

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Énergie-Matériaux-Télécommunications

ÉTUDE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE MAGNÉSIUM PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Par
Maria Dekermenjian

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Énergie et des Matériaux

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Kenneth Beyerlein Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux et Télécommunications
Examineur externe	Souifi Abdelkader Institut National des Sciences Appliquées
Examineur externe	Ludovic Douillard Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives CEA
Directeur de recherche	Andreas Peter Rüdiger Institut National de la Recherche Scientifique Centre Énergie Matériaux et Télécommunications
Codirecteur de recherche	Alexandre Merlen Université de Toulon SeaTech, École d'ingénieurs

Étude de nanoparticules d'oxyde de magnésium par spectroscopie Raman

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier mon Seigneur et mon Dieu, Jésus-Christ pour m'avoir permis de faire ce doctorat au Centre énergie matériaux et télécommunication de l'INRS sous la supervision du professeur Andreas Ruediger et la co-supervision du professeur Alexandre Merlen, de l'Université de Toulon, France.

Merci à mes superviseurs qui m'ont encadrée, qui m'ont conseillée dans ma recherche et grâce à qui j'ai pu beaucoup apprendre sur comment faire de la recherche. Merci pour votre patience envers moi et aussi d'avoir cru en moi de ce que je suis capable d'obtenir ce diplôme.

Je voudrais remercier Daniel Obi et Bertrand D.A de C. pour m'avoir appuyé dans mes démarches pour mon admission à l'INRS. Je voudrais également remercier particulièrement mon mentor Domonique A. pour son coaching et ses conseils pour ma carrière et sa patience envers moi. Merci à mon groupe de prières, Yaya et Pascale-Marie T, Isalong B, Dave F., Marie B., Louis E., François G., Anaya Y., Anne-Sophie P.E, Fabrice F, Flora F, Valérie F., Dr Aïssi et Mamie Philomène de m'avoir soutenue. Je voudrais aussi remercier mon église EEPH pour toutes les prières à mon égard. Je voudrais aussi remercier le groupe musical : Maman Chantal A., Marie-Louise Y, Loïca N., Cynthia A., Félicité A et Wedline A. Je voudrais remercier spécialement le Comité Scientifique de la CITAQ, Sophie et Justin B. parce que j'ai appris des choses avec eux. Je voudrais remercier Dr Dafrassi S. pour son appui moral dans les temps difficiles et d'avoir cru en moi.

Je voudrais remercier mon père Sarkis, ma mère Arouciak, mes frères Asbed et Pierre. Merci également à ma colocataire Alinéa O.

Je veux remercier le professeur Michel Rérat, de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, pour son aide précieuse dans le cadre d'une collaboration pour une publication. Je voudrais remercier les membres de mon groupe de recherche : Dr Julien Plathier, Dr Aura Lubio, Dr Azza Hadj-Youssef, Dr Jiawei Zhang, Dr Andreas Doerfler, Dr Ifeanyichukwu Amaechi, Dr Yoandris Gonzalez, Mohammad Bakhtbidar, Lilian Skokan, Katharina Kohlmann, Daniel Gueckelhorn, Aparna Kharade, Balasurya Senthilmurugan, Amira Becheikh, Sebastian Obernberger, Sawsen Ayari et d'autres qui sont partis. Merci également à tout le personnel de l'INRS-EMT Alex Lacombe, Louise Hudon, Anouar El Anjami Amrani (pour le soutien informatique), Sylvain Gingras, Denis Bénard, Frédérique Bourque et plusieurs autres.

RÉSUMÉ

Au fur et à mesure que les chercheurs repoussent les limites du savoir sur la nano science, les nanomatériaux occupent une place de plus en plus importante dans les applications de tous les jours. Les nanoparticules d'oxyde de magnésium se démarquent par leur stabilité chimique, thermique, électrique, optique et leur compatibilité avec l'environnement sous certaines conditions. Un exemple d'application des nanoparticules de MgO est leur utilisation dans la décontamination des eaux usées des colorants textiles et la dépollution de l'air en enlevant le CO₂. Il a été observé que les nanoparticules de MgO ont une grande affinité à capturer les ions OH⁻ et le CO₂. La spectroscopie Raman, quant à elle, est une technique versatile, non destructible (c'est-à-dire qui ne détruit pas l'échantillon) et relativement rapide. Cette technique optique s'avère utile dans cette application et aussi dans bien d'autres puisqu'elle permet de savoir quelles espèces chimiques sont présentes sur les nanoparticules.

Actuellement, les propriétés optiques des nanoparticules de MgO, spécifiquement en Raman, soulèvent beaucoup de débats puisqu'elles sont méconnues et suscitent la confusion dans la communauté des spectroscopistes. D'une part, il est connu que le cristal de MgO est inactif en Raman à cause de sa structure cristalline, d'autre part, plusieurs chercheurs observent des modes Raman du premier ordre sur les nanoparticules de MgO. Une explication possible énonce que les effets de miniaturisation et les effets de taille finie des nanoparticules brise la symétrie périodique de longue portée sur le cristal, ce qui fait que les règles de sélection du Raman ne sont plus les mêmes pour les nanoparticules de MgO.

Dans le cadre de ma thèse de doctorat je me penche sur cette question pour déterminer quelle est la nature des modes Raman qui apparaissent dans le spectre des nanoparticules de MgO. Il a été observé que les phonons sont activés à cause de défauts dans le matériau ou encore à cause de la présence d'isotopes. Il existe aussi des phonons dits "de surface" qui vibrent à la surface des nanoparticules mais qui sont évanescents dans le volume du matériau. Les phonons de surface ne sont pas détectables par une technique telle que la spectroscopie Raman parce que le signal provenant de la surface d'un matériau massif est noyé par le signal provenant de son volume. Dans le cas des nanoparticules où le ratio surface sur volume est important, les phonons de surface peuvent apparaître sur le spectre Raman. Cette thèse a pour but de non seulement déterminer la nature des phonons qu'on observe sur le spectre Raman des nanoparticules de MgO mais aussi de vérifier si les règles de sélection sont réellement brisées à cause de l'effet de taille nanométrique et d'étudier les paramètres qui influencent l'émergence des pics Raman sur le spectre des nanoparticules de MgO.

Dans la première partie de la thèse, nous caractérisons les nanoparticules de MgO de taille nominale 10 nm, 20 nm, 40 nm, 50 nm et 300 nm grâce à des images prises par microscopie à transmission électronique (TEM) et par diffraction d'électrons sur une surface sélectionnée (SAED). Nous constatons que la forme des nanoparticules, qui paraît hexagonale sur les images TEM, s'avère en fait facettée par les plans atomiques {100}, {110} et {111}. Ensuite, nous faisons l'analyse des tailles en faisant un histogramme des tailles moyennes de diamètre des nanoparticules. Selon le profil de la distribution, nous modélisons une gaussienne ou une courbe log normale. D'après nos analyses, il s'avère que les tailles nominales sont décalées par rapport aux tailles réelles, mais nous garderons malgré cela l'appellation MgO xx nm dans le seul but d'identifier les échantillons.

En deuxième partie de la thèse, nous effectuons la spectroscopie Raman sur les nanoparticules de MgO. Nous découvrons les mêmes pics que ceux rapportés dans la littérature, c'est-à-dire les pics situés à 278 cm^{-1} et à 445 cm^{-1} . En plus de ces pics, nous décelons d'autres pics qui apparaissent dans les nombres d'onde autour de 3700 cm^{-1} . En faisant un recuit à 400°C sous atmosphère d'oxygène suivi d'acquisitions de spectres Raman sur les échantillons recuits, nous constatons que les pics 278 cm^{-1} , 445 cm^{-1} et ceux autour de 3700 cm^{-1} ont disparu, et ce, pour les nanoparticules de toutes tailles. Nos recherches ont révélé que ces pics étaient ceux de l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) qui a exactement les mêmes pics Raman que ceux que les chercheurs dans la littérature attribuent aux nanoparticules de MgO. Les pics Raman qu'on pensait appartenir aux nanoparticules de MgO sont en fait dus à une contamination de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ produits par la réaction chimique de la vapeur d'eau avec la surface des nanoparticules. Cependant, après le traitement de recuit, les nanoparticules de MgO ne se recouvrent plus de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lorsqu'on les laisse exposés à l'air ambiant. Nous discutons deux hypothèses quant à l'irréversibilité de la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. La première hypothèse avance que le recuit cause la reconstruction des facettes {110} et {111} en des facettes {100} qui ne réagissent pas avec l'eau. Les molécules d'eau ne chimisorbent donc pas sur ces faces {100} et il n'y a pas de production de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur la surface des nanoparticules. La deuxième hypothèse allègue que, à cause du traitement de recuit, les molécules d'eau tendent à s'adsorber beaucoup moins sur les surfaces du MgO parce que le recuit améliore la cristallinité des surfaces. Or, les molécules d'eau dissociées s'adsorbent sur les sites de défaut ou de basse coordinance de la surface du MgO. Ainsi, le recuit diminue la probabilité que l'eau s'adsorbe et que le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se forme.

En troisième partie de la thèse, nous avons fait une étude de l'évolution de la désorption du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en fonction de la température. Des spectres Raman ont été pris à chaque température allant de 25°C à 300°C par bonds de 20°C . Tout d'abord, nous avons fait la déconvolution des spectres pris à des températures

différentes en des pics individuels. En observant le comportement de ces pics individuels en fonction de la température, nous avons relevé ceux qui ont la même évolution. D'un part, nous avons la paire de pics 3650 cm^{-1} et 3672 cm^{-1} qui disparaissent tous deux à 420°C . Sachant que le pic à 3650 cm^{-1} appartient au $\text{Mg}(\text{OH})_2$, cela suggère que le pic à 3672 cm^{-1} est la même vibration que le 3650 cm^{-1} mais sur un site de coordinance différent. D'autre part, nous avons le trio de pics 3715 cm^{-1} , 3728 cm^{-1} , 3740 cm^{-1} qui apparaît dès que les traces du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ partent. Le pic 3740 cm^{-1} étant le plus haut en nombre d'onde, nous l'avons attribué au OH^- libre. Donc, les autres pics du trio, 3715 et 3728 cm^{-1} sont probablement aussi des pics qui ont apparu à cause du OH^- libre mais adsorbé sur un site de coordinance différent que celui du 3740 cm^{-1} . Nous voyons donc que dans le processus, certains pics disparaissent au détriment d'autres qui apparaissent.

Finalement, les simulations que nous avons effectuées par le logiciel Crystal17® corroborent certains des résultats obtenus par d'autres auteurs dans la littérature. Une molécule d'eau (densité d'une molécule par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$ de MgO) au-dessus d'une surface de $\text{MgO}(001)$ ne se dissocie pas mais engendre deux pics OH dans le spectre Raman. Alors que la même densité de molécules d'eau au-dessus des surfaces $\text{MgO}(110)$ et $\text{MgO}(112)$ se dissocient en H^+ et OH^- et chimisorbent sur chacune de ces surfaces. De plus, elles donnent chacune deux pics Raman dans le spectre. Cependant, lorsqu'on double la densité de la molécule d'eau sur la surface $\text{MgO}(001)$, on obtient quatre pics Raman actifs au lieu de deux pics, ce qui montre que les deux pics Raman supplémentaires proviennent de l'interaction des molécules d'eau entre elles.

Mots-clés: Spectroscopie Raman; TEM; nanoparticules; nanocrystal; MgO ; $\text{Mg}(\text{OH})_2$; règle de sélection; simulation numérique; chimisorption; reconstruction de surface.

ABSTRACT

As researchers are pushing the boundaries of knowledge on nanoscience, nanomaterials occupy a key place in our daily applications. Magnesium oxide nanoparticles (MgO NPs) stand out because of their chemical, thermal, electrical, and optical stability as well as their environmental compatibility in certain conditions. Examples of applications of MgO NPs relate to their use in decontaminating wastewater from the textile dyes and air from excess CO₂. It has been reported that MgO NPs have a great affinity to capture OH⁻ and CO₂. Raman spectroscopy, for its part, is a versatile, non-destructible (i.e. that does not destroy the sample) and relatively quick-to-use technique. This technique is useful in this kind of application and in many others since it allows to probe which chemical species are found on the nanoparticles.

Currently, optical properties of MgO NPs, specifically Raman properties, raise issues for debate because they are little known and lead to confusion among spectroscopists. On one hand, it is known that a MgO crystal is Raman inactive because of its crystal structure. On the other hand, many researchers observe Raman first-order modes on MgO NPs. A possible explanation states that the miniaturization effect and finite-size effects of nanoparticles break long-range periodic crystal symmetry therefore Raman selection rules are no longer applicable on MgO NPs.

In the scope of my PhD thesis, I will address this issue to determine the true nature of Raman modes that appear on MgO NPs' spectra. It has been observed that phonons are activated because of defects in the material or else because of isotopes. There are also "surface" phonons modes that vibrate on the surface of nanoparticles and are evanescent in the volume of the material. Surface phonons are not detectable by a technique such as Raman spectroscopy because the signal coming from the surface of the material is drowned by the signal coming from its volume. Regarding nanoparticles that have a high surface-over-volume ratio, surface phonons can appear on the Raman spectrum. The scope of the current thesis is not only to determine the nature of the phonons that we observe on Raman spectra of MgO NPs, but also to confirm whether or not selection rules are broken because of nano-size effects and to investigate the parameters that influence the activation of Raman peaks on MgO NPs spectra.

In the first part of the thesis, we characterize MgO NPs of different nominal sizes (10 nm, 20 nm, 40 nm, 50 nm and 300 nm) by transmission electron microscopy (TEM) and by selected area electron diffraction (SAED). We notice that nanoparticles shapes, which seem hexagonal on TEM images, are in fact faceted with {100}, {110} and {111} atomic planes. Then, we carry on the analysis of the sizes by constructing

histograms with the average diameters of the nanoparticles. According to the profile of the distribution, we fit either a gaussian or a log normal curve. According to our analyses, nominal sizes do not accurately represent true sizes, nevertheless the samples will be named according to their nominal sizes.

In the second part of the thesis, we carry on Raman experiments on MgO NPs. We discover the same peaks as those reported from literature, that is, peaks at 278 cm^{-1} and 445 cm^{-1} . In addition to these peaks, we also detect other peaks that appear in wavenumbers around 3700 cm^{-1} . Upon annealing at 400°C in oxygen atmosphere, and then acquiring the Raman spectra of these annealed samples, we notice that peaks 278 cm^{-1} , 445 cm^{-1} and those around 3700 cm^{-1} have disappeared, for all sizes of MgO NPs samples. Our research revealed that these peaks belonged to magnesium hydroxide, which has exactly the same peaks as those appearing on MgO NPs. The Raman peaks that was thought to belong to MgO NPs are actually a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ contamination produced by chemical reaction of water vapour with MgO NPs surface. However, after the annealing treatment, MgO NPs do not get covered with $\text{Mg}(\text{OH})_2$ when exposed to ambient air. We discuss two hypotheses regarding the irreversibility of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formation. Our first hypothesis states that the annealing causes facets $\{110\}$ and $\{111\}$ to reconstruct into $\{100\}$ facets, which do not react with water. Water molecules do not chemisorb on $\{100\}$ faces, therefore there is no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ production on MgO NP surfaces. Our second hypothesis asserts that the annealing treatment causes water molecules to adsorb far less on MgO surfaces because annealing improves surface crystallinity. Dissociated water molecules tend to adsorb on defect sites or low-coordination sites on MgO surface. That explains why the annealing treatment lowers the probability for water molecules to adsorb and form $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

In the third part of this thesis, we investigated the temperature evolution of desorption of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with respect to temperature. Raman spectra have been acquired at each temperature (25°C to 500°C) with temperature increments of 20°C . First of all, we deconvoluted each spectrum into individual peaks. By observing the behaviour of these individual peaks, we picked those that evolve in a similar manner. On one hand, we have the pair at 3650 cm^{-1} and 3672 cm^{-1} that both disappear at 420°C . Knowing that the peak at 3650 cm^{-1} belongs to $\text{Mg}(\text{OH})_2$, that probably means that peak 3672 cm^{-1} is caused by the same vibration as that of 3650 cm^{-1} but on a different coordination site. On the other hand, we observe the trio of peaks at 3715 cm^{-1} , 3728 cm^{-1} and 3740 cm^{-1} that become visible as soon as traces of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ are gone. The peak at 3740 cm^{-1} being higher in wavenumber, we attribute it to free OH^- . Therefore, the other peaks of the trio, 3715 cm^{-1} and 3728 cm^{-1} are probably also due to free OH^- adsorbed on a different coordination site. One can clearly see that, in the process, some peaks disappear while others appear.

Last but not least, the simulations that we carried on with software Crystal17® corroborate some of the results reported by other authors in the literature. A water molecule (coverage of one water molecule per MgO 2x2x2 conventional cell) above a MgO(001) surface does not dissociate but produces two OH peaks on Raman spectrum. However, for the cases of MgO(110) and MgO(112) surfaces, water molecules (same coverage of one water molecule per 2x2x2 conventional cell) dissociate into H⁺ et OH⁻ and chemisorb on each surface respectively. They yield two OH Raman peaks for each spectrum for MgO(110) and MgO(112). When we double the coverage of water molecules above surface MgO(001), we get four active Raman peaks instead of two, which demonstrate that the two additional Raman peaks originate from the interaction of water molecules with each other.

key words: Raman spectroscopy; TEM; nanoparticles; nanocrystal; MgO; Mg(OH)₂; selection rule; numerical simulation; chemisorption; surface reconstruction.

TABLE DES MATIÈRES

Remerciements	iii
Résumé	iv
Abstract	vii
Table des matières	x
Liste des figures	xiv
Liste des tableaux	xxi
Liste des abréviations	xxii
1 Chapitre 1 : Formalisme théorique et description des méthodes expérimentales	1
1.1 Introduction de l'oxyde de magnésium	1
1.2 Les applications du MgO sous forme de nanoparticules.....	2
1.3 L'oxyde de magnésium d'un point de vue cristallographique	3
1.4 Les phonons : formalisme classique.....	4
1.4.1 Cas d'une chaîne diatomique	4
1.5 L'effet Raman	9
1.5.1 L'effet Raman d'un point de vue de la mécanique classique	9
1.5.2 L'effet Raman décrit par Jablonski.....	11
1.6 La spectroscopie Raman confocale	12
1.6.1 Le montage.....	12
1.6.2 Le laser.....	13
1.6.3 La résolution du microscope.....	14
1.6.4 Le spectromètre.....	17
1.6.5 Les spectres Raman.....	17
1.6.6 Temps de vie des phonons	19
1.6.7 L'effet de la température.....	19
1.6.8 Les sources d'erreur.....	21
1.6.9 Calibration des spectres	22

1.6.10	Traitement des spectres	24
1.7	L'effet Raman du premier ordre sur le MgO cristallin	26
1.7.1	Définition de pics Raman de premier ordre.....	26
1.7.2	Défauts dans la structure et effet Raman du deuxième ordre	26
1.7.3	L'effet Raman dans les molécules	27
1.8	Les règles de sélection en Raman	28
1.8.1	Définition générale.....	28
1.8.2	Les règles de sélection en Raman pour le MgO cristallin	30
1.9	Revue de littérature sur les propriétés Raman dans le MgO	31
1.10	La provenance des phonons activés	34
1.10.1	Modes de surface provenant de défauts et de désordre de la structure cristalline.....	35
1.10.2	Modes de phonons de surface.....	36
1.10.3	Modes de phonon causés par la présence d'isotopes.....	36
1.10.4	Modes de phonon causés par des impuretés.....	37
1.11	Le choix des nanoparticules	37
1.12	Objectifs de la thèse	37
2	Chapitre 2 : Analyses par simulation et expériences préliminaires	39
2.1	Simulations sur Crystal17	39
2.1.1	Bases théoriques de la DFT	39
2.1.2	Simulation du nanocristal	40
2.1.3	L'ensemble de bases	41
2.1.4	Calcul du spectre Raman par Crystal17®.....	41
2.1.5	Analyse selon la théorie des groupes.....	42
2.2	Phonons de surface.....	45
2.2.1	Tentative d'observer les modes Raman du MgO à l'aide du TERS.....	46
2.2.2	Limitations techniques.....	46
3	Chapitre 3: Caractérisation des nanoparticules de MgO et étude sur la nature des pics Raman	
	50	
3.1	Caractérisation TEM	50
3.1.1	Forme des nanoparticules	51
3.1.2	Les nanoparticules de MgO dans les conditions ambiantes.....	56

3.1.3	Distribution de taille	57
3.1.4	Caractérisation SAED.....	60
3.1.5	Distance entre les plans atomiques	62
3.2	Étude de la nature des pics Raman dans les NPs de MgO	64
3.2.1	Failles dans les attributions de ces modes.....	64
3.2.2	Expériences Raman.....	66
3.2.3	Le recuit des nanoparticules de MgO	69
3.3	Irréversibilité de la contamination des faces du MgO.....	71
3.3.1	Spectres Raman après exposition à l'air	72
3.3.2	Facteurs pouvant changer la réactivité des faces des NPs de MgO.....	74
3.3.3	Mécanisme de désorption du Mg(OH) ₂ proposé	75
3.3.4	Images TEM : tentative pour expliquer cette irréversibilité	76
3.3.5	Conclusion et rappel des objectifs	78
4	Chapitre 4 : Analyses par spectroscopie Raman de la conversion du Mg(OH)₂ en MgO en fonction de la température.....	79
4.1	Expériences Raman contrôlées en température.....	79
4.1.1	Montage expérimental	79
4.1.2	Sources d'erreur	81
4.1.3	Modélisation des pics :.....	81
4.1.4	Résultats et discussion :	83
4.1.5	Déconvolution des spectres.....	88
4.1.6	Les pics qui disparaissent au cours de l'augmentation de température	90
4.1.7	Les pics qui apparaissent au cours de l'augmentation de température	94
4.2	Simulations DFT de l'interaction de l'eau avec la surface MgO.....	96
4.2.1	Méthodologie :	96
4.2.2	Spectre Raman de H ₂ O sur MgO(001) (un H ₂ O par cellule).....	97
4.2.3	Spectre Raman de H ₂ O sur MgO(110)	98
4.2.4	Spectre Raman de H ₂ O sur MgO(112)	98
4.2.5	Spectre Raman de H ₂ O sur MgO(001) (deux H ₂ O par cellule)	99
4.3	Interprétation possible des pics déconvolués	100
4.3.1	Conclusion et rappel des objectifs	101
5	Conclusion générale.....	103

6 Perspectives.....	105
ANNEXE 1 Code Crystal17® pour calculer le spectre Raman du nanocrystal 4x4x4 de MgO	106
ANNEXE 2 Déconvolution des spectres Raman pour chaque température	110
Bibliographie	123

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 Cellule conventionnelle du cristal de MgO. Les cations verts sont le Mg^{2+} et les anions rouges sont le O^{2-} . Le paramètre de maille est de 4,21 Å.3
- Figure 1.2 Chaîne linéaire diatomique pour illustrer un cristal unidimensionnel de paramètre de maille a_0 . Les ions bleus et rouges ont des masses différentes. U_s et V_s sont respectivement les amplitudes de déplacement des atomes bleus et rouge situés sur le plan atomique s5
- Figure 1.3 Diagramme de dispersion pour un cristal à deux atomes dans la cellule primitive.7
- Figure 1.4 À gauche, le diagramme de dispersion des phonons calculé et mesuré par diffusion inélastique des neutrons pour le monocristal de MgO. Les lignes pleines et pointillées correspondent à des différents modèles utilisés par les auteurs pour la modélisation des données expérimentales. Figure adaptée de M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, “Lattice dynamics of magnesium oxide,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 3, no. 5, pp. 1026–1036, May 1970 (doi:10.1088/0022-3719/3/5/017), © IOP Publishing. Reproduit avec permission. Tous droits réservés. À droite, la première zone de Brillouin du MgO [22]. Le point K correspond aux directions équivalentes $\langle 110 \rangle$ qui est représenté par X[011] dans le diagramme de dispersions des phonons.8
- Figure 1.5 a) Diagramme de Jablonski pour expliquer les diffusions élastique Rayleigh, inélastique Raman Stokes et anti-Stokes. b) spectre Raman avec les pics Rayleigh, Stokes and anti-Stokes. Les axes Stokes et anti-Stokes ont été inversées par rapport à la convention actuelle des spectroscopistes. En temps normal, la diffusion Stokes est représentée à droite du pic Rayleigh et vice versa pour la diffusion anti-Stokes.12
- Figure 1.6 Montage du spectromètre Raman confocal13
- Figure 1.7 Représentation du critère de Rayleigh. Le maximum du point à gauche vient vis-à-vis le minimum du point à droite. Cette séparation est, selon le critère de Rayleigh, suffisante pour distinguer deux points.14
- Figure 1.8 a) schéma du diamètre de la tache focale selon le critère de Rayleigh ; b) définition et signification physique de l’ouverture numérique ; c) volume focal de la tache laser. Le volume focal a la forme d’une ellipsoïde, d est le petit axe de l’ellipsoïde, h est le grand axe [28].15

Figure 1.9 Spectre Raman typique d'un monocristal de silicium. Le pic intense centré autour de 0 cm^{-1} est le pic Rayleigh. Le pic dans le spectre en inséré est le mode de phonons optique caractéristique du silicium. À cause de la symétrie cubique, ce mode dégénéré apparaît une seule fois.	18
Figure 1.10 Potentiel de Lennard-Jones.	21
Figure 1.11 a) spectre du xénon acquis avec le spectromètre non calibré et position théorique des pics du xénon selon [33].	23
Figure 1.12 a) Calibration des pics expérimentaux avec les positions théoriques du xénon. b) Spectre du xénon calibré par rapport aux positions des raies théoriques (astérisques rouges).	24
Figure 1.13 Exemple de la soustraction d'arrière-plan.	25
Figure 1.14 Diagramme de dispersion pour un cristal à deux atomes dans la cellule primitive.	27
Figure 1.15 Vibrations symétrique (a) et asymétrique (b) du CO_2	29
Figure 1.16 Spectre Raman du MgO monocristallin. Les pics de faible intensité visibles sont les modes Raman du deuxième ordre du MgO.	31
Figure 1.17 À gauche, les spectres Raman de quatre échantillons de MgO (de bas en haut : particules ultrafines de 100 \AA ; fine particules 1000 \AA ; poudre moulue d'un monocristal ; monocristal) Adapté de K. Ishikawa, N. Fujima, and H. Komura, "First-order Raman scattering in MgO microcrystals," J Appl Phys, vol. 57, no. 3, pp. 973–975, 1985 (https://doi.org/10.1063/1.334701) avec la permission de AIP Publishing. Au centre, le diagramme de dispersion des phonons calculé par Sangster et al. [21]. À droite, la densité des états des phonons. Les figures du centre et de la droite ont été adaptées de M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, "Lattice dynamics of magnesium oxide," Journal of Physics C: Solid State Physics, vol. 3, no. 5, pp. 1026–1036, May 1970 (doi:10.1088/0022-3719/3/5/017), © IOP Publishing. Reproduit avec permission. Tous droits réservés.	33
Figure 2.1 Nanoparticule de MgO $4 \times 4 \times 4$ dont la géométrie a été optimisée avec Crystal17®. La convexité des faces est une conséquence de l'optimisation de l'énergie.	40
Figure 2.2 Spectre calculé d'une nanostructure $4 \times 4 \times 4$ à l'aide de Crystal17®.	42
Figure 2.3 Application des opérations du groupe ponctuel T_d sur le nanocristal de MgO simulé. a) Pour l'opération de rotation C_3 , l'axe de rotation est la diagonale du corps du cube; b) pour l'opération de	

rotation C_2 , l'axe de rotation est celui qui traverse le centre de deux faces parallèles; c) et f) pour l'opération de roto-inversion S_4 , l'axe de rotation est celui qui traverse le centre de deux faces parallèles et le centre d'inversion est l'origine au centre du cristal (voir texte); d) et e) pour l'opération de réflexion diagonale, l'axe de symétrie est le plan qui passe par deux sommets opposés (et non adjacents du cube).43

