

**Développements méthodologiques
l'apport du couplage
CPM/IRTF-RTA aux études
spectroscopiques de l'interface
colloïde solution**

Une connaissance approfondie des mécanismes de la (co-)adsorption des ions phosphate et uranyle sur le corindon requière l'identification des espèces qui se forment à l'interface corindon / solution, en fonction du temps et d'autres paramètres clés tels que le pH et la concentration aqueuse et surfacique des ions. Dans ce travail, l'identification des espèces / précipités de surface *in situ* est basée, en grande partie, sur l'utilisation de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA) pour :

- caractériser la structure *in situ* des espèces uranyle et/ou phosphate à l'interface colloïdes d'alumine / solution,
- suivre l'évolution de la spéciation de surface au cours du temps *i.e.* au cours des processus d'adsorption des ions et de dissolution des colloïdes.

La spectroscopie IRTF-RTA fait partie des rares techniques permettant une analyse *in situ* du phénomène d'adsorption. Elle a déjà été appliquée à l'étude de la spéciation de surface *in situ* de nombreux anions (sulfate, phosphate, carbonate, perchlorate, sélénate, borate...) sur différents (hydr)oxydes (de fer, d'aluminium ou de titane), et a permis de faire la distinction entre complexes de sphère interne et de sphère externe, et de mettre en évidence la formation de certains complexes de surface ternaires⁶⁶. Dans cette technique, une couche de colloïdes minéraux est déposée sur un cristal RTA (guide d'onde) au contact de la solution, permettant une analyse de la surface minérale en milieux aqueux. La méthode de déposition, basée initialement sur l'utilisation d'une suspension très concentrée ou sur l'application du solide non séché (obtenu après des expériences d'adsorption en réacteur fermé) sur le cristal, a évolué vers le dépôt d'une couche colloïdale adhérent à la surface du cristal (« coating »), mise au contact de la solution⁶⁷. L'utilisation de cette méthode de déposition permet d'améliorer la sensibilité de la technique et de suivre l'évolution de l'interface au cours du temps. Néanmoins, aucune étude n'a reporté les caractéristiques (épaisseur, rugosité...) des couches colloïdales (« coatings ») utilisées lors des expériences IRTF-RTA. Or, il est primordial de maîtriser la méthode de déposition de ces couches et de connaître les caractéristiques des dépôts utilisés si l'on veut obtenir des mesures reproductibles et pouvoir comparer entre eux les résultats de différentes expériences IRTF-RTA.

Une grande part des travaux de thèse a donc été consacrée à la mise au point d'une méthode permettant d'obtenir, avec une bonne reproductibilité, des dépôts de colloïdes d'alumine-alpha ayant des caractéristiques connues (morphologie, taux de recouvrement du cristal, épaisseur, homogénéité...), ce qui augmente considérablement les potentialités de la spectroscopie IRTF-RTA pour les études de la spéciation d'ions à l'interface alumine/solution. Les caractéristiques des dépôts ont été étudiées par microscopie interférométrique (Coherence Probe Microscopy, CPM). Il a été nécessaire d'utiliser la CPM pour analyser des couches inhomogènes et mettre en place des procédures spécifiques. Cette partie fait l'objet d'un article soumis à Applied Surface Science (2009)⁶⁸.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, le principe de la spectroscopie IRTF-RTA est exposé et le montage expérimental utilisé est décrit. Le principe de la CPM est détaillé dans la seconde partie du chapitre, de même que le système de mesure, son utilisation pour la caractérisation de couches inhomogènes et la validation, par MFA et MEB, des mesures obtenues par CPM dans le cas de couches inhomogènes de colloïdes de corindon. Finalement, la mise au point d'un dépôt standard des colloïdes de corindon sur cristal RTA, et les caractéristiques du dépôt déterminées par CPM, sont présentées dans la dernière partie.

1 La spectroscopie IRTF-RTA

1.1 Principe de la réflexion totale atténuée

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (IRTF-RTA) permet d'étudier des systèmes en tirant profit d'un phénomène optique appelé la réflexion totale. Dans les spectromètres IRTF-RTA, un faisceau infrarouge atteint la surface d'un cristal RTA avec un angle particulier (dit « de Brewster »), ce qui produit un phénomène de réflexion totale. Ceci induit la création d'une onde évanescente qui va sonder la zone proche de l'interface (figure 1).

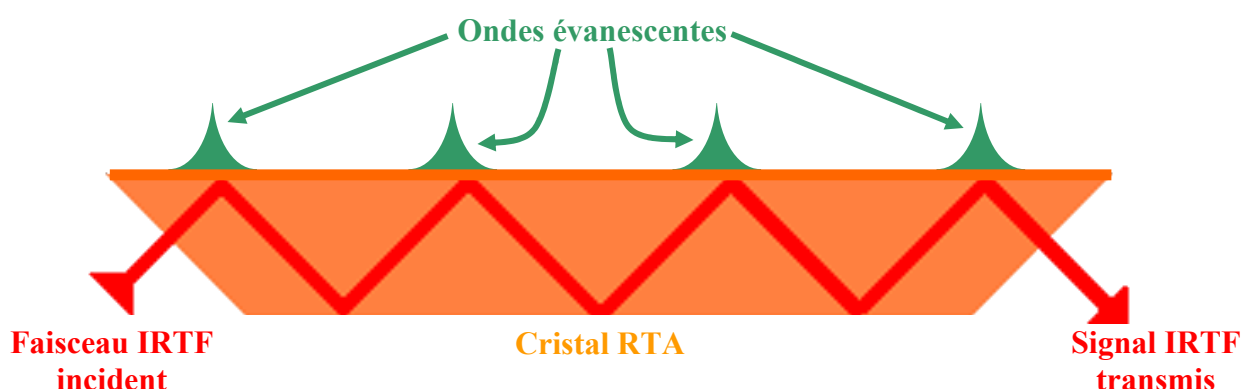


Figure 1 : schéma de principe d'un cristal en réflexion totale atténuée (RTA) sondé par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).

Dans cette étude, des cristaux de ZnSe (figure 2) et de Ge ont été utilisés.



Figure 2: photographie de l'intérieur d'une cellule RTA montrant un cristal ZnSe typiquement utilisé lors des expériences. Celui-ci est recouvert d'une couche de colloïdes de corindon (« aspect blanchâtre »).

Dans les cristaux utilisés dans cette thèse (ZnSe et Ge), le faisceau pénètre avec un angle d'incidence de 45° (par rapport à la normale à la surface du cristal), et le rayonnement subit 8 réflexions successives.

Dans les expériences IRTF-RTA réalisées dans cette thèse, la démarche expérimentale consiste à déposer une couche de colloïdes sur le cristal. Cette couche est alors sondée par le faisceau IRTF. Il faut impérativement que la profondeur sondée soit supérieure à l'épaisseur du dépôt de colloïdes. La caractérisation du dépôt (épaisseur, taux de recouvrement du cristal RTA, estimation de l'indice de réfraction) sera assurée par la microscopie interférométrique CPM.

1.2 Mesure en RTA en milieu aqueux

La profondeur de pénétration d'une onde évanescente dans le dépôt dépend, entre autres, de l'indice de réfraction de celui-ci. L'intensité de cette onde décroît exponentiellement avec la profondeur sondée (équation 1) :

$$E(z) = E_0 \exp \left[-2\pi \lambda / n_1 \left\{ \sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2 \right\}^{1/2} \cdot z \right]$$

Équation 1 : intensité d'une onde évanescente (E(z)) en fonction de la distance à l'interface (z).

avec n_1 : indice de réfraction du cristal RTA (2,4 pour le ZnSe et 4 pour le Ge)
 n_2 : indice de réfraction du dépôt en milieu aqueux
 θ : angle de réfraction (normal à la surface, 45° pour le ZnSe et le Ge)
 z : distance par rapport à la surface du cristal.
 λ : longueur d'onde de l'onde évanescente

La profondeur de pénétration, d_p (équation 2), est définie comme étant la profondeur à laquelle l'intensité de l'onde évanescente n'est plus qu'à 63% de sa valeur initiale (E_0). La profondeur réellement sondée est cependant proche de $3 \cdot d_p$ (profondeur pour laquelle l'intensité a chuté de 95% de sa valeur initiale).

$$d_p = \frac{10\,000}{2\pi \times \nu \times n_1} \times \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{-\frac{1}{2}}$$

Équation 2 : profondeur de pénétration (d_p) d'une onde évanescente (en μm) en fonction du nombre d'ondes (ν , en cm^{-1}).⁶⁹

Expérimentalement, l'indice n_2 est estimé en considérant que la fraction volumique du dépôt rempli d'air est saturée en eau quand le dépôt est mis au contact d'une solution aqueuse. n_2 est estimé à 1,56 (à partir de l'équation 8, page 49) où n_{air} est remplacé par l'indice de réfraction de l'eau (1,33) et en reprenant pour F_v la même valeur que celle obtenue en milieu sec, soit 0,53. Les indices optiques du ZnSe et du Ge sont respectivement de 2,4 et 4,0. Le tableau 1 résume les valeurs d_p et $3d_p$ pour une onde de nombre d'onde 1100 cm^{-1} pour des cristaux ZnSe et Ge, en considérant que la porosité du dépôt est indépendante de son épaisseur.

Cristal en RTA	Indice (n_1) du cristal	d_p (μm)	$3 d_p$ (μm)
ZnSe	2,4	2,17	6,50
Ge	4,0	0,61	1,84

Tableau 1 : Longueur de pénétration d'une onde évanescente (1100 cm^{-1}) dans un dépôt de colloïdes de corindon mis en contact avec une solution aqueuse avec un cristal en ZnSe et un en Ge. Indice de réfraction du dépôt hydraté = 1,56.

Le tableau 1 montre que dans le cas de nos dépôts standard (épaisseur $\approx 0,5 \mu\text{m}$) l'ensemble du dépôt sera sondé par l'onde évanescente. Les cristaux utilisés lors des expériences sont soit en ZnSe, soit en Ge. La comparaison des intégrales de l'équation 1 (équation 3) permet d'estimer la différence d'intensité du signal entre une expérience effectuée avec un cristal en ZnSe et un en Ge.

$$\int_0^{e_p} E(z) dz = \int_0^{e_p} E_0 \exp\left[\frac{-2 \times \pi}{\lambda_1} \times (\sin^2(\theta) - n_{21}^2)^{1/2} Z\right] dz = E_0 \times d_p \times \left(1 - e^{-\frac{e_p}{d_p}}\right)$$

Équation 3. Intégrale de l'équation 1. e_p = épaisseur d'un dépôt.

Cette équation a été intégrée sur une distance de $0,5 \mu\text{m}$ (épaisseur des dépôts de colloïdes utilisés dans cette étude), et pour une bande d'absorption à 1100 cm^{-1} , valeur typique du domaine étudié.

Pour une même intensité E_0 , le rapport d'absorbance entre des cristaux en ZnSe (A_{ZnSe}) et en Ge (A_{Ge}) est le suivant :

$$A_{\text{ZnSe}}/A_{\text{Ge}} = 1,31$$

Bien que cette différence soit sensible, les intensités mesurées avec les deux types de cristaux restent néanmoins du même ordre de grandeur. Ainsi, dans la suite de l'étude, lorsqu'entre des expériences réalisées à différents pH sur différents cristaux, les intensités des spectres diffèrent d'un (ou plusieurs) ordres de grandeur, ceci sera attribuable en grande partie au changement des paramètres expérimentaux (e.g. pH), plutôt qu'aux changements de cristaux.

