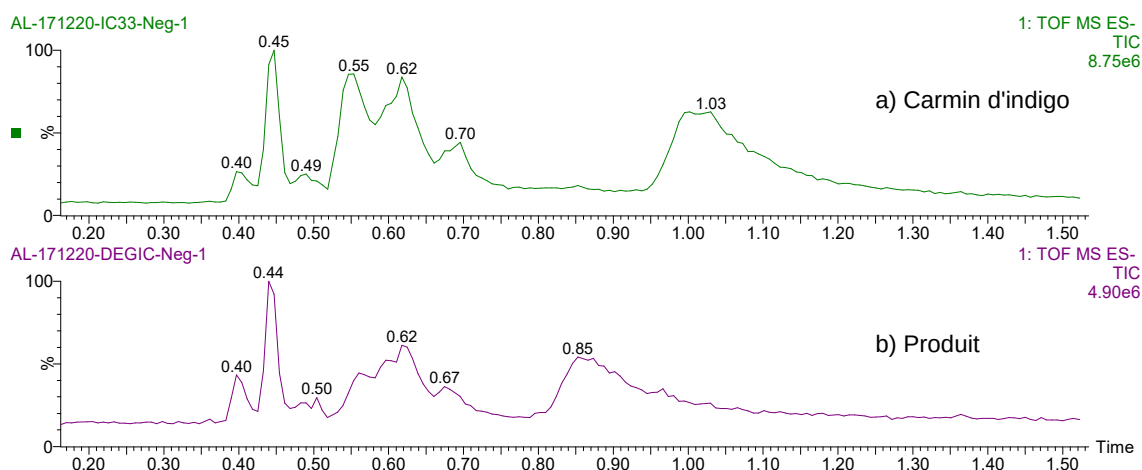


Figure 4.III.27 : Chromatogrammes UPLC-ESI-MS en mode négatif des espèces détectées dans la solution de carmin d'indigo a) et de produit de dégradation de ce colorant b)

Les premières espèces éluées de 0,40 à 0,50 min sur le chromatogramme de la figure 4.III.27 ne doivent pas être considérées comme de nouvelles espèces issues de la dégradation du colorant, puisque ces signaux correspondent au solvant utilisé : ici de l'eau distillée (blanc). La région comprise entre 0,52 et 0,72 min (3 pics de rétention) est plus intéressante, ces 3 pics correspondent à plusieurs produits partiellement co-élués comme le montre leur spectre de masse présenté sur figure 4.III.28 a). La co-élution définit plusieurs composés élués par la colonne chromatographique avec des temps de rétentions proches ne permettant pas de les résoudre totalement. Les trois principaux composés identifiés sur la figure ont les rapports masses/charges suivants : 216 m/z, 226 m/z et 244 m/z. Ces rapports de masse peuvent être attribués, par leurs masses précises, respectivement aux molécules $C_7H_6SO_5N$, $C_8H_4SO_5N$ et $C_8H_6SO_6N$. Cette dernière est également détectée sous sa forme RCO_2Na (266 m/z). Les autres espèces de masses plus faibles présentes sur ce spectre sont des fragments issus des ions parents précédents (voir Tableau 4.III.1), comme souligné dans l'article de [Coelho]. Les annotations $[X-H-CO]^-$ doivent être lues de la manière suivante : le numéro X correspond à une molécule, H à un proton en moins (un mono-anion) et la suite à une perte d'espèces. L'article [Coelho] propose donc un mécanisme de dégradation du carmin d'indigo (par un oxyde d'étain), passant par la formation de ces trois molécules (216 m/z, 226 m/z et 244 m/z), avec des pertes d'oxygène, de carbone et d'hydrogène résumé par la figure 4.III.29.

Precursor ion (m/z)	Product ions (m/z; relative abundance, %)
$[5-H]^-$ (226)	$[5-H-CO]^-$ (198; 80)
$[6-H]^-$ (244)	$[6-H-CO_2]^-$ (200; 50)
	$[6-H-CO_2-CO]^-$ (172; 10)
$[7-H]^-$ (216)	$[7-H-H_2O]^-$ (198; 50)
	$[7-H-CO_2]^-$ (172; 60)

Tableau 4.III.1 [Coelho]

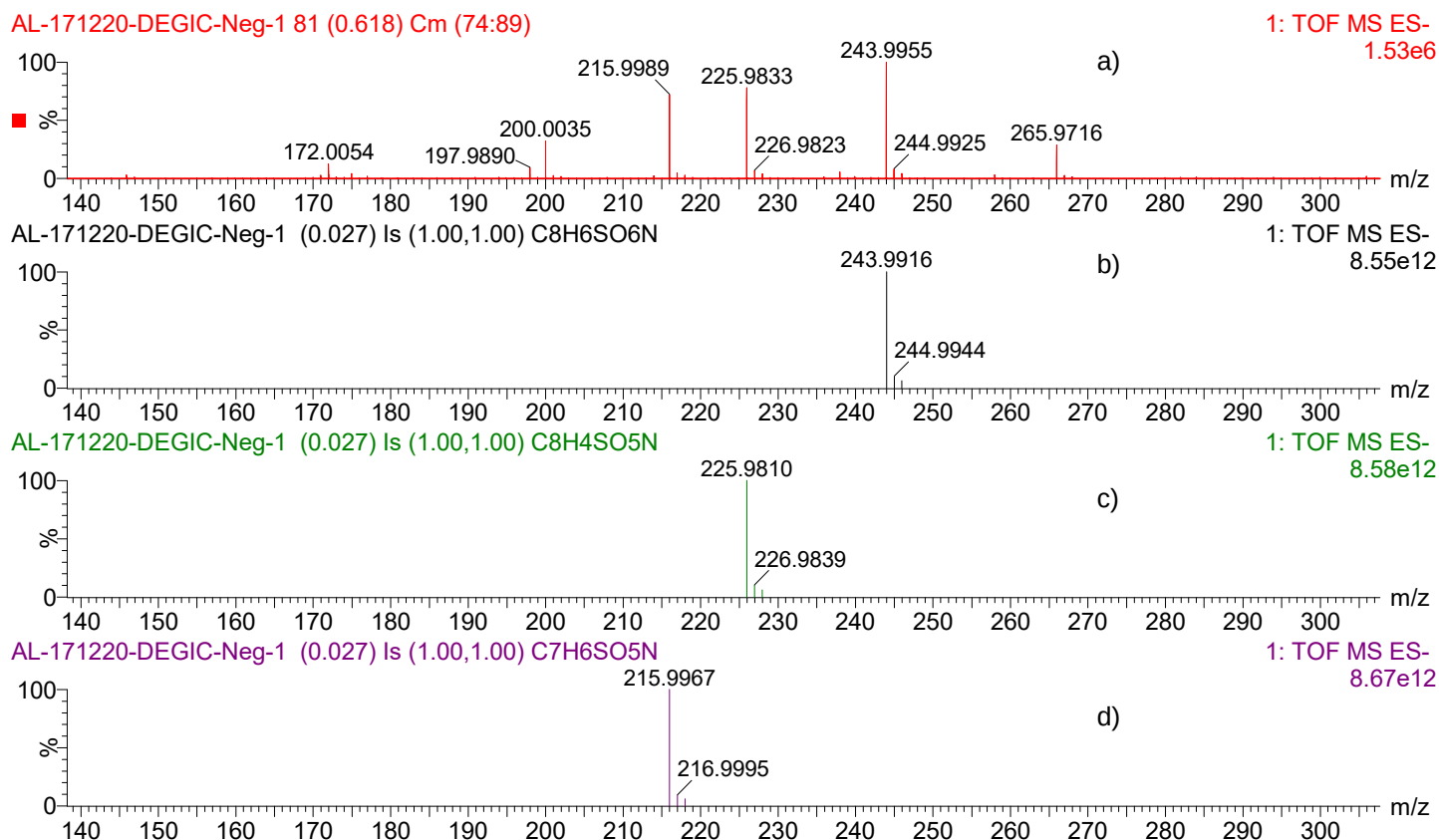


Figure 4.III.28 : Spectre de masse de la co-élution en mode négatif entre 0,52 et 0,72 a) et des prédictions des 3 espèces majoritaires b),c) et d)

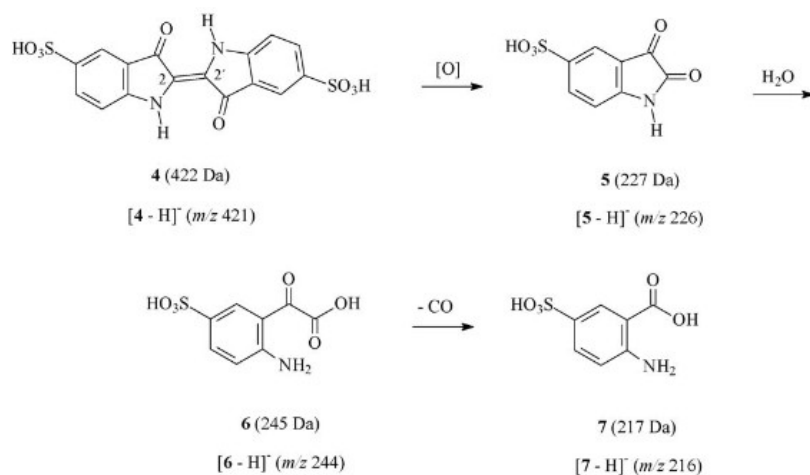


Figure 4.III.29 : Résumé du mécanisme selon [Coelho].

Dans notre cas, la présence de ces espèces à la fois dans la solution dégradée (4.III.27 b) et dans la solution originale de carmin d'indigo (4.III.27 a) suggère une dégradation spontanée du colorant et ne peut pas être attribuée à notre produit de dégradation. Sur la figure 4.III.27, il reste encore deux pics à identifier. En effet sur le chromatogramme du carmin d'indigo, un signal est présent à 1,00 min sans doute associé à la présence du colorant (pas de référence bibliographique connue), tandis qu'à 0,85 min sur le chromatogramme de la solution dégradée, nous avons la présence d'une nouvelle espèce et la disparition complète du carmin indigo. La comparaison des spectres masse en mode négatif de de ces deux produits est présentée sur la figure 4.III.30.

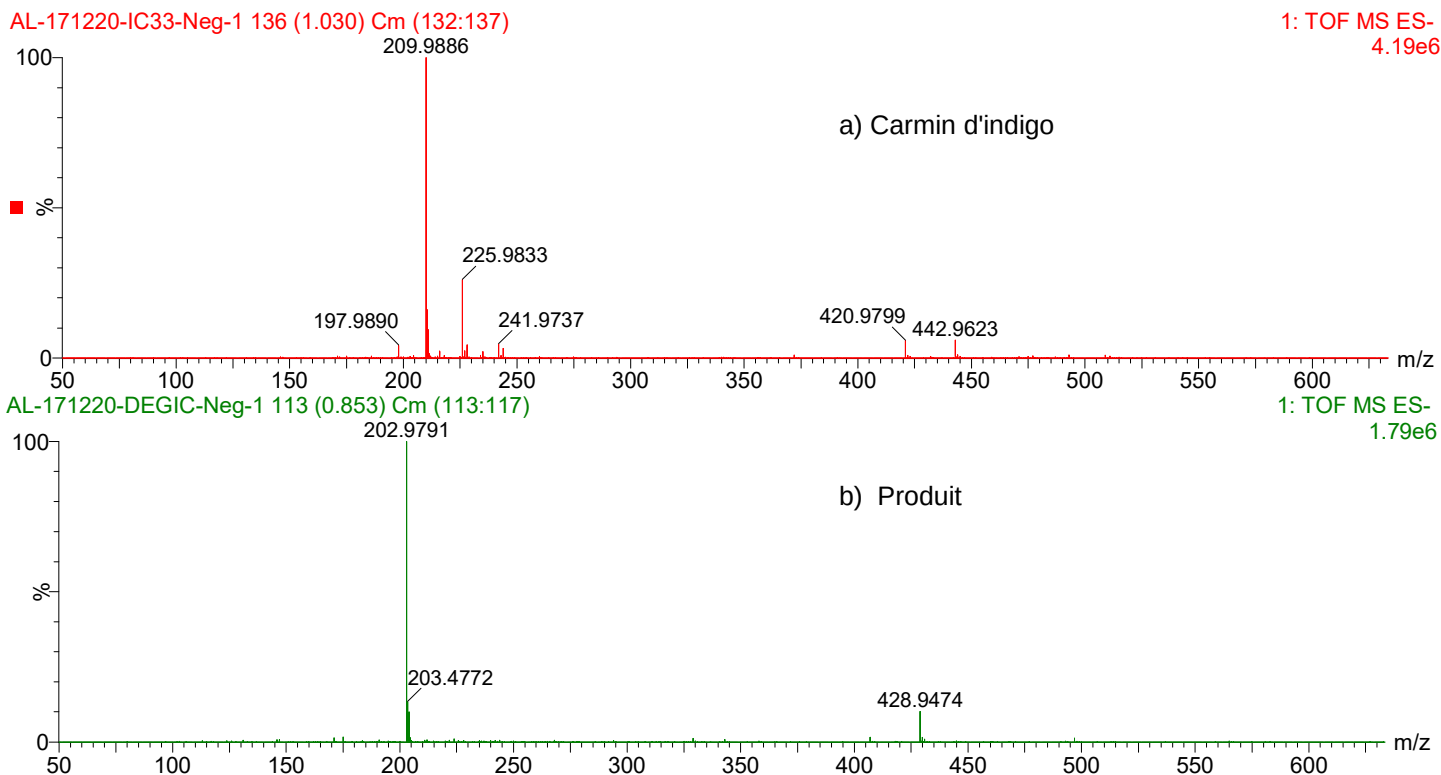


Figure 4.III.30 : Spectres de masse en mode négatif de la solution de carmin d'indigo, pic 1.00 min a) et du produit de dégradation de ce colorant, pic 0.85 min b)

Le spectre de masse correspondant à la solution de carmin d'indigo (a) montre un ion dominant de 209,9886 m/z qui correspond à la molécule de colorant deux fois chargée, di anion $[M-H]^{2-}$, d'après [Resende], alors que la solution du produit de dégradation met en avant une masse de 202,9791 m/z. Les autres ions présents dans les spectres correspondent sûrement à des espèces monochargées avec un proton ou un sodium. Cet auteur ([Resende]) propose une molécule du produit de carmin d'indigo, possédant une masse précise proche de la nôtre, mais sous la forme d'un anion $C_6H_3O_6S$. La présence du pic à 428,9474 m/z qui correspond à l'espèce mono chargée avec un sodium confirme la présence d'un dianion pour notre masse à 202,9791 m/z. Pour valider nos observations, nous avons réalisé les spectres des pics à 1,00 et 0,85 min en ESI-MS mode positif. Ce mode, d'après [Li4], montre un mono-chargé (cation) à 423 m/z dans le cas de la solution de carmin d'indigo.