Figure 2.4 a) La courbe bleue est le spectre Raman du monocristal de MgO (100) avec le laser rouge ($\lambda = 632.8$ nm). La courbe rouge est le spectre de photoluminescence du même échantillon avec le laser violet ($\lambda = 405$ nm) pris sur un autre spectromètre.....47

Figure 3.1 Grille porte-échantillon pour l'imagerie TEM: la grille faite de cuivre est recouverte d'une mince pellicule de carbone.50

Figure 3.2 Images TEM des nanoparticules de MgO 50nm.....51

Figure 3.3 a) Schéma d'une nanoparticule cubique avec des facettes $\{100\}$; b) vues de perspective en angle, de face et isométrique d'un cube.....52

Figure 3.4 a), c) et e) sont les vues d'ensemble respectives des faces MgO(100), MgO(110) et MgO(111). b), d) et f) sont les vues de face de ces mêmes structures avec les distances entre les atomes.54

Figure 3.5 a) Face MgO(111) reformée en microfacettes de $\{100\}$ pour minimiser l'énergie. b) Face MgO(111) reformée en microfacettes de diverses faces (abc) où a , b et c sont des indices Miller hautes (a , b et $c > 1$).56

Figure 3.6 Les faces vertes sont les $\{100\}$. Les faces roses sont les $\{110\}$ et les faces turquoises sont les $\{111\}$. Les structures en a), b) et c) montrent l'évolution d'une nanoparticule de MgO au cours de son immersion dans l'eau. Réimprimé de R. Hacquart and J. Jupille, "Hydrated MgO smoke crystals from cubes to octahedra," Chem Phys Lett, vol. 439, no. 1–3, pp. 91–94, May 2007, with permission from Elsevier.57

Figure 3.7 Images TEM des nanoparticules dont les tailles nominales sont indiquées; (a) et (b) ci-dessus et (c), (d) et (e) ci-dessous. Les ellipses jaunes sont tracées manuellement avec le logiciel ImageJ. Le diamètre pris est la moyenne du grand axe et du petit axe. Le graphique à droite est l'histogramme des diamètres de l'image TEM correspondante. La courbe en rouge est la modélisation d'une distribution normale ou log normale (voir explications dans le texte).....58

Figure 3.8 Graphique montrant la relation entre la taille réelle et nominale de nos nanoparticules de MgO.....	60
Figure 3.9 Patrons SAED des échantillons MgO 10nm, MgO 20 nm, MgO 50 nm et MgO 300 nm.....	61
Figure 3.10 Patrons SAED de l'échantillon de MgO 50 nm qui a servi d'exemple aux calculs dans le tableau ci-contre.....	63
Figure 3.11 Graphique des distances interatomiques calculées pour les nanoparticules de MgO à partir des vecteurs du réseau réciproque mesurées par SAED. Les bandes jaunes sont une indication des valeurs rapportées par l'article de Alavi et al. [71].	63
Figure 3.12 spectres Raman des nanoparticules de MgO des tailles 10 nm à 300 nm. Les spectres en (a) ont été pris de 100 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} avec un réseau de diffraction de 2400 l/mm . Les spectres en (b) ont été pris de 1200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec un réseau de 1200 l/mm . Les spectres des MgO 20 nm, 50 nm et 300 nm de la figure (b) ont été divisés par trois afin de mieux les visualiser dans le graphique.	66
Figure 3.13 Spectres Raman des NPs de MgO (tailles 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm). Chaque spectre a été intégré pendant 25 minutes (moyenne de 5 spectres de 5 minutes chacun). Le réseau de diffraction utilisé est celui de 2400 l/mm	67
Figure 3.14 a) Spectre Raman du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiré de la base de données RRUFF [72]. Les figures b), c) et d) sont les modes de vibration Raman du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En b) le mode de vibration de flexion du Mg-O à 278 cm^{-1} , en c) mode d'étirement du Mg-O à 446 cm^{-1} et en d) mode d'étirement du O-H à 3650 cm^{-1} . Les atomes verts sont du Magnésium, les rouges sont de l'oxygène et les blancs sont de l'hydrogène.	68
Figure 3.15 Spectres avant et après recuit des nanoparticules de MgO de taille 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm. La figure a) a été acquise avec un réseau de diffraction de 2400 l/mm . La figure b) a été acquise avec un réseau de diffraction de 1200 l/mm . Les spectres ayant été acquis avec un temps d'exposition différent ont été ajustés par un facteur multiplicatif par souci de cohérence. Le signe $\div 3$ indique que les spectres original et recuit de cette taille de nanoparticules sont divisés par trois par souci de clarté dans le graphique.	70
Figure 3.16 Diffractogrammes des nanoparticules de MgO recuits à 400°C sous atmosphère d'oxygène. Les plans atomiques associés à chaque pic sont inscrits.	71

Figure 3.17 Spectres Raman des NPs de MgO (tailles 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm). Chaque spectre a été pris avec un temps d'intégration de 30 minutes (6 minutes par spectre moyenné 5 fois). Les NPs de MgO ont d'abord été recuites dans les conditions habituelles (voir section 3.2.3) puis exposées à l'air pendant plusieurs mois. Les temps d'exposition à l'air sont listés dans le Tableau 3.4. Les spectres du graphique a) ont été prises dans la gamme spectrale 100 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} avec le réseau de diffraction de 2400 l/mm et ceux du graphique b) ont été prises dans la gamme spectrale 3500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec le réseau de diffraction de 1200 l/mm . Toutes les mesures ont été prises avec un objectif d'ouverture numérique de 0,5.73

Figure 3.18 Schémas pour illustrer un atome de nombre de coordination 3 (à gauche), 4 (au centre) et 5 (à droite).....75

Figure 3.19 a), b), c) et d) sont des images TEM prises des nanoparticules MgO 50 nm sans traitement. Les images e), f), g) et h) sont des images TEM prises des nanoparticules de MgO 50 nm après un recuit à 400°C , sous atmosphère d'oxygène. Les nanoparticules encadrées en jaune sont les nanoparticules qui pourraient avoir une forme cubique.....78

Figure 4.1 a) Photographie de l'objectif et de la platine du microscope. Le porte-échantillon chauffant est posé sur la platine. b) le porte-échantillon chauffant avec ses parties désassemblées. c) Schéma du système Linkam pour le contrôle de la température.....80

Figure 4.2 Exemple de l'ajustement d'une fonction Lorentzienne sur un pic du spectre du MgO 20 nm à $T = 320^\circ\text{C}$. Les paramètres de l'ajustement sont indiqués au coin supérieur gauche. Le coefficient de corrélation linéaire (r^2) est de 0,993.83

Figure 4.3 a) Spectres des nanoparticules de MgO 20 nm pour voir l'évolution en température. Les lignes brisées joignant les sommets des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} sont tracées pour mettre en évidence l'effet de décalage en température des pics. b) et c) sont les graphiques de la position en fréquence des pics du spectre en a en fonction de la température.84

Figure 4.4 a) Graphique du maximum des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} en fonction de la température. b) Graphique de la largeur à mi-hauteur des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} en fonction de la température. Les lignes grises sont pour guider l'œil.....85

Figure 4.5 a) et b) sont les spectres du MgO 20 nm en fonction de la température. Les spectres des images a) et b) sont identiques et ont été acquis avec le réseau de 1200 l/mm . b) est comprimé pour mieux discerner les pics plus petits. c) est une autre série de mesures de l'échantillon MgO 20 nm. Les

spectres ont été empilées pour remarquer la différence entre les petits pics. Les spectres de c) ont été acquis avec le réseau de 2400 l/mm.	87
Figure 4.6 Déconvolution du spectre Raman du MgO 20 nm acquis à température ambiante (25°C). Le spectre expérimental est celui en étoiles bleues, les pics individuels sont tracés en vert. Le spectre en magenta est la résultante reconstruite à partir des pics individuels. Le nombre d'onde du sommet de chaque pic individuel est indiqué.	88
Figure 4.7 Graphique des pics obtenus par déconvolution des spectres pris à chaque température. Les positions en fréquence sont tracées en fonction de la température. La plupart des incertitudes sont tellement petites qu'on ne les voit pas. Les couleurs des barres d'incertitudes n'ont pas de signification particulière.	90
Figure 4.8 a) Intensité Raman b) position en nombre d'onde c) largeur à mi-hauteur et d) maximum du pic déconvolué 3650 cm ⁻¹ en fonction de la température. Pour d), il est à noter qu'aucune référence n'a été utilisée pour les intensités des pics Raman, d'où les fluctuations. L'ajustement linéaire a été faite pour les quatre premiers points et les cinq derniers points du graphique pour éviter l'erreur due aux fluctuations.	92
Figure 4.9 a) Intensité Raman b) position en nombre d'onde c) largeur à mi-hauteur et d) maximum du pic déconvolué 3672 cm ⁻¹ en fonction de la température. Pour d), il est à noter qu'aucune référence n'a été utilisée pour les intensités des pics Raman, d'où les fluctuations. L'ajustement linéaire a été faite pour les quatre premiers points et les cinq derniers points du graphique.	93
Figure 4.10 a) Évolution en température du pic déconvolué 3740 cm ⁻¹ . b) Évolution en température de la position en fréquence (b) et du maximum (c) du même pic.	94
Figure 4.11 Spectre Raman déconvolué du MgO 20 nm à 420°C.	95
Figure 4.12 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H ₂ O au-dessus d'une surface MgO(001). La densité est d'une molécule par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.	97
Figure 4.13 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H ₂ O au-dessus d'une surface MgO(010). La densité est d'une molécule par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.	98
Figure 4.14 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H ₂ O au-dessus d'une surface MgO(112). La densité est d'une molécule par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.	99

Figure 4.15 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H₂O au-dessus d'une surface MgO(112). La densité est de deux molécules par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.....100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Table des caractères du groupe ponctuel O_h	30
Tableau 2.1	Table des caractères du groupe ponctuel T_d	43
Tableau 2.2	Calcul de la représentation réductible du nanocristal $4 \times 4 \times 4$ de MgO.....	44
Tableau 3.1	Distances interatomiques calculées à partir de l'image SAED de la Figure 3.10 de l'espace réciproque d'échantillon de MgO 50 nm.....	63
Tableau 3.2	Distances calculées entre les plans atomiques.....	64
Tableau 3.3	Résumé des attributions des pics Raman des nanoparticules de MgO par les auteurs avant nous.....	65
Tableau 3.4	Temps d'exposition à l'air ambiant après recuit des échantillons de nanoparticules de MgO et leurs temps d'intégration	72

LISTE DES ABRÉVIATIONS

(xxx)	Plan de Miller (xxx)
[xxx]	Direction de Miller [xxx]
{xxx}	Famille de plans de Miller : (111), (-111), (1-11), (11-1)
°C	Degré Celsius
A _{1g} , A _{2g}	Symbole de Mulliken d'une vibration symétrique
A _{1u} , A _{2u}	Symbole de Mulliken d'une vibration antisymétrique
Å	Angström (10 ⁻¹⁰ m)
C ₂	Opération de rotation d'ordre 2 (rotation de 180°)
C ₂ '	Opération de rotation d'ordre 2 par rapport à un axe qui est perpendiculaire aux axes des opérations de rotation C _n
C ₃	Opération de rotation d'ordre 3 (rotation de 120°)
C ₄	Opération de rotation d'ordre 4 (rotation de 90°)
CCD	Dispositif à charges couplée (« Charge Coupled Device »)
CO ₂	Dioxyde de carbone
CO ₃ ²⁻	Ion composé carbonate
DFT	Théorie de la fonctionnelle de densité (« Density Functional Theory »)
DPSS	Laser à semiconducteur pompé par diode (« Diode-Pumped Solid State »)
E	Opération identité
EELS	Spectroscopie électronique à perte d'énergie (« Electron energy-loss spectroscopy »)
E _g	Symbole de Mulliken doublement dégénéré d'une vibration symétrique
E _u	Symbole de Mulliken doublement dégénéré d'une vibration antisymétrique
eV, keV	Électron Volt, kilo-électron Volt, (1 eV= 1,602 × 10 ⁻¹⁹ Joule)
FWHM	Largeur à mi-hauteur (« Full Width Half Maximum »)
Γ	Centre de la première zone de Brillouin
Γ _{irréd}	Représentation irréductible
Γ _{111}	Énergie de surface de la surface {111}
Γ _{réd}	Représentation réductible
H ⁺	Ion hydrogène
H ₂ O	Eau
HREELS	Spectroscopie électronique haute resolution à perte d'énergie (« High-resolution

	electron energy-loss spectroscopy »)
HWHM	Mi-largeur à mi-hauteur (« Half width half maximum »)
i	Opération inversion
LA	Mode phonon longitudinal acoustique
LO	Mode phonon longitudinal optique
LSPR	Résonance de plasmon de surface localisé (« Localized Surface Plasmon Resonance »)
Mg(OH) ₂	Hydroxyle de magnésium
MgO	Oxyde de magnésium
MgO(xxx)	Surface (xxx) du MgO
mL	Millilitre
μ	Moyenne arithmétique
NA	Ouverture numérique (« Numerical aperture »)
NP	Nanoparticule
O _h	Groupe ponctuel octaédrique
OH ⁻	Ion composé hydroxyle
r ²	Coefficient de corrélation linéaire
S ₄	Opération de roto-inversion d'ordre 4 (rotation de 90° suivie d'une inversion)
S ₆	Opération de roto-inversion d'ordre 6 (rotation de 60° suivie d'une inversion)
SAED	Diffraction des électrons d'une surface sélectionnée (« Selected Area Electron Diffraction »)
SERS	Spectroscopie Raman amplifiée par la surface (« Surface-enhanced Raman spectroscopy »)
σ	Écart-type
σ _d	Opération de réflexion par un plan diagonal
σ _h	Opération de réflexion par un plan horizontal aux axes de rotation de la molécule
T _{1g} , T _{2g}	Symbole de Mulliken triplement dégénéré d'une vibration symétrique
T _{1u} , T _{2u}	Symbole de Mulliken triplement dégénéré d'une vibration antisymétrique
TA	Mode phonon transverse acoustique
T _d	Groupe ponctuel tétraédrique
TEM	Microscope électronique à transmission (« Transmission electron spectroscopy »)
TERS	Spectroscopie Raman amplifiée par effet de point (« Tip-Enhanced Raman Spectroscopy »)
TO	Mode phonon transverse optique

X(YZ)S	Notation de Porto $\vec{k}_{inc}(\vec{E}_{inc}\vec{E}_{diff})\vec{k}_{diff}$
X _c	Fréquence sur laquelle est centré le pic
XRD	Diffraction des rayons X (« X-Ray Diffraction »)

CHAPITRE 1 : FORMALISME THÉORIQUE ET DESCRIPTION DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

1.1 Introduction de l'oxyde de magnésium

L'oxyde de magnésium est un composé ionique très stable chimiquement. Ce composé a la même structure que le sel de table (NaCl). Cette stabilité chimique lui confère une grande stabilité thermique puisque sa température de fusion est d'environ 2980°C [1]. Malgré sa stabilité chimique, ce solide est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il a tendance à capturer l'eau qui se trouve dans l'air ambiant [2].

L'oxyde de magnésium est un composé que l'on retrouve en grande quantité sur la terre. Le manteau terrestre, qui est la partie entre la croûte terrestre et le noyau, est composé de silicate (SiO_4^{4-}) et de MgO. Le manteau peut atteindre des températures extrêmes : la partie du manteau la plus proche de la croûte terrestre est à 1000°C, la partie du manteau près du noyau terrestre est à 3500°C [3]. Étant donné que l'oxyde de magnésium peut résister à de très grandes température et pressions, on le retrouve dans le manteau à l'état solide dans le magma ou à l'état liquide dans la partie du manteau qui est plus proche du noyau.

Ce composé est également très stable électriquement, c'est-à-dire qu'il nécessite un rayonnement assez énergétique pour s'ioniser. Cet oxyde métallique a une bande interdite d'environ 7,8 eV [4]. Il faudrait une radiation ultraviolette de fréquence supérieure à celles qu'émet le soleil pour faire promouvoir des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [5]. Ce qui veut dire que la lumière visible passe au travers de ce matériau sans se faire absorber, ce qui octroie un aspect transparent à ce matériau. Justement, le MgO est exploité comme substrat diélectrique transparent dans les transistors à couches minces (« transparent thin film transistors ») qui constituent l'élément principal d'un afficheur tête haute (« head-up display ») [6].

Parmi d'autres applications du MgO, on retrouve les applications dans les dispositifs électroniques. Le MgO est un très bon isolant électrique avec une permittivité électrique relativement élevée, du moins assez pour agir comme isolant électrique dans les condensateurs et les résisteurs [7], [8].

Une autre application électronique du MgO est son utilisation comme substrat diélectrique dans les transistors à effet de champ (« field-effect transistors »)[7], [9]. Dans un transistor, le MgO est le matériau utilisé pour la grille. On a très souvent recours aux transistors à effet de champ dans les circuits

électroniques comme amplificateur de courant, comme interrupteur (permettre ou non le passage du courant) ou comme accumulateur de charges (comme un condensateur) [10].

1.2 Les applications du MgO sous forme de nanoparticules

Le MgO peut aussi exister sous la forme de nanoparticules. Les nanoparticules sont des amas d'atomes qui sont assez grosses pour avoir des facettes atomiques mais qui ont une taille nanométrique. La plupart du temps, ils ont une forme polyédrique. Il est bien connu que les nanomatériaux de zéro dimension (nanoparticules, points quantiques), d'une dimension (i.e. nanotubes de carbone, nanorubans) et de deux dimensions (i.e. feuillet de graphène, feuillet de MoS₂) ont des propriétés physiques qui diffèrent des structures macroscopiques purement à cause d'une ou de plusieurs de leur dimension qui est de l'ordre du nanomètre.

À titre d'exemple, l'une de ces propriétés est leur apparence physique : le MgO, sous la forme de nanoparticules, a l'apparence d'une poudre blanche même si le monocristal de MgO est transparent. Cela s'explique par le fait qu'un matériau ayant une bande interdite de 7,8 eV tel que le MgO laisse passer toutes les longueurs d'onde du visible (400 nm à 700 nm). Dans un monocristal, tous les rayons lumineux réfractent avec le même angle et donc l'image reconstruite par ces rayons est fidèle aux rayons incidents (réflexion spéculaire). Cependant, dans le cas des nanoparticules qui sont formées de différentes facettes, les rayons lumineux ne réfractent pas tous dans la même direction au travers les nanoparticules c'est pourquoi on dit qu'ils diffusent dans tous les sens. C'est ce qui leur donne une couleur blanche.

En termes d'applications, les nanoparticules de MgO sont des candidats prometteurs pour agir comme adsorbants pour la décontamination des eaux usées par la coloration textile et la tannerie. Leur taille leur permet d'avoir une grande surface spécifique, c'est-à-dire une aire de surface exposée à l'environnement ambiant par rapport au volume de la nanoparticule. Malgré la stabilité chimique des nanoparticules de MgO, leur grande aire favorise l'adsorption des métaux lourds par les nanoparticules de MgO par le mécanisme de la photocatalyse[11]. Les résultats montrent que les nanoparticules de MgO sous les conditions optimales (dosage de 10 g/L de nanoparticules, temps de mélange de 90 minutes) peuvent enlever efficacement jusqu'à 99% des contaminants [11].

Depuis le dernier siècle, la problématique des gaz à effet de serre, plus particulièrement le dioxyde de carbone cause beaucoup de déséquilibre dans l'écosystème mondial. Bien que la concentration de dioxyde de carbone contenue dans l'air fluctue selon les saisons, la tendance est à la hausse depuis des

décennies de la concentration de ce gaz dans l'atmosphère [12]. Ce surplus de CO₂ a un impact sur le réchauffement climatique. Le CO₂ en surplus s'accumule en une couche dans la troposphère. Les rayons du soleil qui réchauffent la terre traversent cette couche en tant qu'ondes dans le visible et sont absorbés par divers éléments sur la terre. Ces éléments réémettent ces ondes sous forme de chaleur (ondes infrarouges). Or, les ondes infrarouges montent mais ne peuvent s'échapper de la troposphère parce que le CO₂ les absorbe. Certes, une partie est réémise vers l'espace mais l'autre partie, environ la moitié, est réémise vers la terre. Ainsi, cette chaleur emprisonnée cause une augmentation globale de la température terrestre [13]. Malgré la structure volumique stable des nanoparticules de MgO, il a été observé qu'elles capturent le CO₂ et le OH⁻ par adsorption sur leur surface [14].

D'autres applications sont en cours de recherche et de développement. Parmi elles, mentionnons les nanoparticules de MgO utilisés comme capteurs de gaz [2], comme revêtement antibactérien [15], comme délivrance ciblée de médicaments [16].

1.3 L'oxyde de magnésium d'un point de vue cristallographique

L'oxyde de magnésium (MgO), aussi appelé périclase, est un oxyde métallique. À température ambiante, il appartient au réseau de Bravais cubique à faces centrées (voir Figure 1.1) de paramètre de maille de 4,21 Å [17].

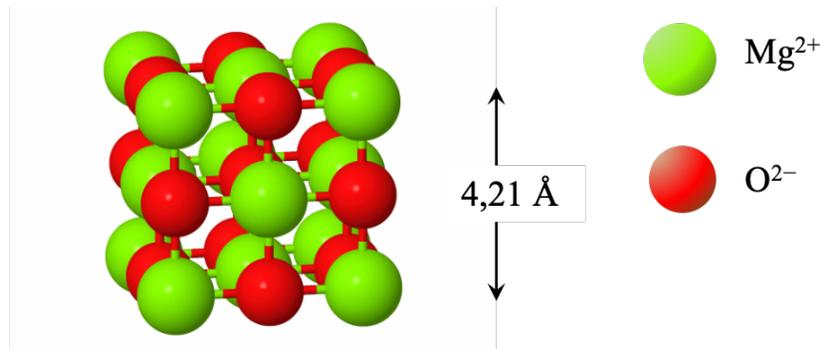


Figure 1.1 Cellule conventionnelle du cristal de MgO. Les cations verts sont le Mg²⁺ et les anions rouges sont le O²⁻. Le paramètre de maille est de 4,21 Å.

Le groupe d'espace auquel appartient le MgO cristallin est le Fm-3m dans la notation Hermann-Mauguin (No 225) [18]. Cette notation abrégée Fm-3m s'écrit F 4/m -3 2/m pour la notation longue. Le F indique que les atomes sont positionnés au centre des faces, comme pour la structure cubique à faces centrées.

Les trois symboles qui suivent le F sont respectivement pour les familles de directions cristallographiques $\langle 100 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ [19].

- Le symbole $4/m$ décrit la symétrie des familles de direction $\langle 100 \rangle$. En ce qui concerne les directions cristallographiques de la famille $\langle 100 \rangle$, deux opérateurs préservent la symétrie de la structure : d'une part le 4, d'autre part le « m ». Le 4 signifie que dans les directions $\langle 100 \rangle$ une rotation de 90° (vient de $360^\circ/4$) préserve la symétrie de la structure. Le « m » signifie qu'une réflexion perpendiculaire aux directions $\langle 100 \rangle$ préserve la symétrie du cristal.
- Le symbole $\bar{3}$ s'applique aux familles de direction cristallographiques $\langle 111 \rangle$. L'opérateur $\bar{3}$ est une rotation de 120° (vient de $360^\circ/3$) suivie d'une inversion. L'inversion transforme un atome ayant les coordonnées (x, y, z) en $(-x, -y, -z)$ par rapport à une origine définie. Ainsi, si on applique la transformation $\bar{3}$ au cristal suivant les directions $\langle 111 \rangle$, l'aspect du cristal sera inchangé.
- Le symbole $2/m$ s'applique aux directions cristallographiques $\langle 110 \rangle$. D'une part, l'opérateur de rotation de 180° (vient de $360^\circ/2$) qui laisse le cristal inchangé, d'autre part, l'opérateur de réflexion perpendiculaire aux directions $\langle 110 \rangle$ qui préservent la symétrie du cristal dans cette direction.

1.4 Les phonons : formalisme classique

Chaque matériau solide (cristal ou une molécule) composée d'atomes a des fréquences naturelles de vibration qui sont propres à ce matériau. Les noyaux des atomes font des mouvements coordonnés et périodiques à différentes fréquences ω . Ce sont ces mouvements de vibration qu'on appelle « phonons » ou « modes de vibration »[20]. Dans cette section, nous allons calculer ces fréquences de vibration pour le cas d'une chaîne diatomique et nous allons ensuite généraliser ce cas à un cristal tridimensionnel.

1.4.1 Cas d'une chaîne diatomique

D'un point de vue classique, le mouvement de vibration des atomes peut se calculer de la manière suivante. Soit un cristal ayant deux atomes distincts par cellule primitive comme pour le cristal de MgO de sorte que les ions de magnésium (de masse M_1) et d'oxygène (de masse M_2) sont alternés (voir Figure 1.2). On suppose que les forces entre les atomes sont des forces de type élastique comme la loi de Hooke et que les constantes de rappel entre le magnésium et l'oxygène est de C .

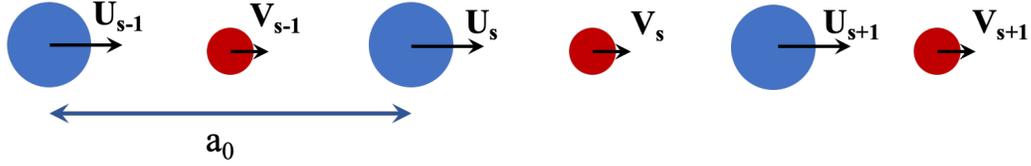


Figure 1.2 Chaîne linéaire diatomique pour illustrer un cristal unidimensionnel de paramètre de maille a_0 . Les ions bleus et rouges ont des masses différentes. U_s et V_s sont respectivement les amplitudes de déplacement des atomes bleus et rouge situés sur le plan atomique s .

Si l'on remplace les déplacements de chaque type d'atome (bleu et rouge) dans les équations de mouvement (seconde loi de Newton), on obtient :

$$M_1 \frac{d^2 U_s}{dt^2} = C(V_s + V_{s-1} - 2U_s) \quad (1)$$

$$M_2 \frac{d^2 V_s}{dt^2} = C(U_{s+1} + U_s - 2V_s) \quad (2)$$

Les solutions des équations différentielles sont de forme

$$U_s = U \exp(iska_0) \exp(-i\omega t) \quad (3)$$

et

$$V_s = V \exp(iska_0) \exp(-i\omega t) \quad (4)$$

où U et V sont les amplitudes du déplacement des ions de Mg^{2+} et de O^{2-} respectivement, s est le plan atomique, a_0 est le paramètre de maille, k est le nombre d'onde de l'onde qui se propage, ω est la fréquence angulaire de l'onde qui se propage, t est le temps. En remplaçant les équations (3) et (4) dans les équations de mouvement (1) et (2) et en ayant divisé par les termes exponentiels dépendants du temps, on obtient

$$-\omega^2 M_1 U = CV(1 + \exp(-ika_0)) - 2CU \quad (5)$$

$$-\omega^2 M_2 V = CU(\exp(ika_0) + 1) - 2CV \quad (6)$$

En réarrangeant les termes, on obtient l'équation matricielle

$$\begin{bmatrix} 2C - M_1\omega^2 & -C(1 + \exp(-ika_0)) \\ -C(1 + \exp(ika_0)) & 2C - M_2\omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

L'équation matricielle ci-dessus admet une solution non triviale si et seulement si le déterminant de la matrice 2×2 est nul. En calculant le déterminant de cette matrice 2×2 , en réarrangeant les termes et en utilisant la définition du cosinus

$$\cos(ka_0) = \frac{\exp(ika_0) + \exp(-ika_0)}{2}, \quad (8)$$

on obtient l'équation suivante :

$$M_1M_2\omega^4 - 2C\omega^2(M_1+M_2) + 2C^2(1 - \cos ka_0) = 0. \quad (9)$$

En se servant de la formule quadratique pour trouver les valeurs de ω , on obtient

$$\omega_{1 \text{ et } 2}^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \pm C \sqrt{(M_1^2 + M_2^2) + 2M_1M_2 \cos ka_0}}{M_1M_2}. \quad (10)$$

En prenant le terme positif de la racine carrée de ω_1^2 et de ω_2^2 , on obtient deux relations $\omega(k)$ qui ont été tracées dans le graphique de la Figure 1.3. La relation entre la fréquence ω des phonons du matériau et le nombre d'onde k des vibrations du réseau du cristal est appelée relation de dispersion des phonons.