1.3 Montage expérimental

Le schéma de principe du montage est illustré par la figure 3. Une couche de colloïdes est déposée sur un cristal RTA. Une pompe permet de faire circuler une solution sur la couche de colloïdes. Ainsi, les variations d'intensité des spectres d'absorption infrarouge renseignent sur les interactions solide/solution. La figure 4 présente une photo du montage utilisé.

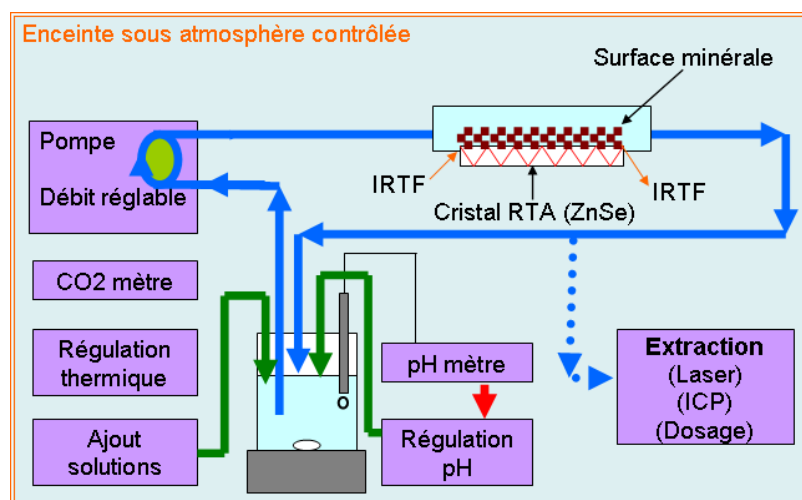


Figure 3: schéma complet du montage IRTF RTA final, avec ses contraintes techniques.

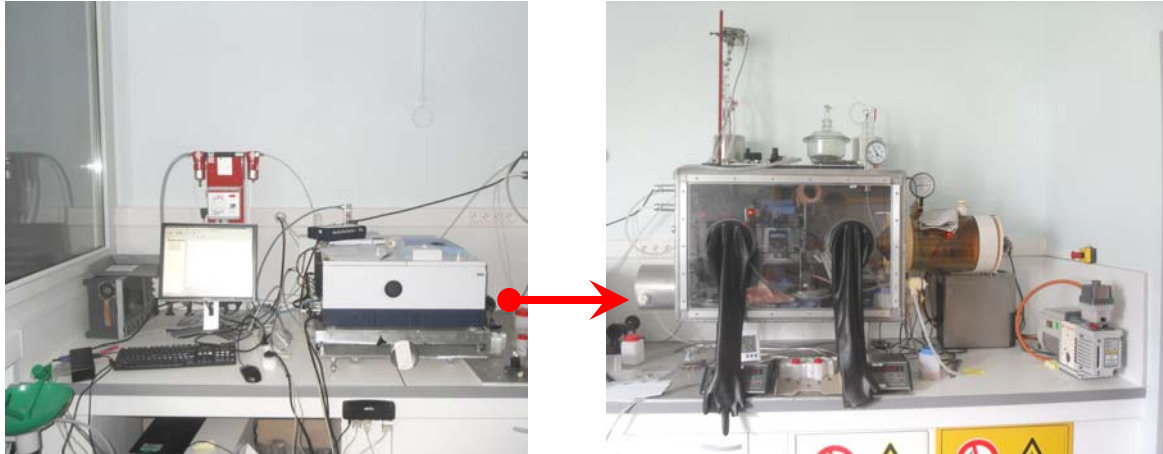


Figure 4 : photographies du montage réel. Le spectroscope IRTF RTA (gauche) vient s'encastrent dans l'enceinte sous atmosphère contrôlée (droite) afin d'aligner le faisceau IRTF du spectroscope avec le cristal RTA qui est dans l'enceinte.

Cette approche analytique apporte des informations nécessaires à la compréhension des phénomènes d'adsorption à l'interface colloïdes/solution, en permettant :

- 1 - le suivi des interactions minéral/solution *in situ* en temps réel par IRTF
- 2 - l'évolution de la composition de la solution.

Pour optimiser les expériences, il faut connaître aussi bien les caractéristiques de la solution que de la couche minérale, tout en contrôlant et régulant les paramètres expérimentaux : pH, température, composition de l'atmosphère et flux de circulation. Une pompe péristaltique met en circulation une solution contenue dans un réservoir intégrant un agitateur magnétique. La composition de la phase liquide peut être modifiée en ajoutant des espèces dans le réservoir. Les volumes initiaux et ajoutés sont connus. Une sonde pHmétrique ainsi qu'une sonde thermométrique sont placées dans le réservoir, ce qui permet de mesurer le pH et la température en continu. Le réservoir est lui-même placé dans un étui thermostaté, permettant de maintenir la température de la solution constante. Il est possible d'extraire de la solution du réservoir pour des analyses complémentaires. De plus, un système d'injection automatique de solutions (acides ou basiques) permet de maintenir le pH à une valeur constante. Les informations concernant la solution sont donc aisément accessibles en cours des études expérimentales. Une description plus détaillée du montage est donnée dans l'annexe I.

En revanche, il est plus ardu de caractériser avec précision la couche de colloïdes. Cette caractérisation est nécessaire afin de garantir la reproductibilité des analyses, tant d'un point de vue qualitatif que d'un point de vue quantitatif. Le contrôle de l'épaisseur et la connaissance de l'indice de réfraction du dépôt en milieu aqueux sont des paramètres clés.

2 La microscopie interférométrique CPM

Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec l'équipe du Docteur Paul Montgomery^{70 71} de l'Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes spécialisée dans le développement de la microscopie interférométrique. La microscopie à sonde à faible cohérence (Coherence Probe Microscopy - CPM) est habituellement utilisée pour effectuer des mesures de rugosité sur de grandes surfaces, avec une très grande profondeur de champ (des centaines de microns) et une résolution verticale comparable à celle d'un microscope à force atomique (nanométrique).

Cette technique a été utilisée afin de caractériser des couches inhomogènes composées de colloïdes pouvant atteindre une épaisseur de quelques microns. Les échantillons sont entièrement scannés et les images bidimensionnelles obtenues sont compilées en une matrice tridimensionnelle. Ceci a permis de caractériser la morphologie des couches de colloïdes utilisées en IRTF RTA et d'étudier l'influence d'un certain nombre de paramètres. Les résultats obtenus ont été comparés en tenant compte de deux paramètres :

- le taux de couverture de la surface, traduisant la proportion de surface d'un cristal recouverte d'une couche de colloïdes
- l'épaisseur maximale de la couche de colloïdes, permettant de s'assurer que la couche est entièrement sondée par l'onde évanescente et de mettre en évidence la présence d'amas de colloïdes.

Les mesures effectuées ont été validées par d'autres techniques de mesure, à savoir la microscopie à force atomique (MFA) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les études menées sur la déposition de couches de colloïdes sur des cristaux RTA ont permis de mettre au point une procédure d'élaboration de couches de colloïdes, dite «méthode de dépôt standard», menant à l'obtention reproductible de couches de colloïdes, rendant possible la comparaison entre différentes expériences IRTF-RTA. La figure 5 donne une illustration des résultats obtenus en mesurant une couche inhomogène de colloïdes de corindon par microscopie interférométrique CPM.

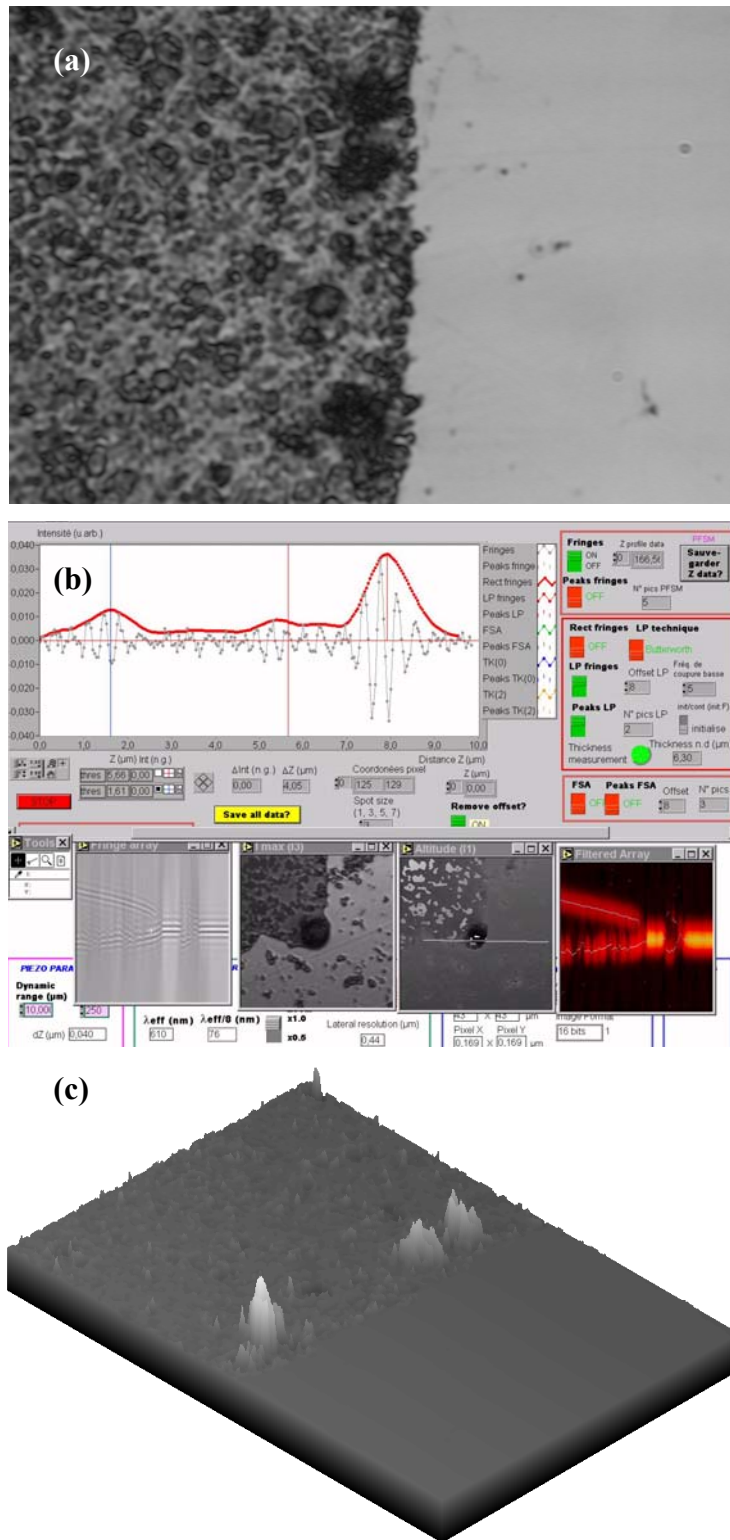


Figure 5 : les images mesurées par microscopie interférométrique CPM (a) sont analysées par le logiciel (b), qui en extrait des informations afin de reconstruire une image avec une information en z (c).