La figure 4.III.31 présente les résultats obtenus en ESI positif pour le pic à 1,00 min de la une solution de carmin d'indigo et celui à 0,85 min du produit de dégradation. Comme attendu, pour le carmin d'indigo, nous avons bien l'ion correspondant à la molécule de colorant mono-chargée positivement (422,9980 m/z).

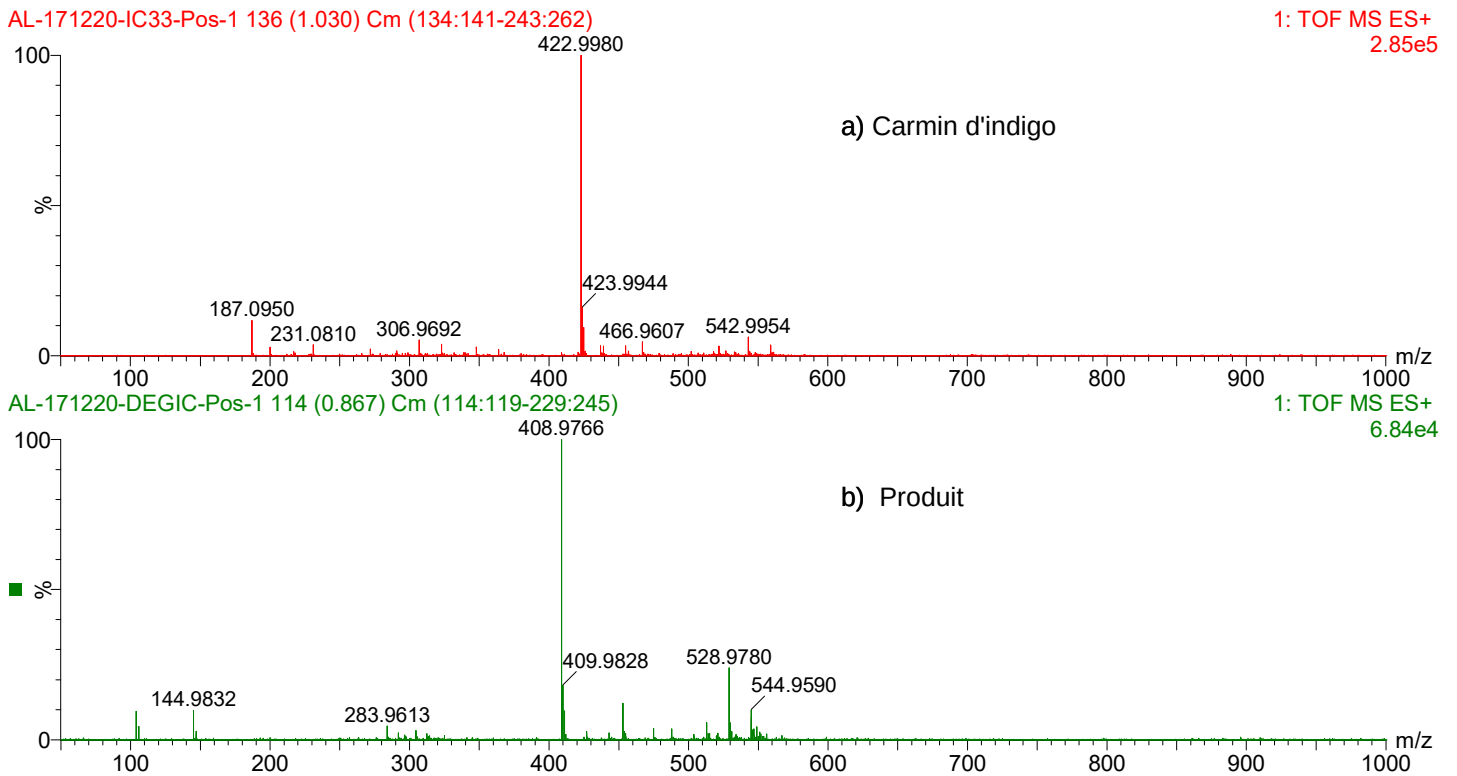


Figure 4.III.31: Spectres de masse en mode positif de la solution de carmin d'indigo, pic 1.00 min a) et du produit de dégradation de ce colorant, pic 0.85 min b).

Pour le produit de dégradation, le spectre de masse positif montre un ion majoritaire en 408,9766 m/z et confirme bien que cette espèce est deux fois chargée en potentiel négatif et doit donc toujours posséder deux groupements SO_3 sur chaque extrémité de la molécule. Une recherche bibliographique sur le produit de dégradation avec cette masse n'a pas pu être trouvée. Mais la différence de masse entre l'ion du carmin d'indigo et le produit montre une perte de masse égale à 14,0212 m/z en positif et à 14,019 m/z en négatif (attention l'ion est deux fois chargé). L'hypothèse émise sur cette perte de masse est que la molécule de carmin d'indigo perd un carbone avec deux hydrogènes ($-\text{CH}_2$) et donc cette perte pourrait entraîner une ouverture d'un cycle aromatique. Par conséquent, notre couche mince nanocomposite possède bien un pouvoir catalytique sur ce colorant mais la molécule n'est pas minéralisée. Nous pourrions envisager de coupler notre technique avec un traitement biologique, où les micro-organismes pourraient peut-être attaquer cette molécule, car il est décrit dans les articles que les micro-organismes ne peuvent pas traiter directement les colorants.

IV - Conclusion

Après une première étude sur notre matériau nanocomposite cuivre/carbone, ce chapitre a décrit l'application en catalyse hétérogène sur un polluant : le carmin d'indigo en solution aqueuse. L'objectif principal des expériences présentées était de qualifier notre couche mince nanocomposite de « catalyseur » pour le traitement des eaux polluées par un colorant indigoïde.

La première étape avant de commencer ces expériences de décoloration de colorant a été de calibrer la concentration de carmin d'indigo en solution aqueuse en fonction de l'absorbance optique (mesurée par spectrophotomètre). Cela nous a permis d'obtenir le coefficient d'extinction molaire utilisé pour calculer les concentrations de polluant en fonction du temps de traitement.

La deuxième étape consistait à mener des expériences de photocatalyse sur le colorant. Le carmin d'indigo n'a pas montré de photolyse provenant d'une exposition directe à la lampe halogène. Le domaine spectral de la lampe va de l'ultraviolet à l'infrarouge. En présence de notre couche mince, la solution s'est décolorée au cours du temps sous une température d'environ 60°C. Pour soustraire l'effet de la température, un filtre coupant l'infrarouge a été utilisé. Cette expérience a montré que la solution ne se dégradait plus. Une étude complémentaire dans le noir et sous chauffage, nous a permis d'observer une décoloration de la solution en présence de notre catalyseur. La cinétique apparente dans le noir avec chauffage est proche de la cinétique apparente sous illumination par la lampe halogène sans filtre infrarouge. Ainsi, nous n'avons pas pu dissocier l'effet de la température de celui de l'irradiation Infrarouge. Nous avons donc étudié l'effet de la température sur les cinétiques de dégradation et nous l'avons qualifié de processus « thermocatalytique ».

La troisième étape consistait à déterminer les paramètres influençant la décoloration en « thermocatalyse », tels que la température, la concentration initiale de polluant, la surface de la couche mince utilisée, l'épaisseur de la couche mince, ... L'un des paramètres d'élaboration de la couche mince était le pourcentage de cuivre incorporé. À l'aide du modèle d'Arrhenius, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation de la réaction. Avec l'augmentation du cuivre incorporé dans la couche, l'énergie d'activation (aux alentours de 120 kJ.mol⁻¹) diminuait. Le modèle d'Eyring essaie de relier les effets macroscopiques et microscopiques, afin de déterminer les propriétés thermodynamiques du système de décoloration. Ainsi, l'enthalpie d'activation du système de décoloration a pu être déterminée et se situe vers 100 kJ.mol⁻¹. Une autre étude avec plusieurs échantillons élaborés de la même façon et à différentes températures de décoloration ont mis en avant la possibilité de désactivation. Nous avons donc supposé qu'il y avait formation d'une couche polluante sur la surface de notre catalyseur. Ainsi, nous avons fait les mêmes dégradations avec un échantillon unique. Malgré une diminution de la cinétique de réaction, nos mesures infrarouges avant et après expérience n'ont pas révélé de changement significatif de nos surfaces (figure 4.IV.1). Des études plus fines de la surface doivent être envisagées. Une série d'expériences menée sur des couches de cuivre/carbone déposées sur différents substrats (verre et silicium) montre que la cinétique apparente de dégradation ne dépend que de la couche déposée et n'est pas influencée par la nature du substrat (figure 4.IV.1).

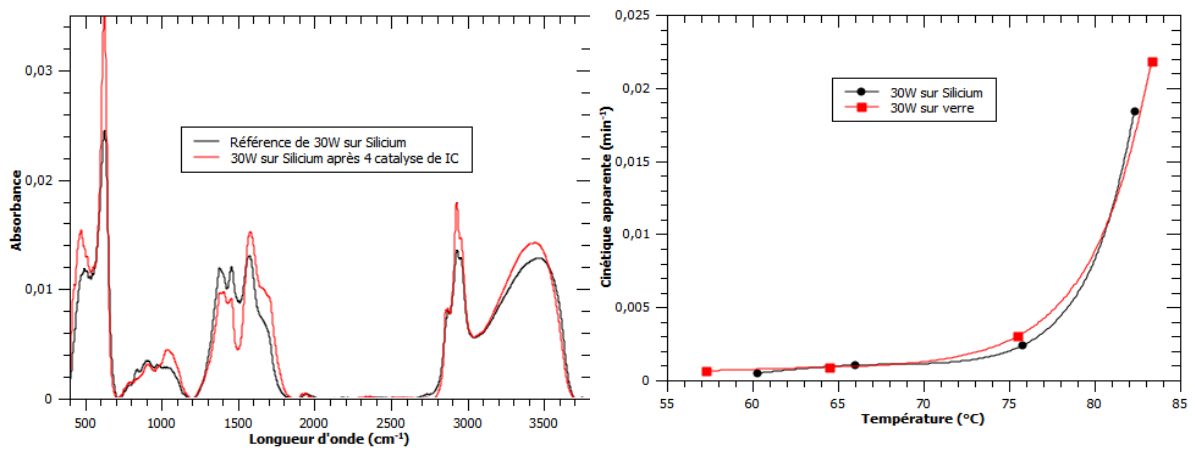


Figure 4.IV.1 : Spectres Infrarouge non normalisés avant et après 4 décoloration de solution de carmin d'indigo à différentes températures (à gauche).

Cinétiques apparentes sur verre et sur silicium (à droite).

Le dépôt d'un matériau composite a été motivé par l'instabilité du cuivre seul lors de la décoloration des solutions de carmine d'indigo. La figure 4.IV.2 montre les cinétiques apparentes d'un film de cuivre et d'un film de composite en fonction de la température.

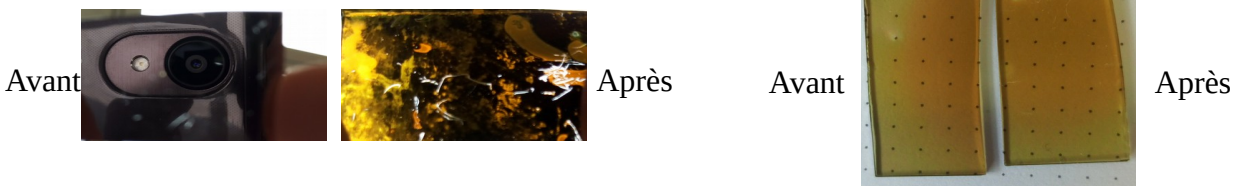
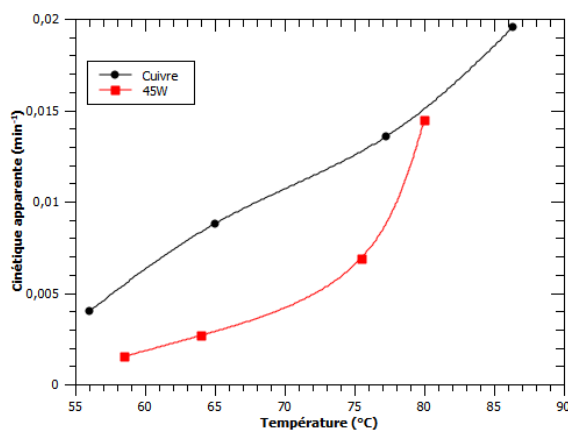


Figure 4.IV.2 : Comparaison des cinétiques apparentes d'un film de cuivre et d'un composite cuivre/carbone (45W) en fonction de la température. (en haut).