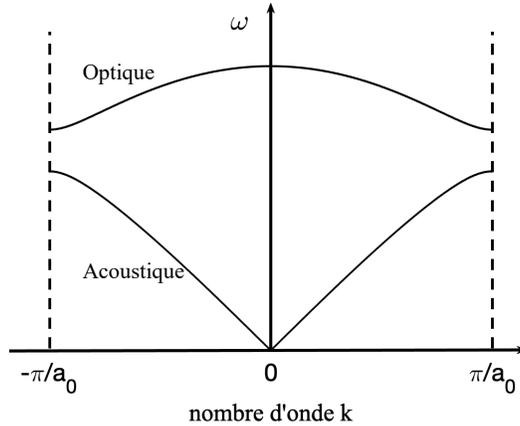


Figure 1.3 Diagramme de dispersion pour un cristal à deux atomes dans la cellule primitive.

Comme on peut le voir dans le diagramme de dispersion de la Figure 1.3, il y a deux courbes, l'une supérieure, l'autre inférieure. Ce sont les « branches » : la branche acoustique (inférieure) et la branche optique (supérieure). Pour un cristal tridimensionnel ayant p atomes dans sa maille primitive, il y a trois branches acoustiques et $3p - 3$ branches optiques. Bien que l'abscisse et les branches de la Figure 1.3 soient continues, en réalité, le nombre de vecteurs d'onde possibles dans un cristal est discret. En effet, il existe autant de nombre d'ondes dans un cristal que le nombre de ses mailles primitives. Ceci s'explique par le fait que le cristal est un arrangement périodique d'atomes de sorte qu'un mode de vibration sinusoïdal qui vibre à un nombre d'onde k_i n'a de signification physique que lorsqu'il est compris entre $-\pi/a_0$ et π/a_0 . La zone de nombres d'onde k comprise dans cet intervalle est appelée « première zone de Brillouin ». Toutes les autres valeurs de k qui se trouvent en dehors de ces intervalles sont redondantes et n'apportent rien de plus physiquement. Une analogie est de dire qu'une fonction sinusoïdale décalée de $1,5\pi$ vers la droite a exactement la même allure qu'une fonction sinusoïdale décalée de $0,5\pi$ vers la gauche.

En centre de zone de Brillouin ($k = 0$), les phonons de type acoustique vibrent avec une faible fréquence angulaire ω alors que les phonons optiques vibrent avec une plus grande fréquence angulaire ω . Ces branches constituent les modes de vibration dits « normaux ». Les fréquences où l'on trouve ces modes de vibration normaux sont uniques à un matériau donné. Lorsque la lumière interagit avec le matériau, un ou plusieurs de ces modes normaux sont activés. Du point de vue quantique, les phonons sont ces particules qui se propagent dans le cristal. Un phonon est un mode de vibration du cristal ω_i quantifié.

Étant donné que k est un « vecteur » d'onde et qu'un vecteur peut être orienté différemment, un mode de vibration peut vibrer non seulement selon un nombre d'onde donné mais aussi selon une orientation donnée. Ainsi, il est commun de voir le diagramme de dispersion dans un cristal où l'axe des abscisses est selon une direction de Miller dans un cristal (voir Figure 1.4).

Sur la Figure 1.4, on voit le diagramme de dispersion du MgO calculé par Sangster et al. [21]. Donc pour le MgO, qui est un solide à 2 atomes dans la maille primitive, on devrait trouver trois branches acoustiques et trois branches optiques. Au point Γ , on voit deux branches acoustiques (celles qui commencent à un nombre d'onde de 0 cm^{-1}) et deux branches optiques : l'une commence à 400 cm^{-1} , l'autre commence à environ 720 cm^{-1} . Si l'on suit la branche acoustique inférieure, on voit qu'elle se sépare en deux. Donc, finalement on se retrouve avec trois branches acoustiques. Si l'on suit la branche optique qui commence à 400 cm^{-1} au point Γ , on voit qu'elle se sépare en deux aussi. Donc nous avons trois branches optiques au total.

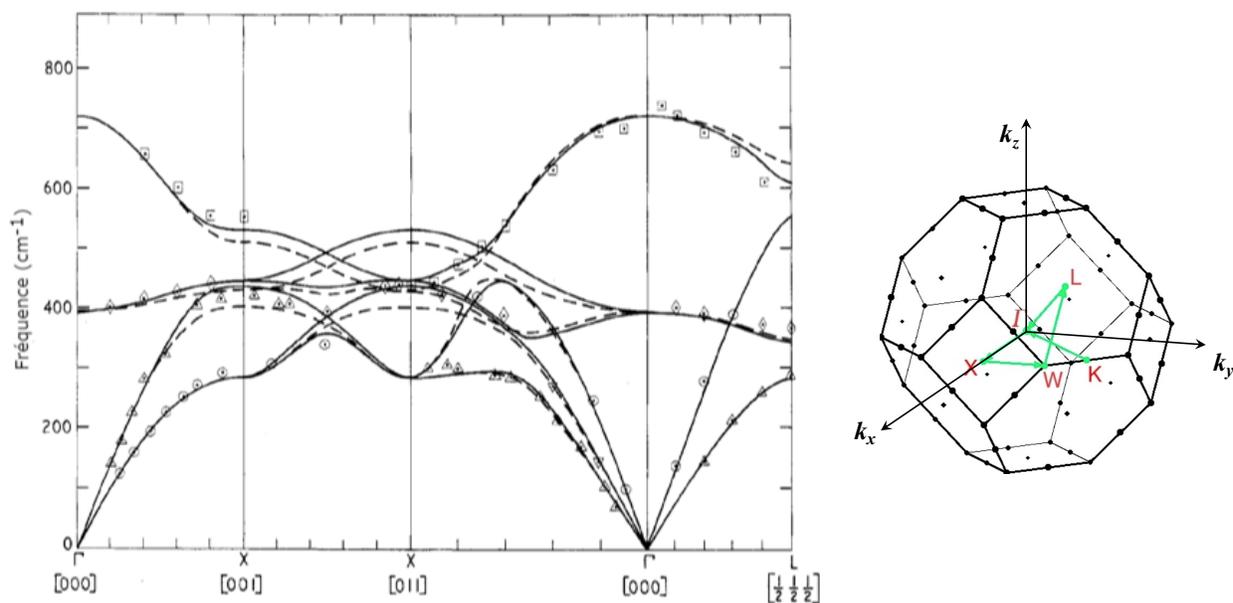


Figure 1.4 À gauche, le diagramme de dispersion des phonons calculé et mesuré par diffusion inélastique des neutrons pour le monocristal de MgO. Les lignes pleines et pointillées correspondent à des différents modèles utilisés par les auteurs pour la modélisation des données expérimentales. Figure adaptée de M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, "Lattice dynamics of magnesium oxide," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 3, no. 5, pp. 1026–1036, May 1970 (doi:10.1088/0022-3719/3/5/017), © IOP Publishing. Reproduit avec permission. Tous droits réservés. À droite, la première zone de Brillouin du MgO [22]. Le point K correspond aux directions équivalentes $\langle 110 \rangle$ qui est représenté par X[011] dans le diagramme de dispersions des phonons.

1.5 L'effet Raman

Dans la section précédente, nous avons fait la démonstration des modes de vibration et le diagramme de dispersion des phonons d'un cristal. Dans la présente section, nous allons nous pencher sur un phénomène découvert par le physicien indien Chandrashekhara Venkata Râman. Ce phénomène, connu sous le nom d'« effet Raman » a été nommé en l'honneur du chercheur, qui a d'ailleurs gagné le prix Nobel en physique en 1930 [23].

1.5.1 L'effet Raman d'un point de vue de la mécanique classique

Lorsque la lumière, qui est un champ électromagnétique \vec{E} externe est incident sur une molécule, cette molécule s'imprègne d'un moment dipolaire induit

$$\vec{\mu} = \tilde{\alpha}\vec{E} \quad (11)$$

où $\tilde{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule [24]. La polarisabilité est la capacité du nuage électronique de la molécule à être déformé de façon anisotrope sous un champ électrique extérieur depuis sa configuration d'équilibre. Le changement de polarisabilité est dépendant du mode de vibration normal. Il est possible d'exprimer $\tilde{\alpha}$ en fonction de la coordonnée normale q pour un mode normal donné. Nous faisons le développement en séries de Taylor de la polarisabilité autour de sa position de configuration nucléaire d'équilibre q_0 et nous évaluons une situation unidimensionnelle dans laquelle la polarisabilité prend la valeur α .

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \sum_{q=1}^N \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} q + O(q^2) \right] \quad (12)$$

Pour une molécule qui oscille à un mode normal de fréquence ω_q , la coordonnée normale subira une oscillation de fréquence ω_q et où $O(q^2)$ décrit les effets quadratiques (effet Raman de deuxième ordre, i.e. la diffusion d'un photon avec deux phonons) :

$$q = q_0 \cos(\omega_q t + \phi) \quad (13)$$

où t dénote le temps et ϕ dénote une phase aléatoire que nous mettons à zéro pour la suite. En considérant un champ électrique de polarisation linéaire, incident de fréquence ω_0 qui peut être représenté concrètement par un faisceau laser d'onde monochromatique,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (14)$$

et en remplaçant les équations (12), (13) et (14) et dans l'équation du moment dipolaire (11) de la molécule :

$$\mu(t) = \left(\alpha_0 + \sum_{q=1}^N \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} q_0 \cos(\omega_q t) \right] \right) E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (15)$$

En distribuant le terme du champ électrique, pour un seul mode q , on obtient

$$\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} q_0 E_0 \cos(\omega_q t) \cos(\omega_0 t) \quad (16)$$

Le deuxième terme du membre de droite peut être exprimé en utilisant une identité trigonométrique¹.

$$\mu(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} q_0 E_0 \frac{1}{2} \cos[(\omega_0 - \omega_q)t] + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q_0} q_0 E_0 \frac{1}{2} \cos[(\omega_q + \omega_0)t] \quad (17)$$

Le premier terme du membre de droite de l'équation (17) est un terme qui oscille à la même fréquence que le champ électromagnétique incident, c'est-à-dire le champ électrique du laser monochromatique. C'est la diffusion Rayleigh élastique. Le deuxième terme du membre de droite indique que la molécule oscille à une fréquence ω_q . Cela correspond à la diffusion Stokes. Le troisième terme du membre de droite est également associé à la vibration moléculaire et à une fréquence ω_q plus grande que la fréquence d'excitation. Il s'agit de la diffusion anti-Stokes. Techniquement, la diffusion anti-Stokes décrite de cette façon est en infraction à la deuxième loi de la thermodynamique qui nécessite une correction des intensités entre la diffusion Stokes et anti-Stokes selon la statistique de Boltzmann. Dans la prochaine section nous verrons plus en détail la signification physique de ces trois types de diffusion.

¹ $\cos A \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) + \cos(A + B)]$

1.5.2 L'effet Raman décrit par Jablonski

L'effet Raman s'explique aussi adéquatement à l'aide du diagramme de Jablonski (voir

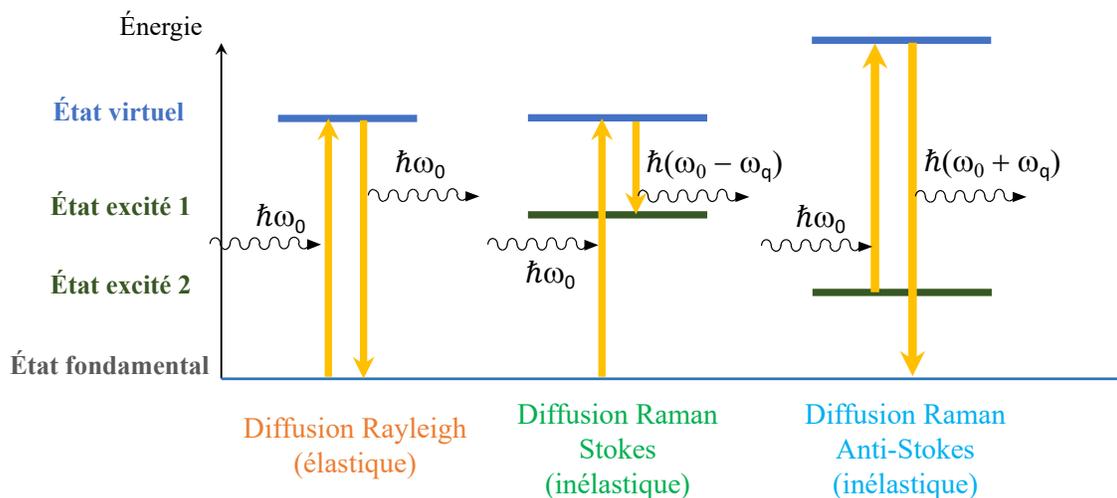
Figure 1.5) selon la perspective corpusculaire de la lumière [25]. Dans la diffusion Rayleigh élastique, (

Figure 1.5(a)), le photon incident ω_0 est absorbé par la molécule. La molécule devient excitée vers un état virtuel puis se désexcite vers son état initial. En

Figure 1.5 (b), il y a diffusion inélastique Raman de type Stokes lorsque le photon incident ω_0 est absorbé par la molécule qui se trouve initialement dans son état fondamental. La molécule devient excitée vers un état virtuel puis se désexcite vers un état vibrationnel excité. Ainsi la lumière diffusée qui retourne vers le spectromètre a une fréquence angulaire moindre que la fréquence incidente. La différence entre ces fréquences correspond à l'état excité de la molécule et lui est caractéristique. Il s'agit d'un mode vibrationnel de la molécule. La diffusion inélastique Raman de type anti-Stokes est représentée sur la

Figure 1.5 (c), où la molécule était déjà dans un état vibrationnel excité lorsque le photon incident a été absorbé. Ainsi, cet apport supplémentaire d'énergie par le photon incident permet à la molécule de monter vers un état virtuel pour immédiatement relaxer vers l'état fondamental de la molécule. Dans ce cas, la lumière diffusée a une fréquence plus élevée que la fréquence de la lumière incidente. La différence entre ces fréquences correspond à celle entre l'état excité initial et l'état fondamental de la molécule.

a)



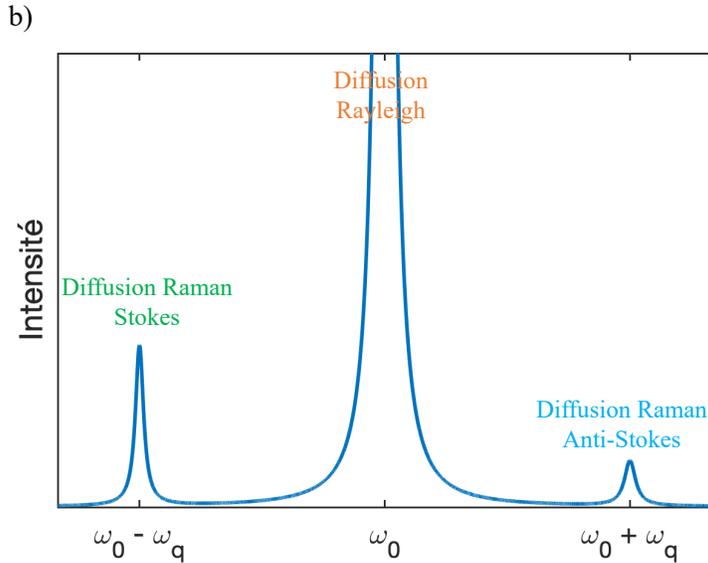


Figure 1.5 a) Diagramme de Jablonski pour expliquer les diffusions élastique Rayleigh, inélastique Raman Stokes et anti-Stokes. b) spectre Raman avec les pics Rayleigh, Stokes and anti-Stokes. Les axes Stokes et anti-Stokes ont été inversées par rapport à la convention actuelle des spectroscopistes. En temps normal, la diffusion Stokes est représentée à droite du pic Rayleigh et vice versa pour la diffusion anti-Stokes.

1.6 La spectroscopie Raman confocale

1.6.1 Le montage

Le principal instrument utilisé pour sonder l'effet Raman est le spectromètre Raman confocal. Le montage de notre micro-spectromètre Raman (Horiba®) est schématisé à la Figure 1.6. Comme source lumineuse, nous utilisons un laser continu de type Diode-Pumped Solid State DPSS (marque Cobolt 04-01) qui émet une onde monochromatique polarisée linéairement ($\lambda = 473 \text{ nm}$, TEM 00) de puissance 25 mW. Le rayon du laser est dirigé vers un filtre à densité neutre pour l'ajustement de sa puissance. Le filtre à densité neutre (FW212CNEB, Thorlabs®) permet d'atténuer la puissance du laser de 0.002 mW à 14 mW. Ensuite, le rayon passe par un filtre passe-bande (BragGrate Bandpass, Optigrate®), ce qui permet de rendre la ligne spectrale du laser plus nette (bande passante de 50 pm à 0,5 nm dans les longueurs d'onde et 5 cm^{-1} pour les nombres d'onde). Le laser passe ensuite à travers un filtre Notch (BragGrate Notch filter, Optigrate®), qui est essentiellement dans le montage pour atténuer l'intensité du pic Rayleigh de 99%. Le filtre Notch agit également comme une lame semi-transparente (*beamsplitter*) pour diriger une partie du faisceau dans le microscope en direction de l'objectif et l'autre partie vers le spectromètre. Pour toutes nos expériences sur les nanoparticules, l'objectif (Olympus, LMPLFLN) de grossissement de 50 ayant une ouverture numérique de 0,5 a été utilisé. Le faisceau incident qui va vers l'objectif interagit avec l'échantillon et la lumière diffusée revient sur le même chemin que le faisceau incident et passe au travers du filtre Notch. Le filtre Notch atténue les fréquences autour de la fréquence

du laser et laisse passer toutes les autres fréquences. Cette lumière diffusée est couplée à un fibre optique multimode qui l'achemine vers le spectromètre.

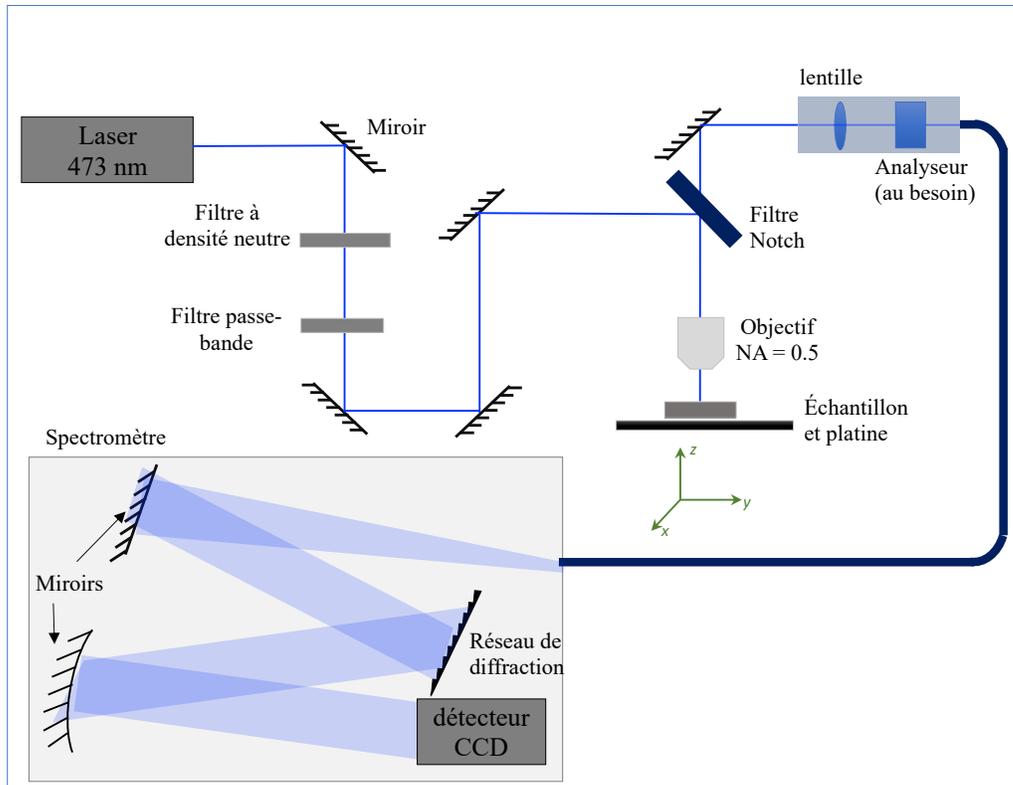


Figure 1.6 Montage du spectromètre Raman confocal

L'une des particularités de la spectroscopie Raman confocale est que la lumière diffusée de l'échantillon revient sur le même chemin optique que la lumière incidente avant de se séparer par une lame semi-transparente (« beamsplitter »). De plus, la spectroscopie Raman a un autre avantage : celle de contrôler la résolution en profondeur (« depth resolution »). Lorsque l'on focalise le laser sur la surface de l'échantillon, un volume focal se forme sur un certain nombre de couches atomiques près de la surface. Ainsi, la lumière diffusée provient de plusieurs couches atomiques de différentes épaisseurs dans l'échantillon. Pour limiter la détection des rayons diffusés à ceux qui proviennent de la surface, il convient de jouer avec la résolution en profondeur. Pour ce faire, il suffit d'ajuster la taille de l'orifice (« pinhole ») à l'entrée du détecteur.

1.6.2 Le laser

Tel que mentionné plus haut, le laser que nous utilisons est un laser continu et monochromatique de longueur d'onde 473 nm (bleu) polarisé linéairement. L'intensité Raman est proportionnelle à la

fréquence de la source d'excitation élevé à la puissance quatre [26]. Ainsi, il est avantageux d'utiliser un laser bleu plutôt qu'un laser rouge afin d'avoir un signal Raman intense, sachant que le signal Raman en lui-même est très faible. L'intensité du k -ième mode Raman est donnée par :

$$I_k = \frac{\pi^2}{\varepsilon_0^2} (\nu_1 - \nu_2)^4 \frac{h}{8\pi^2 c \nu_k} \left(\frac{S_k}{45} \right) \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{h c \nu_k}{k_B T}\right)} \quad (18)$$

Où $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C/Nm}^2$ est la constante de permittivité dans le vide, ν_i est la fréquence entre les rayons incident et diffusé, $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ est la vitesse de la lumière, ν_k est la fréquence du k -ième mode Raman, S_k est le facteur de diffusion exprimé en $\text{\AA}^4/\text{uma}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ est la constante de Planck, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, T est la température du cristal.

1.6.3 La résolution du microscope

L'ouverture de l'objectif agit comme une fente de diffraction. Ainsi, chaque rayon de lumière qui passe par la fente forme un patron de diffraction dont le maximum principal qui forme une tache lumineuse circulaire est appelé disque d'Airy [27]. Pour que l'on puisse distinguer les rayons lumineux provenant de deux points différents et donc transportant l'information de chacun de ces deux points, il faut que leurs disques d'Airy respectifs soient minimalement distanciés. Selon le critère de Rayleigh, la distance minimale entre les disques d'Airy de ces deux points doit être de sorte que le maximum de l'un des points coïncide avec le premier minimum de diffraction de l'autre (voir Figure 1.7).

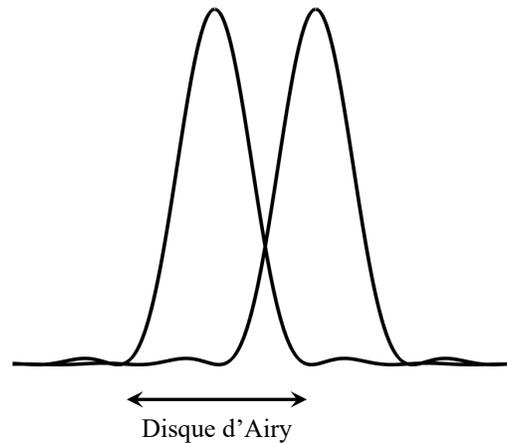


Figure 1.7 Représentation du critère de Rayleigh. Le maximum du point à gauche vient vis-à-vis le minimum du point à droite. Cette séparation est, selon le critère de

Rayleigh, suffisante pour distinguer deux points.

Ainsi, selon le critère de Rayleigh, la résolution d'un microscope est définie par d [27], [28]

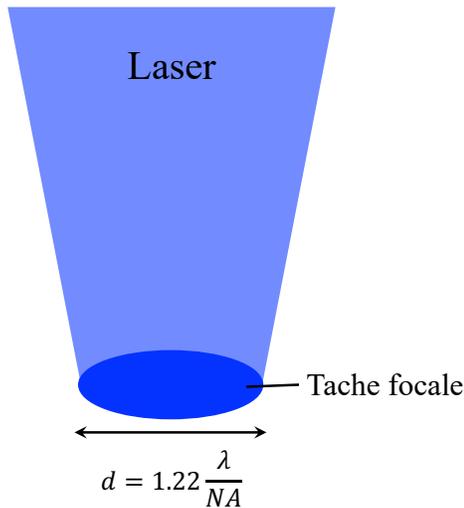
$$d \approx 1.22 \frac{\lambda}{NA} \quad (19)$$

où, NA est l'ouverture numérique de l'objectif du microscope, et est donnée par

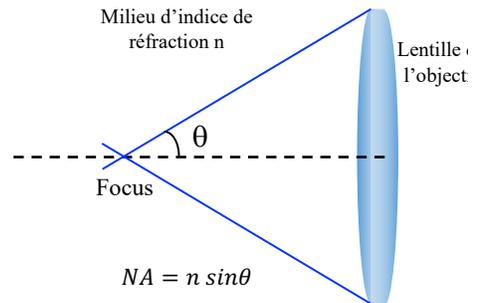
$$NA = n \sin\theta. \quad (20)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu ambiant, c'est-à-dire l'air, et θ est l'angle de focalisation tel que défini dans le schéma de la Figure 1.8. En d'autres termes, lorsque le laser est focalisé sur l'échantillon, la tache focale la plus petite qu'on peut avoir sur la surface de l'échantillon est un cercle dont le diamètre est donné par l'équation (19). Dans notre cas, le laser a une longueur d'onde de 473 nm et le NA de notre objectif est de 0,50. Par l'équation (19), on peut déduire que la résolution de notre microscope se limite à 1.15 μm . Cela signifie que le signal Raman diffusé provient de tous les atomes contenus dans le volume focal (voir Figure 1.8 (c)) qui fait une tache focale de diamètre 1.15 μm sur la surface de l'échantillon avec une profondeur focale.

a)



b)



c)

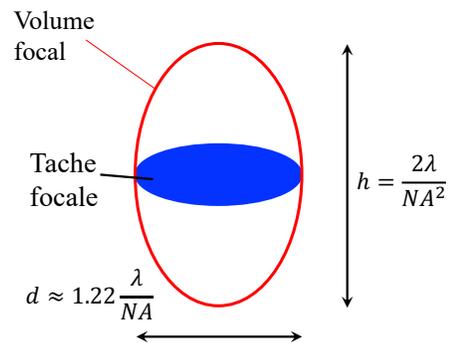


Figure 1.8 a) schéma du diamètre de la tache focale selon le critère de Rayleigh ; b) définition et signification physique de l'ouverture numérique ; c) volume focal de la tache laser. Le volume focal a la forme d'une ellipsoïde, d est le petit axe de l'ellipsoïde, h est le grand axe [28].