Le principe de la CPM est détaillé ci-dessous, de même que le système de mesure, son utilisation pour la caractérisation de couches inhomogènes et la validation, par MFA et MEB, des mesures obtenues par CPM pour des couches colloïdales inhomogènes. Finalement, la mise au point d'une procédure de dépôt standard de colloïdes d'alumine sur cristal RTA, et les caractéristiques du dépôt déterminées par CPM, sont présentées dans la partie 2.4.1.2.

2.1 Principe de la microscopie interférométrique « CPM »

Du fait de limitations physiques ou expérimentales, les méthodes classiques conviennent mal à la caractérisation des dépôts colloïdaux produits entre autres pour cette thèse, car elles sont destructives, ne donnent pas les informations critiques ou encore sont malaisées à mettre en œuvre. Par exemple, le stylet d'un palpeur classique touche la surface analysée avec une certaine force, ce qui est susceptible de déplacer les colloïdes, donc de donner des informations erronées. Les microscopies en champ proche nécessitent des temps d'acquisition de plusieurs dizaines de minutes par échantillon et sont mal adaptées à ce type de mesures. Le microscope à effet tunnel (Scanning Tunelling Microscopy – STM), basé sur le principe de l'effet tunnel^{72 73 74 75 76}, ne fonctionne qu'avec une surface conductrice. Ceci n'est pas le cas du microscope à force atomique (Atomic Force Microscopy - AFM), qui mesure des interactions atome-atome (forces de Van der Waals)^{75 76 77 78}, mais qui atteint ses limites lorsque la dynamique verticale dépasse l'ordre du micron. Dernier exemple, le microscope électronique à balayage (MEB) qui, bien que possédant une excellente résolution latérale, ne donne pas d'informations suivant l'axe Z. De plus, chaque mesure nécessite de recouvrir l'échantillon d'une fine couche métallique, rendant ce dernier inutilisable. Ce sont ces restrictions qui ont conduit au développement d'une nouvelle voie d'analyse fiable, quantitative, et non destructive, pouvant être utilisée *in situ*, tout en permettant d'obtenir des données avec une formidable précision en Z : la microscopie à sonde à faible cohérence, que nous abrègerons CPM pour Coherence Probe Microscopy, optimisée pour les surfaces inhomogènes.

La CPM est l'une des deux familles de techniques de microscopie interférométrique (ou white light interference microscopy – WLIM), l'autre étant la microscopie à saut de phase (Phase Stepping Microscopy - PSM). La grande souplesse d'utilisation de la CPM ainsi que sa relative simplicité d'utilisation ont pour avantage non négligeable de permettre de mener des investigations à grande échelle. Les techniques de mesures interférométriques sont largement utilisées dans de nombreux domaines, allant de l'astronomie à l'industrie lourde en passant par la mécanique de précision⁷⁹. Entre autres, elles sont utilisées pour l'inspection *in situ* en vue de détecter des défauts de production ou de fonctionnement d'équipements (médecine, biologie, mécanique, etc.), dans l'industrie pour le contrôle et l'optimisation de composants optiques (miroirs, lentilles, etc.), mais aussi pour le développement de solutions optiques dans divers problèmes d'ingénierie (mécanique, biologie, médecine, etc.). Elles tiennent également une place majeure dans la recherche fondamentale, comme par exemple dans les détecteurs d'ondes gravitationnelles⁸⁰.

Le principe fondamental de l'interférométrie repose sur l'étude des interférences (constructives ou destructives) produites lors de la superposition cohérente de faisceaux de lumière sur une surface. Les franges d'interférences forment des réseaux périodiques, dont la période dépend de la longueur de l'onde électromagnétique interagissant avec la cible. Les fluctuations d'intensité contiennent l'information sur les paramètres caractéristiques du phénomène observé (variation de température, absorption d'énergie ou encore morphologie).

L'exploitation de ces informations se fait par des méthodes mathématiques connues depuis les débuts de la science moderne, mais la quantité d'informations à traiter est telle que seule une partie peut en être traitée manuellement. L'arrivée de l'informatique au début des années 1980 a permis de traiter toutes ces données en un temps record, tout en minimisant les erreurs humaines, ouvrant de vastes horizons⁸¹. En utilisant un système d'imagerie

numérique, les ordinateurs permettent une analyse systématique des franges d'interférence, ce qui permet notamment le développement de nouvelles techniques métrologiques en temps réel. Cette tendance est actuellement fortement accentuée par l'explosion des technologies informatiques hardware et software, spécialement concernant les traitements d'image et le stockage d'informations.

L'analyse par CPM consiste à examiner les franges d'interférences sur toute la profondeur d'un échantillon et de stocker une série d'images XY prises à des altitudes fixes puis de les regrouper afin d'obtenir une matrice XYZ. Le logiciel qui a été développé permet d'effectuer différents types de mesures. L'intensité lumineuse I mesurée dans un interféromètre à lumière blanche dépend de la position (X , Y et Z), et du faisceau de référence (intensité I_0) ; elle peut être approximée par l'équation 4, où R représente l'effet de la réflexion sur l'échantillon, et où Γ est la fonction de l'enveloppe de l'interférogramme (liée au profil spectral de la lumière blanche) ⁶⁸.

$$I(x, y, z) = \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(x, y, z) [1 + R \cdot \Gamma(\Delta L) \cos(\phi(x, y, z))]$$

Équation 4 : approximation de la valeur de l'intensité lumineuse mesurée par un interféromètre à lumière blanche.

L'idée principale de cette technique est d'utiliser la frange centrale, caractérisée par le contraste le plus élevé, comme un plan sonde. Ce plan permet de détecter le maximum d'intensité ou le minimum d'intensité pour chaque pixel, tout en déplaçant l'échantillon le long de l'axe optique à travers les franges d'interférence (figure 6). Une image complète de la structure tridimensionnelle de l'échantillon est créée par étapes.

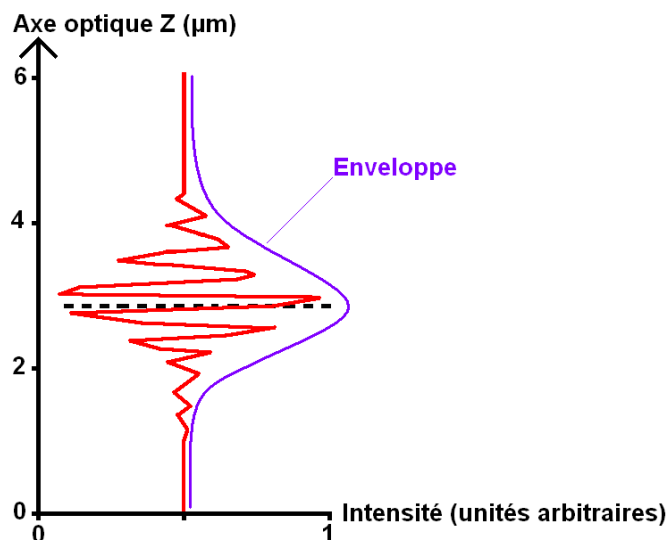


Figure 6 : signal de franges typique, obtenu par CPM, et dont l'enveloppe varie lors du passage sur une surface.

La technique du « Z-Scan » analyse le signal des franges le long de l'axe Z pour un pixel (ou une zone de pixels où l'intensité a été moyennée) donné dans les images stockées pour un même couple XY. Après avoir détecté les enveloppes des franges (traitement logiciel), le logiciel détermine la position de la surface (la littérature propose différentes méthodes d'analyse ⁸²).

2.2 Mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de dépôts

En présence d'une couche transparente, ce qui peut être le cas avec les dépôts de colloïdes de corindon, plusieurs enveloppes sont visibles. Celles-ci sont dues aux changements de milieu optique, et sont fonctions de la transparence de la couche (figure 7).

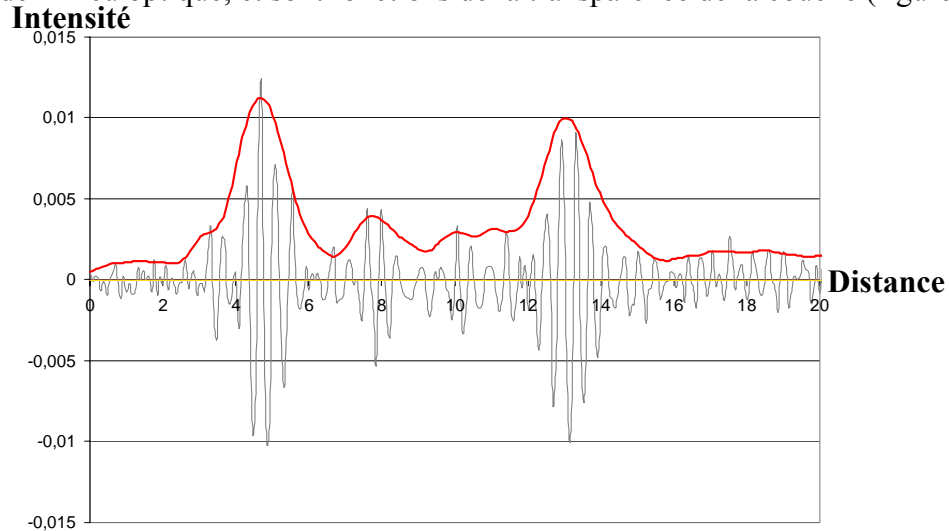


Figure 7 : enveloppes de franges obtenues en cas de réflexions multiples.

Les autres enveloppes peuvent aussi être dues à des réflexions secondaires générées par des structures sous-jacentes et/ou des cavités. De ce fait, le CPM est complémentaire des microscopies en champ proche qui, malgré leurs définitions latérales nanométriques, sondent uniquement la surface des objets. La comparaison de ces différentes enveloppes permet d'obtenir des mesures d'épaisseur locale et d'indice de réfraction. Ceci a été étendu au cas des couches inhomogènes. Il est également possible de produire une vue en coupe de la surface étudiée ; un outil de détection automatique de dioptre peut être mis en œuvre sur ce profil, ce qui permet de séparer les zones d'indice optique différent (i.e. les différents milieux, comme le montre la figure 8).

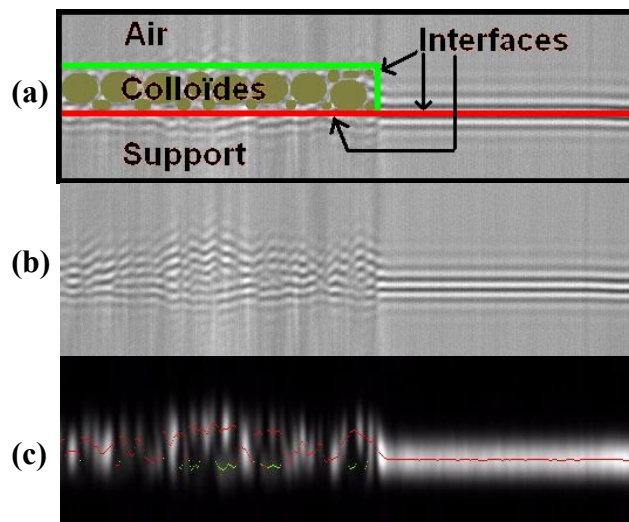


Figure 8 : vue CPM de profil d'une marche (a), avant (b) et après (c) traitement. La partie droite représente une surface nue (interface air/surface en rouge) ; à gauche, la surface est recouverte de colloïdes ; le traitement numérique (c) fait ressortir les interfaces colloïde/air (rouge) et colloïde/surface (vert).