Photographie de la couche mince de cuivre avant et après 4 décoloration de carmin d'indigo (en bas à gauche).

Photographie de la couche mince de nanocomposites avant et après 4 décoloration de carmin d'indigo (en bas à droite).

Sur cette figure, on s'aperçoit que le cuivre et le composite deviennent plus efficaces, lorsque la température augmente. A basse température, les couches de cuivre pur se dégradent plus rapidement que le matériau composite. Le composite comparé au cuivre pur ne contient que 16 % de Cu, ce qui pourrait justifier cette différence. Cependant pour des températures de l'ordre de 80°C, les deux

matériaux ont pratiquement la même cinétique de décoloration. La grande différence provient de la stabilité du composite qui ne se dégrade pas et ne délamine pas, lors du processus d'activation, comme illustré par les photographies de la figure 4.IV.2. Pour conclure, notre matériau joue son rôle de catalyseur stable de décoloration du carmin d'indigo.

V - Bibliographie Chapitre 4

I – Le colorant utilisé et le mode opératoire de suivi de la décoloration

[Barka] N. Barka et al, Journal of Hazardous Materials 152, 1054-1059, 2008. Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non woven fibres.

[Hernandez-Gordillo] A. Hernandez-Gordillo et al, Catalysis Today, Vol. 266, p27-35, 2016. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs.

[Pramodini] S. Pramodini et al, Optics & Laser Technology 63, 114-119, 2014. Third-order non linear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical application.

[Beer-Lambert] A. Beer, Annalen der Physik und Chemie, vol. 86, p. 78-88, 1852. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten.

J.H. Lambert, Photometria, sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae, Sumptibus Vidae Eberhardi Klett, 1760.

[Sousa] M. M. Sousa et al, Photochem. Photobiol. Sci 7, 1353-1359, 2008. A photochemical study on the blue dye indigo: from solution to ancient Andean textiles.

[Gahdi2] T. A. Gadhi et al, Thin Solid Films 638, 119-126, 2017. Evaluation of the photodiscoloration efficiency of β -Bi₂O₃ films deposited on different substrates by pneumatic spray pyrolysis.

[Medina] J.C. Medina et al, Thin Solid Films 612, 72-81, 2016. Photocatalytic discoloration of methyl orange dye by δ -Bi₂O₃ thin films.

[Houchon] thèse de l'université Claude Bernard Lyon I sur l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports "médiats" : application à la conception d'un photoréacteur pilote soutenue le 21/12/2006.

[Saya] thèse en co-tutelle de Saya avec l'université technologique de Belfort-Monbéliart sur étude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive soutenue le 17/12/2014.

II – De la photocatalyse à la thermocatalyse pour le cas du carmin d'indigo

[Shakeel] M. Shakeel et al, Biological Trace Element Research, Volume 172, Issue 1, pp 1-36, July 2016. Toxicity of Nano-Titanium Dioxide (TiO₂-NP) Through Various Routes of Exposure: a Review.

[Tavallali] H. Tavallali et al, Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy 183, 319-331, 2017. Indigo Carmine-Cu complex probe exhibiting dual colorimetric/fluorimetric sensin for selective determination of mono hydrogen phosphate ion and its logic behavior.

[Herrmann] J. M. Herrmann, Catalysis Today 53, 115-129, 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.

III – Application à la décoloration de solution aqueuse de carmin d'indigo par la température

[Li3] J. Li et al, Separation and Purification Technology 201, 120-129, 2018. Polyaniline modified SnO₂ nanoparticles for efficient photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light.

[Zanoni] T.B. Zanoni et al, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. 46, N. 4, out./dez. 2010. Exploratory study on sequestration of some essential metals by indigo carmine food dye.

[Moore] J.C. Moore et al, Coatings 2014, 4, 651-669. Photocatalytic Activity and Stability of Porous Polycrystalline ZnO Thin-Films Grown via Two-Step Thermal Oxidation Process.

[Harris] T.M. Harris et al, Journal of Materials Science Letters 15, 153-155, 1996. Assessment of porosity in sol-gel thin films by dye adsorption.

[Xie] S. Xie et al, Scientific Reports 6, Article number : 21947, 23 February 2016. A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders.

[Guisnet] M. Guisnet, Techniques de l'Ingénieur, Réf J1200, 10 février 2012. Introduction à la catalyse – Mécanismes et applications industrielles.

[Terres] J. Terres et al, Biocatalysis and Biotransformation 32 (1), 64-73, 2014. Decolorization and degradation of Indigo Carmine dye from aqueous solution catalyzed by horseradish peroxidase.

[Snider] M.J. Snide et al, Biochemistry 2000, 39, 9746-9753. Temperature effect on the catalytic efficiency, rate enhancement, and transition state affinity of cytidine deaminase, and the thermodynamic consequences for catalysis of

removing a substrate « anchor »

[Corriou] Jean-Pierre Corriou, Techniques de l'Ingénieur, Réf J1025, 10 février 2004. Thermodynamique chimique-Définition et relations fondamentales.

[Eyring] H. Eyring, J. Chem. Phys., vol. 3, p. 107-115, 1935. The activated complex in chemical reactions.

[Evans] M.G. Evans et M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., vol. 31, p. 875-894, 1935. Some application of the transition state method to calculation of reaction velocities, especially in solution.

[Di Tommaso] Stefania Di Tommaso Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie le 3 novembre 2011. Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques : le cas des esters aliphatiques.

[Hammond] G.S Hammond, J. Am. Chem. Soc., 77, 334-338, 1955. A Correlation of reaction rates.

[Exner] O. Exner, Nature Vol. 227, 366-367, July 25 1970. Determination of the Isokinetic temperature.

[Yu] J. Yu et X. Zhao, Materials Research Bulletin, Volume 35, Issue 8, Pages 1293-1301, 1 June 2000. Effect of substrates on the photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films .

[Coelho] M.G. Coelho et al, Applied B : Environmental 96, p 67-71, 2010. New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine-Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based.

[Resende] S.F. Resende et al, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 28, No. 10, 1995-2003, 2017. Synthesis of TiO₂/SiO₂-B₂O₃ ternary nanocomposite : influence of interfacial properties on their photocatalytic activities with high resolution mass spectrometry monitoring.

[Li4] H.-X. Li et al, International Biodeterioration & biodegradation 1023, p 30-37, 2015. Reductive decolorization of indigo carmine dye with bacillus sp. MZS10.

Conclusion générale

Tout au long de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à une problématique liée aux traitements des eaux usées et plus particulièrement à la pollution de celles-ci par les colorants. Ce type de polluant est très utilisé dans l'industrie (textile, pharmaceutique ou agroalimentaire...). L'eau est devenue une ressource précieuse, dont la consommation ne fait qu'augmenter avec le temps et qui devient rare dans certains pays. Les problèmes liés à son traitement sont donc devenus cruciaux. Notre travail s'est ainsi concentré sur la recherche d'un catalyseur solide capable d'activer des processus physico-chimiques ou chimiques de traitement des eaux usées et nous nous sommes plus précisément intéressés aux procédés d'oxydation avancée. Dans ce but, nous avons choisi de travailler sur la photocatalyse et la thermocatalyse.

Pour parvenir à cet objectif, le catalyseur choisi est un matériau nanocomposite à base de cuivre et de carbone. L'utilisation du cuivre a été retenue pour ses propriétés catalytiques (oxydation et réduction) et photocatalytique. De plus, les oxydes de cet élément (CuO et Cu₂O) sont également connus pour ce type de propriétés. Le carbone, quant à lui, possède des propriétés mécaniques intéressantes et est chimiquement très stable. Nos nanocomposites ont été élaborés sous forme de couche mince et se présentent sous la forme de nanoparticules métalliques enrobées dans une matrice de carbone. Les techniques d'élaboration possibles peuvent être réalisées par des procédés chimiques ou physiques. Pour notre étude, nous avons sélectionné un procédé hybride : la pulvérisation cathodique RF magnétron d'une cible de cuivre combinée avec le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma de cyclohexane (ou pulvérisation cathodique RF magnétron en atmosphère réactive de cyclohexane).

L'analyse plasma, lors de l'élaboration, a permis de confirmer la présence des deux éléments composants notre nanocomposite. La spectroscopie d'émission optique a révélé la présence des particules de cuivre (Cu I : 315-330nm et 510-525 nm) détectées à l'aide de leurs excitations électroniques dans le plasma. Les spectres d'émission n'ont pas montré de pollution par l'eau ou d'autres composants oxygénés (OH). L'utilisation de la spectrométrie de masse nous a servi, dans le but d'observer les composants carbonés issus du précurseur : le cyclohexane. Tout comme la spectroscopie d'émission optique, les spectres de masse ont exclu la pollution par des espèces hydro-oxygénées du carbone, lors de l'élaboration de nos nanocomposites.

La non contamination de nos échantillons, durant le dépôt, occupe une place importante dans ce travail car nous avons pu observer et étudier la modification ou l'adaptation de nos couches minces après quelques jours passés dans l'atmosphère. Cette étude de l'accommodation de nos nanocomposites a mis en avant une modification structurale des particules de cuivre en oxyde de cuivre II (CuO) puis en oxyde de cuivre I (Cu₂O). Des mesures optiques et l'utilisation de modèles des milieux effectifs ont montré une baisse de la fraction volumique du cuivre au cours du temps (baisse de l'effet plasmonique) et des mesures électriques coplanaires au cours du temps ont souligné une perte de conductivité sans doute liée à la transformation du cuivre métallique en oxyde. La matrice carbonée, quant à elle, évolue peu et montre des liaisons avec l'oxygène. La

présence de l'oxygène dans la matrice et la signature des deux oxydes dans les spectres infrarouge, Raman et XPS suggère une structure en coquille cœur (core-shell) de nos particules, pouvant créer des liaisons avec la matrice, à l'aide de l'incorporation de cet élément issue de l'atmosphère. Cette adaptation confirme la faible affinité entre les deux éléments et la facilité du cuivre à s'oxyder. À noter qu'après une journée, nos couches minces sont stables du fait de leurs faibles épaisseurs et de leurs faibles teneurs en cuivre (inférieures à 20%).

Après l'adaptation dans l'atmosphère de nos composites, des caractérisations ont été menées pour étudier l'influence des différents paramètres de dépôt sur les propriétés structurales et physiques de nos couches.

→ Flux de cyclohexane (C₆H₁₂)

La variation du flux s'est faite dans une gamme de 1,2 sccm à 10 sccm. L'épaisseur de nos couches minces décroît (de 310 nm à 220 nm) avec l'augmentation de ce paramètre. Au delà de 3 sccm de C₆H₁₂, la structure de nos composites se modifie rapidement. Les oxydes de cuivre disparaissent et la matrice change en se rapprochant de la structure du monomère. La composition chimique subit des variations du point de vue des éléments présents :

- Le pourcentage de cuivre et d'oxygène contenus dans nos couches minces diminuent avec l'augmentation de la pression du monomère.
- Le pourcentage de carbone augmente quant à lui.

Ces observations sont appuyées par les photographies de la cible qui montrent la présence de pollution carbonée sur celle-ci. Cette pollution est issue de la polymérisation plasma et limite ainsi la pulvérisation du cuivre. La structure de la couche mince par microscopie électronique a montré :

- Pour un faible flux, une texture en tête de chou-fleur sur la surface et un mode de croissance colonnaire avec de très petites inclusions de cuivre.
- Pour les plus forts flux, des images proches d'un matériau lisse, isolant et sans inclusion métallique.

Les mesures optiques de nos films minces nous ont permis de calculer les indices de réfraction de nos films. L'indice de réfraction diminue, quand le flux de cyclohexane augmente et tend vers celui des polymères conventionnels (faible indice de réfraction).

→ Flux d'argon

L'élaboration pour ce paramètre a fait varier le flux de 30 sccm à 45 sccm. Au cours de cette variation du flux, l'épaisseur a diminué d'environ 330 nm à 180 nm avec l'augmentation de ce paramètre. La microstructure change peu du point de vue des contributions des vibrations. Cependant pour le flux de 30 sccm, les contributions des liaisons CH_x diminuent et les densités de vibrations de cuivre sont plus fortes. De ce fait, la composition chimique subit des variations du point de vue des éléments présents :

- Le pourcentage de cuivre et d'oxygène contenus dans nos couches minces diminuent très légèrement avec l'augmentation de la pression de l'argon.

- Le pourcentage de carbone augmente quant à lui.