1.6.4 Le spectromètre

Le spectromètre Raman (iHR320, Horiba®) est composé essentiellement d'un réseau de diffraction que nous utilisons dans notre montage. Il permet de disperser le signal émis par l'échantillon sur le détecteur CCD. Ceci se fait grâce au phénomène de dispersion où chaque longueur d'onde est dispersée à un angle légèrement différent. Le nombre de lignes par millimètre caractérise la qualité ou la résolution de la dispersion. Plus le nombre de lignes par millimètre est élevé plus la résolution en nombre d'onde du spectre est élevée. En revanche, une résolution de spectre élevée en nombre d'onde prend plus de pixels sur le détecteur CCD pour représenter les mêmes pics. Dans les expériences entreprises dans cet ouvrage, deux réseaux sont utilisés : 1200 lignes/mm et 2400 lignes/mm. Le réseau de 1200 l/mm a une résolution d'environ $2,5 \text{ cm}^{-1}$ tandis que celui de 2400 l/mm a une résolution de 1 cm^{-1} .

Le signal dispersé est dirigé vers un détecteur qui sert à convertir les photons reçus par le réseau de diffraction en signal électrique. Notre détecteur est de type CCD (« charge-coupled device ») de marque Synapse Plus BIDD de Horiba Scientific qui consiste en une matrice de photodiodes de silicium sensibles à la lumière chacune connectées à un condensateur. Ce type de détecteur fonctionne par effet photovoltaïque : lorsqu'un photon incident génère une paire électron-trou, l'électron et le trou se séparent l'un de l'autre grâce à un champ électrique. Les électrons vont charger le condensateur. Ces électrons constituent les comptes que l'on obtient dans l'axe de l'ordonnée de nos spectres. Notre détecteur a une taille de 1024×256 pixels et il est rétro-éclairé pour augmenter l'efficacité quantique. Ce détecteur a une efficacité quantique qui varie entre 90% et 94% pour des longueurs d'onde de 400 nm à 800 nm [29]. Une efficacité quantique de 90% signifie que pour 100 photons incidents, 90 électrons sont créés par effet photovoltaïque pour la détection du signal.

Tous les spectres ont été acquis avec une configuration de rétrodiffusion, c'est-à-dire que le laser arrive perpendiculairement au plan de l'échantillon et revient selon cet axe vers l'objectif.

1.6.5 Les spectres Raman

Les données de sortie d'un montage Raman consistent typiquement en le nombre de photons comptés (sur l'axe des ordonnées) en fonction du décalage Raman en nombre d'onde (sur l'axe des abscisses) tel que montré sur la Figure 1.9. Le décalage Raman est la différence entre le nombre d'onde incident du laser ($1/\lambda_{laser}$) et le nombre d'onde de la molécule détecté par le spectromètre ($1/\lambda_{détecté}$).

$$\Delta k = \frac{1}{\lambda_{laser}} - \frac{1}{\lambda_{détecté}} \quad (21)$$

Elle est notée Δk et s'exprime en unités de cm^{-1} . En ce qui concerne les modes vibrationnels caractéristiques d'un cristal, seuls les phonons optiques dans le diagramme de dispersion des phonons (voir la section 1.4.1) qui sont actifs selon les règles de sélection (voir la section 1.8) sont détectables. Grâce à la statistique de Boltzmann, l'intensité des pics Anti-Stokes est nécessairement inférieure à celle des pics Stokes correspondants. Pour cette raison, dans le cadre de la spectroscopie Raman non-résonante (sans implication d'une transition vers un niveau réel ce qui correspond à une absorption), la communauté des spectroscopistes Raman a adopté la *convention* de présenter le décalage Stokes sur l'axe positif par rapport à l'énergie incidente même si techniquement, il s'agit d'une perte d'énergie.

Dans le graphique ci-dessous, on peut voir le spectre Raman d'une gaufre de silicium. À un décalage Raman de 0 cm^{-1} , on peut apercevoir le pic de diffusion élastique Rayleigh qui, malgré une atténuation de 6 ordres de grandeur par un ensemble de filtres holographiques, est toujours très intense par rapport au pic du silicium à 520 cm^{-1} (voir Figure 1.9), qui est généré par la diffusion Raman Stokes. Le nombre de photons diffusés élastiquement est alors beaucoup plus grand que le nombre de photons diffusés inélastiquement. La diffusion inélastique Raman est un phénomène qui arrive très rarement comparée à la diffusion Rayleigh (approximativement 1 photon sur 10^7 photons)[30] ce qui veut dire que les pics Raman Stokes et anti-Stokes sont beaucoup moins intenses que le pic Rayleigh.

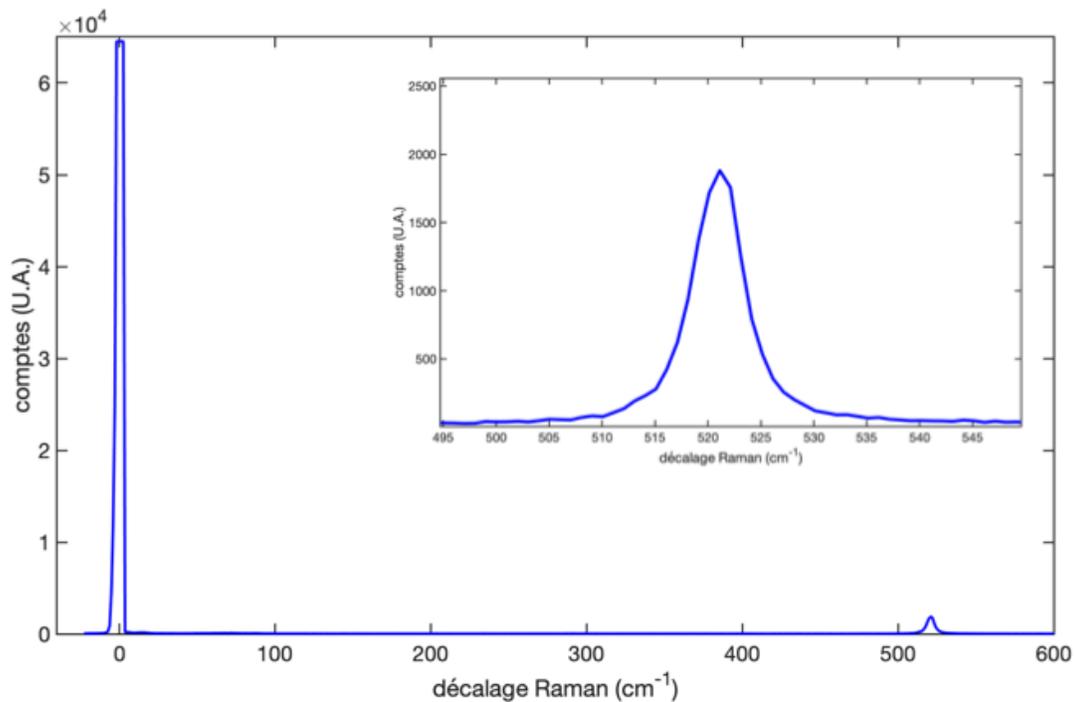


Figure 1.9 Spectre Raman typique d'un monocristal de silicium. Le pic intense centré autour de 0 cm^{-1} est le pic Rayleigh. Le pic dans le spectre en inséré est le mode de phonons optique caractéristique du silicium. À cause de la symétrie cubique, ce mode dégénéré apparaît une seule fois.

1.6.6 Temps de vie des phonons

Nous avons expliqué comment chaque pic Raman centré autour d'un nombre d'onde donne de l'information sur l'énergie du phonon associé au pic. On peut étudier aussi un autre paramètre d'un pic, notamment sa largeur à mi-hauteur ou FWHM (« full width at half maximum » de l'anglais). La largeur d'un pic Raman est mesurée à la moitié de la hauteur du pic. Cette largeur est inversement proportionnelle à la durée de vie du phonon associé à ce pic

$$FWHM = \frac{\hbar}{\tau} \quad (22)$$

Où la FWHM est en unités de cm^{-1} , τ est la durée de vie du phonon (en secondes) et \hbar est la constante réduite de Planck ($5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{s}$) [31], [32]. Du point de vue de la mécanique classique, les noyaux des atomes qui vibrent à leur fréquence propre ne vibrent pas indéfiniment. Cette vibration a une durée de vie. D'un point de vue quantique où cette vibration est décrite par un phonon qui se propage dans le cristal, le phonon peut être amorti et arrêté par des collisions qu'il peut subir avec des défauts dans le cristal ou les bordures physiques du cristal [20]. On définit donc τ_d la durée de vie des phonons qui sont diffusés par des défauts [31], [32].

Ainsi, plus le matériau a une cristallinité élevée (c'est-à-dire presque aucun défaut dans le réseau), plus les phonons diffusent rarement par les défauts et donc τ_d est grand et par conséquent, la FWHM est faible, donc les pics Raman sont étroits. À l'inverse, plus le cristal contient des défauts, plus grande est la probabilité que les phonons entrent en collision avec eux et donc τ_d est faible, et par conséquent, la FWHM est élevée. Le pic Raman a une allure aplatie et large.

1.6.7 L'effet de la température

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré que le potentiel auquel sont soumis les atomes de la section 1.4.1 est harmonique, c'est-à-dire que les déplacements interatomiques sont soumises à la loi de Hooke ($F = -kx$) dont le potentiel correspondant dépend du carré de la position des atomes $U = (1/2)kx^2$. Certes, l'interaction entre les atomes ne se limite pas à un potentiel harmonique, mais pour simplifier les calculs, les termes d'ordre trois et quatre de ce potentiel ont été omis. Dans le cadre de la limite quadratique, les phonons ne pouvaient entrer en collision qu'avec les défauts cristallins ou les bordures physiques du

crystal (voir section 1.6.6), mais en tenant compte des termes d'ordre trois et quatre du potentiel d'interaction entre les atomes, la diffusion (ou collision) entre deux phonons peut se produire. On introduit alors la durée de vie anharmonique, c'est-à-dire le temps moyen où un phonon est diffusé par un autre phonon, τ_a (l'indice « a » est pour anharmonicité). Or, la conduction thermique et l'atteinte de l'équilibre thermique dans un matériau ne peuvent avoir lieu qu'au moyen de la diffusion phonon-phonon. C'est la raison pour laquelle lorsque l'on veut expliquer les effets de température dans le matériau, il est nécessaire de considérer l'anharmonicité des interactions atomiques, i.e. d'admettre les termes d'ordre supérieur à deux dans le potentiel d'interaction des atomes. La durée de vie totale d'un phonon devient donc la contribution de la durée de vie des phonons diffusés par les défauts et celle des phonons diffusés par un autre phonon :

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_d} + \frac{1}{\tau_a}. \quad (23)$$

De ce fait, la température du cristal a un effet sur la FWHM des pics des phonons à cause des équations (22) et (23). En effet, avec l'augmentation de température, la densité des phonons acoustiques augmente, ce qui accroît la probabilité de diffusion des phonons optiques actifs par effet Raman avec les phonons acoustiques. Ainsi, le temps de vie anharmonique τ_a des phonons optiques s'en trouve diminuée, et comme la largeur à mi-hauteur des pics Raman est inversement proportionnelle à τ_a , les pics s'élargissent.

La température a aussi un effet sur la position en nombre d'onde des pics Raman. En effet, l'interaction entre deux noyaux voisins dans un cristal peut être adéquatement décrite par le potentiel de Lennard-Jones (Figure 1.10). La variable r est la distance entre deux noyaux voisins, σ et ε sont des paramètres empiriques. À l'équilibre électrostatique, le noyau se trouve à une distance r_0 qui correspond au minimum du potentiel de Lennard-Jones. Lorsque les noyaux tendent à s'approcher l'un de l'autre, en d'autres mots, ce qui se traduit par des valeurs de r inférieures à r_0 , les noyaux sont retenus à cause du terme $(\sigma/r)^{12}$ qui représente la répulsion de Pauli (partie de la courbe à gauche du point d'équilibre). À l'inverse, lorsque les noyaux tentent de s'éloigner l'un de l'autre, ils doivent surmonter la pente décrite par le terme $(\sigma/r)^6$ (partie de la courbe à droite du point d'équilibre). Quand les noyaux oscillent, l'énergie thermique étant petite, les oscillations peuvent être approximées comme étant des oscillations harmoniques, c'est pourquoi un potentiel quadratique est suffisant pour déterminer la position des noyaux. Cependant, lorsque la température monte, l'énergie thermique aussi augmente, ce qui donne des oscillations plus grandes autour du point d'équilibre. Le potentiel Lennard-Jones étant asymétrique, un potentiel harmonique d'ordre deux n'est plus adéquat pour décrire le mouvement des noyaux. C'est pourquoi, le point d'équilibre est décalé vers des valeurs de r/σ légèrement plus grandes, d'où la

dilatation thermique. Une distance moyenne plus grande entre les noyaux des atomes d'un cristal a pour effet de diminuer la force de la liaison entre les noyaux voisins. La force de la liaison est représenté par la constante de rappel C dans l'expression $\omega = \sqrt{C/m}$. Donc, quand la constante de rappel C diminue, la position du pic diminue, ce qui occasionne un décalage vers les nombres d'onde plus petits.

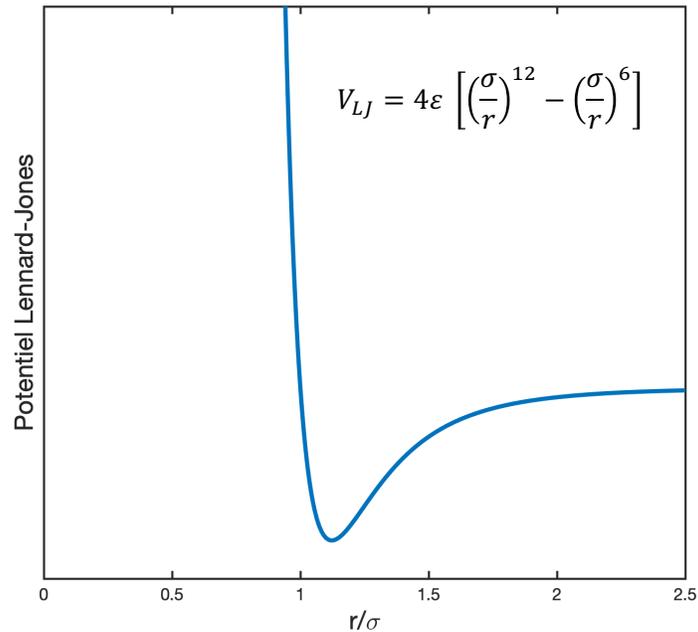


Figure 1.10 Potentiel de Lennard-Jones.

1.6.8 Les sources d'erreur

Lors de la détection de spectres Raman, on peut compter trois principales sources d'erreur [24]. La première est l'incertitude statistique causée par le nombre d'électrons générés purement par le signal pour reconstruire le spectre

$$\sigma_s = \sqrt{N}, \quad (24)$$

Où σ_s est l'incertitude statistique et N est le nombre d'électrons générés purement par le signal. Ainsi, pour N électrons générés par le signal lumineux au travers de l'effet photovoltaïque, l'incertitude est de \sqrt{N} électrons.

À cette incertitude s'ajoute aussi celle occasionnée par la conversion des données de l'analogique au digital qui se fait avec une vitesse de 20 kHz, ce qui donne un bruit de lecture de 4 électrons. On représentera cette incertitude causée par la lecture par σ_{lect} . Finalement, la troisième source d'incertitude σ_{therm} est générée par la chaleur émise par tout ce processus de conversion photon-électron. Le détecteur est refroidi à -70°C pour diminuer ce bruit thermique occasionné par ces électrons dits thermiques.

L'incertitude globale est donc donnée par :

$$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_{therm}^2 + \sigma_s^2 + \sigma_{lect}^2} \quad (25)$$

Le rapport signal-sur-bruit sera donc

$$\frac{Signal}{bruit} = \frac{N}{\sqrt{\sigma_{therm}^2 + \sigma_s^2 + \sigma_{lect}^2}} \quad (26)$$

Par l'équation (26), on voit que plus le nombre d'électrons N provenant du signal pur est élevé, plus la qualité du spectre est élevée. Ainsi, nous préconisons un temps d'intégration élevé pour avoir un maximum de qualité pour nos spectres. Cependant, quand le temps d'intégration pour l'acquisition d'un spectre est grand, la probabilité d'avoir des traces de rayons cosmiques sur les spectres est aussi élevée. Les rayons cosmiques sont des particules qui proviennent de l'espace et qui sont détectés par le CCD. Elles apparaissent sur nos spectres en tant que des pics très pointus, c'est-à-dire très étroits et d'intensité très élevée. Pour éviter ces désagréments, nous prenons des spectres ayant un temps d'intégration donné T mais avec une accumulation A . L'accumulation consiste à prendre A spectres d'une durée de T secondes chacun et de faire la moyenne de ces spectres pour le signal final. De cette façon, bien qu'on augmente l'incertitude σ_{lect} parce qu'on convertit le spectre A fois, on réduit l'effet des rayons cosmiques de nos spectres.

1.6.9 Calibration des spectres

À la suite de l'acquisition d'un spectre, il convient de faire la calibration de la longueur d'onde détectée par le CCD. Le réseau de diffraction effectue un mouvement mécanique pour capter l'étendue du signal dispersé par le réseau et le projeter sur les pixels du CCD. Ainsi, d'une expérience à l'autre, les longueurs d'onde précises qui éclairent les pixels du détecteur peuvent varier, c'est pourquoi on a besoin d'une

référence. En mesurant la position précise des raies de la lampe de xénon sur le CCD, la longueur d'onde associée à chaque pixel peut être déterminée. À titre d'exemple, le graphique de la Figure 1.11 montre la différence des longueurs d'onde des raies du xénon acquises par le détecteur et les valeurs théoriques de ces mêmes raies qui servent de référence. On peut voir le décalage des positions théoriques avec celles des raies acquises expérimentalement.

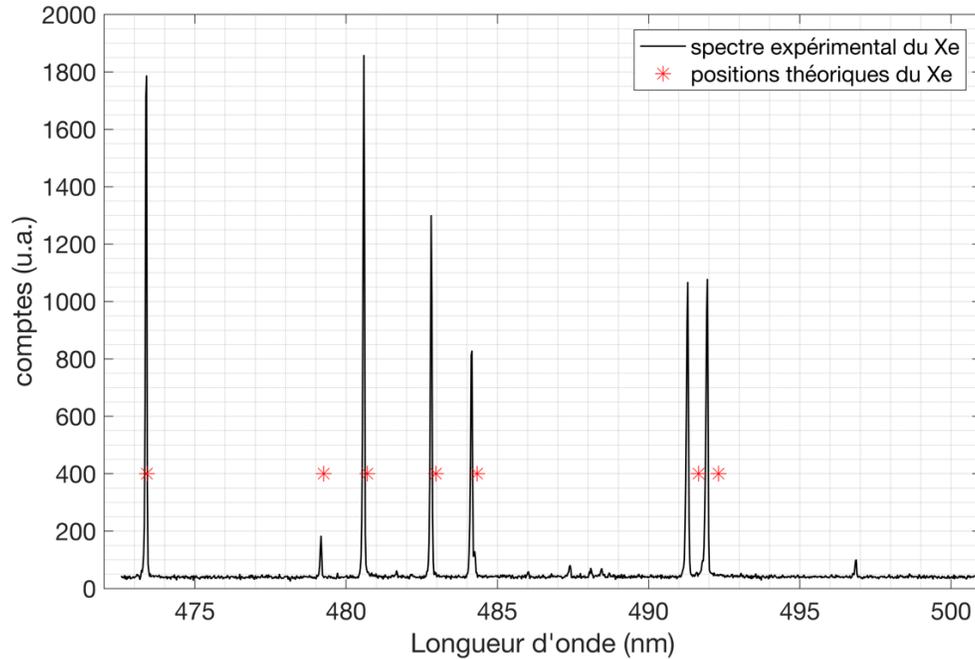


Figure 1.11 a) spectre du xénon acquis avec le spectromètre non calibré et position théorique des pics du xénon selon [33].

Pour la calibration, bien que les raies spectrales du xénon soient accessibles dans la littérature en longueur d'onde, il convient de les convertir en décalage Raman à l'aide de la relation

$$\Delta k [cm^{-1}] = 10^7 \left(\frac{1}{\lambda_{laser}} - \frac{1}{\lambda_{Xe}} \right) \quad (27)$$

Dans cette équation, λ_{laser} est la longueur d'onde du laser et λ_{Xe} est la longueur d'onde de la raie du xénon. Dans l'équation (27), les longueurs d'onde sont exprimées en nanomètres et le décalage Raman est donné directement en cm^{-1} . La concordance entre les raies théoriques du xénon selon la littérature et celles mesurées par le détecteur se fait par une relation quadratique :

$$\Delta k_{théo} = a(\Delta k)^2 + b(\Delta k) + c \quad (28)$$

Où Δk est le décalage Raman expérimental de la raie, c'est-à-dire mesuré par le détecteur et $\Delta k_{théo}$ est le décalage théorique de la raie correspondante tabulé dans la littérature. Les raies du xénon ont été prises de la référence [33]. Lorsque la calibration est bien faite, on peut voir une relation entre le nombre d'onde expérimental et le nombre d'onde théorique. L'équation (28) est l'équation de calibration qui sera utilisée pour convertir toutes les mesures acquises avec le spectromètre. Il est à noter que chaque fois que l'utilisateur change le réseau de diffraction (par exemple, 2400 l/mm au lieu de 1200 l/mm) avant l'acquisition d'un spectre, une nouvelle calibration doit être faite avec les raies du xénon. Sur la Figure 1.12, on peut voir un exemple où l'équation de calibration permet de corriger les données expérimentales prises avec le détecteur. En appliquant cette équation de calibration sur les valeurs de x des spectres, on obtient le spectre calibré du xénon (Figure 1.12 (b)). On voit chaque pic expérimental en vis-à-vis des marques rouges, qui sont les positions théoriques des raies du xénon.

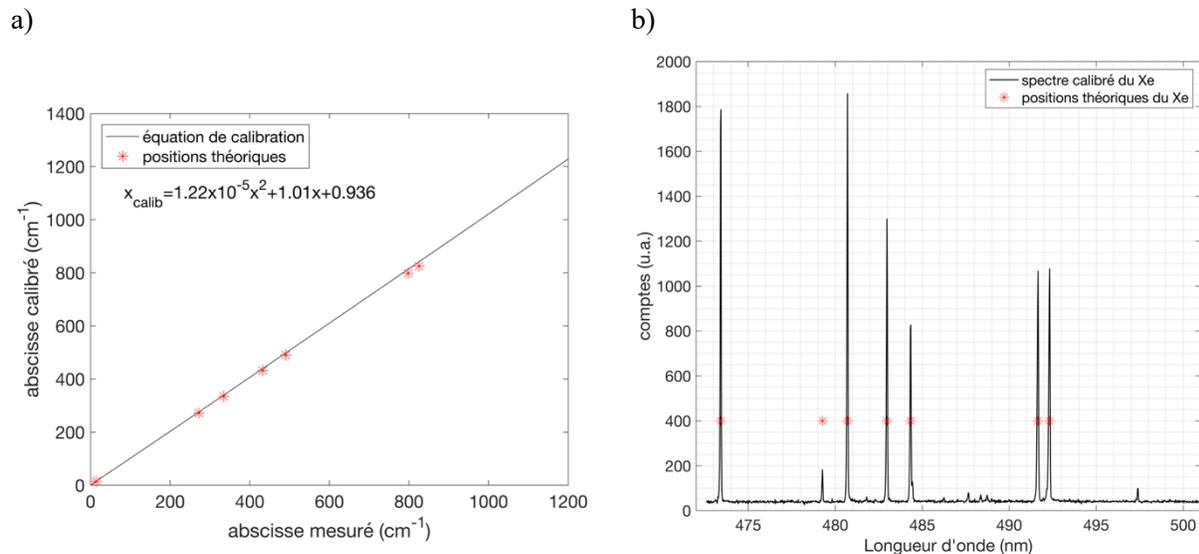


Figure 1.12 a) Calibration des pics expérimentaux avec les positions théoriques du xénon. b) Spectre du xénon calibré par rapport aux positions des raies théoriques (astérisques rouges).

1.6.10 Traitement des spectres

Après la calibration, le principal traitement que les spectres ont subi concerne la ligne de base. La ligne de base peut être causée par divers éléments du spectre, notamment la fluorescence de diverses molécules organiques, la fluorescence de contaminants, ou par la traîne du pic de diffusion Rayleigh sur

l'échantillon [34]. Souvent, cette ligne de base peut changer l'aspect des pics Raman et en rendre difficile l'analyse. C'est pourquoi, il est préférable d'apporter une correction au spectre en soustrayant cette ligne pour chaque spectre. À cette intention, j'ai écrit un script à l'aide du logiciel Matlab. Le script permet de choisir des coordonnées sur le spectre non traité dans le but de modéliser la ligne de base numériquement. La modélisation se fait en utilisant une commande d'interpolation d'un polynôme de troisième degré dans Matlab (commande « spline ») entre ces points choisis. Les points sont choisis stratégiquement pour que l'interpolation soit la plus fidèle possible à la ligne de base. Finalement, la ligne de base modélisée est soustraite du spectre original. La Figure 1.13 montre un aperçu de ce procédé. Dans le spectre de la Figure 1.13, nous n'avons pas tenu compte du pic Rayleigh ni de la bande apparaissant entre 50 cm^{-1} et 100 cm^{-1} pour la modélisation de la ligne de base étant donné que la partie du spectre inférieure aux nombres d'onde de 100 cm^{-1} sera coupée et exclue des analyses.

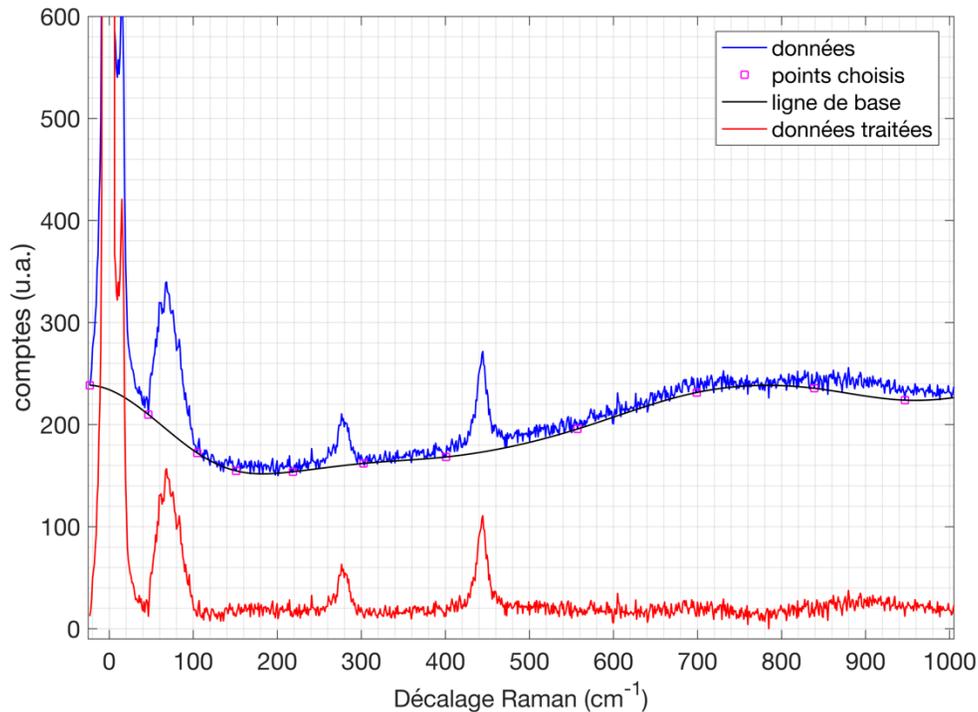


Figure 1.13 Exemple de la soustraction d'arrière-plan.