Ainsi, en comparant l'enveloppe relative au support aux deux enveloppes relatives à une particule transparente déposée sur ce même support, il est possible de déterminer l'épaisseur du dépôt et son indice de réfraction. En effet, le chemin optique ΔZ est directement relié à l'épaisseur d et à l'indice n du dépôt par l'équation 5, illustrée par la figure 9.

$$n = \Delta Z / d$$

Équation 5 : équation permettant d'aboutir à l'indice optique à partir du chemin optique (ΔZ) et de la distance physique (d)

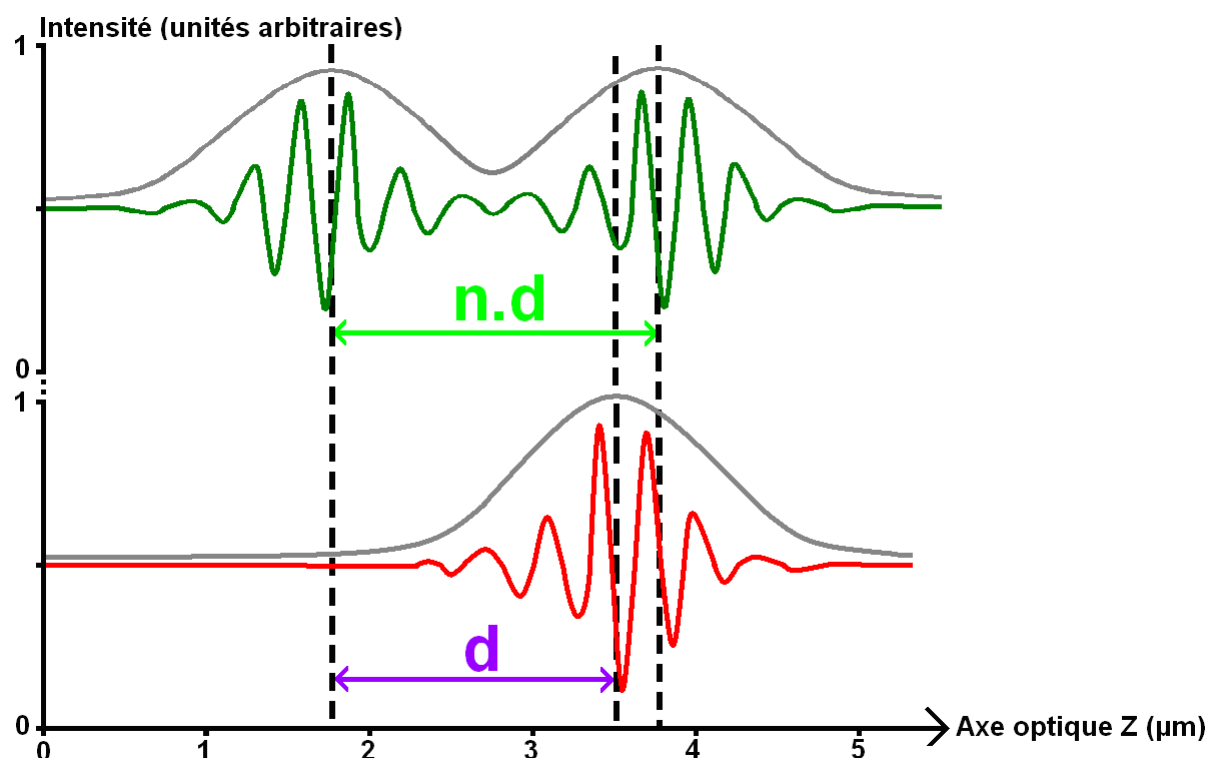


Figure 9 : comparaison entre des enveloppes obtenues avec la surface nue (rouge) et une particule transparente (vert).

2.3 Montage expérimental

Le système CPM développé à l'INESS est décrit dans la littérature^{83 84 85 86}. Le corps de l'appareil est composé d'un microscope à réflexion métallographique équipé d'un objectif interférométrique Linnik. L'objectif comporte une cellule CCD haute résolution. L'échantillon est placé sous l'objectif, sur un scanner piézo-électrique permettant des mouvements verticaux lui-même placé sur une table octroyant des mouvements latéraux. Le montage expérimental est schématisé dans la figure 10.

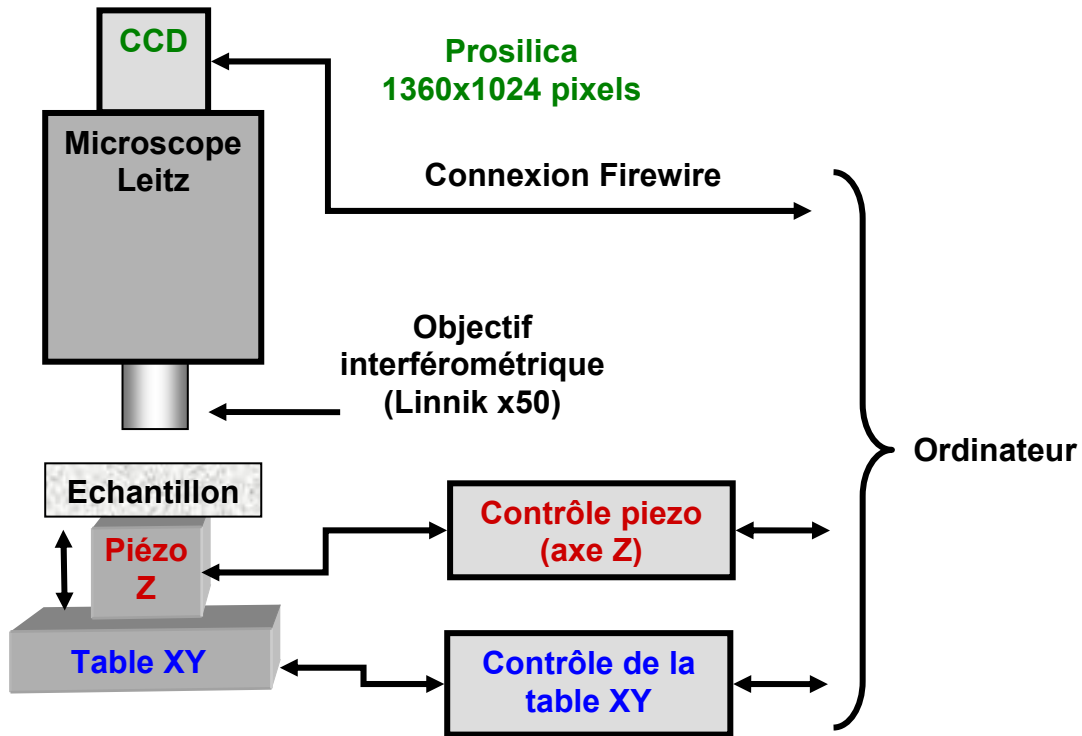


Figure 10 : représentation schématique du système expérimental CPM.

Le piézo utilisé, pouvant induire une variation en Z de 100 μm , intègre un détecteur de position permettant d'avoir une réponse linéaire avec une sensibilité de 1 nm. L'objectif est un Linnik X50 (ouverture de 0,85) éclairé par lumière blanche, avec une résolution latérale de 0,43 μm . Le tout est placé sur une table en marbre, elle-même placée sur amortisseurs, afin de limiter les perturbations dues aux vibrations ambiantes. Néanmoins, le bruit de mesure du système est de 10 nm. La couche inhomogène induit des artefacts dus aux effets de bord, mais ceux-ci vont se moyenner. L'incertitude totale de mesure dans le cadre des couches inhomogènes est de 15 nm. Le principe de la mesure par CPM est schématisé sur la figure 11.

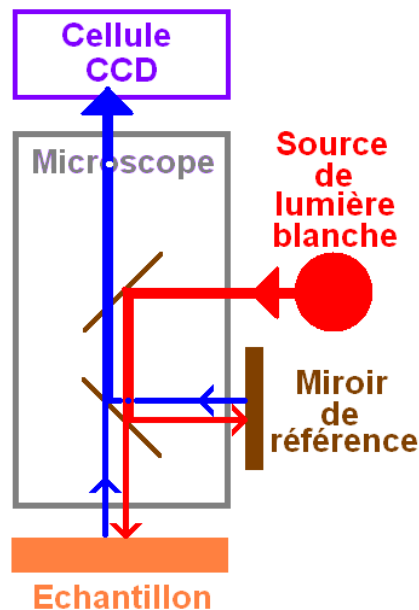


Figure 11 : système d'illumination de l'échantillon. Le chemin optique suivi par la lumière blanche pour illuminer l'échantillon et le miroir de référence est symbolisé en rouge. Le trajet de retour, où les faisceaux se recombinent, est indiqué en bleu.

La cible est illuminée par une source de lumière blanche dont le trajet optique passe par le corps du microscope. La lumière blanche est focalisée sur l'échantillon. Avant d'atteindre celui-ci, un miroir semi transparent dévie une partie de la lumière vers un miroir qui sert de référence, tandis que l'autre partie continue vers l'échantillon où elle est réfléchi. Ces deux faisceaux lumineux vont se recombinaer sur le trajet de retour avant d'atteindre la cellule CCD, ce qui va créer des interférences en fonction de leurs déphasages respectifs.

La cellule CCD, le piézo (Z) et la table (XY) sont interfacés avec un ordinateur. Celui-ci recueille les images de la caméra par l'intermédiaire d'un câble firewire et commande également les mouvements de la table, ce qui lui permet de placer les images dans l'espace avec une grande précision. Le logiciel utilisé pour contrôler le système et pour traiter les résultats a été développé à l'InESS par P. Montgomery et D. Montaner en utilisant le langage de programmation graphique « LabView » (National Instruments).

2.4 Caractérisation des dépôts de corindon sur les cristaux en RTA

2.4.1 Procédure de dépôt

L'objectif est d'élaborer une procédure de déposition de colloïdes de corindon sur cristal RTA (ici en ZnSe ou Germanium). Le résultat doit être reproductible et bien caractérisé, afin que les différentes expériences IRTF-RTA puissent être comparées entre elles. Les couches de colloïdes de corindon doivent être suffisamment minces afin d'éviter les problèmes de diffusion, et de plus être sondées en totalité par l'onde évanescente créée par le cristal RTA (i.e. l'épaisseur maximale du dépôt doit être inférieure à la valeur d_p - voir 1.1). Du fait de l'utilisation de cristaux RTA en ZnSe, le champ d'investigation est restreint à des dépôts élaborés à partir de suspensions colloïdales ayant un pH compris entre 4 et 8.