La microscopie électronique pour les flux importants a mis en avant une surface compacte toujours en forme de chou-fleur et la coupe transverse a révélé une présence beaucoup moins marquée de la croissance colonnaire. Les mesures optiques ont montré que l'indice de réfraction augmente avec la diminution du flux d'argon. Ce résultat se justifie par la baisse du pourcentage de cuivre avec la croissance du flux.

→ Temps de dépôt

Le temps de dépôt a été varié de 5 min à 30 min, mais ce paramètre n'influence pas la microstructure de nos échantillons. La seule modification a été l'augmentation de l'épaisseur (de 100 nm à 700 nm). Comme la microstructure est la même, les propriétés optiques sont identiques pour chaque couche mince.

→ Puissance de dépôt

L'épaisseur de nos films minces a augmenté (de 130 nm à 450 nm) avec la puissance de dépôt dans la gamme de 10 Watt à 50 Watt. La microstructure de la matrice de carbone ne se modifie pas avec la variation de ce paramètre. Cependant, les densités de liaisons oxygène-cuivre de CuO et Cu₂O augmentent avec l'accroissement de la puissance de pulvérisation, ce qui suggère donc une concentration plus élevée en cuivre dans la matrice. Cette hypothèse a été confirmée par la spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) qui montre que le pourcentage atomique de cuivre et d'oxygène augmentent, tandis que celui du carbone diminue. Les mesures de diffraction par rayon X ont rendu possible la détermination des tailles de cristallites de l'oxyde Cu₂O suivant l'orientation (111) qui sont de l'ordre de 3,25 nm. Tous les dépôts, du point de vue de la microscopie, ont une structure en tête de chou-fleur au niveau de la surface et en coupe transversale, une structure colonnaire à l'exception du dépôt réalisé à 50 Watt qui montre une structure granuleuse. L'indice de réfraction augmente avec l'accroissement de cuivre dans la matrice. Les mesures optiques nous ont aussi montré une absorption de la lumière se déplaçant de l'ultraviolet vers le visible avec l'augmentation de la puissance de dépôt. Les propriétés électriques ont mis en avant une augmentation légère de la conduction avec l'accroissement du cuivre dans la matrice.

La caractérisation de nos couches minces nanocomposites cuivre/carbone nous a permis une meilleure compréhension de ce type de matériau, dans le but de dégrader des solutions aqueuses de colorants (polluants dans les eaux usées industrielles). Le colorant sélectionné est le carmin d'indigo célèbre pour cette couleur bleue donnée à nos pantalons en jean mais aussi dans le domaine de l'agroalimentaire, comme par exemple les bonbons et bien d'autres applications.... Le premier travail préliminaire pour exploiter ce type de polluant est de déterminer la concentration de celui-ci, lors de la décoloration, mais aussi les cinétiques apparentes de ce mécanisme réactionnel. Pour parvenir à ces objectifs, nous avons donc calibré la concentration du colorant en fonction de son absorbance optique, grâce à la loi de Beer-Lambert (la signature principale d'un colorant dans un solvant est sa couleur). La concentration du polluant a donc pu être déterminée au cours du temps à l'aide des mesures optiques. La cinétique apparente de la réaction a pu être calculée à l'aide de la concentration et par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, créé à partir de la théorie d'adsorption isotherme de Langmuir.

La suite du travail fut donc de voir, si nos composites possédaient des propriétés de photocatalyse assistées par une lampe halogène. Le premier test nous a montré une décoloration au cours du temps. Cependant sous l'effet de l'irradiation de la lampe, la température de la solution était d'environ 64°C. Pour éviter l'échauffement de la solution, nous avons donc placé un filtre infrarouge (coupant les IR) entre la lampe et la solution à traiter. Lors de cette expérience, nous n'avons pas constaté de décoloration. De plus, une contre-expérience dans le noir en chauffant à cette température a révélé une décoloration, presque identique à l'expérience initiale. Les cinétiques apparentes du test de photocatalyse sans filtre et de thermocatalyse dans le noir étaient similaires. Étant donné un lien très fort entre l'infrarouge et la température, nous avons effectué des tests en thermocatalyse, dans le but de déterminer les paramètres influençant la réaction. Les paramètres déterminés ont été étudiés de façon similaire aux paramètres de photocatalyse :

- ➔ Une augmentation de la température (pour un même échantillon) a montré une accélération de la cinétique apparente de dégradation.
- ➔ Une augmentation de la concentration initiale en colorant a indiqué une baisse de la cinétique de réaction.
- ➔ Une augmentation de la surface du catalyseur augmente la cinétique.
- ➔ Un catalyseur épais possède une cinétique apparente plus faible que celle d'un échantillon plus mince.
- ➔ Un échantillon usagé (utilisé plusieurs fois) a une cinétique plus faible qu'un échantillon neuf.
- ➔ Une augmentation de la teneur en cuivre augmente la cinétique de dégradation. Les échantillons sans cuivre n'ont pas permis de réaction avec le colorant.

Ces constats nous ont conduits à une étude thermodynamique de la réaction pour différentes températures. L'augmentation de la teneur en cuivre dans la matrice a montré une diminution de l'énergie d'activation de la réaction (modèle d'Arrhénius) qui se stabilise vers une valeur de 120 kJ.mol⁻¹. Le modèle d'Eyring a servi pour la détermination de l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation de ce système réactionnel. L'évolution de ces deux paramètres sont identiques à l'évolution de l'énergie d'activation étant donnée que ces constantes thermodynamiques sont étroitement liées. L'enthalpie d'activation étant positive, cela suggère une réaction endothermique absorbant la chaleur et cette énergie se stabilise autour de 110 kJ.mol⁻¹, tandis que l'entropie d'activation passe d'une valeur positive à négative et suggère respectivement des phénomènes associatifs et dissociatifs. Une étude microstructurale par infrarouge n'a pas révélé de modification de nos nanocomposites après 4 décolorations de solution aqueuse de carmin d'indigo.

La dernière expérimentation repose sur l'étude du produit final obtenu après dégradation et sa comparaison avec la solution initiale de colorant. L'étude de la solution initiale (colorant + eau) a mis en avant un phénomène léger de décomposition du colorant, mais la présence du colorant est toujours majoritaire. Dans le produit de la réaction, la solution contient une nouvelle espèce apparue à la place de la molécule de colorant. Cette nouvelle molécule possède une masse inférieure à la molécule de base et suggère donc une perte d'éléments sur celle-ci. Cette différence de masse entre

les deux (colorant et produit dégradé) est de l'ordre de 14,0214 m/z et cette perte pourrait correspondre à une soustraction d'un carbone et de deux hydrogène. La nouvelle forme de la molécule n'est pas connue dans la littérature, mais une ouverture des anneaux aromatiques est probable. Cette dégradation n'est pas une minéralisation complète de la molécule, cependant cette méthode de traitement pourrait être couplée avec un traitement biologique par micro-organisme. Soulignons que ce traitement biologique n'est pas possible avec la molécule de colorant (trop lourde pour être attaquée). De ce résultat, nous pouvons confirmer que nos nanocomposites possèdent des propriétés catalytiques sur des colorants. D'autres études sur des colorants (carmin et mélange de carmin/carmin d'indigo) sont développées dans l'annexe.

Perspectives

Les perspectives de travail sur ce type de sujet sont assez vastes, étant données que l'utilisation de catalyseur solide est une activité nouvelle au sein du laboratoire qui m'accueille. Nous allons donc limiter ce paragraphe de perspectives d'une part, à la compréhension du mécanisme de dégradation et d'autre part, à l'élaboration :

- ➔ Une étude plus poussée du produit final pourrait être faite, dans le but de mieux comprendre le mécanisme réactionnel de la dégradation du colorant et de déterminer plus précisément cette molécule obtenue non répertoriée dans la bibliographie.
- ➔ Pour stabiliser les particules de cuivre, le changement de matrice pourrait être exploré en substituant le cyclohexane par un précurseur plus petit tel que l'acétylène, mais il est aussi possible d'envisager d'autres précurseurs. Ou encore l'amélioration du procédé d'élaboration pourrait aussi être envisagé en rendant indépendant les plasmas de la PVD et de la PECVD, l'un de l'autre.
- ➔ Le changement de particules dans la matrice est aussi envisageable. Après une recherche bibliographique sur les éléments utilisés en catalyse de colorant, il est possible de sélectionner les éléments suivants :
 - Le ruthénium peut être choisi pour ces propriétés de catalyse sur des molécules, telles que l'acide formique ou la réduction de liaisons carbonyle (C=O)....
 - Les particules de palladium sont aussi de bons candidats pour la catalyse de colorants, comme par exemple le bleu de méthylène, l'éosine ou le bleu de rhodamine.
 - Le cérium et l'oxyde de cérium possèdent respectivement un pouvoir de catalyse sur le bleu de méthylène et de photocatalyse, quand l'oxyde est couplé avec de l'oxyde de cadmium (à envisager sans ce couplage).
 - Le fer et l'oxyde de fer, célèbre pour le procédé Fenton couplé avec la lumière ou la photocatalyse, sont aussi des candidats prometteurs.

Le changement de matrice et de particules pourraient être faits séparément ou ensemble, en prenant en compte l'affinité entre les deux éléments composant le nanocomposite. Une nouvelle application peut être aussi envisagée au sein du laboratoire avec une collaboration en biologie, puisque le cuivre et les oxydes de cuivre sont aussi connus pour leurs propriétés antibactériennes.

Annexe

I - Pollution de la cible après dépôt

Les photographies de l'état de la cible, après dépôt et les analyses du plasma (spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse), nous ont conduit à étudier la pollution de la cible à l'aide de la spectroscopie Raman. Les mesures faites sur la cible, après un dépôt de 7 sccm de cyclohexane, sont représentées sur la figure 5.I.1.

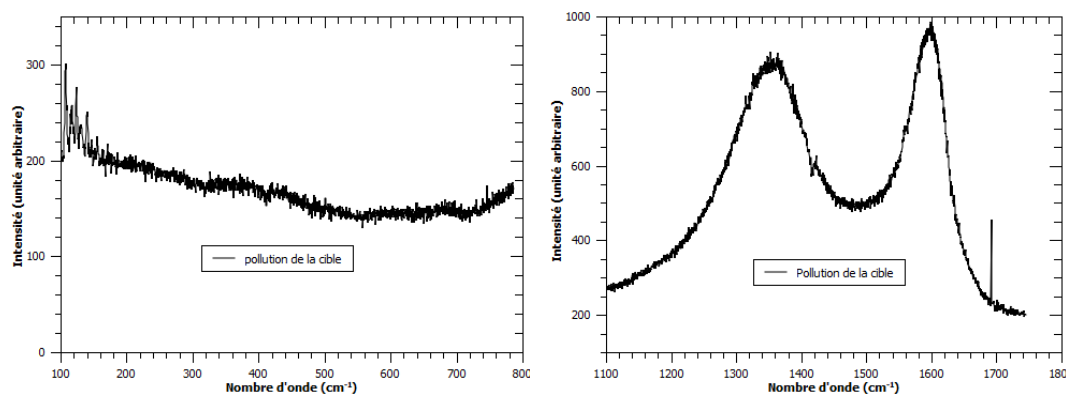


Figure 5.I.1 : Spectres Raman de la cible après un dépôt.

Pour le spectre à bas nombre d'onde (celui de gauche), la pollution de la cible ne contient pas de vibration métal-oxygène typique des oxydes de cuivre comme vu dans le chapitre 3, tandis que la partie relative au carbone est beaucoup plus nette que celle des couches minces qui est limitée par la photoluminescence des liaisons terminales. Ainsi, nous pouvons observer deux pics bien séparés l'un de l'autre : le pic D vers 1356 cm^{-1} et le pic G vers 1596 cm^{-1} . Par conséquent, la pollution de la cible est riche en hybridation sp^2 soulignée par les modes de respirations des cycles aromatiques constitués des atomes de carbone de la bande D et par les modes de vibrations des liaisons de carbone de la bande G. Cette pollution serait due à la polymérisation plasma du cyclohexane induisant d'une part, un cassage important des cycles aromatiques ou d'autre part, une faible polymérisation de celui-ci induisant une condensation solide du précurseur sur la cible.

II - Simulation optique

La simulation optique a tenu une place importante dans ma thèse, afin de comprendre la modification de nos couches minces au cours du temps et les caractérisations de celles-ci après stabilisation. Ce paragraphe de l'annexe va illustrer la conformité des modèles utilisés avec les expériences de transmissions et de réflexions.

Le premier exemple, illustré par la figure 5.II.1, correspond à la simulation optique de l'échantillon élaboré à 30 Watt après 1h dans l'atmosphère fait à l'aide du logiciel (voir chapitre 3 adaptation de nos couches minces dans l'atmosphère). Les spectres optiques de transmissions et de réflexions ont été modélisés grâce à différents modèles des milieux effectifs.