Nous avons constaté la présence d'une bande allant de 50 cm^{-1} à 100 cm^{-1} dans tous nos spectres acquis avec le réseau de diffraction de 2400 l/mm . Sur nos spectres ayant été acquis avec le réseau de diffraction de 1200 l/mm , cette bande est plus large et commence à 100 cm^{-1} et sa queue s'étale jusqu'à 800 cm^{-1} . Cette bande a été identifiée comme un artefact de notre montage Raman puisque, en plus d'apparaître sur les spectres des nanoparticules de MgO, elle apparaît également sur le spectre du MgO

cristallin et celui du silicium. Étant donné que cela constitue une erreur non identifiée dans le montage, tous nos spectres ayant été acquis avec le réseau de 2400 l/mm seront coupés pour les nombres d'onde inférieurs à 100 cm^{-1} . De même, tous nos spectres acquis avec le réseau de 1200 l/mm seront coupés pour les nombres d'onde inférieurs à 800 cm^{-1} .

1.7 L'effet Raman du premier ordre sur le MgO cristallin

Ainsi, pour un laser de 473 nm de longueur d'onde, $k = 2,1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. En comparaison à la frontière de la première zone de Brillouin $\pi/a_0 = 7,5 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$, on voit que le nombre d'onde de la lumière incidente est très petit ($k \ll \pi/a_0$), c'est pourquoi, les transitions Raman se font pour des $k \approx 0$ (flèche verte autour de $k = 0$ sur la Figure 1.14). De plus, étant donné que les photons n'ont pas de masse, ils ne peuvent pas transférer de quantité de mouvement au réseau cristallin du matériau et donc, toutes les transitions impliquant l'effet Raman sont purement verticales sur le diagramme de dispersion ($\omega_{\text{photon } 1}$) [35].

1.7.1 Définition de pics Raman de premier ordre

Dans ce scénario, un photon interagit seulement avec un phonon, il s'agit de l'effet Raman de premier ordre. Ainsi, dans le diagramme de dispersion, la transition Raman se produit sans variation du vecteur d'onde du cristal (aucun déplacement horizontal sur l'axe des k), et donc cette transition est verticale (voir flèche 1 sur Figure 1.14) et se produit seulement au centre de la première zone de Brillouin à $k/a_0 = 0$. Mais il y a des cas où la transition Raman du premier ordre peut se produire avec l'intervention d'un défaut dans le réseau cristallin.

1.7.2 Défauts dans la structure et effet Raman du deuxième ordre

Nous avons vu que l'effet Raman de premier ordre se produit verticalement, un photon interagissant seulement avec un phonon. Ainsi, dans le diagramme de dispersion, la transition Raman se produit sans variation du vecteur d'onde du cristal (aucun déplacement horizontal sur l'axe des k), et donc cette transition est verticale (voir flèche 1 sur Figure 1.14) et se produit seulement au centre de la première zone de Brillouin à $k/a_0 = 0$.

Des cas existent où une transition Raman oblique de premier ordre se produit (flèche en rose sur Figure 1.14). Cela ne peut se faire qu'en impliquant la contribution d'une autre Δk qui provient d'un défaut du cristal. Un défaut dans le réseau cristallin crée localement une variation de quantité de mouvement $\overline{\Delta k}_{\text{défaut}}$ non nulle dans le cristal. Pour que la transition Raman se produise, le photon doit avoir

exactement la fréquence angulaire requise, ici $\omega_{\text{Photon 2}}$. En résumé, à cause de ce défaut dans la structure du cristal, il est possible qu'un phonon d'une fréquence angulaire différente que $\omega_{\text{Photon 1}}$ soit activé. Il s'agit alors de $\omega_{\text{Photon 2}}$ qu'on pourra voir sur le spectre Raman.

La transition Raman de deuxième ordre est une transition impliquant la participation d'un photon et de deux phonons. Pour que cette transition soit verticale, il faut que les Δk des deux phonons soient égales mais de direction opposée. La fréquence angulaire du photon impliqué dans cette transition sera différente de celle d'une transition de premier ordre. Cela se manifestera sur le spectre Raman par des pics distincts par rapport aux pics du premier ordre. De plus, étant donné que la probabilité de trouver deux phonons de même nombre d'onde mais de direction opposée est plus faible, ces pics du deuxième ordre seront moins intenses.

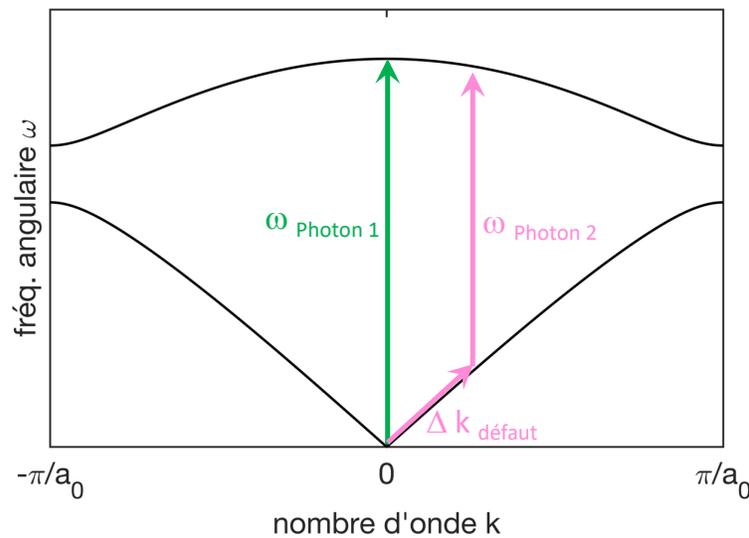


Figure 1.14 Diagramme de dispersion pour un cristal à deux atomes dans la cellule primitive.

1.7.3 L'effet Raman dans les molécules

La spectroscopie Raman permet non seulement de voir les modes normales de vibration des phonons dans le volume du cristal mais permet aussi de détecter les molécules qui sont adsorbées sur la surface du cristal.

Dans la section 1.4, il a été démontré que les fréquences de vibration sont fonction de la masse et de la force du lien entre les atomes (représenté par la constante de rappel du ressort entre les masses). Ainsi, dans une molécule, la fréquence de vibration entre les atomes dépend de la masse de ceux-ci et de la force de la liaison. On voit que selon l'équation (10) $\omega^2 = f(C, m_1, m_2)$, le carré de la fréquence ω est proportionnel à m/m^2 . Cela implique que la fréquence est proportionnelle à $\sqrt{C/m}$. C'est pourquoi, en spectroscopie Raman, selon la masse et la force de la liaison qui lie les atomes, chaque ion ou ion composé a sa signature dans le spectre. En général, les vibrations d'élongation (« stretching ») entre deux atomes m_1 et m_2 ont une fréquence plus élevée que les vibrations de cisaillement (« bending »). De plus, pour les fréquences de vibration d'élongation ont leur place selon la masse des atomes qui constituent l'ion composé OH^- . Par exemple, l'ion composé carbonate CO_3^{2-} se trouve près des 1050 à 1100 cm^{-1} . Tandis que l'ion composé OH^- se trouve dans les fréquences 3600-3700 cm^{-1} étant donné la masse plus faible de l'hydrogène et de l'oxygène.

Les fréquences de vibration en Raman entre les atomes d'un ion composé dépendent aussi de l'atome à laquelle l'ion composé est lié. Par exemple, le carbonate lié avec le magnésium aura une fréquence Raman différente que le carbonate lié avec le baryum. Parce que la fréquence d'élongation entre le carbone et l'oxygène sont influencés par le fait que le carbone soit attaché au baryum plutôt qu'au magnésium.

1.8 Les règles de sélection en Raman

1.8.1 Définition générale

Bien que la diffusion Rayleigh soit observable en tout temps et à haute intensité, la diffusion Raman n'est observable qu'à faible intensité et sous certaines conditions. Pour une molécule, la condition pour qu'un mode vibrationnel Raman soit actif dépend du terme

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_{q_0} \quad (29)$$

dans l'équation (17). Si ce terme est non nul, alors le mode Raman associé peut être observé dans le spectre. Ce terme est la condition qui constitue les règles de sélection en Raman. D'un point de vue concret, un mode Raman sera actif si son nuage électronique se déformera ou changera de volume durant la vibration de la molécule. Prenons par exemple le cas du CO_2 :

Pour l'étirement symétrique où les deux O s'éloignent simultanément du C, la polarisabilité varie de manière symétrique par rapport à la coordonnée normale q . Ainsi, la dérivée de la polarisabilité en fonction de q est nulle à $q = 0$ Figure 1.15 (a). Par contre, sur la Figure 1.15 (b), la polarisabilité est élevée du côté droit alors qu'elle est plus faible du côté gauche, ce qui donne une dérivée non nulle à $q = 0$. Le mode symétrique du CO_2 est donc inactif en Raman alors que le mode antisymétrique est actif.

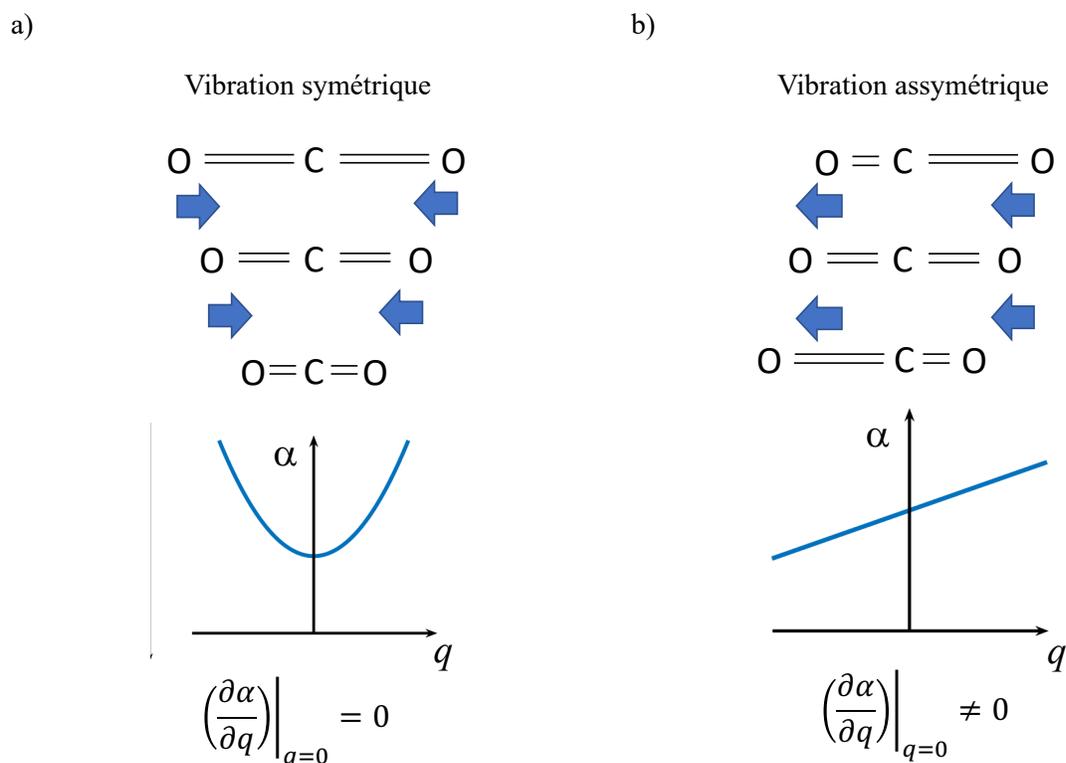


Figure 1.15 Vibrations symétrique (a) et assymétrique (b) du CO_2 .

Pour un cristal, ce qui détermine si un mode Raman qui apparaît dans le diagramme de dispersion est actif ou inactif en Raman est déterminé par les règles de sélection qui dépendent de la symétrie du cristal et par conséquent, du groupe d'espace dans lequel se trouve le cristal. Indépendamment de cela, il existe aussi des règles de sélection liées à la polarisation des champs électrique incident et diffusé ainsi que de l'orientation du cristal dans l'espace. Nous n'aborderons pas ces règles de sélection liées à la polarisation du cristal dans cet ouvrage. Il est à noter qu'un cristal peut ne pas avoir de modes actifs en Raman à cause de sa symétrie peu importe son orientation dans l'espace et des polarisations incidente et diffusée.

1.8.2 Les règles de sélection en Raman pour le MgO cristallin

Dans cette partie, nous allons discuter des règles de sélection en Raman du monocristal de MgO. Le groupe d'espace auquel appartient le MgO cristallin est le Fm-3m. Ce groupe d'espace est composé du groupe ponctuel O_h et de l'opération de translation simple. Étant donné que les opérations de réflexion glissée (« glide plane ») ou de rototranslation (« screw axis ») ne s'appliquent pas dans le cas du monocristal de MgO, cela signifie que l'on peut simplement appliquer les opérateurs du groupe ponctuel au MgO pour trouver les modes actifs en Raman. On se réfère au cas du NaCl qui a exactement la même structure que le MgO. Dans la référence [36] il est rapporté que la représentation irréductible du NaCl (et donc du MgO) est

$$\Gamma_{irred} = 2T_{1u} \quad (30)$$

Or, on voit dans la table de caractères du groupe ponctuel O_h [37] (Tableau 1.1), on peut constater que seuls les modes A_{1g} , E_g et T_{2g} sont actifs en Raman. Les modes T_{1g} et T_{1u} sont actifs en infrarouge. Le MgO n'a que le mode T_{1u} et par conséquent il est actif en infrarouge mais inactif en Raman. Ceci explique pourquoi le MgO n'a aucun mode actif en Raman.

Tableau 1.1 Table des caractères du groupe ponctuel O_h

O_h	E	8 C_3	6 C_2	6 C_4	3 C_2	i	6 S_4	8 S_6	3 σ_h	6 σ_d	Fonctions linéaires, rotations	Fonctions quadratiques
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	--	$x^2 + y^2 + z^2$
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	--	--
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0	--	$(2z^2 - x^2 - y^2,$ $x^2 - y^2)$
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)	--
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1		(xz, yz, xy)
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1		
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	+1		
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0		
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	+1	0	+1	+1	(x, y, z)	
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	-1	0	+1	-1		

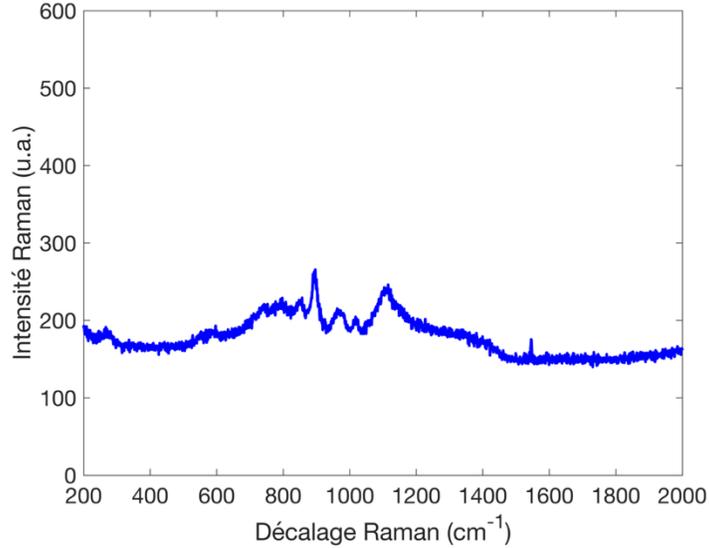


Figure 1.16 Spectre Raman du MgO monocristallin. Les pics de faible intensité visibles sont les modes Raman du deuxième ordre du MgO.

Le graphique de la Figure 1.16 est le spectre Raman du MgO (100) monocristallin pris avec un spectromètre Raman confocal dans nos laboratoires avec un laser DPSS de $\lambda = 473$ nm, dont la puissance devant l'objectif est 25 mW. Le spectre a été pris en intégrant pendant 600 secondes au total (5 spectres de 120 secondes chacun moyennés pour diminuer le rapport signal sur bruit). Le signal diffusé a été dispersé par un réseau monochromateur de 2400 l/mm avant la détection. Les détails techniques sur notre système Raman sont décrits à la section 1.6 de cet ouvrage. Le spectre Raman du monocristal de MgO est dépourvu en modes Raman du premier ordre tel que stipulé par la théorie. Cependant, on peut constater la présence de modes Raman de faible intensité qui s'étendent de 700 à 1400 cm^{-1} . Il a été rapporté par Manson et al. que ce sont des modes Raman du deuxième ordre [38]. Ces modes du deuxième ordre sont plus faibles en intensité comparativement à ceux du premier ordre étant donné que la probabilité d'avoir l'interaction d'un photon avec deux phonons de quantité de mouvement égales mais se propageant dans des directions opposées est plus faible que celle d'avoir un photon et un phonon.

1.9 Revue de littérature sur les propriétés Raman dans le MgO

Malgré le fait que le monocristal de MgO est inactif en modes Raman du premier ordre, nous avons vu plusieurs travaux d'auteurs dans la littérature qui ont observé des modes Raman du premier ordre pour le MgO.

Un des pionniers à faire des mesures de spectroscopie Raman sur le MgO sous forme de particules est Ishikawa et son équipe [39]. Ces derniers comparent les spectres Raman du MgO sous quatre formes : des cubes de 10 mm de côté, la poudre moulue de ces cubes, des particules fines de taille 100 nm et des particules ultrafines de taille 10 nm. L'équipe d'Ishikawa rapporte que le MgO sous forme de particules de 100 nm et de 10 nm a des pics de premier-ordre dans leur spectre Raman : 280 cm^{-1} , 445 cm^{-1} , 1088 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} . Il est à noter que ces pics n'apparaissent pas sur leurs cubes de MgO de 10 cm de côté. Sachant que le cristal de MgO aux dimensions macroscopiques est inactif en Raman du premier ordre, ils interprètent ces résultats en soutenant qu'il y a relaxation des règles de sélection à cause de la taille nanométrique des échantillons de 100 nm et de 10 nm de MgO qui font en sorte que les règles de sélection pour le cristal massif ne s'appliquent plus. Ishikawa et al. reposent leur argumentation sur le diagramme de dispersion des phonons du MgO de Sangster et al. déterminé à partir de mesures de diffusion inélastique de neutrons [21]. Selon Ishikawa, le pic à 446 cm^{-1} correspond au mode TO (393 cm^{-1}) du diagramme de dispersion, tandis que le pic à 280 cm^{-1} est associé au mode TA (301 cm^{-1}) du même diagramme. Ils font ces considérations à cause du fait que le diagramme de la densité des phonons calculé par Sangster a beaucoup de modes autour de 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} et donc qu'il y a très probablement des mécanismes tels que des défauts de cristal ou autre qui peuvent contribuer à activer ces modes phonons facilement. Quant au pic à 1088 cm^{-1} , étant donné qu'il ne figure pas dans le diagramme de dispersion des phonons, il est attribué à un mode de surface bien que sa fréquence ne soit pas comprise entre les modes TO et LO. En ce qui concerne le pic à 1120 cm^{-1} , aucune justification n'est faite sur son origine. Tous les auteurs subséquents à Ishikawa qui observent les pics $275\text{-}280\text{ cm}^{-1}$ [40], [41], [42] et $442\text{-}446\text{ cm}^{-1}$ [40], [41], [42] se réfèrent à l'ouvrage d'Ishikawa pour justifier leur origine de sorte que ces pics sont devenus la signature des nanoparticules de MgO.

Morozov et al. ont aussi caractérisé le MgO sous forme de nanoparticules (tailles moyennes de 30 nm à 80 nm) [42]. Les pics Raman observés sont à 275 cm^{-1} , 370 cm^{-1} , 448 cm^{-1} , 560 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , and 1120 cm^{-1} . Ils justifient les pics 275 cm^{-1} , 448 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , and 1120 cm^{-1} de la même manière qu'Ishikawa. Selon Morozov et son équipe, le pic à 370 cm^{-1} correspond au mode phonon LA dans la courbe de dispersion (Figure 1.17). Les auteurs assimilent les modes à 1080 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} à des modes de surface bien qu'ils ne se trouvent pas dans la région comprise entre les fréquences TO-LO. Pour ce qui est du mode 960 cm^{-1} , Morozov l'attribue au mode LO (722 cm^{-1}) dans le diagramme de dispersion.

D'autres auteurs comme Böckelmann ont aussi synthétisé des nanoparticules de MgO ayant deux distributions de tailles (30 nm et 60 nm) en utilisant trois méthodes de synthèse différentes [43]. La

spectroscopie Raman des nanoparticules de MgO qui ont une taille moyenne de 30 nm a produit des pics à 595 cm^{-1} , à 719 cm^{-1} et à 1096 cm^{-1} , peu importe la méthode de synthèse tandis que celles dont la taille moyenne est de 60 nm ont généré des modes à 592 cm^{-1} et 1088 cm^{-1} . Jusqu'à ce jour, il semble qu'il n'y ait aucun autre auteur qui n'ait rapporté les modes 595 cm^{-1} et 592 cm^{-1} . L'auteur et son équipe reconnaissent que l'origine du pic à 978 cm^{-1} , qui est présent sur certains de leurs échantillons est obscur.

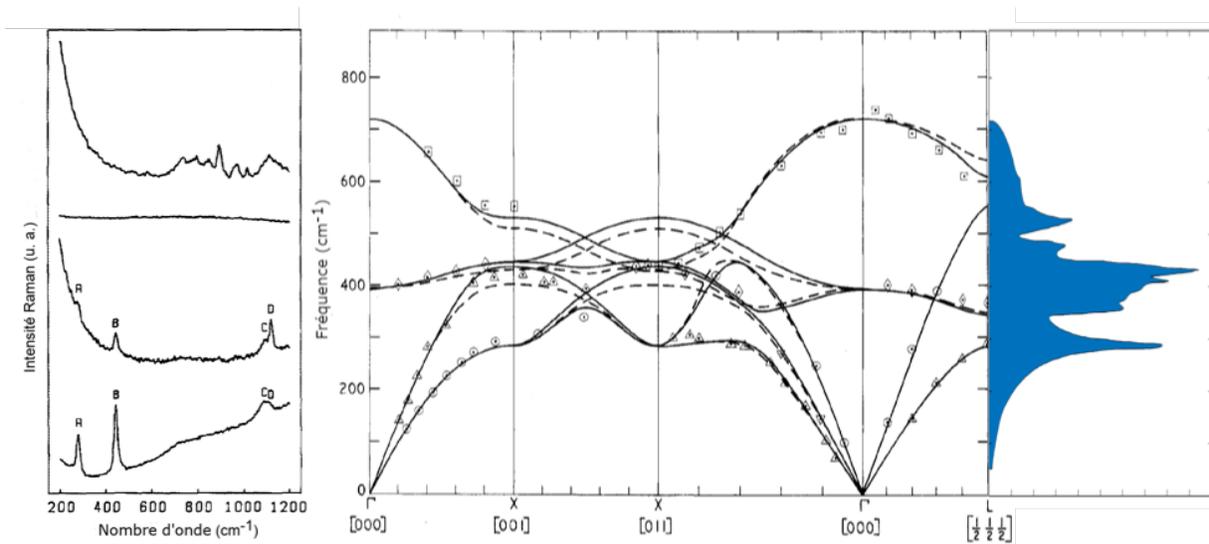


Figure 1.17 À gauche, les spectres Raman de quatre échantillons de MgO (de bas en haut : particules ultrafines de 100 \AA ; fine particules 1000 \AA ; poudre moulue d'un monocristal ; monocristal) Adapté de K. Ishikawa, N. Fujima, and H. Komura, "First-order Raman scattering in MgO microcrystals," *J Appl Phys*, vol. 57, no. 3, pp. 973–975, 1985 (<https://doi.org/10.1063/1.334701>) avec la permission de AIP Publishing. Au centre, le diagramme de dispersion des phonons calculé par Sangster et al. [21]. À droite, la densité des états des phonons. Les figures du centre et de la droite ont été adaptées de M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, "Lattice dynamics of magnesium oxide," *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 3, no. 5, pp. 1026–1036, May 1970 (doi:10.1088/0022-3719/3/5/017), © IOP Publishing. Reproduit avec permission. Tous droits réservés.

L'équipe de Savio a fait des mesures de modes vibrationnels sur les films très minces de MgO de différentes épaisseurs déposés sur un substrat d'argent [44]. Savio et ses coéquipiers ont mesuré des modes phonons dits « de surface » pour le film de MgO par la technique du HREELS. Les phonons de surface sont des phonons qui se propagent uniquement le long de la surface d'un matériau et qui sont évanescents dans son volume [45]. Savio et al. ont observé le phonon optique de surface Fucks-Kliewer dont la fréquence varie entre 572 et 677 cm^{-1} et le phonon de surface Wallis à 524 cm^{-1} . La fréquence du phonon Fucks-Kliewer dépend de l'épaisseur du film de MgO. Le mode de surface Wallis se décale à 508 cm^{-1} quand l'épaisseur est inférieure à une mono-couche. Un autre mode de surface est observé autour de 427 cm^{-1} pour les films ultra-minces (mono-couche et sous-mono-couche) mais son origine demeure obscure.

L'équipe de Parlinski a simulé des plaques de MgO (001) d'une épaisseur de cinq mono-couches [46]. Parlinski et ses coéquipiers ont trouvé une DOS (densité de modes de phonons) différente pour le volume et pour celle de la surface de ce système.

L'équipe de Lagos [47] a mesuré les modes phonon massif (c'est-à-dire dans le volume) et de surface pour des nanocubes individuels de MgO. Pour le nanocube de 150 nm de côté, des phonons massifs de 90 meV et 45 meV ainsi qu'un phonon de surface ont été détectés à environ 68 meV par EELS (« electron energy-loss spectroscopy » de l'anglais). Cette équipe a aussi mesuré le mode de surface Fuchs-Kliwer à environ 80 meV sur les surfaces du nanocube. Pour le nanocube de 100 nm, des modes phonons de surface de 69 meV et 78 meV ont été détectés ainsi que des modes phonons massifs de 50 meV et de 88 meV. D'autres modes de surface et en massif ont également été détectés pour un nanocube de plus petite taille. En l'occurrence, les fréquences Raman de ces nanocubes varient grandement d'une part en fonction de la taille des nanocubes, d'autre part en fonction de l'emplacement spatial sur le nanocube. Il faut néanmoins prendre garde au fait que le EELS, n'étant pas soumis aux règles de sélection du Raman, permet de détecter les modes vibrationnels du matériau, même ceux qui pourraient être inactifs en Raman. L'existence de ces modes phonon massif ou de surface ne signifie donc pas qu'ils sont tous actifs en Raman.