2.4.1.1 Mode opératoire

Les « coatings » (couches de colloïdes de corindon adhérent au cristal RTA) ont été réalisés en laissant une suspension colloïdale au contact du cristal. La procédure est divisée en trois étapes : la préparation de la suspension, la phase de contact suspension/cristal, et le rinçage du cristal (figure 12).

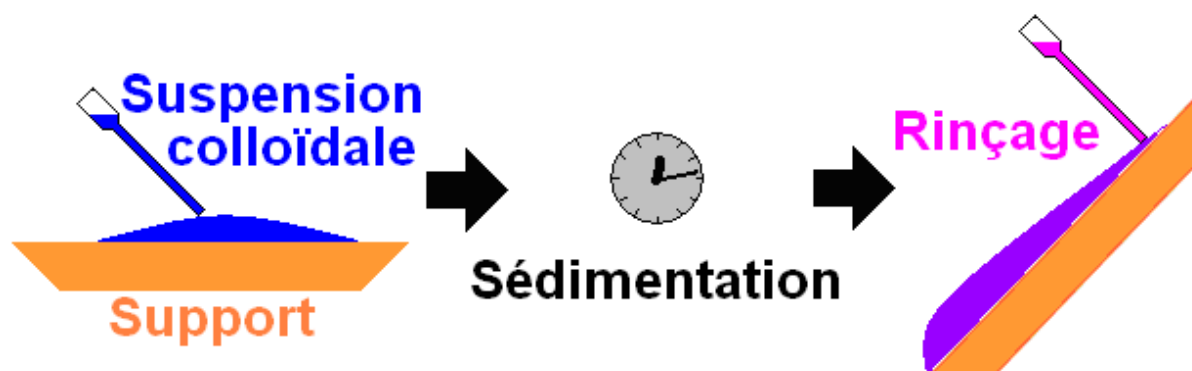


Figure 12 : schéma récapitulatif de la procédure de dépôt.

Différents paramètres ont été optimisés lors de ces étapes afin que la morphologie finale de la couche de colloïdes obtenue satisfasse aux spécifications requises pour être utilisées dans les expériences IRTF de cette thèse (voir annexe II). Afin de pouvoir faire varier la surface minérale disponible, deux types de colloïdes de corindon ont été utilisés, d'un diamètre de 80 nm⁸⁷ et de 350-490 nm⁸⁸, ayant une surface spécifique de respectivement 79m²/g⁸⁷ et 7-9m²/g⁸⁸.

La phase de préparation de la suspension colloïdale consiste à mettre des colloïdes minéraux au contact d'une solution électrolyte (ici, NaCl), puis à agiter l'échantillon. L'influence des paramètres des suspensions sur les dépôts finaux ont été étudiés : rapport colloïde/solution, pH de la solution et temps d'agitation de la suspension (annexe II). L'influence de la force ionique a également été étudiée (jusqu'à 0,1M en NaCl) mais, étonnamment, ce paramètre n'a pas d'influence mesurable sur la morphologie et l'épaisseur du dépôt final. Cependant, le comportement des colloïdes tant qu'ils sont en suspension répond bien aux prédictions de la théorie DLVO (annexe III), i.e. leur agrégation va croissante avec la force ionique et en se rapprochant du PZC. En suspension, le phénomène d'agrégation s'accroît de façon drastique en approchant de pH = 7 (figure 13).

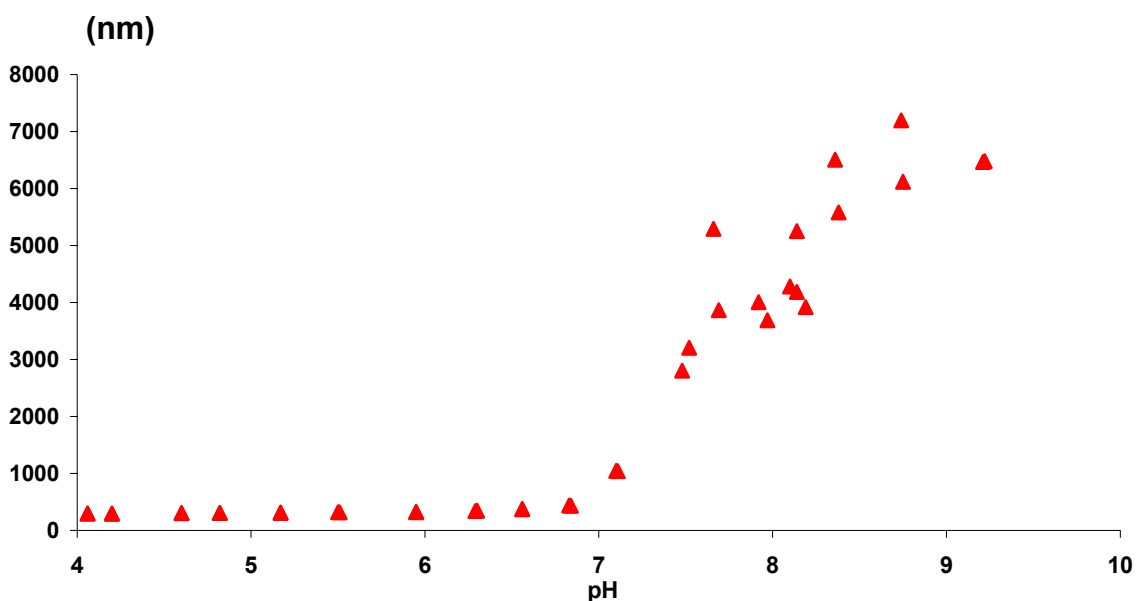


Figure 13 : évolution de la taille des particules dans une suspension de colloïdes de 350-490 nm en fonction du pH mesuré par zétamétrie.

La phase de contact consiste à déposer la suspension précédemment obtenue sur la face supérieure d'un cristal RTA propre et à laisser les colloïdes se déposer. Le temps de déposition a également été optimisé. Enfin, le rinçage a pour but d'éliminer l'excédent de matière présent sur le cristal. À cette fin, différents essais ont été réalisés, incluant le rinçage avec des solutions de volume et pH différents, le séchage complet du solide ou le passage du cristal aux ultra-sons (ce dernier point n'est pas détaillé plus avant mais la sonication enlève la quasi-totalité des colloïdes du cristal, ce qui tend à prouver que ceux-ci sont physisorbés).

2.4.1.2 Dépôt « standard »

Une procédure de dépôt dite « standard » a été élaborée afin de satisfaire aux conditions formulées au début de ce chapitre. Elle est identique pour les colloïdes de Corindon d'un diamètre de 80 nm et de 350-490 nm. Les deux types de couches de colloïdes obtenues présentent sensiblement la même morphologie. À noter qu'il n'est pas possible d'observer individuellement des objets d'une taille inférieure à la résolution latérale du CPM (350 nm). Ainsi, en observant les morphologies finales des dépôts élaborés avec ces deux types de colloïdes à une échelle inférieure (MEB), des différences apparaissent (voir 2.4.2).

La procédure « standard » mène à l'obtention d'un dépôt de colloïdes « standard », suivant le mode opératoire suivant :

- Préparation d'une suspension colloïdale de corindon (25 g de solide par litre de solution) dans un électrolyte NaCl 10^{-2} M à pH 6,2, agitée entre 3H30 et 4H00
- À la fin de l'agitation, la suspension est déposée sur un cristal propre et laissée à son contact pendant 17 heures, en quantité suffisamment importante pour éviter l'évaporation de la phase liquide durant le contact
- Finalement, l'excès de solution et de colloïdes est rincé (0,5 ml d'électrolyte par cm^2 de couche déposée sur le cristal).

Le choix de cette procédure résulte d'une étude menée sur l'influence des différents paramètres clés sur le résultat final obtenu : pH, force ionique, rapport solide/solution, temps d'agitation de la suspension, temps de contact suspension/cristal, rinçage. Cette étude est argumentée en annexe (annexe II). En résumé, les dépôts obtenus sont comparables entre eux, et d'une épaisseur moyenne de l'ordre du demi-micron. Le taux de couverture de la surface (proportion de surface du cristal recouverte d'une couche de colloïdes - voir 2.4.2) est de l'ordre de 45%. L'épaisseur maximale de la couche de colloïdes (traduisant l'absence de gros agrégats de colloïdes - voir 2.4.2) est inférieure au micron. Ainsi, le dépôt final présent sur le cristal correspond à une monocouche de particules d'un diamètre d'environ un demi-micron.

Les mesures physiques caractéristiques obtenues par CPM sur les couches de colloïdes sont regroupées dans le tableau 2.

Taille des colloïdes utilisés (en nm)	Épaisseur maximale (en μm)	Épaisseur moyenne (en μm)	Taux de couverture moyen (en %)	Indice optique du dépôt de colloïdes
350-490	0.80 +/- 0.20	0,5 +/- 0,2	45 +/- 5	1,36
80	0.75 +/- 0.25	0,5 +/- 0,2	45 +/- 5	1,30

Tableau 2: mesures CPM caractéristiques des dépôts standards de colloïdes de corindon de 80 nm et de 350-490 nm.

Les valeurs obtenues avec les deux tailles de colloïdes sont assez proches ; les épaisseurs maximales des dépôts sont à peine moindres pour les petits colloïdes (80 nm). Il existe une différence notable d'indice optique entre les deux types de dépôt ; en partant du principe que les couches sont composées d'oxydes d'alumine uniquement, ceci pourrait trahir le fait que l'un des dépôts est moins dense que l'autre.

Il a également été observé qu'ajouter des dépôts (en rinçant et séchant le dépôt entre chaque ajout) fait croître le taux de couverture moyen de la surface, sans entraîner d'augmentation dramatique de l'épaisseur maximale. Ceci est détaillé ci-dessous (2.4.2).

2.4.2 Suivi des paramètres du dépôt par CPM, validation par CPM et MEB

2.4.2.1 Les paramètres suivis

Afin d'étudier la reproductibilité et l'effet de paramètres sur l'aspect des dépôts de colloïdes fins, il est nécessaire de pouvoir comparer les différents résultats entre eux. Ainsi, deux valeurs ont été définies : le « taux de couverture » et « l'épaisseur maximale ». Les informations concernant la topologie sont traduites en niveaux de gris ; les analyses effectuées sont donc basées sur des images numérisées et sauvegardées en niveaux de gris.

En prenant comme référence un niveau de gris correspondant à la surface d'un support, l'épaisseur maximale est l'endroit couvert présentant la plus grande différence de niveaux de gris par rapport à cette référence. Cette différence est trouvée de façon systématique à l'aide de marches (figure 14), effectuée suivant la procédure détaillée en annexe II. Néanmoins, la plupart des dépôts utilisés dans cette thèse laissent apparaître la surface sous-jacente, la création de marche n'étant dans ce cas pas impérative.

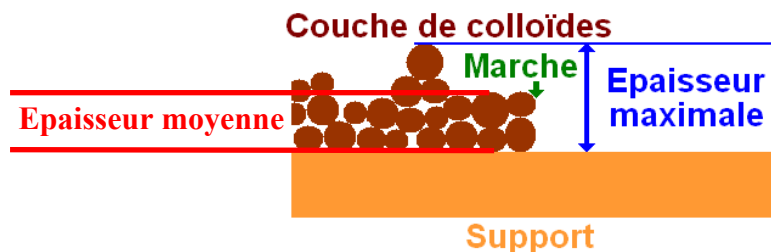


Figure 14: schéma de la morphologie de la surface au niveau d'une marche. L'épaisseur maximale correspond à la plus grande différence d'altitude mesurée entre le support nu et la surface de la couche de colloïdes.