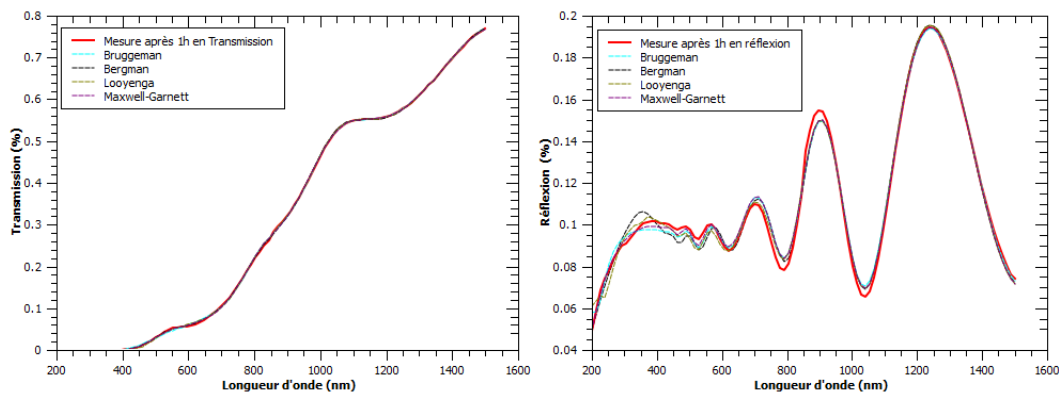


Figure 5.II.1 : Spectres (mesuré et simulation) de transmissions et de réflexions optiques d'une couche mince déposée pendant 30 min après 1h dans l'atmosphère.

Tous les modèles utilisés ont un comportement similaire avec les courbes expérimentales. À noter qu'aucun modèle de milieu effectif ne se démarque.

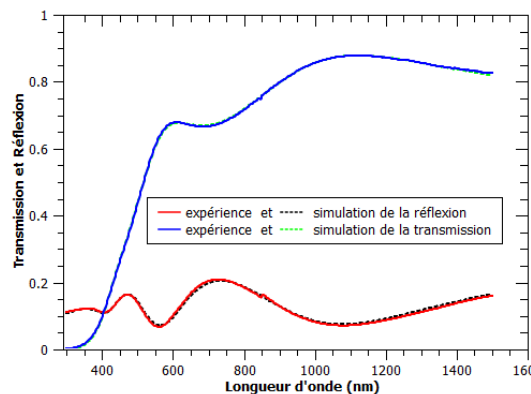


Figure 5.II.2 : Spectres (mesuré et simulation) de transmissions et de réflexions optiques d'une couche mince déposée pendant 10 min.

Le dernier exemple de simulation optique est illustré sur la figure 5.II.2. Cette figure représente les spectres de transmissions et de réflexions d'une couche mince stabilisée avec les conditions de dépôt suivantes : 10 min d'élaboration, 1,2 sccm de cyclohexane, 35 sccm d'argon et 30 Watt en puissance. Le modèle optique est en concordance avec les spectres mesurés.

III - Décoloration d'une solution de carmin

III.1 - Calibration du carmin

Le carmin, aussi appelé cochenille, est un colorant naturel rouge appartenant à la famille des anthraquinones. La synthèse de ce colorant est beaucoup plus simple que le carmin d'indigo, puisqu'il est obtenu par le biais de l'insecte cochenille, comme illustré sur la figure 5.III.1.

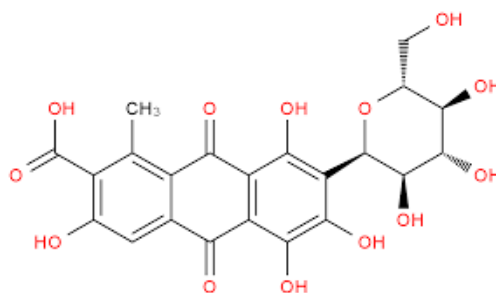


Figure 5.III.1 : Photographie d'une colonie de cochenille et la molécule du carmin.

Cet insecte produit naturellement de l'acide carminique, dans le but de se protéger des prédateurs. La plupart de ces espèces proviennent d'Amérique du Sud et vivent comme parasites sur des cactus. Il est aussi possible de trouver ce type d'insectes en Europe, car ces parasites fréquemment observés dans certains types de chêne ont été utilisés comme pigment au Moyen-Age. Actuellement, le Pérou en est le premier fournisseur mondiale avec 80 % de la production mondiale. Ces insectes sont récoltés à la main, puis séchés au soleil avant d'être vendus aux transformateurs.

Concernant la molécule de carmin représentée sur la figure 5.III.1 de droite, sa formule chimique est $C_{22}H_{20}O_{13}$ possédant une masse molaire de 492 g/mol et décrite par la directive 95/45/CE du 26 juillet 1995. Ce colorant est souvent utilisé comme additif alimentaire sous le nom de E120. Cette molécule peut aussi être synthétisée artificiellement par voie chimique.

Nous avons suivi le même protocole de dilution que pour le carmin d'indigo et ainsi, calibré l'absorbance en fonction de la concentration en mesurant les spectres d'absorbance de notre colorant en solution aqueuse, comme présenté dans la figure 5.III.2.

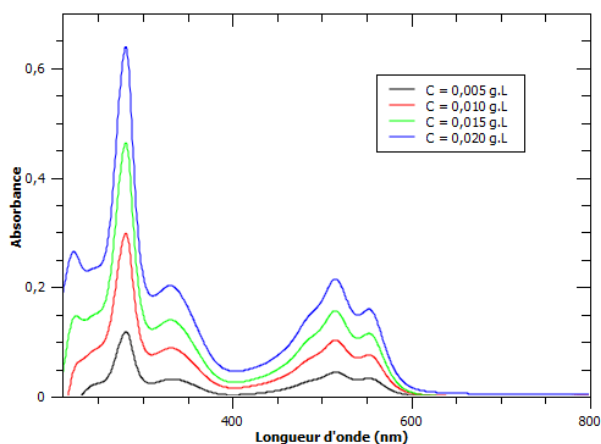


Figure 5.III.2 : Absorbances du carmin dans le domaine UV et visible pour différentes concentrations.

Comme attendu, l'observation générale montre une augmentation de l'absorbance avec la concentration qui se justifie de la même façon que pour le carmin d'indigo.

A l'aide de la loi de Beer-Lambert, les coefficients d'absorption molaire du colorant à 515 nm et 553 nm sont calculés et respectivement représentés sur la figure 5.III.3 (respectivement à gauche et à droite).

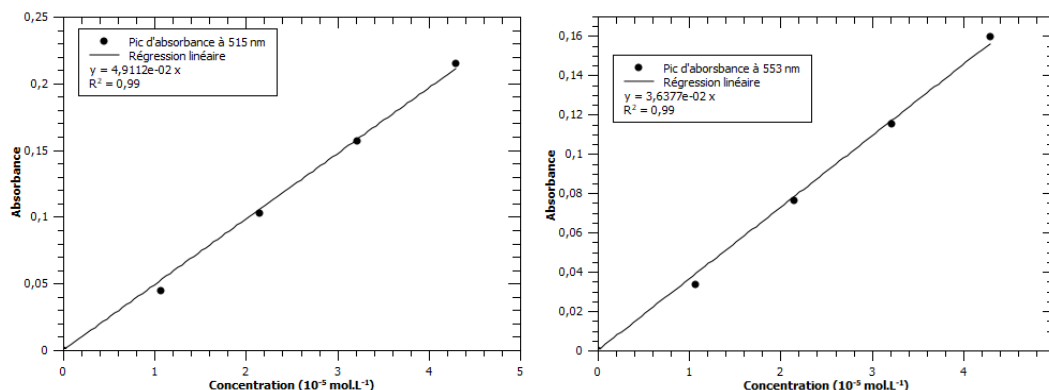


Figure 5.III.3 : Calibrations selon la loi de Beer-Lambert à 515 nm (gauche) et à 553 nm (droite) pour le carmin.

Les coefficients d'absorption molaire calculés sont égaux à 4911,2 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et 3637,7 L.mol⁻¹.cm⁻¹ respectivement pour 515 nm et pour 553 nm. L'article de Kunkely [Kunkely] montre des coefficients d'absorption molaire de 5800 L.mol⁻¹.cm⁻¹ et de 4400 L.mol⁻¹.cm⁻¹ respectivement à la longueur d'onde de 518 nm et 554 nm. Les résultats sont donc assez proches.

III.2 - Application à la décoloration

Tout comme le carmin d'indigo, une dépendance avec la température a été observée et la tendance est la même que celle décrite dans le chapitre 4. L'augmentation de la température entraîne un accroissement de la cinétique apparente pour la réaction de décoloration. Pour la grande majorité des expériences, nous avons utilisé les dépôts élaborés à 30 Watt et le protocole est le même que dans le chapitre 4 partie III.

III.2.a - Influence de la concentration initiale

La figure 5.III.4 nous montre les spectres d'absorbance du carmin au cours du temps pour deux concentrations initiales différentes. Nous observons une décoloration de la solution plus rapide pour une concentration initiale plus faible. Le graphique de droite montre un déplacement bathochrome très léger (absorbance de la molécule vers le rouge) qui peut s'expliquer par une modification du pH de la solution (6,15 avant la réaction et 6,10 après la réaction). Le pic d'absorption vers 290 nm décroît avec la décoloration et se déplace légèrement vers le rouge.

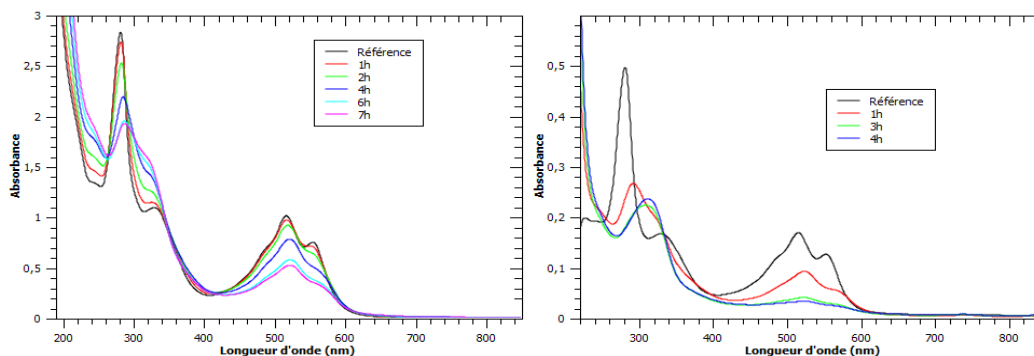


Figure 5.III.4 : Spectres d'absorbance d'une solution initiale de $20,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à gauche et de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à droite en présence d'un dépôt de 30 W à 83°C.

En relevant l'absorbance et en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood, les cinétiques apparentes suivant les deux pics d'absorption de la molécule du carmin ont été calculées et représentées dans la figure 5.III.5.

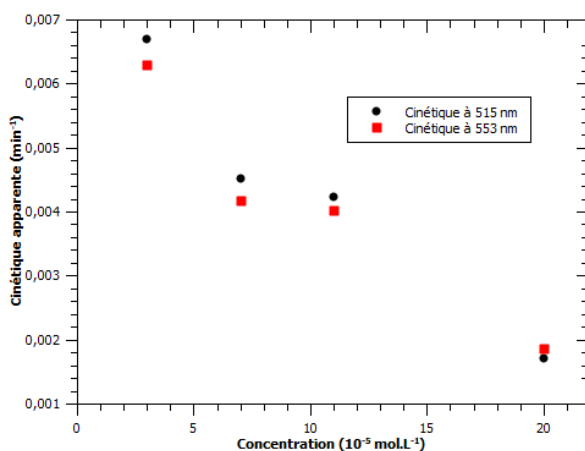


Figure 5.III.5 : Cinétiques apparentes en fonction des concentration initiales du carmin à une température fixée à 83°C.

L'observation générale de cette figure illustre la diminution de la cinétique apparente avec l'augmentation de la concentration initiale. De plus, les cinétiques apparentes suivant les pics d'absorption de 515 nm et de 553 nm sont assez proches dans cette expérience.

III.2.b - Influence de la surface réelle (visuelle) du catalyseur

La conclusion de cette expérience est résumée par la figure 5.III.6 représentant les cinétiques apparentes en fonction de l'aire visuelle de notre couche mince.

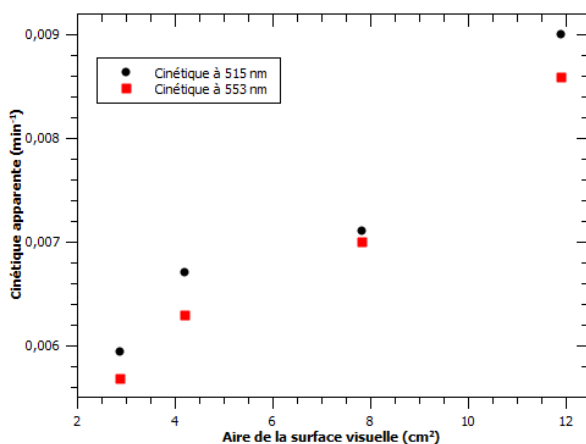


Figure 5.III.6 : Cinétiques apparentes en fonction de la surface du catalyseur.

Comme attendu, la cinétique apparente augmente avec l'accroissement de la surface de notre couche mince. Les cinétiques apparentes suivant les deux pics d'absorption de la molécule ont la même tendance et sont assez proches l'une de l'autre.

III.2.c - Influence du temps de dépôt

Cette étude a été menée avec des couches minces élaborées selon des temps de dépôt différents. La calibration du colorant et le modèle de Langmuir-Hinshelwood nous ont permis de déterminer les cinétiques apparentes de décoloration de la solution de carmin. Cette détermination est donc résumée sur le graphique de la figure 5.III.7.