Les modes Raman qui apparaissent sur le spectre dépendent de la configuration du matériau, en d'autres mots, selon que le MgO soit sous la forme de nanoparticule, ou de nanocube ou de nanotube, des modes Raman apparaissent. Comme preuve à l'appui, Chen et al. [48] ont simulé des nanotubes de MgO et selon leurs calculs, ils observent des modes Raman (modes de respiration et des modes de torsion) malgré le fait que le MgO massif est inactif en Raman.

1.10 La provenance des phonons activés

La provenance de ces phonons activés peut être multiple. Dans cette section, nous allons examiner les causes qui engendrent l'activation de phonons interdits en Raman. En premier lieu, on retrouve les modes phonon provenant de défauts et d'un désordre dans la structure du cristal. En deuxième lieu, on mentionnera les phonons activés par la présence d'isotopes dans le cristal.

1.10.1 Modes de surface provenant de défauts et de désordre de la structure cristalline

La présence d'un défaut ponctuel (lacune ou interstitiel) dans la structure d'un réseau cristallin a un impact sur la symétrie d'un cristal [49]. En effet, la symétrie de translation est brisée et par conséquent, le groupe d'espace est réduit à un groupe ponctuel. Comme la symétrie du cristal est réduite, il en résulte des représentations irréductibles différentes que celles du cristal parfait qui permettent que des modes Raman différents soient activés.

À titre d'exemple, des expériences Raman ont été menées sur des flocons plats de MoS₂ enduits de défauts de haute concentration. La bande D (autour de 1350 cm⁻¹ pour le graphène [50]) a été une référence pour déterminer la concentration de ces défauts ainsi que la taille des nanocristaux. Ces défauts, qui ont été créés par bombardement d'ion Mn⁺ sur les feuillets de MoS₂, sont la cause de l'élargissement des modes E_{2g}^1 et A_{1g} , de l'activation de plusieurs pics en une bande autour de 227 cm⁻¹. En l'occurrence, des défauts qui donnent lieu à un bris de symétrie peuvent activer des modes Raman interdits.

Outre les défauts ponctuels ou linéaires dans la structure, le désordre dans la cristallinité du matériau peut déclencher l'activation de modes Raman. Les phonons en bordure de zone (appelés zone-edge phonons) n'apparaissent que dans les processus Raman d'ordre supérieur à deux [51]. Ces modes sont sensibles au désordre de courte portée par exemple la nature cristalline ou amorphe de l'échantillon. Les effets de taille finis dans le cas de nanoparticules peuvent aussi contribuer à l'apparition de modes interdits [52].

Des expériences Raman ont été menées par Ingale et son équipe sur des verres dopés de semiconducteurs et un monocristal mixte de CdS_xSe_{1-x}. [52]. Ces expériences montrent que la diffusion Raman en bordure de zone de Brillouin joue un rôle important sur des verres dopés de semiconducteurs. En d'autres mots, la non-cristallinité du matériau cause l'activation de phonons qui étaient autrement inactifs, tel qu'expliqué dans la section 1.7.2. Pour le cristal mixte de CdS_xSe_{1-x}, les modes Raman du CdS et du CdSe respectifs sont tous les deux activés. De plus, les fréquences de ces modes phonons dépendent de la concentration respective du S et du Se.

En résumé, des modes phonon interdits sont activés sur les bords de matériaux 2D comme le MoS₂, WS₂, WSe₂, PtS₂, etc. Le spectre Raman acquis sur les bords de ces matériaux laisse voir de nouveaux pics qui sont des modes Raman interdits et non détectables dans le centre, loin des bords du matériau [53], [54]. Cela suppose que le bris de symétrie occasionné par la bordure de l'échantillon cause l'apparition de phonons.

1.10.2 Modes de phonons de surface

Tel que rapporté par plusieurs auteurs [44], [47], des modes phonons dits de surface ont été observés sur les nanostructures de MgO. Les phonons de surface se propagent uniquement le long de la surface d'un matériau et sont évanescents dans le volume. Pour un cristal massif, la surface constitue une brisure de symétrie de la périodicité du cristal et provoque un changement de Δk qui pourrait causer l'apparition de phonons de surface.

1.10.3 Modes de phonon causés par la présence d'isotopes

Imaginons que le réseau cristallin du matériau est parsemé d'isotopes qui ont une charge électrique identique aux atomes du réseau mais de masse différente [55]. Ces isotopes vont causer un changement local sur l'énergie cinétique et potentielle du cristal. Les cellules primitives qui contiennent ces isotopes subiront une déformation locale qui s'atténuera sur les cellules primitives avoisinantes. Malgré le fait que cette déformation sera relaxée sur une courte à moyenne portée, elle est suffisante pour induire des changements dans le diagramme de dispersion des phonons, par conséquent sur les propriétés physiques du matériau, ce qui paraîtra sur le spectre Raman.

Les phonons sont des vibrations des atomes du cristal autour de leur point d'équilibre. Lorsqu'un phonon se propage, les atomes font des mouvements individuels qui donnent un effet collectif. Lorsque des atomes plus lourds, tels que des isotopes sont incrustés dans le réseau, leur mouvement sera déphasé par rapport au mouvement de l'ensemble à cause de l'inertie. Ainsi, le mouvement collectif des atomes n'est plus une fonction propre (« eigenfunction ») des atomes du réseau original. Si les fonctions propres de l'hamiltonien sont différentes, les valeurs propres (« eigenvalue ») de l'hamiltonien seront aussi légèrement différentes. Ces nouvelles valeurs d'énergie viendront s'ajouter à la valeur d'énergie des atomes-hôtes du cristal, ce qui causera un élargissement du pic Raman dans le spectre.

À titre d'exemple, plusieurs auteurs rapportent l'impact des isotopes dans un cristal sur les spectres Raman. À titre d'exemple, Fuchs et al. comparent le spectre Raman d'un échantillon de germanium à composition isotopique naturelle avec celui d'un échantillon enrichi de ^{70}Ge à 95.9% [56]. Ils notent un décalage évident du pic Raman de l'échantillon contenant une grande quantité d'isotopes par rapport à l'échantillon de germanium à l'état naturel. De plus, le pic de l'échantillon avec isotope s'en trouve élargi. Cet élargissement est probablement dû à l'apparition de nouveaux modes aux alentours du pic principal.

1.10.4 Modes de phonon causés par des impuretés

Finalement, il existe également des modes de phonons qui apparaissent à cause de la présence d'impuretés tel que le chrome dans le cristal du MgO. Il a été expliqué dans la section 1.7.2 que de tels impuretés peuvent donner lieu à de nouveaux pics Raman.

1.11 Le choix des nanoparticules

Nous avons choisi de sonder les propriétés Raman du MgO sous forme de nanoparticules à cause de plusieurs raisons. Premièrement, la taille des nanoparticules est de l'ordre du nanomètre. Un cristal est une répétition de la cellule primitive un très grand nombre de fois dans les trois dimensions x , y et z . Dans le cas des nanoparticules, la diminution de taille fait en sorte que le cristal n'est plus périodique sur une très grande distance. L'effet de taille finie de la nanoparticule diminue la symétrie du cristal et l'on s'attendrait à voir s'il y a des modes Raman qui sont activés sur le MgO qui est normalement inactifs en Raman. Deuxièmement, les nanoparticules ont une petite taille, ce qui veut dire que le ratio surface sur volume est très grand pour des particules de taille nanométrique. Sachant que la surface est un bris de symétrie par rapport au volume du cristal, les nanoparticules sont des matériaux idéaux (ont la géométrie et la taille idéales) pour observer les phonons de surface.

L'intensité des phonons de surface sur le spectre dépend de la quantité de surface disponible sur le matériau. Plus la surface de la nanoparticule est grande, plus les phonons de surface seront intenses sur le spectre. Ainsi, nous avons prévu de faire des spectres Raman sur des nanoparticules de plusieurs tailles différentes afin de mieux voir la dépendance des phonons de surface avec la surface.

1.12 Objectifs de la thèse

Après toutes ces considérations, on se rend compte que si le MgO cristallin a été bien étudié, les propriétés Raman des nanoparticules de MgO quant à elles nécessitent que l'on se penche dessus. C'est pourquoi dans le cadre de cette thèse de doctorat, nous avons défini nos objectifs de la manière suivante :

1. Déterminer quelle est la nature des pics Raman que l'on observe sur les nanoparticules de MgO? Est-ce qu'il s'agit de modes phonons qui ont été activés à cause des isotopes? Est-ce qu'il s'agit de modes de surface qui paraissent à cause des effets de taille finie? Ou bien s'agit-il de modes phonons activés à cause des défauts sur la surface ou dans la nanoparticule?
2. Est-ce qu'il y a réellement eu relaxation des règles de sélection en Raman dans le MgO à cause de la taille des nanoparticules ? Comme les lois de la physique ne s'appliquent pas de la même

manière pour les nanomatériaux à cause de leur petite taille et de leur dimensionnalité, est-ce que les règles de sélection aussi changent à cause de l'effet nanométrique?

3. Est-ce que la taille des nanoparticules a un impact sur les fréquences des modes?
4. Quels sont les paramètres qui influencent l'apparition et la disparition des modes Raman sur le MgO? Est-ce que la taille des nanoparticules a un impact sur les fréquences des modes qui apparaissent ?

CHAPITRE 2 : ANALYSES PAR SIMULATION ET EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

2.1 Simulations sur Crystal17

Pour voir si les nanoparticules de MgO ont effectivement des modes Raman actifs à cause de la diminution de la taille, nous avons entrepris des simulations avec le logiciel Crystal17 [57]. Crystal est un logiciel qui permet de faire de la théorie de la fonctionnelle de la densité (« Density Functional Theory » de l'anglais ou DFT) avec une interface plus facile à utiliser.

2.1.1 Bases théoriques de la DFT

L'équation de Schrödinger nécessite de calculer la position, la vitesse, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique de chaque particule chargée (électron ou noyau) d'une configuration atomique. Pour une structure composée de 64 atomes telle que celle de la Figure 2.1, le coût computationnel est trop élevé en termes de CPU et de temps. Heureusement, on peut éviter ce problème grâce au théorème de Hohenberg-Kohn, parce que ce théorème énonce que l'énergie de l'état fondamental du nuage d'électrons dans un solide est une fonctionnelle unique de la densité d'électrons [58]. Il est plus judicieux de calculer une fonction, la densité d'électrons, plutôt que de calculer les positions en trois dimensions des N électrons qui, en plus, dépendent les unes des autres. C'est pourquoi les physiciens numériques ont recours à des méthodes telles que la DFT. Le principe de la DFT est de trouver la fonction d'onde qui est une solution de l'équation de Kohn-Sham :

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff} \right) \psi = E\psi \quad (31)$$

L'équation de Kohn-Sham consiste à remplacer l'énergie potentielle électrique dépendante de la position des N électrons, en un potentiel effectif. Le potentiel effectif V_{eff} qui tient compte de l'interaction des noyaux des atomes et d'un champ électrique extérieur (V_{ext}), de la répulsion de Coulomb des électrons qui dépend de la densité des électrons ($V_{Hartree}$) et un terme d'échange-corrélation qui tient compte des effets quantiques comme la répulsion de Pauli (V_{XC}).

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\rho(\vec{r})) + V_{XC}(\rho(\vec{r})) \quad (32)$$

Les termes V_{ext} et $V_{Hartree}$ sont exacts et immuables, mais le terme V_{XC} peut être choisi par l'utilisateur. Dans Crystal17®, le potentiel que nous utilisons pour le calcul de nos simulations est la fonctionnelle

hybride B3LYP qui est formée d'un terme d'échange et d'un terme de corrélation. Le terme d'échange est composé du potentiel exact Hartree-Fock à 20% et de 80% de la fonctionnelle de Becke [59] de paramètre 3. Le terme de corrélation est composé seulement de la fonctionnelle LYP [60]. Un terme de dispersion D_3 a été ajouté pour tenir compte des forces de dispersion de London.

2.1.2 Simulation du nanocrystal

Tout d'abord, la structure de MgO a été simulée dans l'étape de l'optimisation de géométrie. Les paramètres initiaux pour la conception du cristal de MgO ont été donnés comme valeur de départ. Parmi ces paramètres, on retrouve le groupe d'espace auquel appartient le cristal de MgO (No 225), son paramètre de maille (4,21 Å), et les coordonnées fractionnaires des atomes des ions Mg^{2+} et de O^{2-} . À l'aide de ces paramètres, Crystal17® optimise la géométrie. L'énergie de la structure est calculée et le gradient qui permet d'indiquer les nouveaux paramètres qui minimiseraient davantage l'énergie sont calculés et ainsi de suite jusqu'à ce que l'énergie soit totalement minimisée. L'étape d'optimisation de géométrie permet de donner le paramètre de maille optimal ainsi que la position des atomes qui minimisent l'énergie de la structure. Ensuite, du cristal de MgO est extrait une nanoparticule de $4 \times 4 \times 4$ atomes.

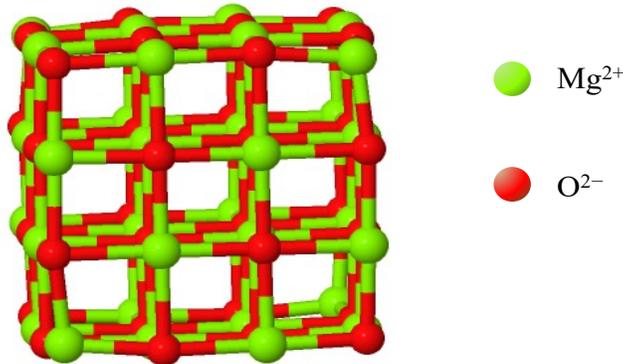


Figure 2.1 Nanoparticule de MgO $4 \times 4 \times 4$ dont la géométrie a été optimisée avec Crystal17®. La convexité des faces est une conséquence de l'optimisation de l'énergie.

On remarque que la structure optimisée apparaît légèrement bombée parce que c'est cette configuration qui minimise l'énergie. En géométrie, de tous les solides équivalents, c'est la boule qui a la plus petite aire totale. La structure volumique du cristal de MgO est très stable énergétiquement. Mais la surface du MgO, qui est une discontinuité du volume, coûte de l'énergie parce qu'elle est un bris de symétrie du

volume. Donc pour minimiser la surface, la structure se bombe pour minimiser la surface exposée de la structure.

2.1.3 L'ensemble de bases

Crystal17® utilise l'approximation des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques pour construire le magnésium et l'oxygène. Dans la section ensemble de bases (« basis sets »), chaque orbitale atomique (s , p , d , f , ...) est approximée par des gaussiennes. Pour chaque espèce atomiques (Mg ou O), le nombre de couches électroniques est spécifié. Pour chaque couche électronique, on spécifie le type d'ensemble de bases. Dans notre code, nous choisissons l'ensemble de base dit « général » où les informations suivantes sont données en entrée : l'exposant et le coefficient contracté, le type de couche électronique (s , sp , p , d , ...), le nombre de gaussiennes primitives, la charge électronique et le facteur d'échelle. Les ensembles de base que nous utilisons dans nos simulations sont les ensembles de bases dans la librairie de Crystal17® pour le magnésium [61] et pour l'oxygène[62].

2.1.4 Calcul du spectre Raman par Crystal17®

Le graphique de la Figure 2.2 est le spectre Raman d'un nanocristal de MgO $4 \times 4 \times 4$ tel que représenté sur la Figure 2.1. On peut constater que malgré le fait que le MgO soit inactif en Raman, le nanocristal a plusieurs modes actifs en Raman. La structure $4 \times 4 \times 4$ contient 64 atomes et si l'on traite le nanocristal comme une molécule, il devrait y avoir $3N$ degrés de liberté, c'est-à-dire 192 modes vibrationnels au total. Trois de ces modes sont des modes de translation, trois de ces modes sont des modes de rotation et le reste de ces modes, soit 186 modes, sont des modes vibrationnels en Raman et/ou en infrarouge.

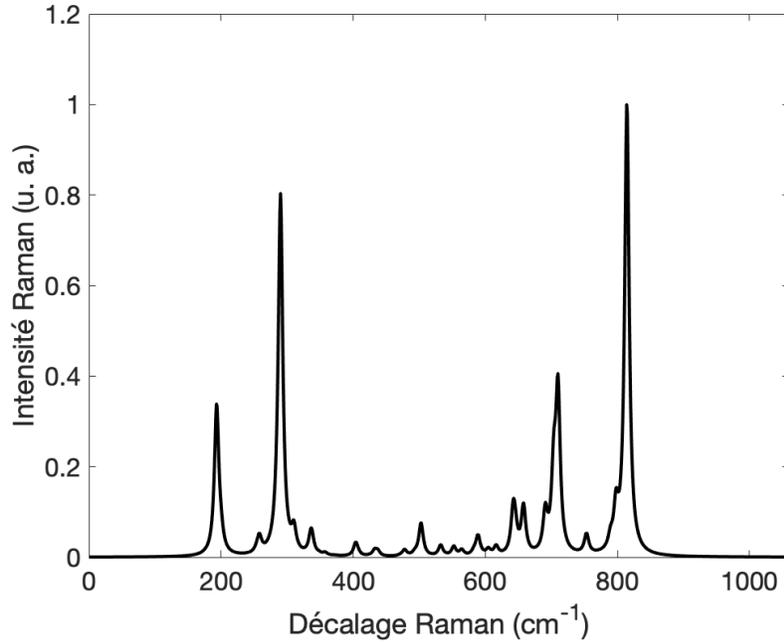


Figure 2.2 Spectre calculé d'une nanostructure $4 \times 4 \times 4$ à l'aide de Crystal17®

2.1.5 Analyse selon la théorie des groupes

On peut voir que ce nanocrystal n'est pas centrosymétrique. En effet, si l'on pose le paramètre de maille a_0 égal à un, les dimensions du nanocrystal deviennent $1,5a_0 \times 1,5a_0 \times 1,5a_0$. On place l'origine au centre du nanocrystal, c'est-à-dire aux coordonnées fractionnaires $(0,75 ; 0,75 ; 0,75)$. Si cette origine sert de centre d'inversion, il est facile de vérifier que le nanocrystal n'est pas centrosymétrique parce qu'un ion Mg^{2+} situé à $(0,25 ; 0,25 ; 0,25)$ qui subit une inversion ne se retrouve pas à la position $(-0,25 ; -0,25 ; -0,25)$, c'est plutôt un ion de O^{2-} qui se trouve à cette position. Cela signifie que selon la règle d'exclusion mutuelle, certains modes peuvent être à la fois actifs en Raman et actifs en infrarouge. Par cette même règle, certains modes peuvent être à la fois inactifs en Raman et inactifs en infrarouge.

Le groupe ponctuel auquel appartient ce nanocrystal est le groupe tétraédral T_d . [63]. Les opérations qui appartiennent au groupe ponctuel T_d (voir le Tableau 2.1 pour la table de caractères) sont l'identité (E), l'opération de rotation de 120° (C_3), l'opération de rotation de 180° (C_2), l'opération de rotation de 90° suivie d'une réflexion selon le plan perpendiculaire à l'axe de rotation (S_4) et l'opération de réflexion (σ_d). Le nanocrystal est invariant sous chacune de ces opérations, c'est pourquoi, le nanocrystal appartient au groupe de symétrie T_d .

Tableau 2.1 Table des caractères du groupe ponctuel T_d

T_d	E	8 C_3	3 C_2	6 S_4	σ_d	Fonctions linéaires, rotations	Fonctions quadratiques
A_1	+1	+1	+1	+1	+1	--	$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	+1	+1	+1	-1	-1	--	--
E	+2	-1	+2	0	0	--	$(2z^2 - x^2 - y^2, x^2 - y^2)$
T_1	+3	0	-1	+1	-1	(R_x, R_y, R_z)	--
T_2	+3	0	-1	-1	+1	(x, y, z)	(xy, xz, yz)

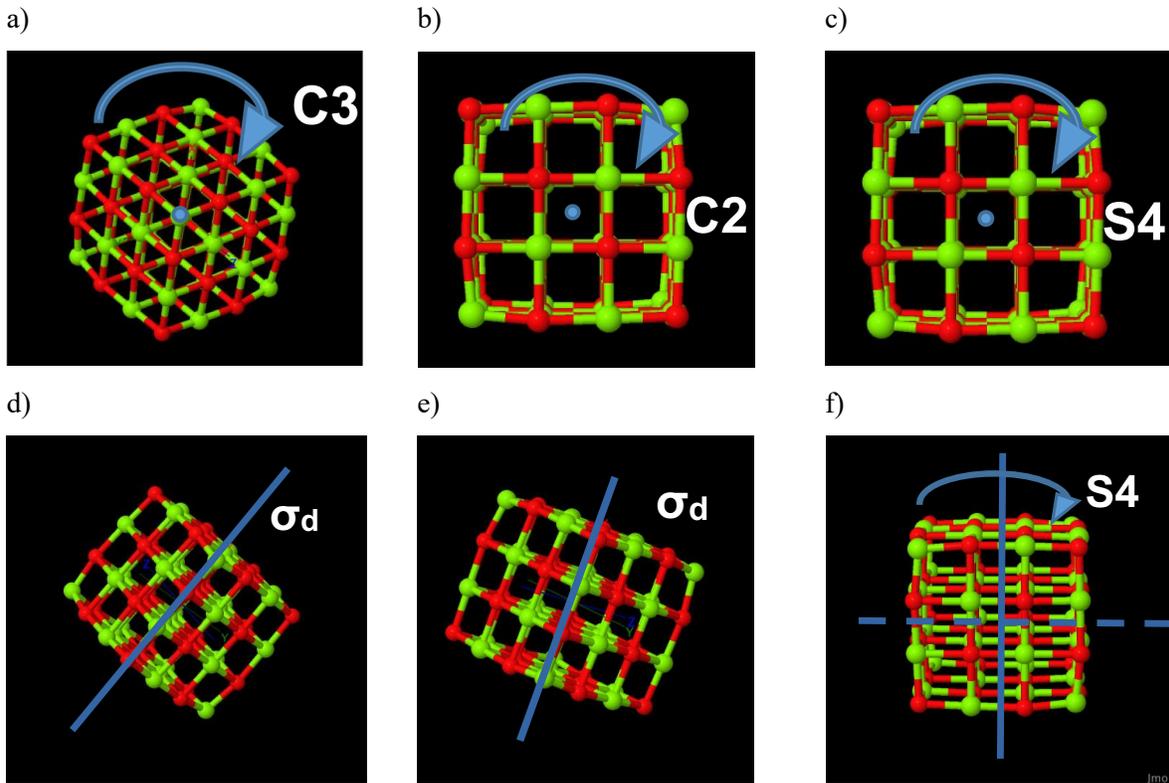


Figure 2.3 Application des opérations du groupe ponctuel T_d sur le nanocristal de MgO simulé. a) Pour l'opération de rotation C_3 , l'axe de rotation est la diagonale du corps du cube; b) pour l'opération de rotation C_2 , l'axe de rotation est celui qui traverse le centre de deux faces parallèles; c) et f) pour l'opération de roto-inversion S_4 , l'axe de rotation est celui qui traverse le centre de deux faces parallèles et le centre d'inversion est l'origine au centre du cristal (voir texte); d) et e) pour l'opération de réflexion diagonale, l'axe de symétrie est le plan qui passe par deux sommets opposés (et non adjacents du cube).

En faisant la démarche pour trouver les symétries des modes vibrationnels de ce nanocristal dans le but de voir quels sont les modes actifs en Raman, nous avons compté le nombre d'atomes qui reste invariant sous chacune des opérations du groupe T_d (voir Tableau 2.2). Ensuite, en multipliant chaque opération

par la contribution par atome inchangé de l'opération en question, on trouve la représentation réductible du nanocristal.

Tableau 2.2 Calcul de la représentation réductible du nanocristal 4×4×4 de MgO

	E	8 C₃	3 C₂	6 S₄	6 σ_d
Atome inchangé	64	4	0	0	16
Contribution par atome inchangé	3	0	-1	-1	1
Γ _{réd}	192	0	0	0	16

Ensuite, on applique l'équation de réduction [63] suivante à chaque opération pour trouver la représentation irréductible du nanocristal.

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi^R \chi_i^R C^R \quad (33)$$

Où les termes a_i sont les coefficients devant les représentations irréductibles A_j , E_j et T_j ; h est le nombre total d'opérations; R représente une opération du groupe ponctuel; χ^R est le caractère de l'opération R dans la représentation réductible; χ_i^R est le caractère de l'opération R dans la représentation irréductible et C^R est le nombre de membres dans la classe de R .

La représentation irréductible de tous les modes sont calculés :

$$\Gamma_{\text{irréd}} = 12 A_1 + 4A_2 + 16E + 20T_1 + 28T_2 \quad (34)$$

En comptant le nombre de modes total de la représentation irréductible $\Gamma_{\text{irréd}}$, on trouve que le nombre de modes au total est bel et bien 192, comme le nombre de degrés de liberté total. En faisant le décompte du nombre de modes au total, il faut tenir compte du fait que les modes E sont doublement dégénérés et les modes T_1 et T_2 sont triplement dégénérés. Ensuite, en regardant la table des caractères, on constate que les modes de translation ont une symétrie T_2 et les rotations ont une symétrie T_1 . Pour obtenir strictement les modes vibrationnels, on soustrait les modes de translation et de rotation.

$$\begin{aligned}
\Gamma_{\text{trans}} &= T_2 \\
\Gamma_{\text{rot}} &= T_1 \\
\Gamma_{\text{vib}} &= \Gamma_{\text{irréd}} - \Gamma_{\text{trans}} - \Gamma_{\text{rot}} \\
\Gamma_{\text{vib}} &= 12 A_1 + 4A_2 + 16E + 19T_1 + 27T_2
\end{aligned}
\tag{35}$$

C'est effectivement le nombre de modes de vibration que Crystal17® nous a donné (voir la liste des modes données par Crystal17® en Annexe I).

En définitive, on voit de manière manifeste qu'un cristal qui est inactif en Raman devient actif en Raman juste parce qu'on a diminué sa taille en un nanocristal 4x4x4. Selon nous, il est évident que l'activation de ces modes est due uniquement à la diminution de la taille, ce qui cause le bris dans la périodicité du cristal du MgO. L'activation de ces modes peut être due à l'augmentation des surfaces exposées à l'air qui cause aussi un bris de symétrie de la périodicité du cristal.

Bien que le massif, c'est-à-dire le volume du MgO n'a pas de modes Raman, notre hypothèse est que tous ces modes sont des modes phonons de surface, parce qu'il y a un bris de symétrie de la périodicité du cristal à cause de la surface. Le MgO sous forme cristalline et le nanocristal de MgO n'appartiennent pas au même groupe ponctuel et groupe d'espace.

2.2 Phonons de surface

Lorsque le laser est focalisé sur un échantillon plat, le signal Raman diffusé qui est recueilli par le détecteur provient d'une zone de forme ellipsoïdale appelée volume focal (voir la section 1.6.3 pour plus de détails). Dans le volume focal, les atomes de la surface de l'échantillon ne représentent qu'une infime partie des atomes dans le volume de l'échantillon (ratio du signal surface/volume très petit). C'est pourquoi, en Raman confocal, pour un échantillon plat, les pics des phonons de surface sont quasiment invisibles sur le spectre. Seuls les pics Raman qui proviennent des phonons dans le massif du matériau apparaissent. C'est pourquoi, il est nécessaire d'utiliser des techniques de spectroscopie de surface telles que le EELS (« electron energy-loss spectroscopy »), le HREELS (« high-resolution electron energy-loss spectroscopy ») ou encore le TERS (« tip-enhanced Raman spectroscopy ») et le SERS (« surface-enhanced Raman spectroscopy ») pour pouvoir observer les phonons de surface.