Les altitudes maximales n'ont pas été attribuées automatiquement par voie informatique. Chaque image CPM a été étudiée manuellement afin de trouver l'épaisseur maximale. Les aberrations dues à la présence de particules transparentes n'ont donc pas eu d'influence sur les mesures d'épaisseur. La présence d'amas importants a pour effet d'augmenter la valeur de l'épaisseur maximale. En conséquence, une épaisseur maximale relativement faible sera un bon indicateur de la régularité d'une surface. De plus, dans le cadre des expériences IRTF RTA, le fait d'avoir une épaisseur maximale inférieure à la longueur de pénétration de l'onde évanescente permet de s'assurer que la couche de colloïde est sondée sur toute son épaisseur. L'épaisseur moyenne correspond à une hauteur représentative de la couche de colloïdes, aux endroits où le support n'est pas visible uniquement. Les outils informatiques n'étant pas encore opérationnels, il s'agit également d'une estimation obtenue à partir de profils (figure 15 et figure 16).

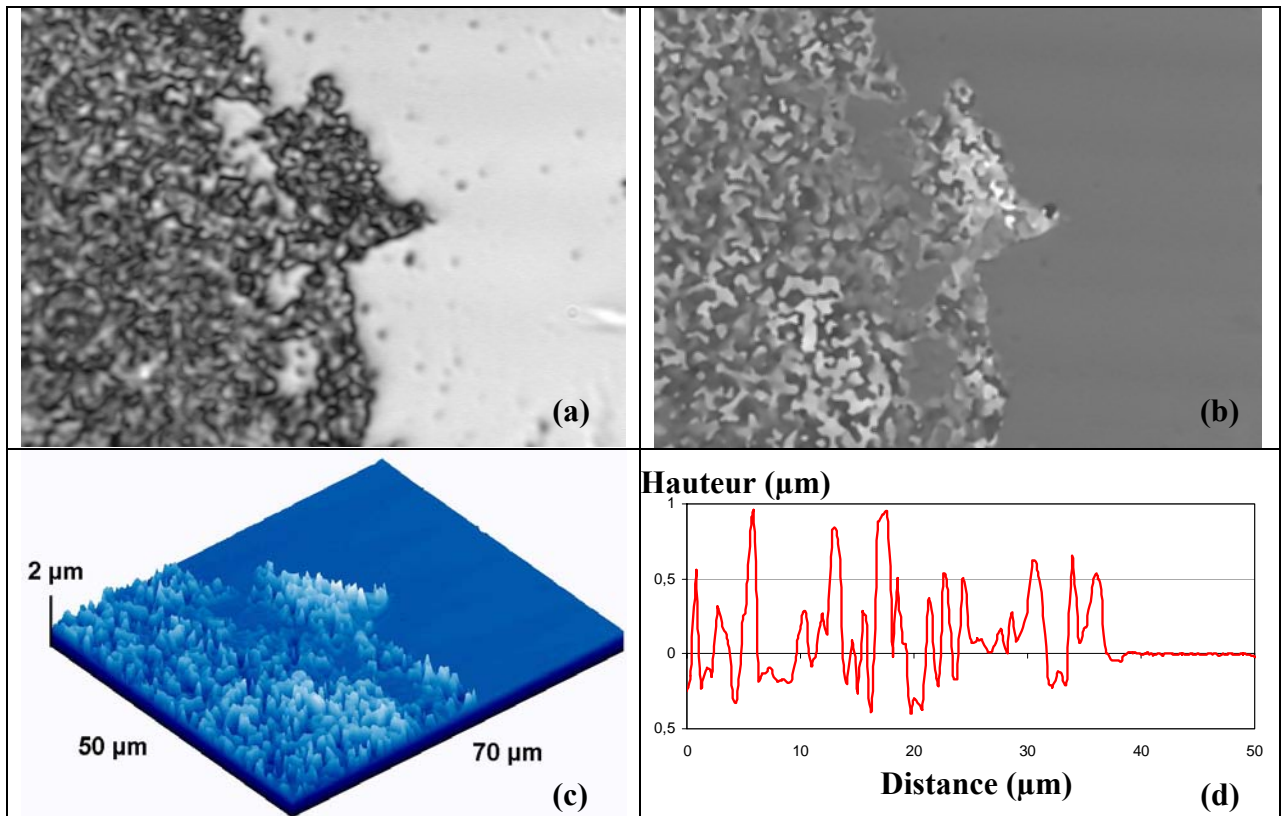


Figure 15 : dépôt de colloïdes de corindon de 350–490 nm présentant une marche. Vue par microscopie classique (a), image CPM avec Z codé en niveaux de gris (b), reconstruction spatiale (c) et profil (d).

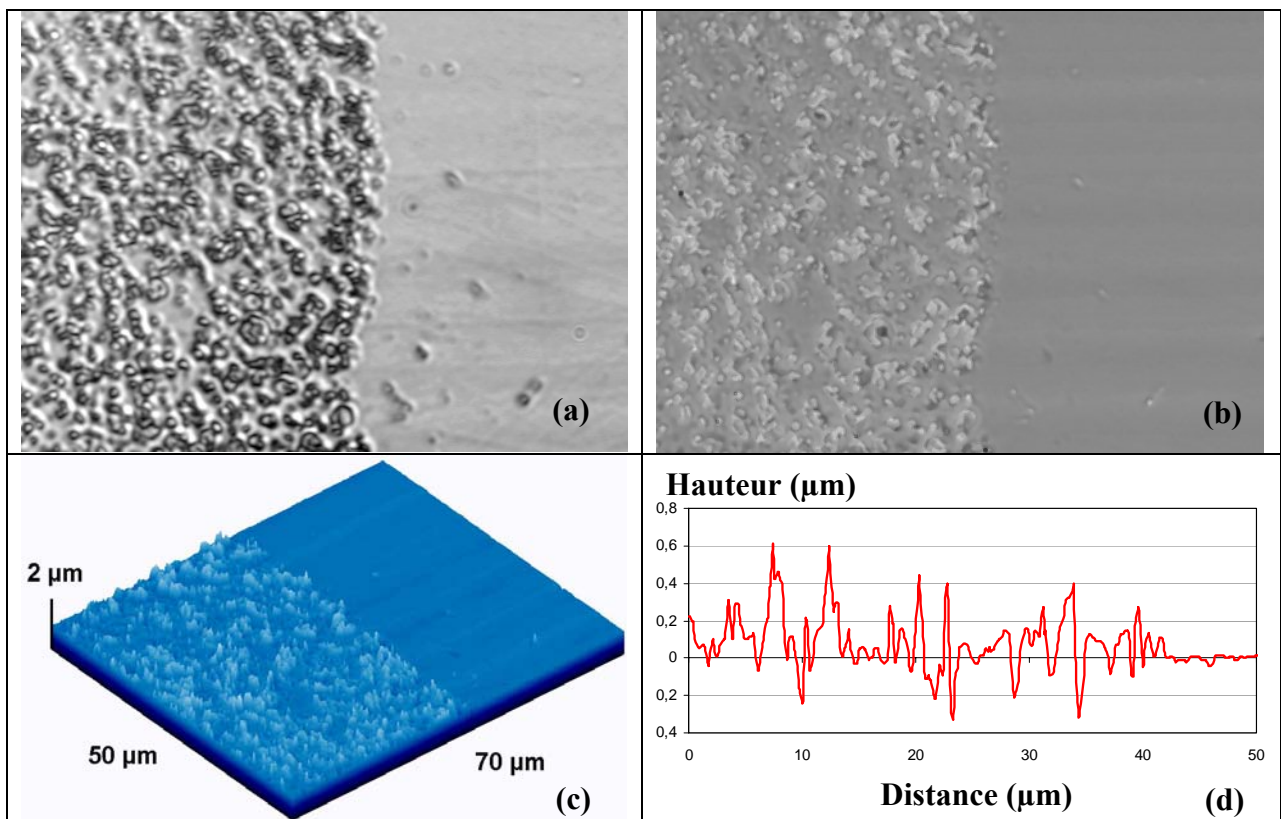


Figure 16 : dépôt de colloïdes de corindon de 80 nm présentant une marche. Vue par microscopie classique (a), image CPM avec Z codé en niveaux de gris (b), reconstruction spatiale (c) et profil (d).

Ainsi, l'épaisseur moyenne d'un dépôt « standard » de colloïdes de corindon d'un diamètre de 350-490 nm est estimée à 0,5 +/- 0,2 µm, mais cette épaisseur reste sensiblement identique avec des colloïdes de corindon d'un diamètre de 80 nm. En première approximation, ceci revient à dire qu'il s'est formé une monocouche de colloïdes d'un diamètre de l'ordre du demi-micron. Ces similitudes de prime abord surprenantes sont discutées plus avant en s'appuyant sur des images obtenues par MEB (voir 2.4.2.3, page 47).

Le taux de couverture traduit la quantité de surface de cristal qui est recouverte par des colloïdes. Le calcul utilisé pour arriver à ce résultat est donné par l'équation 6.

$$\text{Taux de couverture (en \%)} = \frac{\text{Nombre de pixels ne correspondant pas à la surface nue}}{\text{Nombre de pixels total de l'image}}$$

Équation 6 : calcul du taux de couverture d'une surface (exprimé en pourcents)

Le fait de retirer les niveaux de gris correspondant à la surface nue permet de tenir compte des particules transparentes, dont l'altitude apparaît inférieure à la surface nue du cristal. En effet, celles-ci n'auraient pas été prises en compte dans le taux de couverture en basant le calcul de celui-ci non pas sur le « nombre de pixels ne correspondant pas à la surface nue » mais sur le « nombre de pixel dont le niveau de gris est inférieur à une valeur seuil ».

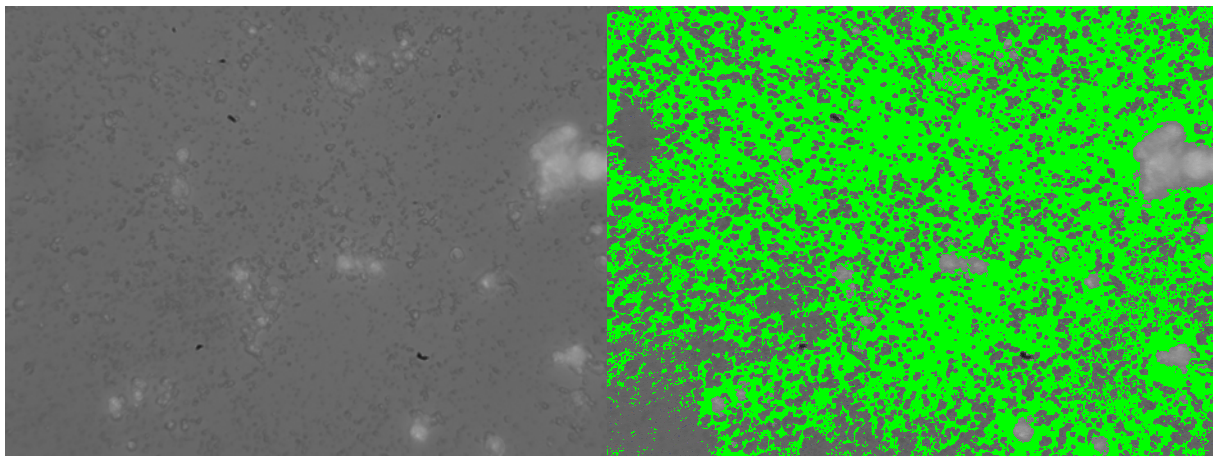


Figure 17: vue CPM d'un cristal RTA en ZnSe (surface plane) sur lequel est déposé une couche de colloïdes de corindon de 80 nm de diamètre (taux de couverture : 22,6%). L'image de gauche correspond à l'image originale. L'image de droite correspond à l'image de gauche à laquelle ont été retirés les niveaux de gris attribués à la surface nue du cristal (en vert sur l'image).