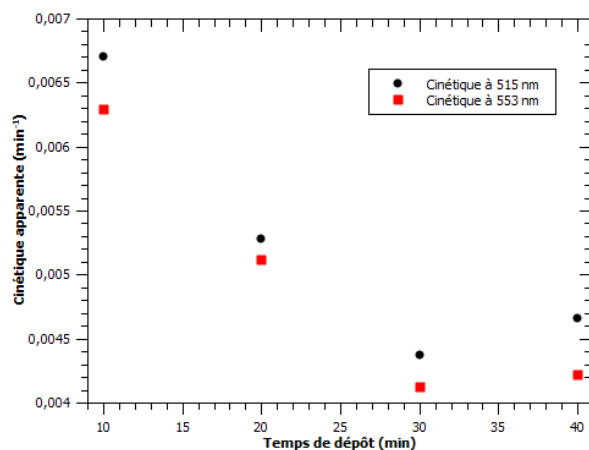


Figure 5.III.7 : Cinétiques apparentes en fonction du temps d'élaboration de chaque couche mince à température fixée.

Cette représentation montre une chute de la cinétique apparente dans les deux cas d'absorption de la molécule. Cependant avec des temps de 30 minutes et 40 minutes d'élaboration, nous observons respectivement une petite croissance de la cinétique pour l'échantillon déposé pendant 40 min. Comme pour le carmin d'indigo, l'hypothèse de cette tendance repose sur une forte adsorption des molécules de carmin dans la couche ayant pour conséquence un blocage, puisque les clichés SEM du chapitre 3 partie III.5.b n'ont pas décrit de changement microstructural de la surface.

III.2.d - Influence de la puissance de dépôt

À l'aide de la calibration et du modèle de Langmuir-Hinshelwood, les cinétiques apparentes ont été calculées et utilisées dans les modèles thermodynamiques pour le paramètre de la puissance de dépôt.

Modèle d'Arrhénius :

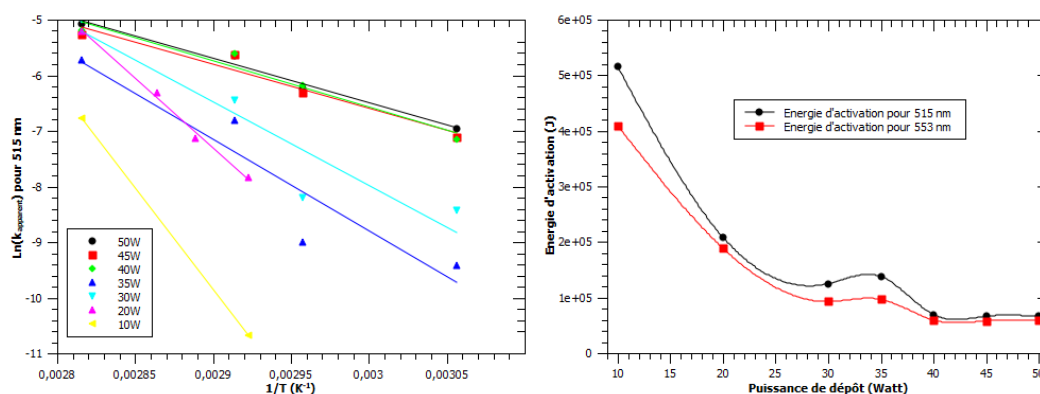


Figure 5.III.8 : Modèle d'Arrhénius pour le pic d'absorbance à 515 nm (gauche) et représentation de l'énergie d'activation en fonction de la puissance de dépôt pour les différents pics d'absorbance (droite).

Comme expliqué dans le chapitre 4, ce modèle sert à déterminer l'énergie d'activation et le facteur de fréquence de la réaction de décoloration de la solution de carmin. La figure 5.III.8 de gauche résume le modèle pour un pic d'absorption à 515 nm et la figure de droite montre l'évolution de l'énergie d'activation de la décoloration dans les deux cas des pics d'absorption. Ainsi, cette énergie a une tendance similaire au carmin d'indigo. C'est-à-dire que, lorsque la puissance de dépôt décroît (baisse du pourcentage de cuivre dans la matrice de carbone), l'énergie d'activation augmente et donc la réaction de décoloration est plus longue. Nous remarquons aussi une similitude sur la détermination des énergies d'activation suivant le pic d'absorption à 515 nm et 553 nm. Pour les fortes puissances de dépôt (40 W, 45 W et 50 W), l'énergie se stabilise vers 60 kJ.mol^{-1} ce qui est plus faible que pour le carmin d'indigo. Quant aux facteur de fréquence du système de décoloration du carmin, ils varient de 10^{74} min^{-1} à 10^7 min^{-1} pour le suivi selon 515 nm et de 10^{58} min^{-1} à 10^6 min^{-1} pour celui de 553 nm pour des puissances de dépôt allant respectivement de 10 W à 50 W. La forte valeur de la fréquence des chocs de la molécule avec la surface explique les faibles cinétiques apparentes de cette réaction de décoloration.

Modèle d'Eyring :

Les tendances de l'entropie et de l'enthalpie d'activation illustrées par la figure 5.III.9 sont similaires à la courbe de l'énergie d'activation. De plus, l'enthalpie d'activation, notée ΔH^\ddagger , est toujours positive et suggère donc que la réaction est dite endothermique, c'est-à-dire que le système absorbe de la chaleur pour effectuer la décoloration. La température isocinétique β , calculée à partir de la compensation entropie-enthalpie d'activation, est égale à $78,38^\circ\text{C}$.

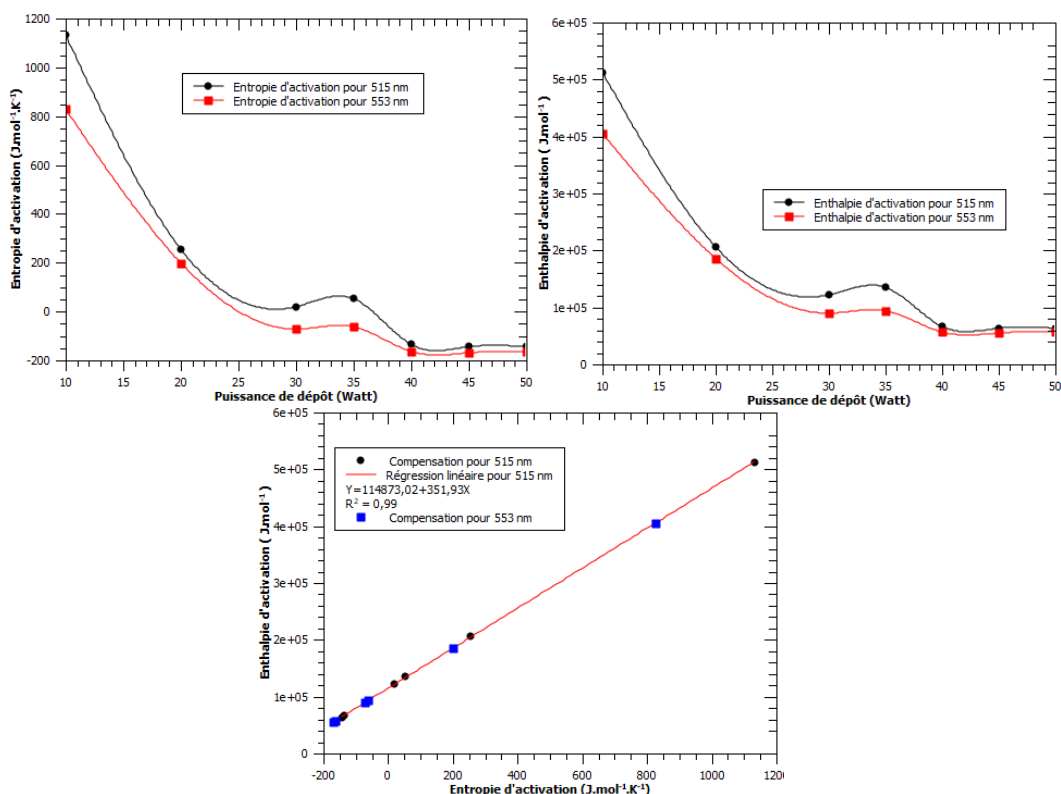


Figure 5.III.9 : Représentation de l'entropie d'activation (ΔS^\ddagger) (gauche) et de l'enthalpie d'activation (ΔH^\ddagger) (droite). Représentation de la compensation entropie-enthalpie d'activation (bas).

III.2.e - Comparaisons avec (dépôt usagé) et sans (dépôts neufs) pollution sur la surface du catalyseur

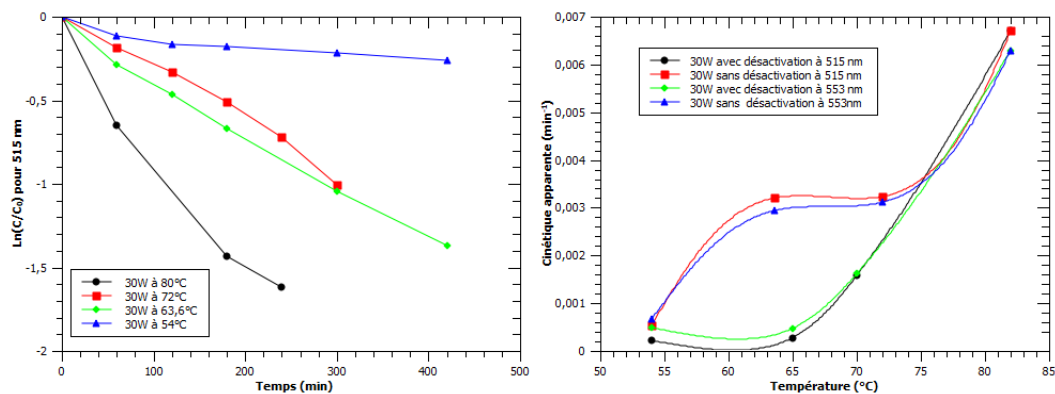


Figure 5.III.10 : Modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les dépôts neufs (à gauche) et comparaison des cinétiques apparentes entre un échantillon usagé et des échantillons neufs.

Le relevé des absorbances au niveau des absorptions du chromophore de la molécule nous a permis de déterminer les concentrations de colorants au cours du temps. La figure 5.III.10 de gauche illustre le modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le cas de l'absorption à 515 nm. Ce modèle sert à calculer les cinétiques apparentes de la décoloration, à l'aide des échantillons utilisés une seule fois (neufs). Les cinétiques apparentes pour différentes températures dans les deux cas ont ainsi été calculées. Comme dans la sous partie III.2.d, nous avons déterminé les cinétiques pour un échantillon usagé. Une comparaison entre ces deux expériences a été faite et illustrée sur la figure 5.III.10 à droite. L'observation sur cette comparaison indique que la cinétique apparente dans le cas d'un échantillon neuf est plus rapide qu'un échantillon usagé. Cette observation s'explique par une désactivation de la couche mince après chaque utilisation répétée.

III.2.f - Comparaison entre deux substrats différents

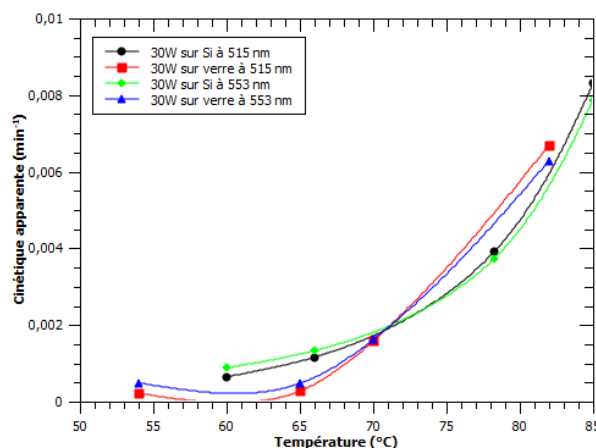


Figure 5.III.11 : Comparaison des cinétiques apparentes avec un substrat de silicium et de verre.

Une autre expérience similaire aux précédentes influences consiste à déposer notre couche mince sur des substrats différents : silicium et verre avec les mêmes conditions d'élaboration. Ainsi, on mesure l'absorbance de la solution et on détermine la concentration à l'aide de ses spectres d'absorbance. Ces concentrations calculées nous ont permis de déterminer les cinétiques apparentes illustrées dans la figure 5.III.11 en fonction de la température, lors des décolorations. La tendance pour ces substrats est similaire. Plus précisément, la cinétique apparente croît avec la température

que ce soit selon l'absorption à 515 nm ou 553 nm. Cependant, la cinétique sur verre est légèrement plus faible que la cinétique sur silicium. Ainsi, le substrat de silicium pourrait limiter l'effet de désactivation de notre couche minces.

III.2.g - Comparaison entre une couche mince de cuivre et de nanocomposite cuivre/carbone

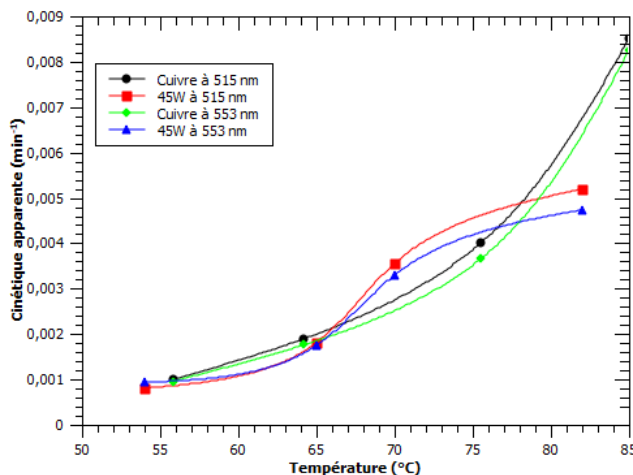


Figure 5.III.12 : Comparaison des cinétiques apparentes entre une couche mince de cuivre et de nanocomposite cuivre carbone (45 W et 10 min de dépôt).