2.2.1 Tentative d'observer les modes Raman du MgO à l'aide du TERS

À la lumière des simulations sur le logiciel Crystal17®, nous avons entrepris de mesurer ces modes phonons de surface avec la technique de spectroscopie Raman amplifiée par effet de pointe. Communément appelée TERS de l'acronyme « tip-enhanced Raman spectroscopy », ce type de spectroscopie Raman a la particularité d'être munie d'une pointe en métal plasmonique (par exemple, l'or ou l'argent) qui sonde la surface de l'échantillon. Au lieu d'avoir le laser braqué sur l'échantillon, le laser est focalisé sur l'apex de la pointe en métal. Cela a pour effet de générer un plasmon de surface localisé au bout de la pointe. Le plasmon de surface est une oscillation collective des électrons libres à la surface de la pointe métallique à cause de l'onde électromagnétique incidente. L'onde électromagnétique incidente et le plasmon de surface entrent en résonance. La fréquence de cette résonance dépend de la taille de la pointe ainsi que de la permittivité de l'environnement autour de la pointe. Ainsi, on obtient une résonance de plasmon de surface localisée (LSPR de l'anglais « localized surface plasmon resonance »). La LSPR peut être décrite comme un état stationnaire de la lumière du laser qui est confiné sur un très petit grain, dans ce cas, l'apex de la pointe. À cause de la dépendance en $1/r^2$ du champ électrique avec le rayon r de l'apex, cela donne lieu à l'effet de nano-antenne, le champ électromagnétique étant amplifié à cause du rayon très petit de l'apex. Cette LSPR génère autour d'elle un champ électrique proche très intense (augmenté au moins d'un facteur d'environ 10^2 par rapport à l'amplitude du champ électrique incident) mais décroît en puissance de dix en fonction de la distance entre la pointe et la surface à sonder. Grâce à cette pointe, le signal Raman diffusé est d'une part plus sensible et d'autre part plus résolu. Sa sélectivité vient du fait que ce champ électrique proche qui est accessible grâce à la pointe contient une information que le champ lointain n'a pas. Sa sensibilité est donc telle que le signal Raman diffusé provenant des petits éléments de la surface sont désormais visibles avec des pics Raman amplifiés sur le spectre. De plus, la résolution du laser d'un microscope Raman confocal, qui se limitait à une tache focale d'un diamètre de $1.15 \mu\text{m}$ dans notre montage (pour $\lambda = 473 \text{ nm}$ et $NA = 0,50$), peut aller au-delà de cette résolution, grâce à l'effet de pointe. Et donc, on peut avoir l'information spectrale des structures plus petites que $1.15 \mu\text{m}$.

2.2.2 Limitations techniques

Dans nos laboratoires, au cours des nombreux essais qui ont été faits par des étudiants antérieurs, le système TERS a été développé et optimisé pour être opérationnel avec une pointe en or qui a une LSPR lorsqu'un laser rouge ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) est focalisé sur son apex. Les pointes en or que nous utilisons sont fabriqués dans nos laboratoires même par gravure chimique. À l'heure actuelle, notre procédure de gravure la plus performante et suffisamment reproductible est celle qui fonctionne avec la pointe en or.

Ainsi, nous sommes contraints d'utiliser le laser rouge pour générer la LSPR à l'aide de la pointe en or. Des tentatives ont été entreprises par des étudiants dans notre laboratoire pour optimiser le système TERS avec la pointe en argent en utilisant le laser vert, mais plusieurs obstacles sont survenus. Parmi ces obstacles, mentionnons l'oxydation rapide de l'argent à l'air ambiant ainsi que le manque de précision et de rigueur de la procédure de gravure chimique qui donne des pointes peu pointues. Pour toutes les raisons évoquées, nous nous en sommes tenus à l'utilisation du TERS avec le laser rouge.

Pour le MgO spécifiquement, un spectre Raman a été pris avec le laser de longueur d'onde 632.8 nm (voir Figure 2.4) pour en voir la possibilité d'utiliser le TERS pour trouver les modes de surface.

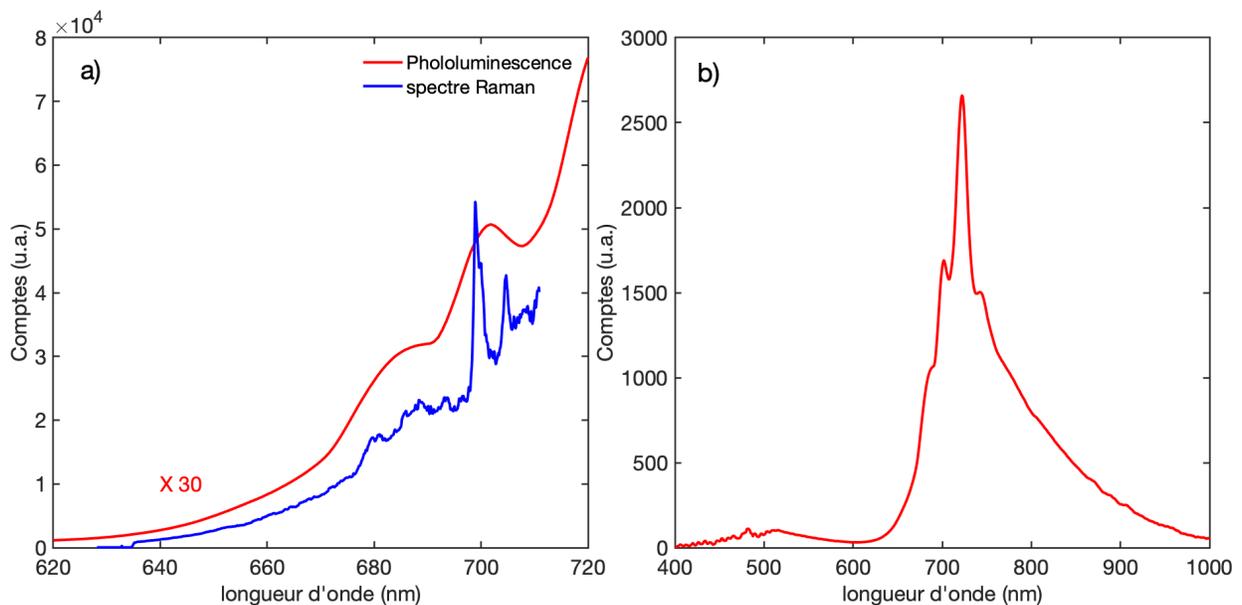


Figure 2.4 a) La courbe bleue est le spectre Raman du monocristal de MgO (100) avec le laser rouge ($\lambda = 632.8$ nm). La courbe rouge est le spectre de photoluminescence du même échantillon avec le laser violet ($\lambda = 405$ nm) pris sur un autre spectromètre.

On voit sur la Figure 2.4 (a) le spectre Raman d'un monocristal de MgO (100) acquis à l'aide du laser rouge ($\lambda = 632.8$ nm). On remarque que le spectre Raman (en bleu) est superposé sur une traîne d'une bande très large (en rouge). La courbe rouge est le spectre de photoluminescence du MgO (voir Figure 2.4 (b)) qui a été prise séparément sur un spectromètre d'absorption avec un laser de 405 nm. L'axe des abscisses a été mis en unités de longueur d'onde pour faciliter la comparaison avec le spectre de photoluminescence. On voit qu'il y a effectivement un amas de pics d'émissions qui s'étendent d'environ 650 nm à 900 nm, ce qui rend difficile de distinguer les pics Raman puisque ces derniers chevauchent les pics d'absorption de la courbe rouge. À cause de ce chevauchement avec la bande de photoluminescence, on constate que le laser rouge n'est pas approprié pour voir les pics Raman du MgO.

En l'occurrence, le chevauchement entre les pics Raman et la traîne et même certains pics de la bande de photoluminescence nous a fait abandonner l'idée de chercher les modes de surface avec le TERS. Nous nous tournons vers d'autres moyens pour observer les modes de surface. Nous avons donc pensé à un matériau qui est toujours du MgO mais qui a intrinsèquement plus de surface : les nanoparticules de MgO. Les nanoparticules sont des particules qu'on pourrait approximer sphériques à première vue, ont un diamètre de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, leur surface est plus grande comparativement à leur volume. Imaginons une nanoparticule dont le diamètre est de 50 nm. Le rapport surface sur volume est

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3}{r} = \frac{3}{25 \text{ nm}} = 120\,000\,000 \text{ m}^{-1} \quad (36)$$

Tandis que pour une sphère de 1 cm de diamètre, le rapport surface sur volume devient :

$$\frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4\pi r^3}{3}} = \frac{3}{r} = \frac{3}{0,5 \text{ cm}} = 600 \text{ m}^{-1} \quad (37)$$

On voit bien que le rapport surface sur volume de la nanoparticule est de loin supérieure à celui de la particule de 1 cm de diamètre. C'est pourquoi, pour mieux déceler les modes phonons de surface, nous choisissons les nanoparticules de MgO.

Lorsque le laser est focalisé sur l'échantillon, il se forme un volume imaginaire appelé « volume focal » (voir l'explication détaillée dans la section 1.6.3 et la Figure 1.8). Le signal Raman diffusé provient de tous les atomes contenus dans ce volume focal. Si l'échantillon à analyser est un monocristal, la quantité d'atomes à la surface sera très petite comparativement à la quantité d'atomes qui se trouvent dans le volume du cristal. Et donc, le signal diffusé provenant des atomes de la surface sera noyé par le signal diffusé provenant des atomes du volume. Mais si l'échantillon à analyser est constitué de nanoparticules, le rapport surface sur volume des nanoparticules étant très grand dans le volume focal. Ainsi, la quantité de signal diffusé provenant des atomes de la surface est de beaucoup supérieure à la quantité de signal provenant des atomes dans le volume des nanoparticules.

Nous avons fait l'acquisition de nanoparticules de MgO de différentes tailles de diamètre pour deux raisons. Premièrement, la plupart du temps, dans la littérature, nous voyons que les modes phonons de

surface dépendent de la taille des nanoparticules. Deuxièmement, le fait d'avoir plusieurs diamètres de nanoparticules permet de voir la dépendance des modes phonons de surface en fonction du diamètre, parce que l'on s'attend à ce que le pic phonon de surface soit plus intense plus le rapport surface sur volume est grand.

CHAPITRE 3: CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES DE MGO ET ÉTUDE SUR LA NATURE DES PICS RAMAN

3.1 Caractérisation TEM

Les nanoparticules de haute pureté (99+%) de différentes tailles nominales (10 nm, 20 nm, 40 nm, 50 nm, et 300 nm) ont été achetées chez US Research Nanomaterials Inc. Elles ont été synthétisées par la méthode de combustion à partir d'un lingot de magnésium. Tel que mentionné, les tailles des nanoparticules sont les tailles nominales qui ne représentent rien d'autre qu'une étiquette pour les identifier de sorte qu'une analyse détaillée sur leur distribution de tailles s'impose.

Pour déterminer la taille réelle ainsi que la distribution de taille des nanoparticules de MgO, nous avons pris des images TEM (microscopie électronique à transmission) à l'aide d'un microscope à transmission électronique JEOL JEM-2100F dont le canon à émission de champ Schottky est d'énergie 200 keV. Pour l'observation des nanoparticules par TEM, il est nécessaire de les déposer sur une grille TEM faite de cuivre et recouverte d'une mince pellicule de carbone (voir

Figure 3.1). Les grilles TEM ont été commandées chez emsdiasum.com et ont 200 mailles ayant des trous d'une taille de 50 nm chacun. Une mince couche (15 nm à 30 nm) d'oxyde de silicium est déposée sur un côté de la grille.



Figure 3.1 Grille porte-échantillon pour l'imagerie TEM: la grille faite de cuivre est recouverte d'une mince pellicule de carbone.

En vue du dépôt des nanoparticules sur la grille TEM, une petite quantité de nanoparticules (environ 0.006 g) est dispersée dans 5 mL de méthanol. Ce mélange est soumis à des ultrasons pendant 5 minutes à puissance moyenne (Branson Branson® 1800 Ultrasonic Cleaner) afin de favoriser la dispersion et d'uniformiser la concentration des nanoparticules dans le méthanol. Une goutte de cette dispersion de méthanol est déposée sur l'une ou l'autre face de la grille TEM. Après un temps de séchage de la goutte d'une quinzaine de minutes, l'échantillon est placé dans le TEM pour l'acquisition des images.

La Figure 3.2 montre six images représentatives des nanoparticules de MgO prises des nanoparticules de MgO 50 nm. Les nanoparticules des autres tailles ont un aspect très similaire à ce qu'on voit sur ces images.

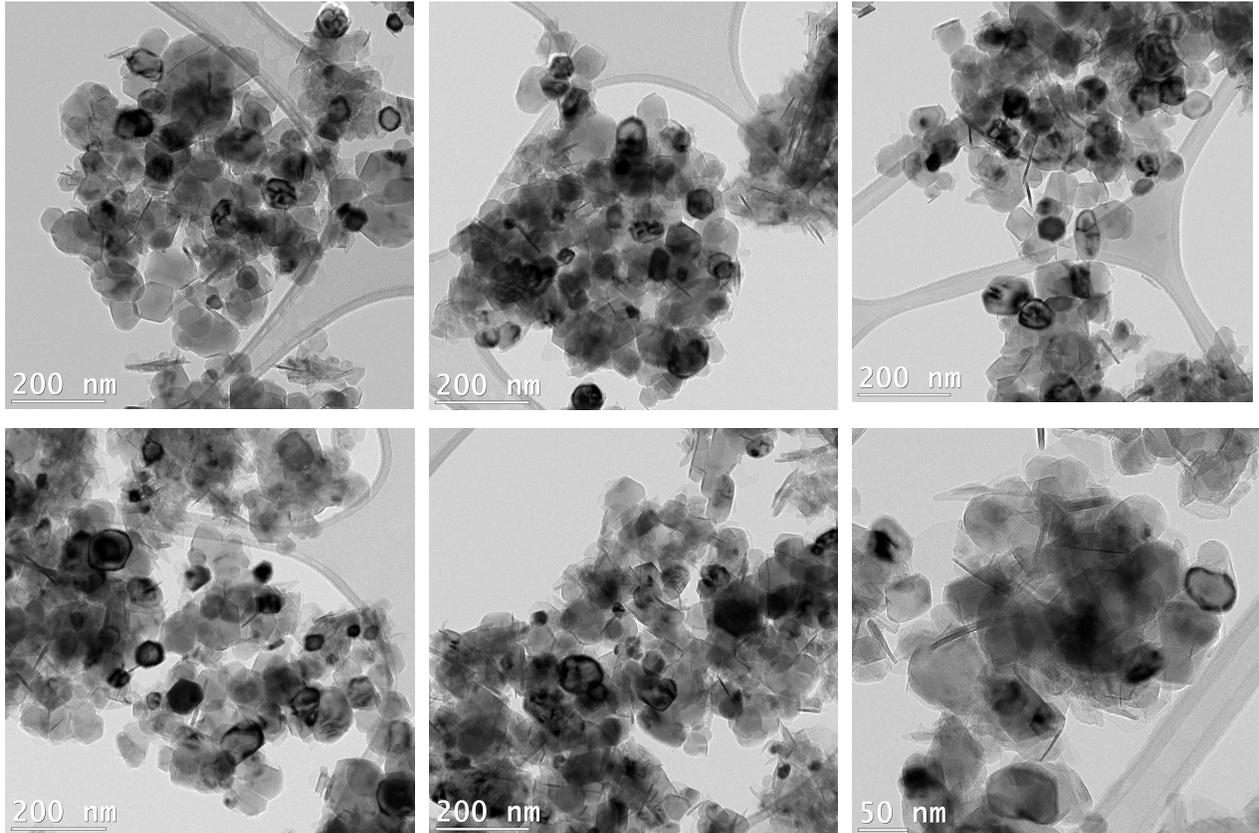


Figure 3.2 Images TEM des nanoparticules de MgO 50nm.

3.1.1 Forme des nanoparticules

Les nanoparticules de MgO sont les taches arrondies grises et gris foncé sur les images. Le TEM étant une technique où un faisceau électrons passe au travers de l'échantillon, le résultat produit est une projection en deux dimensions d'une structure tridimensionnelle. La cellule conventionnelle du cristal de MgO à température ambiante a la structure cubique à faces centrées et les six faces d'une cellule conventionnelle sont des plans de la famille $\{100\}$ (voir Figure 3.3a). On s'attendrait à voir des nanoparticules de forme purement cubique. Cependant, on voit clairement dans les images TEM, qu'à température ambiante, les formes des nanoparticules que nous distinguons sont hexagonales. Aussi,

certaines des nanoparticules ont une forme plutôt arrondie ou ellipsoïdale. Le fait qu'on voie des formes hexagonales peut donner lieu à deux hypothèses :

La première hypothèse est que les formes des nanoparticules sont réellement cubiques mais que le TEM donne une projection des cubes dans toutes les orientations et donc la perspective spatiale fait en sorte que l'on voie des hexagones au lieu de carrés. Tel que montré sur la Figure 3.3, la vue isométrique d'un cube paraît comme un hexagone quand on le regarde comme une projection 2D. La probabilité que l'on tombe sur la vue de face et qu'on voie un carré est très faible mais non nulle. Néanmoins, dans toutes les images TEM prises pour la caractérisation des nanoparticules de toutes les tailles, nous n'avons vu aucune forme carrée.

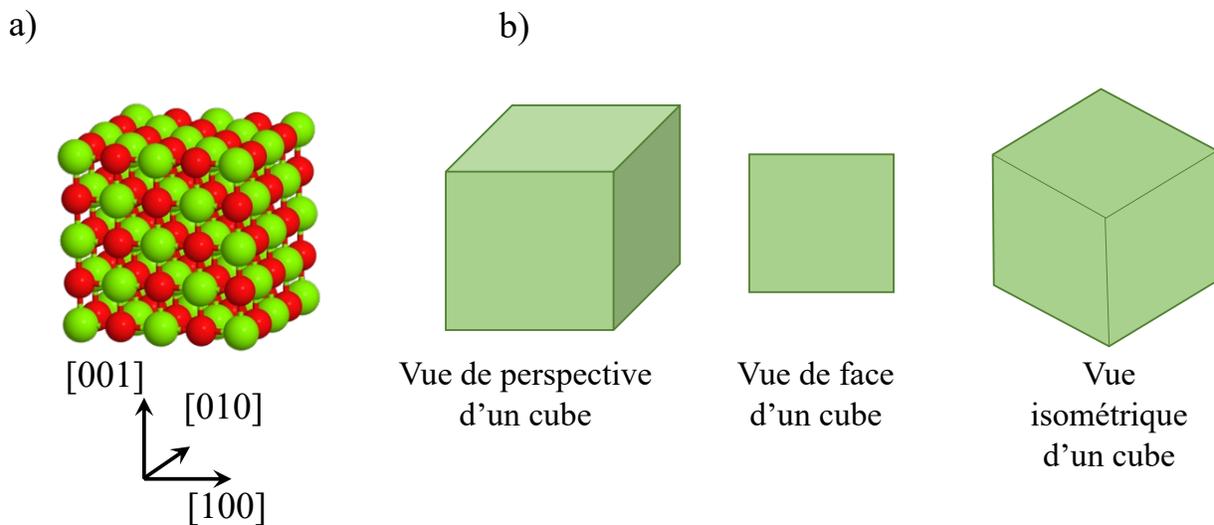


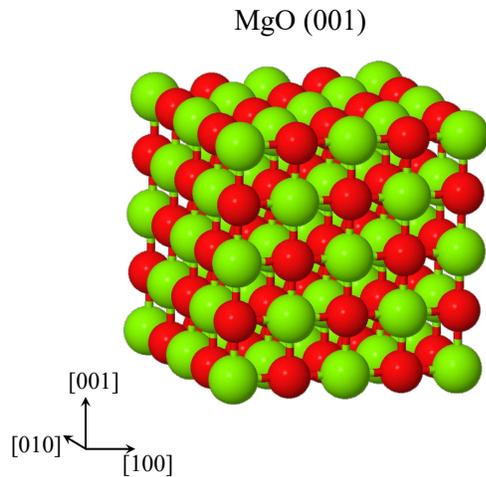
Figure 3.3 a) Schéma d'une nanoparticule cubique avec des facettes {100}; b) vues de perspective en angle, de face et isométrique d'un cube.

La deuxième hypothèse est que les formes des nanoparticules ne sont pas cubiques mais qu'il y a des faces autres que {100} qui forment des angles différents de 90°. Il est très probable que ces faces différentes de {100} soient les faces {110} et {111} parce que ce sont les plans atomiques qui ont déjà été observés par plusieurs auteurs [64], [65], [66].

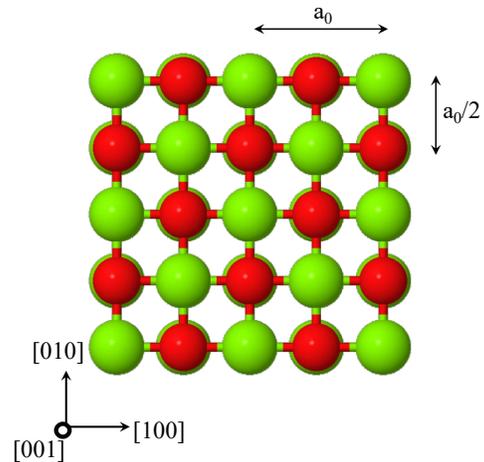
Nous penchons préférentiellement vers la deuxième hypothèse puisqu'elle demeure plus plausible parce que c'est aussi ce qu'observent d'autres auteurs dans la littérature [64], [65], [66], [67]. Pour ce qui est des nanoparticules de forme arrondie ou ellipsoïdale, les faces qui les forment sont probablement des faces d'indices de Miller élevés, telles que {112}, {350}, etc. C'est ce qui leur donne leur forme arrondie.

Les plans atomiques les plus fréquents qui constituent la surface des nanoparticules de MgO et qui ont été rapportés par d'autres auteurs dans la littérature sont les plans $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ [64], [65], [66], [67]. La Figure 3.4 met en évidence les différents plans atomiques $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ du MgO pour voir la structure des atomes ainsi que la distance théorique entre les plans atomiques. Nous prenons $a_0 = 4.21 \text{ \AA}$.

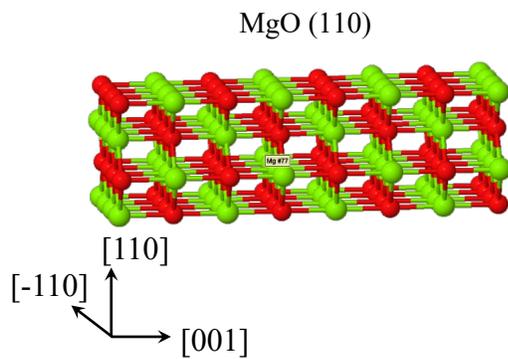
a)



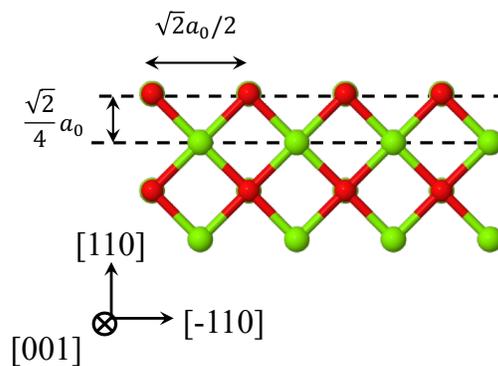
b)



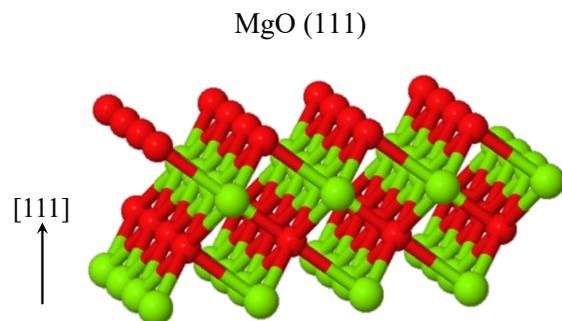
c)



d)



e)



f)

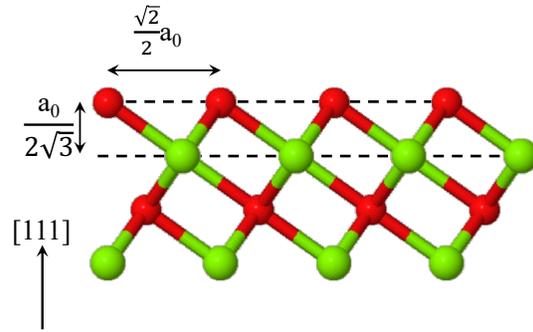


Figure 3.4 a), c) et e) sont les vues d'ensemble respectives des faces MgO(100), MgO(110) et MgO(111). b), d) et f) sont les vues de face de ces mêmes structures avec les distances entre les atomes.

a. Les faces {100}

Le plan atomique (100) ainsi que les familles de plans (010), (001), (-100) , $(0-10)$ et $(00-1)$ sont désignés selon la notation de Miller $\{100\}$ et ont une structure telle que représentée sur la Figure 3.4 (a). La configuration de ce plan se caractérise par le fait que les plus proches voisins en x , y et z d'un ion O^{2-} sont espacés de moitié de la valeur du paramètre de maille a_0 et ses voisins sont l'ion Mg^{2+} (voir Figure 3.4 (b)). Il s'agit de la famille de faces dont l'énergie de surface est minimale dans un environnement sec.

b. Les faces {110}

Le plan atomique (110) et les plans équivalents ont une structure représentée par la Figure 3.4 (c). La configuration des faces $\{110\}$ sont une alternance de rangées de O^{2-} et de rangées de Mg^{2+} espacées de $\frac{\sqrt{2}a_0}{2}$. Les plans atomiques (110) sont espacés de $\frac{\sqrt{2}a_0}{4}$ dans la direction z (voir Figure 3.4 (d)).

c. Les faces {111}

Chaque couche de la face (111) (ou des familles de faces $\{111\}$) sont composées d'ions d'une seule espèce, c'est-à-dire de O^{2-} ou de Mg^{2+} (voir Figure 3.4 (e) et (f)). Par exemple, la première couche à la surface est composée purement de O^{2-} , la couche en dessous n'est que du Mg^{2+} et ainsi de suite. Cette face est électriquement chargée et est tellement coûteuse en énergie que le potentiel de Madelung de la surface diverge (est égal à l'infini). Comme le MgO (111) existe dans la nature, plusieurs chercheurs se sont penchés sur la question. Des équipes de recherche ont observé ces faces de plus près et ont pu discerner des creux triangulaires sur la surface [64], [65]. Une explication adoptée par la communauté

scientifique veut que les faces $\{111\}$ soient reconstruites en microfacettes de $\{100\}$ en escalier (Figure 3.5 (a)) [64], [65]. Mais plus tard, il a été démontré que ces faces $\{111\}$ étaient ainsi formées à cause du traitement de gravure chimique par acide auquel on a soumis les cristaux [67] mais que les faces MgO (111) intrinsèquement ne sont pas facettées en $\{100\}$. Plass et son équipe [67] ont pu démontrer qu'il se forme des pyramides triangulaires formées non de faces $\{100\}$ mais de faces de haut indice de Miller (abc), où a , b et $c > 1$ qui font des petits angles avec les faces $\{111\}$ (voir Figure 3.5 (b)). Avec cette reconstruction, les faces de nature globale $\{111\}$ ou nominale $\{111\}$ peuvent exister car elles se transforment localement en surfaces de moindre énergie.