La figure 17 illustre graphiquement le taux de couverture d'une surface plane recouverte par des particules laissant apparaître celle-ci. Les niveaux de gris correspondant à la surface sont affichés en vert. Les particules plus claires que la surface nue restent nettement visibles une fois celle-ci retirée ; i.e. elles sont prises en compte dans le calcul du taux de couverture. À noter que les dépôts « standards » ne présentent pas de gros agrégats.

2.4.2.2 Évolution des paramètres en effectuant des dépôts « standards » successifs

Une fois défini la procédure de dépôt « standard », des essais ont été menés en effectuant plusieurs dépôts standards successifs. La première constatation est qu'au cours de ces additions, il ne se forme pas de gros agrégats. L'augmentation de l'épaisseur maximale mesurée au fur et à mesure que des dépôts « standards » sont ajoutés est faible (figure 18).

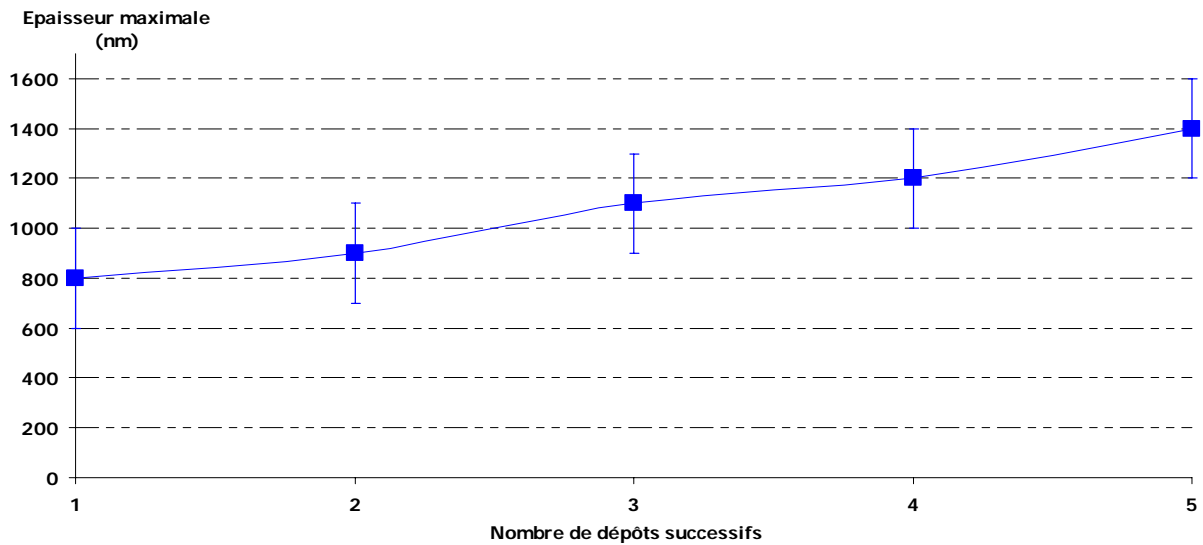


Figure 18 : évolution de l'épaisseur maximale d'une couche en fonction du nombre de dépôts standards successifs de colloïdes de corindon.

En revanche, le taux de couverture de la surface augmente sensiblement (figure 19) en effectuant un ou deux dépôt supplémentaires ; cette augmentation devient moins nette pour les dépôts suivants.

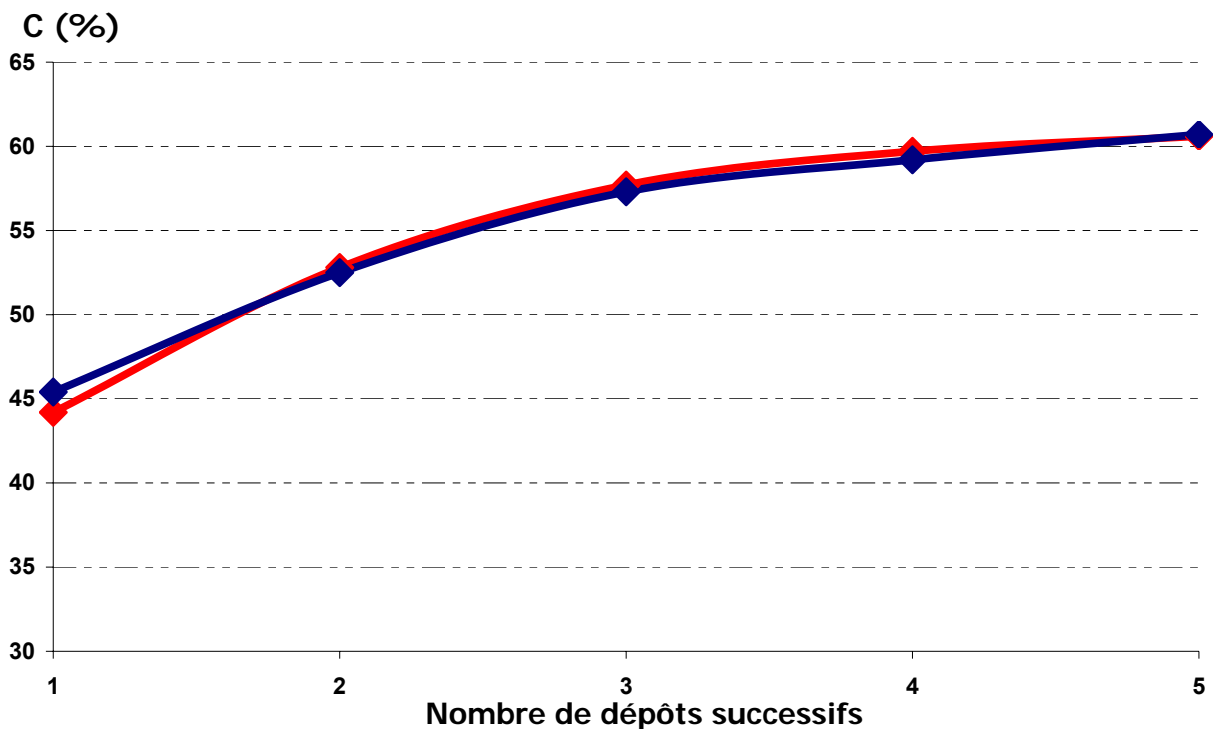


Figure 19 : évolution du taux de couverture (C, en %) de la surface en fonction du nombre de dépôts standards de corindon effectués, avec de colloïdes de 80 nm (rouge) et de 350-490 nm (bleu).

Donc d'une part, additionner les dépôts augmente le taux de couverture, et d'autre part n'entraîne pas de croissance drastique de l'épaisseur maximale. Ceci est compatible avec les observations de Hoek et Agarwal (2006)⁹¹. En effet, les colloïdes interagissent avec les

surfaces planes (i.e. les zones non couvertes) et encore plus fortement avec les anfractuosités (i.e. les espaces vides entre les colloïdes restants de la couche précédemment déposée)⁸⁹. En revanche, leur force d'interaction sera plus faible en présence d'aspérités, autrement dit là où des colloïdes sont déjà liés à la surface⁹⁰. Ceci est compatible avec les observations effectuées avec des colloïdes d'or par Zhou *et al.* (2009)²³⁷.

2.4.2.3 Comparaison avec AFM et MEB

Afin de valider les informations obtenues par CPM, et de montrer la viabilité de cette technique de mesure sur le domaine étudié, des mesures ont également été effectuées par microscopie à force atomique (MFA) et microscopie électronique à balayage (MEB).

Le principe de la MFA repose sur le contact entre une pointe et une surface. En mesurant les différences d'élévation de la pointe, on trace une carte de la morphologie de la surface. L'extrémité de la pointe peut être de taille atomique. Ainsi, la résolution latérale de cet appareil peut être subnanométrique. La MFA a donc une résolution latérale nettement supérieure à celle du CPM. Cependant, dans le type d'applications envisagées, la résolution latérale n'est pas d'une importance capitale. Les informations recherchées concernent les mesures en altitude. Or, les résolutions le long de l'axe Z du MFA et du CPM sont comparables.

Pour des raisons expérimentales, il est très difficile de mesurer la même portion des échantillons avec la MFA et la CPM. Aussi, les mesures d'épaisseur ont été effectuées sur les mêmes échantillons, en se plaçant près de marches, mais sans certitude d'être faites au même emplacement. Néanmoins, les épaisseurs mesurées sur les profils obtenus par MFA (figure 20) sont typiquement de l'ordre de grandeur de celles mesurées par CPM.

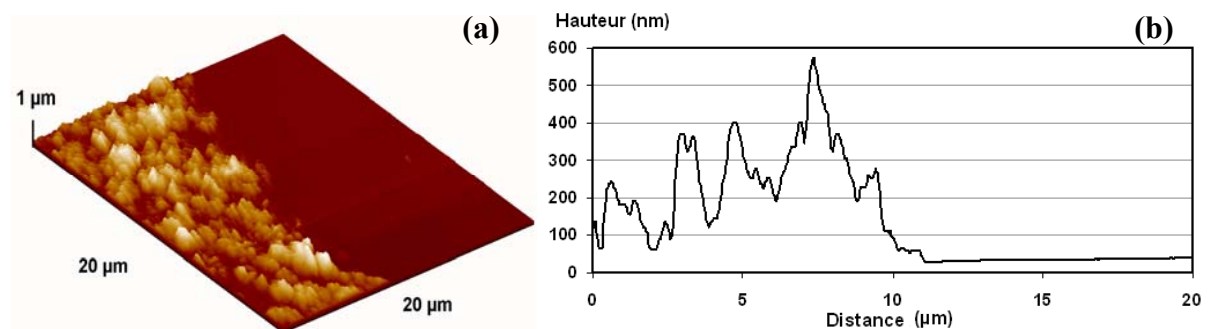


Figure 20 : image MFA d'un dépôt (avec marche) de colloïdes de corindon de 350-490 nm (a), et profil correspondant (b). Image obtenue avec un MFA SMENA SCF050 en mode contact intermittent (« tapping »).