Comme pour le carmin d'indigo, une étude comparative entre une couche mince de cuivre et de nanocomposite est montrée sur la figure 5.III.12 (calculée à l'aide du spectre d'absorbance, de la calibration de Beer-Lambert et du modèle de Langmuir-hinshelwood). L'observation générale montre que le nanocomposite a un pouvoir de décoloration proche d'une couche mince de cuivre, bien que le nanocomposite ne contient que 15 % de cuivre dans sa composition chimique. De plus, l'instabilité de la couche mince de cuivre après quatre décolorations est illustrée sur la figure 5.III.13 a).

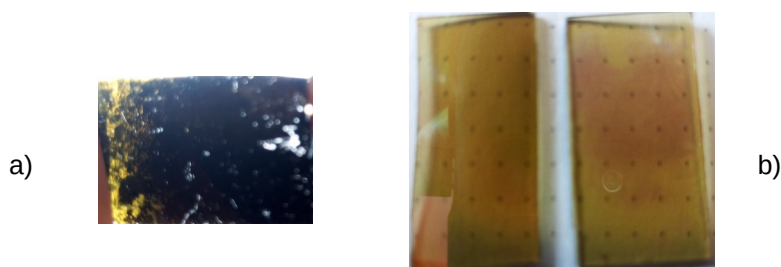


Figure 5.III.13 : Photographies du cuivre après les décolorations a) et du nanocomposite respectivement avant et après les décolorations b).

L'état de la couche mince du nanocomposite est illustré par la figure 5.III.13 b). On distingue une légère teinture rose-violette sur la surface après quatre décolorations. Cette couleur est proche de la couleur du colorant. Ainsi, la question suivante peut être envisagée : Est-ce que le colorant est adsorbé sur la surface de la couche mince ?

III.3 - Etude microstructurale du nanocomposite après décolorations

Suite à l'observation des photographies sur la figure 5.III.13, nous allons mener une étude microstructurale utilisant la spectroscopie Raman et infrarouge (illustrés par la figure 5.III.14).

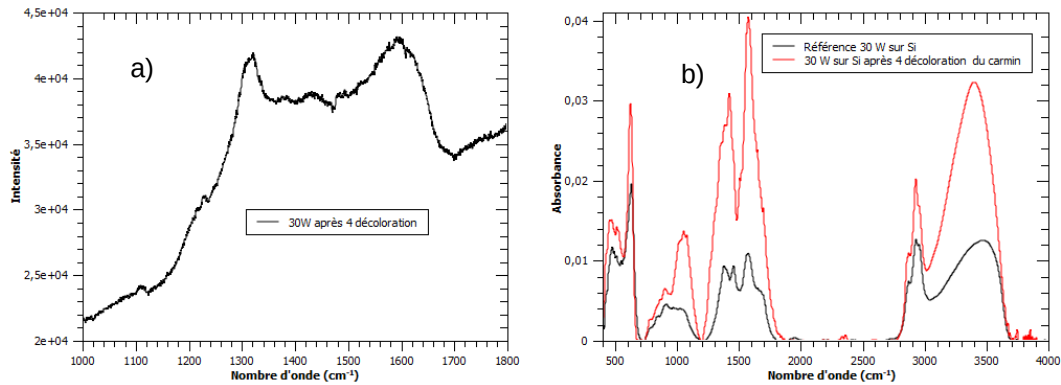


Figure 5.III.14 : Spectre Raman du carbone après décolorations a) et Spectres infrarouge avant et après décolorations de la solution de carmin.

Pour la spectroscopie Raman, le spectre est très différent de celui observé avant sur nos nanocomposites (voir chapitre 3 figure 3.III.34). Nous pouvons conclure que cette différence est due à la présence de la molécule de colorant adsorbée sur la surface. Les articles scientifiques nous ont permis d'assigner les pics de vibrations suivantes à la structure du carmin [Doherty] [Fazio] [Murcia-Mascaros] [Canamares] :

- La vibration de 1643 cm^{-1} correspond à deux types de signal : l'étirement carbone avec l'oxygène ($\nu(\text{C}=\text{O})$) et la flexion dans le plan de trois carbones liés ($\delta(\text{CCC})$).
- La zone comprise entre 1325 cm^{-1} et 1625 cm^{-1} montre une grande possibilité de vibrations : l'étirement de liaisons carbone-carbone ($\nu(\text{CC})$) et carbone-oxygène ($\nu(\text{CO})$), et les flexions dans le plan de carbone-oxygène-hydrogène ($\delta(\text{COH})$) et carbone-hydrogène ($\delta(\text{CH})$).
- Le pic très bien défini à 1315 cm^{-1} est relatif aux vibrations : $\nu(\text{CC})$ et $\delta(\text{COH})$.
- Le petit pic à 1223 cm^{-1} correspond aux flexions dans le plan définies par $\delta(\text{CH})$ et par $\delta(\text{CCC})$.
- La zone comprise entre 1000 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} montre les possibilités d'étirement définies par $\nu(\text{CC})$ et des flexions dans le plan définies par $\delta(\text{CH})$ et par $\delta(\text{CCC})$.

Les résultats observés en infrarouge sont justifiés par l'article de Borges [Borges] (observation des spectres infrarouge du carmin commercial et de leurs propres extractions de cochenille) et de Rosu [Rosu] (la fonctionnalisation de couches d'oxyde de titane par des colorants naturels : carmin et morin).

Les vibrations comprises pour cette mesure entre 2700 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} nous montrent une hausse du signal dû au pic d'étirement des liaisons $-\text{OH}$ qui sont situés sur le contour de la molécule de carmine et aussi, les étirements des liaisons CH_3 et des liaisons CH du glucose situés aux extrémités du centre de l'antraquinone. La zone de nombre d'onde comprise entre 1800 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} reflète les modes de vibrations des anneaux aromatiques et du glucoses résumés par le tableau

suivant :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions des vibrations
1700	$\nu_{\text{acide}}(\text{C}=\text{O})$
1650	$\nu(\text{C}=\text{O})/\nu(\text{CC})$
1570	$\nu(\text{CC})/\delta(\text{C}_5\text{OH})/\delta(\text{CH})$
1450	$\nu(\text{CC})/\delta(\text{CH}_3)/\delta_{\text{glucose}}(\text{CH})$
1379	$\delta_{\text{glucose}}(\text{CH})/\delta_{\text{glucose}}(\text{COH})/\delta(\text{COH})$
1290	$\delta(\text{C}_5\text{OH})/\delta(\text{C}_3\text{OH})/\delta(\text{C}_8\text{OH})/\nu(\text{CC})$

Tableau 5.III

La zone vers 1000 cm⁻¹ montre les vibrations du glucose en étirement par les liaisons C-O et C-C, puis la flexion dans le plan par la liaison COH. L'article de Rosu souligne la possibilité d'attribuer dans la région 500-670 cm⁻¹ des vibrations de flexions hors plan de C-H, des vibrations du squelette des anneaux aromatiques et des vibrations du système de glucose. De ce fait, la mesure infrarouge a confirmé les résultats observés en spectroscopie Raman.

Pour résumer cette partie de l'annexe, notre couche mince nanocomposite possède des propriétés d'adsorption du colorant carmin en solution aqueuse. Cette propriété rentre dans le cas des procédés de traitements des eaux usées, plus précisément dans le traitement physique par adsorption.

IV - Décoloration d'un mélange de colorants (carmin et carmin d'indigo)

IV.1 - Calibration du mélange de colorants

L'industrie n'utilise pas qu'un seul colorant lors des étapes de préparations de ses produits finaux. Nous pouvons donc supposer que les eaux usées à la fin de la production sont souvent mélangées entre elles. Cette hypothèse justifie la démarche suivante, consistant à mélanger les deux colorants étudiés précédemment. Comme souligné dans l'article de Gadhi [Gadhi1] pour deux colorants, il est possible d'observer un mécanisme de dégradation favorisant l'un des colorants. Dans cet article, les auteurs travaillent sur un mélange de carmin d'indigo et de bleu de rhodamine. Ils mettent en avant le fait que le carmin d'indigo se dégrade en premier et qu'il faut attendre sa dégradation complète pour que le bleu de rhodamine commence à être dégradé.

Pour étudier ce mélange, une calibration des deux colorants dans une même solution a été faite. Comme expliqué précédemment, nous avons préparé d'abord des solutions de colorants du carmin d'indigo et du carmin séparément. Pour avoir des concentrations identiques à celles des précédentes calibrations, nous avons dû préparer des solutions filles deux fois plus concentrées. Ces concentrations sont mélangées ensemble avec un ratio 50:50, c'est-à-dire que pour 100 mL de solution finale, nous avons mélangé 50 mL de carmin d'indigo et 50 mL de carmin.

Sur la figure 5.IV.1 à gauche, nous pouvons observer le mélange des deux colorants pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Si, nous additionnons les absorbances des colorants séparément avec la même concentration (la courbe noir et rouge), nous obtenons la même absorbance que le mélange de colorant.

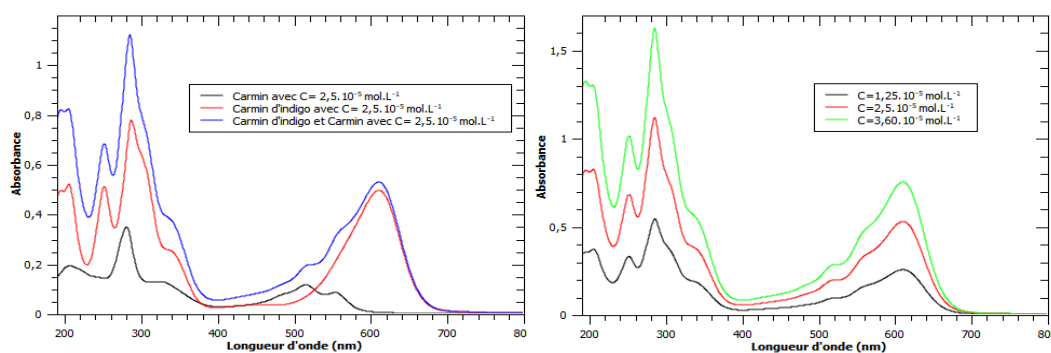


Figure 5.IV.1 : Comparaison à la même concentration (à gauche) et dilution pour différentes concentrations.

La figure 5.IV.1 de droite illustre des dilutions à différentes concentrations. En relevant les absorbances au niveau des pics des chromophores respectivement pour le carmin et le carmin d'indigo, nous obtenons les courbes de calibrations.

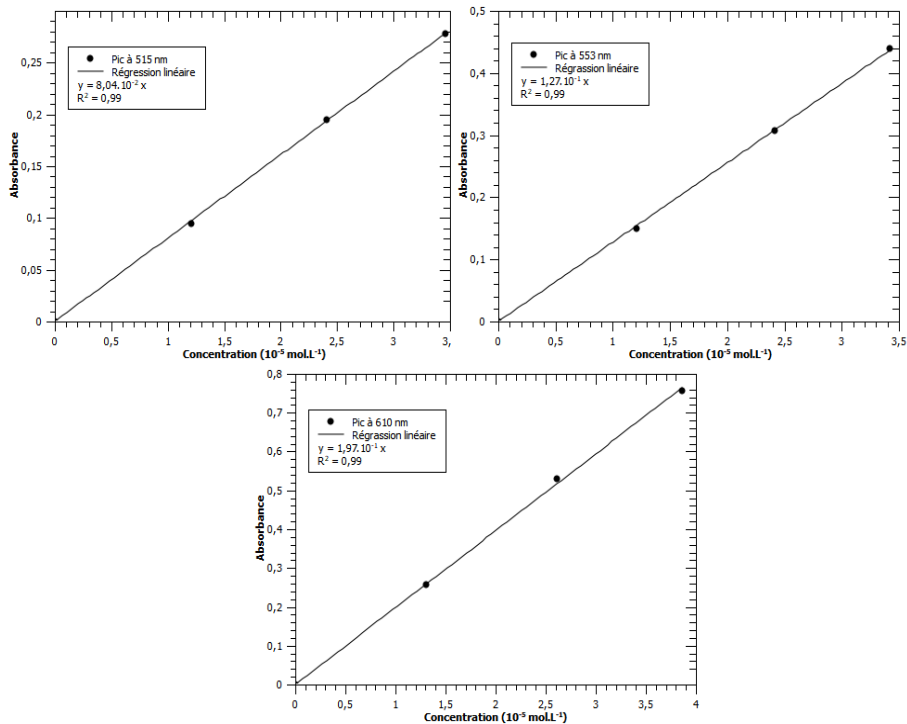


Figure 5.IV.2 : Courbes de calibration du carmin (en haut) et courbe de calibration du carmin d'indigo (en bas) dans un mélange de carmin et de carmin d'indigo.

Sur la figure 5.IV.2, les courbes de calibration des contributions des colorants pour le mélange sont représentées, pour le carmin le coefficient d'absorption molaire calculé à 515 nm est égal à $8045,9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et l'autre coefficient d'absorption molaire calculé à 553 nm est égal à $12766,3 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Pour le carmin d'indigo, la valeur du coefficient d'absorption molaire calculé à 610 nm est égal à $19792,9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les valeurs des coefficients d'absorption molaire pour le mélange sont supérieures aux coefficients d'absorption molaire des colorants séparés. A noter que le coefficient d'absorption molaire a doublé pour 515 nm, alors qu'à 553 nm, il a quadruplé. Nous pouvons remarquer que le coefficient d'absorption molaire du carmin d'indigo n'a pas beaucoup augmenté. Cette augmentation pour les coefficients d'absorption molaire du carmin dans le mélange des colorants est due à la forte contribution du carmin d'indigo pour ces longueurs d'onde. Le carmin influence peu les valeurs du coefficient du carmin d'indigo, puisque ce colorant n'a pas d'absorbance vers 610 nm.

Par la suite, nous n'aurons donc pas accès à la cinétique directe du carmin mais à celle du carmin et du carmin d'indigo.

IV.2 Application à la décoloration : Influence de la puissance de dépôt

Ayant constaté les mêmes tendances pour les paramètres influençant la décoloration du carmin d'indigo et du carmin séparément, cette partie s'intéressera aux différentes propriétés thermodynamiques du mélange de colorants pour des variations de puissances de dépôt.

Comme pour les autres expériences, les spectres d'absorbance sont mesurés dans le temps et un exemple est montré sur la figure 5.IV.3.

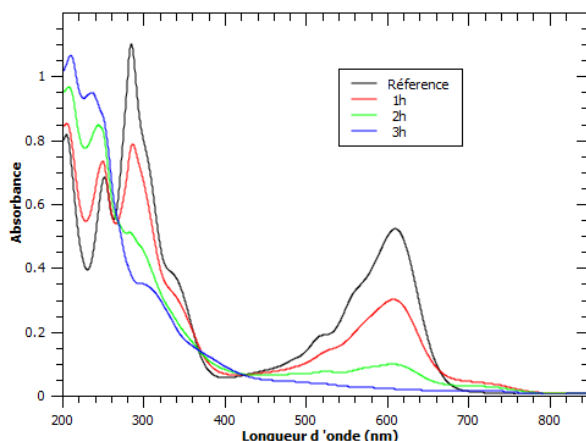


Figure 5.IV.3 : Spectres d'absorbance du mélange de colorants avec une température moyenne de 83,66°C en présence d'une couche mince déposée à 50 Watt.

L'expérience a été menée à l'aide d'une solution portée à une température moyenne de 83,66°C dans laquelle une couche mince nanocomposite déposée à 50 W a été placée. L'observation générale de cette figure est la diminution des pics d'absorption des molécules de carmin et du carmin d'indigo au cours du temps. Cette diminution prouve la baisse de la concentration des colorants. Aucune diminution des chromophores des molécules n'est favorisée l'une par rapport à l'autre. Par conséquent, les deux mécanismes de décoloration se font simultanément. Pour la décoloration de la molécule de carmin d'indigo, l'épaulement vers 700 nm est toujours présent et rapide pour les hautes températures de décoloration.

Le relevé de l'absorbance pour chaque colorant et les courbes de calibration de celle-ci nous ont permis de calculer les concentrations. À partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood, les cinétiques apparentes des décolorations ont pu être déterminées. Ces cinétiques calculées nous ont servi à déterminer les propriétés thermodynamiques illustrées par le modèle d'Arrhénius et d'Eyring. Le résumé des déterminations thermodynamiques est représenté par la figure 5.IV.4.

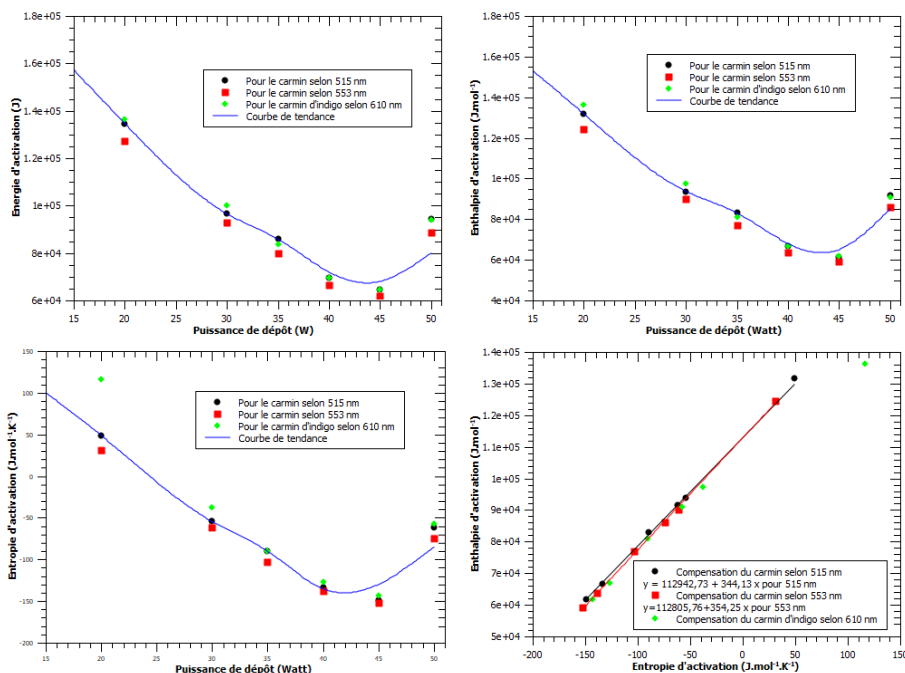


Figure 5.IV.4 : Résumé des propriétés thermodynamiques de la décoloration d'un mélange de colorants.

L'ensemble des tendances des propriétés thermodynamiques (énergie d'activation, entropie d'activation ou enthalpie d'activation) converge de la même façon. L'enthalpie d'activation, ΔH^\ddagger , est toujours positive et suggère que la réaction est endothermique. Le système absorbe donc la chaleur pour effectuer la décoloration. La variation positive et négative de l'entropie d'activation suggèrent d'une part, un phénomène dissociatif et d'autre part, associatif respectivement. La représentation entropie-enthalpie permet de calculer les températures isocinétiques des décolorations suivant chaque colorant pour le mélange. Les points de cette représentation sont assez proches, mais légèrement différents. Ainsi, les températures isocinétiques pour chaque colorant mélangé sont presque identiques. Dans le cas du carmin à 515 nm, cette température est égale à 70,98 °C qui est très inférieure à la température isocinétique de la décoloration du colorant seul. Cette observation s'explique par l'absorbance du carmin qui est influencée par le carmin d'indigo et notre calcul de cinétique apparente du carmin prend donc en compte en même temps la composante du carmin d'indigo.

IV.3 Etude microstructurale du nanocomposite après décolorations

Comme pour l'étude précédente, la couche mince a une teinte similaire par rapport à la solution de carmin. Nous avons donc fait des mesures en spectroscopie Raman et Infrarouge dans le but d'observer cette teinte. Les résultats sont montrés sur la figure 5.IV.5.

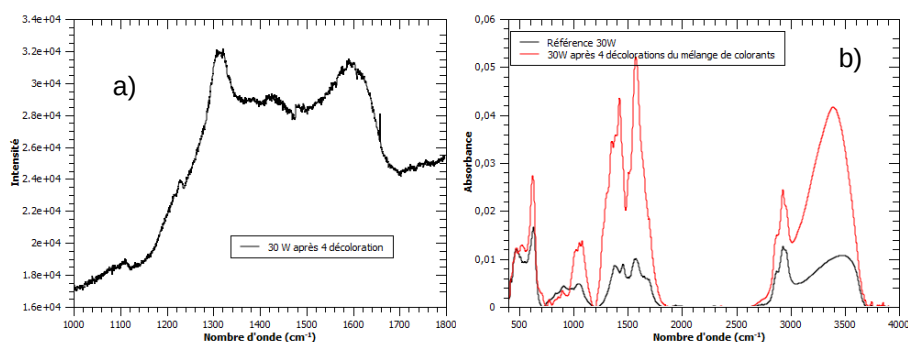


Figure 5.IV.5 : Spectre Raman du carbone après décolorations a) et Spectres infrarouge avant et après décolorations du mélange de colorants b).

L'observation est la même que pour la décoloration du colorant seul de carmin (dans ce chapitre). Ainsi, la couleur des nanocomposites correspond à l'adsorption du carmin. On note qu'il n'y a pas de vibration typique du carmin d'indigo.

En résumé, on observe les mécanismes de décoloration du mélange de colorants suivants :

- Le carmin est adsorbé sur la surface du nanocomposite.
- Le carmin d'indigo, quant à lui, est dégradé par notre nanocomposite, puisque l'épaule à 710 nm est la même que pour la dégradation du colorant seul.

Les deux mécanismes se font en même temps, puisque sur les spectres d'absorbances aucun des colorants ne se décolore plus rapidement qu'un autre.

V - Bibliographie annexe

III – Décoloration d'une solution de carmin

[**Kunkely**] H. Kunkely et al, Inorganic Chemistry Communications 14, 1153-1155, 2011. Absorption and luminescence spectra of cochineal.

[**Doherty**] B. Doherty et al, J. Raman Spectrosc. 2011. A detachable SERS active cellulose film : a minimally invasive approach to the study of painting lakes.

[**Fazio**] E. Fazio et al, Applied Surface Science 278, 259-264, 2013. Raman spectroscopy of organic dyes adsorbed on pulsed laser deposited silver thin films.

[**Murcia-Mascaros**] S. Murcia-Mascaros et al, J. Raman Spectrosc. 2005, 36 : 420-426. Spectroscopic identification of alizarin in a mixture of organic red dyes by incorporation in Zr-Ormosil.

[**Canamares**] M.V. Canamares et al, J. Raman Spectrosc. 2004, 35 : 921-927. Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles.

[**Borges**] M.E. Borges et al, Food chemistry 132, 1855-1860, 2012. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods.

[**Rosu**] M.-C. Rosu et al, Materials Science in Semiconductor Processing 16, 1551-1557, 2013. Physical-chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin

IV – Décoloration du mélange de colorants (carmin et carmin d'indigo)

[**Gadhi1**] T. A. Gadhi et al, Ceramics International, Volume 42, Issue 11, Pages 13065-13073, 15 August 2016. Efficient α/β - Bi_2O_3 composite for the sequential photodegradation of two-dyes mixture.

Résumé en Français :

Le traitement des eaux industrielles usées est un enjeu pour la société. Notamment, les colorants très utilisés dans les produits manufacturés sont des polluants pour nos sources d'eau. Ce travail de thèse porte sur la dégradation de colorant(s) par un système de couche mince nanocomposite cuivre/carbone.

Nos nanocomposites ont été élaborés grâce à un procédé plasma par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive de cyclohexane (ou procédés hybride PVD/PECVD dépendant). Des études par spectroscopie d'émission optique et spectrométrie de masse ont été menées afin d'analyser le plasma lors de la phase de dépôt. Après leur synthèse, nos couches minces ont été caractérisées d'un point de vue structural (morphologie et microstructure), optique et électrique en fonction de différents paramètres de dépôt.

Dans ce travail, le polluant utilisé est le carmin d'indigo classé dans la famille des indigoïdes célèbre pour la couleur bleu des jeans. Le suivi de la dégradation de ce colorant en solution aqueuse a été réalisé par spectrophotométrie UV-visible. Nos nanocomposites ont pu décolorer les solutions lors d'une illumination par une lampe halogène ou lors d'une phase de chauffage. Nous nous sommes intéressés à l'étude thermique de ce phénomène en fonction de différents paramètres (température, concentration initiale,...) et aux modèles thermodynamiques (Eyring et Arrhénius). Pour justifier la dégradation du colorant, un électro-nébuliseur couplé à un spectromètre de masse a été utilisé. Cette expérimentation montre que la molécule de carmin d'indigo a subi une perte de masse et que nos matériaux se comportent bien en catalyseurs.

Résumé en Anglais :

The treatment of industrial wastewater is an issue for the society. For instance, used dyes in manufactured products are pollutants for our waters sources. The thesis work focuses on dye degradation by thin films of copper/carbon nanocomposite.

Our nanocomposites have been elaborated through a plasma method by a cathodic sputtering in reactive atmosphere of cyclohexane (hybrid process of PVD/PECVD). Studies by optical emission spectroscopy and mass spectroscopy have been carried out in order to analyze the plasma during the deposition. After elaboration, our thin films have been characterized from a structural (morphology and microstructure), electrical and optical point of view as a function of deposit parameters.

In this work, we used indigo carmine as a pollutant. The dye belongs to the indigoid family and is commonly used for the blue color of jeans. The degradation of this dye in aqueous solutions have been monitored by UV-Visible spectrophotometry. Our nanocomposites have been able to discolour solutions by halogen lamp illumination or during moderate heating. The investigation focused on the thermal aspects of this phenomenon as a function of several parameters (temperature, initial concentration,...) with the help of thermodynamic models such as Arrhenius and Eyring. To justify the degradation of the dye, an electrospray ionization mass spectrometer have been used. It revealed that the molecule of indigo carmine underwent a loss of mass and that our materials perform as catalysts.