Les mesures par MFA confirment les mesures CPM. L'utilisation de la CPM demande néanmoins moins de précautions et de préparations que celle de la MFA. De plus, les mesures CPM sont obtenues beaucoup plus rapidement, ce qui permet de mener des investigations systématiques.

La MEB mesure le signal émis par un échantillon en réponse à un bombardement par des électrons. L'échantillon est recouvert de métal, ce qui le rend visible à la MEB mais a pour conséquences de rendre l'échantillon inutilisable pour des expériences. Les mesures, effectuées sous vide, nécessitent donc la mise en œuvre de précautions et de préparations particulières. La MEB permet d'obtenir des images en très haute définition, mais sans

informations selon l'axe Z. Les images MEB acquises ont confirmé que la surface du support est visible entre les colloïdes (figure 21, figure 22).

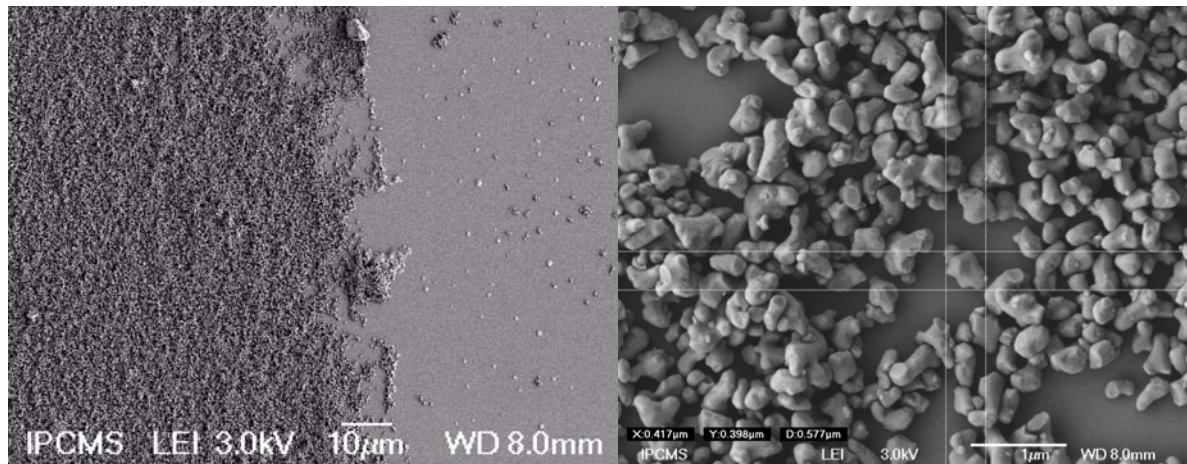


Figure 21 : image MEB d'un dépôt (avec marche) de colloïdes de corindon (350-490 nm) a différents grossissements : X 1000 (a) et X 20000 (b).

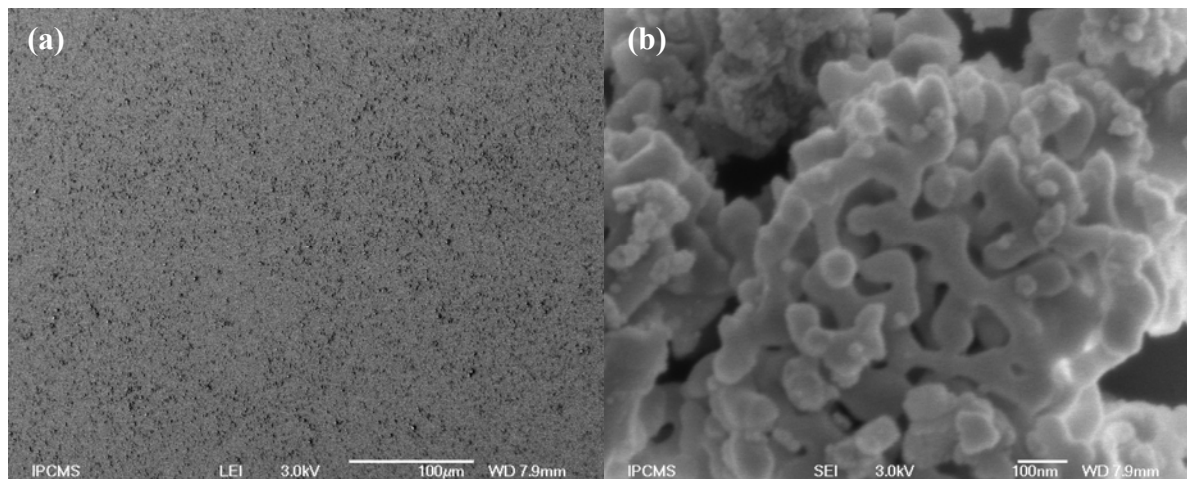


Figure 22 : image MEB d'un dépôt de colloïdes de corindon (80 nm) a différents grossissements : X 250 (a) et X 100000 (b).

Ces mesures démontrent également que, avec les deux types de colloïdes, les couches sont constituées de particules dont la taille est de l'ordre de grandeur du demi-micron. Dans le cas des colloïdes de 350-490 nm, le dépôt final est effectivement constitué d'une couche de colloïdes de 350-490 nm (figure 21 (b)). Néanmoins, avec des colloïdes de 80 nm (figure 22 (b)), les particules présentes sur le dépôt final sont poreuses ; en fait, il s'agit d'agrégats de colloïdes de 80 nm. Ce phénomène d'agrégation interparticulaire, beaucoup plus important avec les colloïdes de 80 nm qu'avec ceux de 350-490 nm, est sans doute dû, en plus des paramètres classiques (e.g. taille des particules), au fait que les premiers possèdent une surface spécifique dix fois plus grande que les seconds, ce qui augmente les forces d'interaction⁹¹. Il a déjà été observé que des colloïdes commerciaux d' α -alumine de 300 nm de diamètre, synthétisés par hydrolyse, calcinés et broyés, étaient en fait constitués de plusieurs colloïdes de corindon de 80 nm de diamètre²⁴². Ceci semble expliquer, d'une part, que les dépôts obtenus à partir des deux tailles de colloïdes soient si semblables, et d'autre part que l'indice optique mesuré est plus faible dans le cas des colloïdes de 80 nm (les agrégats contiennent moins de corindon, ce qui en diminue l'indice optique moyen).

Malgré le manque d'information concernant l'altitude, il est possible de se livrer à une estimation de la hauteur de la couche de colloïde. Les particules présentes dans la couche de colloïde finale sont des sphéroïdes, d'un diamètre de l'ordre du demi-micron. Les images MEB montrent que ces particules forment majoritairement une monocouche sur la surface. Il ne paraît donc pas aberrant que l'épaisseur finale de la couche de colloïde soit de l'ordre de grandeur d'une à deux tailles de particule. Ceci mène à des épaisseurs tout à fait comparables à celles mesurées par MFA et CPM.

En conclusion, malgré une résolution latérale de 0,45 μm , la CPM est tout à fait adaptée à la caractérisation de la morphologie de dépôts de colloïdes. La précision des mesures obtenues selon l'axe Z a été confortée par MFA et MEB. De plus, les variations d'indice optique mettent en lumière une différence de porosité des couches, ce qui a été confirmé par MEB.

2.4.3 Estimation de la quantité de Corindon déposée et conséquence pour l'analyse IRTF-RTA

La quantité de Corindon présente lors des expériences peut être estimée moyennant des hypothèses acceptables. Ceci permet notamment d'avoir une estimation du rapport solide/solution, afin de situer les résultats obtenus lors des expériences IRTF-RTA et des expériences d'adsorption en réacteur fermé.

L'équation 7 donne la masse d'alumine déposée sur la surface du cristal RTA.

$$m = S_{\text{cristal}} \cdot Z_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot C\% \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot F_v$$

Équation 7

Où S_{cristal} représente la surface du cristal IRTF-RTA (7 cm^2 pour les cristaux en ZnSe ainsi que pour ceux en Ge), $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ la densité de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (égale à 3,97 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ⁹²), $Z_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ l'épaisseur du dépôt, $C\%$ le taux de recouvrement du cristal par le dépôt et F_v la fraction volumique en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ du dépôt.

F_v est calculée à partir de l'indice de réfraction du dépôt (n), mesuré par la CPM en milieu sec, et de l'équation 8.

$$n = n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot F_v + n_{\text{air}} (1 - F_v)$$

Équation 8

Cette relation traduit le fait que les dépôts effectués sont poreux. Pour une valeur de n mesurée à 1,36, et connaissant les indices de réfraction de l'air ($n_{\text{air}} = 1,000$) et de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($n_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1,765$ ⁹²), la valeur de F_v est de 0,53.

Sachant que pour un dépôt standard $Z_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ est de l'ordre de 0,5 $\mu\text{m} \pm 0,2$, et que le taux de recouvrement est de 0,6, la masse en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ déposée sur la surface du cristal est de 0,44 \pm 0,18 mg. En considérant la dimension de la cellule de mesure RTA (6 cm x 1 cm x 0,5 cm = 3 cm^3), il est possible d'estimer un rapport solide/solution de l'ordre de 0,15 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3 Discussion et conclusion

L'utilisation de la spectroscopie IRTF en réflexion totale atténuée permet d'obtenir des informations à l'échelle moléculaire de l'interface colloïdes/solution. La mise au point d'un montage sous atmosphère contrôlée, avec un contrôle efficace des paramètres physiques (e.g. température) a permis d'effectuer des expériences dans des conditions identiques. Mais, afin de pouvoir comparer les expériences entre elles, eu égard l'approche choisie (déposer des colloïdes sur le cristal RTA), il est également nécessaire de caractériser la couche de colloïdes présente sur le cristal RTA.

Cette constatation a mené d'une part à l'utilisation d'un microscope interférométrique CPM (« CPM ») pour la caractérisation spécifique des colloïdes submicrométrique, d'autre part à la mise au point de procédures reproductibles d'élaboration de couches de colloïdes, ces deux aspects étant liés. En effet, les succès rencontrés avec le CPM ont permis d'investiguer de nombreux paramètres, permettant de maîtriser la technique de dépôt de ces derniers. Le CPM s'est montré opérationnel avec des colloïdes non seulement de tailles, mais aussi de propriétés optiques, différentes. Un nouveau CPM en milieu liquide *in situ* est actuellement en cours d'assemblage, qui devrait permettre d'observer les dépôts de colloïdes sur le cristal RTA durant les expériences et en temps réel.

La procédure de dépôt mise au point, dite « standard », est utilisée au cours de cette thèse afin de pouvoir comparer les expériences IRTF entre elles. Les expériences menées à pH 3,3 ont été effectuées avec un cristal RTA en Germanium tandis que celles à pH plus élevées ont été faites avec des cristaux en ZnSe. Bien que les intensités transmises par ces deux types de cristaux ne soient pas exactement identiques, elles sont strictement du même ordre de grandeur. Aussi, lorsque les variations d'intensité mesurées à pH 3,3 sur un même type de couche de colloïdes diffèrent d'un ordre de grandeur (au moins) de celles mesurées aux pH plus élevées, ceci est tout à fait significatif.

Afin d'alléger le texte, le travail décrit dans ce chapitre a été partiellement mis en annexe. L'annexe I décrit le montage IRTF RTA, l'annexe II décrit l'étude menée sur les dépôts de colloïdes.