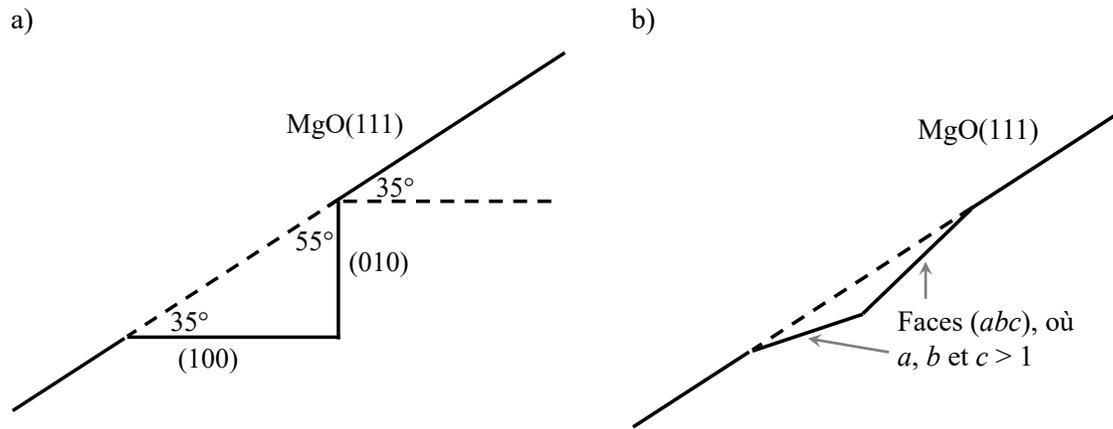


Figure 3.5 a) Face MgO(111) reformée en microfacettes de {100} pour minimiser l'énergie. b) Face MgO(111) reformée en microfacettes de diverses faces (abc) où a , b et c sont des indices Miller hautes (a , b et $c > 1$).

3.1.2 Les nanoparticules de MgO dans les conditions ambiantes

Quand les nanoparticules de MgO sont dans un environnement totalement sec, les faces les plus stables sont de loin les faces {100}, ce qui donne une configuration cubique aux nanoparticules, comme celle de la Figure 3.3 (a) et (b). Cependant, quand le MgO est exposé à de l'eau, ne serait-ce que la vapeur d'eau contenue dans l'air, les molécules d'eau cherchent à s'adsorber sur les faces du MgO. On dit alors que les faces s'hydroxytent, c'est-à-dire qu'elles sont chimisorbées de OH^- et de H^+ . Au contact de l'eau, les faces du MgO deviennent hydroxylées, c'est-à-dire que l'eau se dissocie en OH^- et les H^+ qui se greffent sur la surface du MgO [68]. La Figure 3.6 décrit le processus de cette hydroxylation. Des faces {110} apparaissent graduellement le long des arêtes des cubes parce que l'énergie de surface d'une face {110} hydroxylée est plus faible que celle d'une face {100} hydroxylée. Au fur et à mesure que le nanocrystal est exposé à l'eau, les faces {110} augmentent d'aire. Mais à un stade, les faces {110} arrêtent leur expansion et ce sont plutôt les faces {111} qui commencent à se former aux sommets du cube. Dans un environnement humide, l'énergie de surface des faces hydroxylées est différente de celle des faces non hydroxylées,

$$\Gamma_{\{111\}} < \Gamma_{\{110\}} < \Gamma_{\{100\}} \quad (38)$$

Où $\Gamma_{\{abc\}}$ est l'énergie de surface de la face {abc}. Les faces {111} hydroxylées par le H_2O sont plus stables que les faces {100} hydroxylées [68]. Ainsi, les faces {111} hydroxylées sont celles qui ont l'énergie de surface la plus faible et dans un environnement humide, ce sont elles qui sont dominantes.

Étant donné que l'environnement ambiant a une certaine humidité, il est fort probable que nos nanoparticules aient des faces $\{111\}$ hydroxylées, des faces $\{100\}$ et des faces $\{110\}$, d'où la forme octaédrique des nanoparticules de MgO dans nos images TEM. D'ailleurs, il a même été rapporté par Wander et son équipe que les faces hydroxylées $\{111\}$ ont même une énergie de surface plus petite que les faces $\{100\}$ non hydroxylées [69].

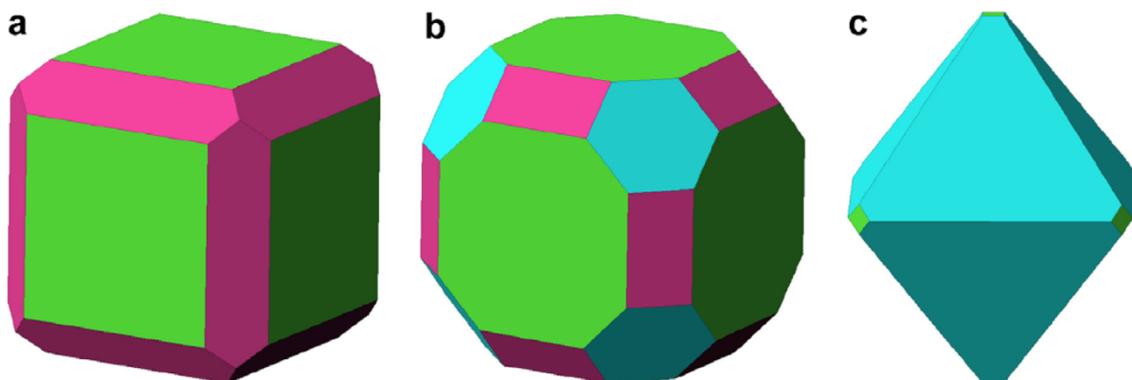


Figure 3.6 Les faces vertes sont les $\{100\}$. Les faces roses sont les $\{110\}$ et les faces turquoise sont les $\{111\}$. Les structures en a), b) et c) montrent l'évolution d'une nanoparticule de MgO au cours de son immersion dans l'eau. Réimprimé de R. Hacquart and J. Jupille, "Hydrated MgO smoke crystals from cubes to octahedra," Chem Phys Lett, vol. 439, no. 1–3, pp. 91–94, May 2007, with permission from Elsevier.

Ainsi, on peut déduire que lorsqu'on voit des faces $\{111\}$, elles sont forcément hydroxylées puisqu'elles ne peuvent pas exister à l'état propre.

3.1.3 Distribution de taille

Une analyse de taille a été faite pour chaque taille nominale de nanoparticules (voir Figure 3.7). Pour connaître la taille des particules, des ellipses qui approximent la taille ont été tracées manuellement à l'aide du logiciel ImageJ. Les valeurs du grand axe et du petit axe des ellipses qui ont été déterminées pour chaque ellipse à l'aide d'ImageJ. La moyenne de ces deux valeurs a été faite et c'est cette moyenne qui est appelée « diamètre » dans l'histogramme de la Figure 3.7 b. On s'attend à ce que les diamètres des nanoparticules suivent une distribution gaussienne à cause du très grand nombre de nanoparticules (par rapport à la largeur de la distribution) qui ont été synthétisées de manière à avoir une taille précise. Le type de distribution attendu est une distribution symétrique autour de la taille visée. Pour les nanoparticules de taille nominale de 20 nm, 50 nm et 300 nm, une gaussienne a été modélisée. La moyenne constitue la valeur sur laquelle est centrée la gaussienne. Statistiquement, 68% des nanoparticules ont leur taille comprise dans l'intervalle $(\mu \pm \sigma)$ où μ et σ sont respectivement la moyenne et l'écart-type de la distribution [70]. Lorsque la distribution des nanoparticules est asymétrique, nous la modélisons par une distribution log normale, ce qui est le cas des nanoparticules de 10 nm et de 40 nm.

La distribution log normale se caractérise par le fait que le logarithme népérien de la taille des nanoparticules suit une loi normale. Pour ce genre de distribution, c'est plutôt le maximum de la courbe de distribution qui est prise avec son incertitude qui est calculée à partir des paramètres μ et σ . En examinant les valeurs de taille réelles obtenues pour les nanoparticules, on voit qu'on ne peut pas se fier sur cette taille nominale en supposant que toutes les nanoparticules ont cette taille.

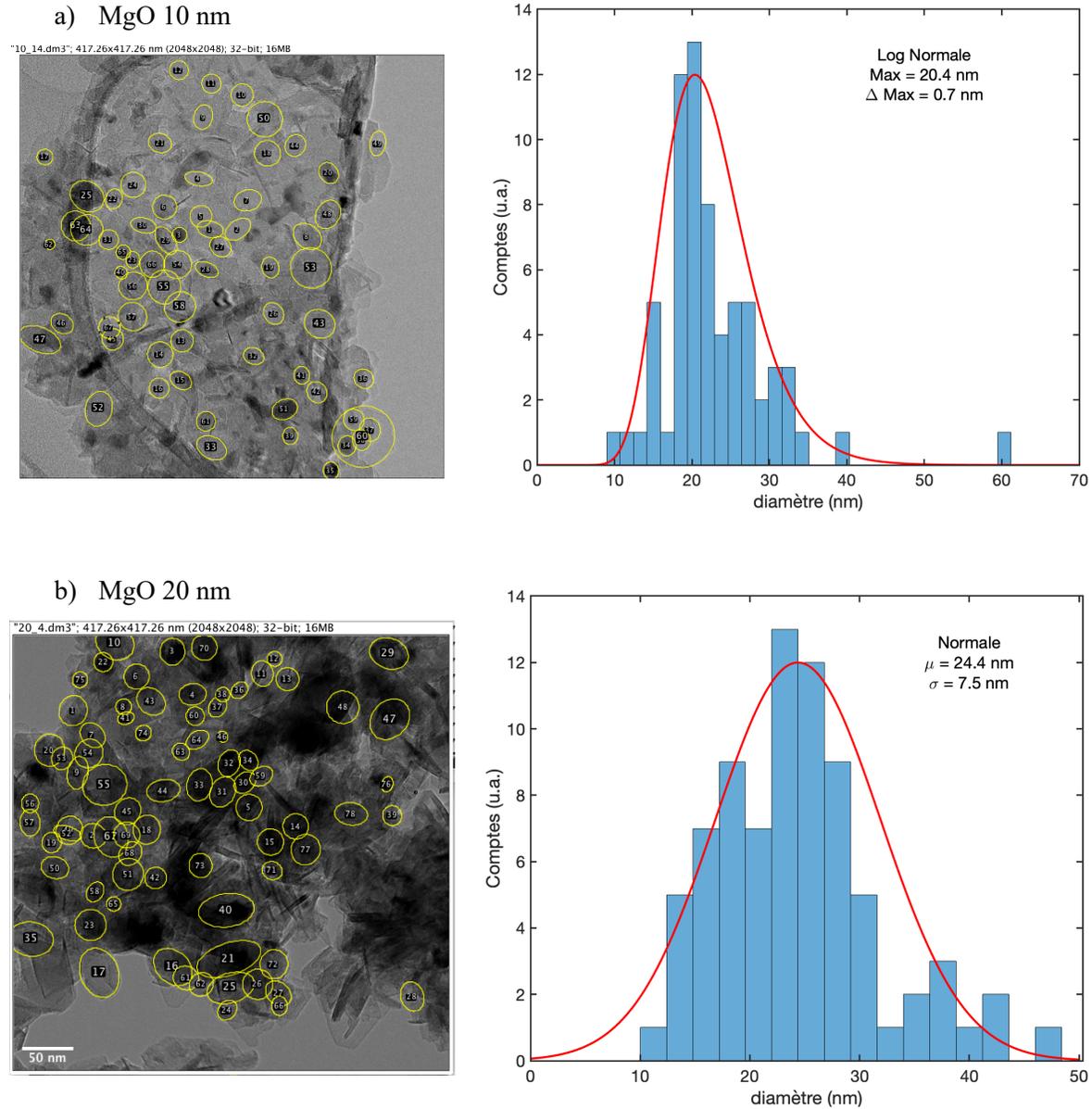
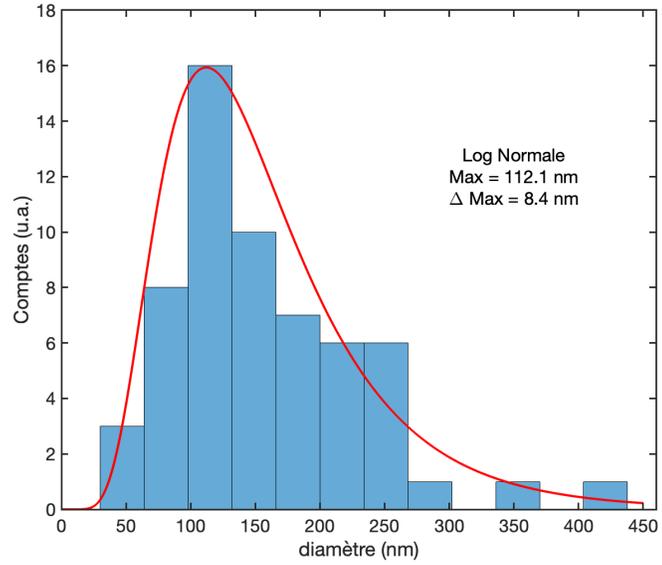
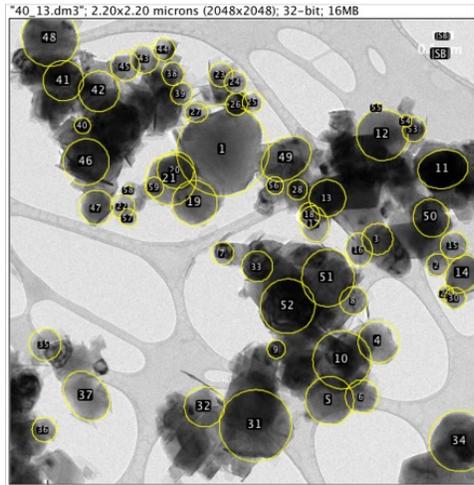
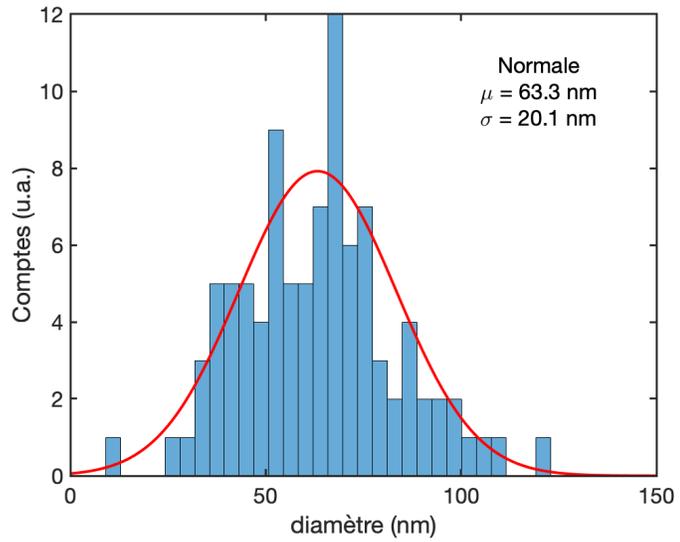
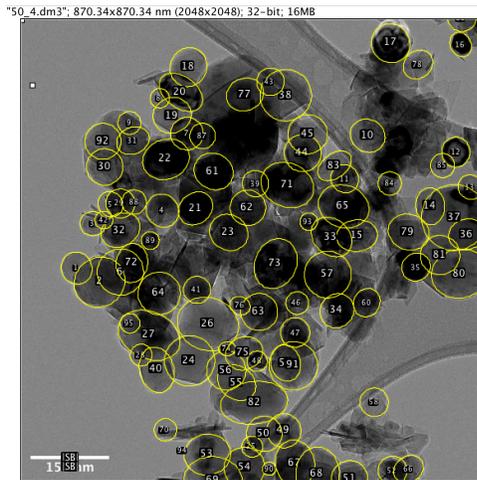


Figure 3.7 Images TEM des nanoparticules dont les tailles nominales sont indiquées; (a) et (b) ci-dessus et (c), (d) et (e) ci-dessous. Les ellipses jaunes sont tracées manuellement avec le logiciel ImageJ. Le diamètre pris est la moyenne du grand axe et du petit axe. Le graphique à droite est l'histogramme des diamètres de l'image TEM correspondante. La courbe en rouge est la modélisation d'une distribution normale ou log normale (voir explications dans le texte).

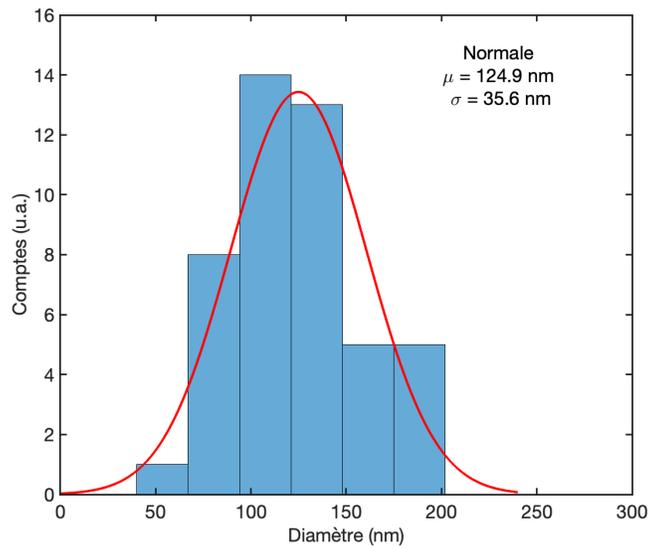
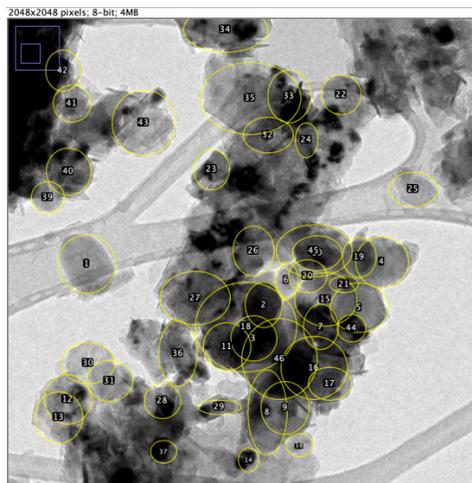
c) MgO 40 nm



d) MgO 50 nm



e) MgO 300 nm



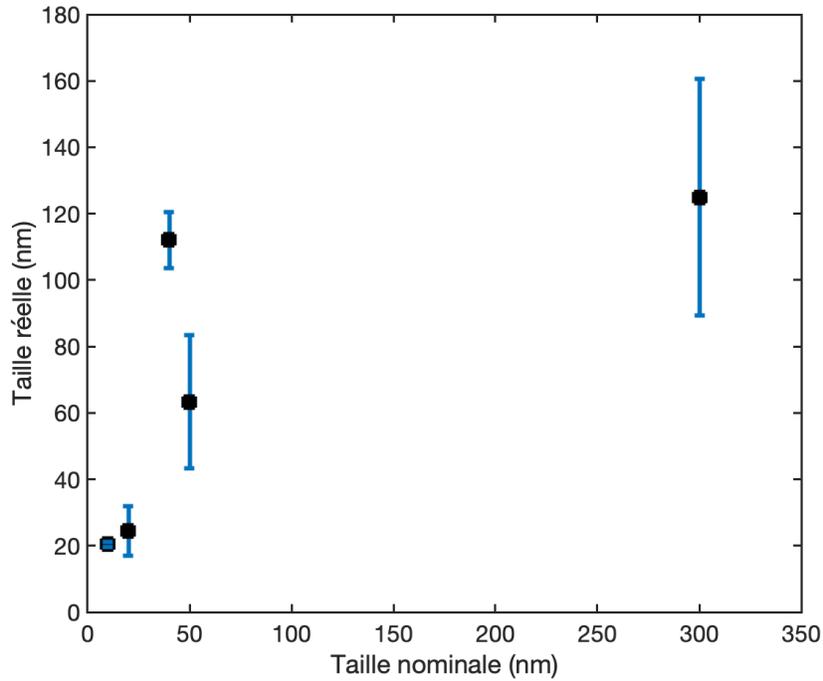


Figure 3.8 Graphique montrant la relation entre la taille réelle et nominale de nos nanoparticules de MgO.

On voit que pour les nanoparticules de 10 nm, 20 nm et 50 nm les tailles réelles sont raisonnablement proches des valeurs nominales. Cependant, pour les nanoparticules de 40 nm et de 300 nm, ce n'est pas le cas. Pour nous assurer que nous ne sommes pas tombés sur une partie d'échantillon mal représentée, nous avons fait une deuxième analyse pour les tailles nominales de 40 nm et de 300 nm en ayant des résultats très semblables. C'est pourquoi, pour la suite, nous allons ne plus inclure les nanoparticules de 40 nm dans nos analyses.

3.1.4 Caractérisation SAED

Nous avons aussi caractérisé les nanoparticules à l'aide de la diffraction des électrons d'une surface sélectionnée (SAED, « Selected Area Electron Diffraction »). Dans la SAED, un faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon de nanoparticules de MgO déposés sur la grille TEM. Ces électrons font de la diffraction avec les atomes du cristal. Un diagramme de diffraction est donc généré et ce qu'on voit est la structure des nanoparticules dans le réseau réciproque.

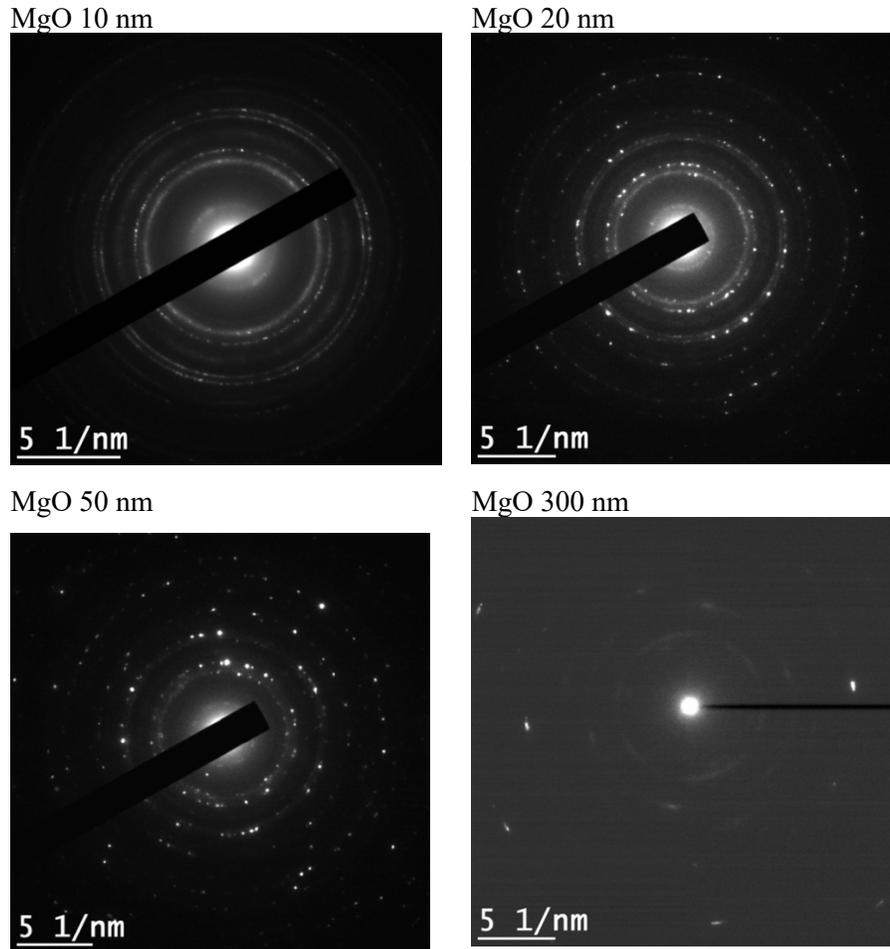


Figure 3.9 Patrons SAED des échantillons MgO 10nm, MgO 20 nm, MgO 50 nm et MgO 300 nm.

La Figure 3.9 exhibe le patron de diffraction d'électron SAED de quatre échantillons de nanoparticules. On voit que les points brillants bien que distincts sont disposés en anneaux concentriques. En SAED, le patron de diffraction d'un monocristal a l'allure d'un arrangement régulier de points qui correspond au réseau réciproque du monocristal. Pour un polycristal (cristal ayant plusieurs orientations), on voit la superposition de tous les plans cristallographiques que le poly cristal contient. D'une part, ces plans sont orientés dans tous les sens par rapport au faisceau incident, ils sont diffusés à tous les angles (à 360°); d'autre part, ces plans cristallographiques sont espacés d'une valeur discrète, d'où la formation d'anneaux concentriques. Le patron SAED du MgO 50 nm est celui où l'on voit les points les plus brillants en intensité distinctement tandis que les anneaux sont peu visibles. Les points brillants révèlent la présence de plans cristallographiques de qualité, tandis que les anneaux pâles révèlent la présence de plusieurs plans cristallographiques, e.g. les {100} et les {110}. Les patrons SAED des échantillons MgO 20 nm et MgO 10 nm sont aussi formés de points brillants et d'anneaux. L'image SAED du MgO 300 nm semble

floue, nous n'allons donc pas en tenir compte. De manière générale, on voit que plus la taille des nanoparticules diminue, d'une part les points semblent moins brillants, d'autre part les anneaux sont plus visibles. Cela est explicable à cause du fait que plus la taille moyenne des nanoparticules est grande, plus le nombre de NPs dans le faisceau du SAED est plus petite, ce qui fait qu'il y a moins de plans cristallographiques dans le faisceau et donc le caractère monocristallin est plus prononcé. Au contraire, pour les NPs de plus petite taille, le nombre de NPs dans le faisceau est grand ce qui donne l'apparence de plus de plans cristallographiques et donc le caractère poly cristallin est plus prononcé.

3.1.5 Distance entre les plans atomiques

L'espace réciproque d'un cristal regorge d'information, notamment la distance d entre deux plans du réseau cristallin adjacents et parallèles est donné par

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{G}|} \quad (39)$$

Où \vec{G} est l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ défini en fonction des vecteurs primitifs du réseau réciproque \vec{b}_i , où $i = 1, 2$ et 3 . Les coefficients h , k et l sont des nombres entiers. Le facteur 2π est omis par convention par les cristallographes c'est pourquoi, nous le laisserons tomber dans nos calculs. Ainsi, dans le Tableau 3.1 les distances interatomiques sont calculées par la formule suivante :

$$d = \frac{1}{|\vec{G}|} \quad (40)$$

Lors d'une diffusion élastique, selon la loi de Bragg, le vecteur \vec{G} , qui est la différence entre le vecteur d'onde diffusé et le vecteur d'onde incident, $\vec{G} = \vec{k}' - \vec{k}$, dans notre patron de diffraction, est nul autre que le rayon des anneaux puisque le centre lumineux est le faisceau d'électrons incident \vec{k} . Le nombre d'onde diffusé, \vec{k}' est représenté par chacun des points brillants qui sont les emplacements des faisceaux d'électrons diffractés. Les rayons des différents anneaux représentent le vecteur \vec{G} de chaque plan atomique du cristal. Pour diminuer l'erreur sur la mesure, nous avons mesuré le diamètre et pris la moitié de cette valeur. Un exemple du calcul de d est représenté dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Distances interatomiques calculées à partir de l'image SAED de la Figure 3.10 de l'espace réciproque d'échantillon de MgO 50 nm.

Essais	$2 \vec{G} $ (nm ⁻¹)	$ \vec{G} $ (nm ⁻¹)	Distances inter-réticulaires (d) (nm)
1	8.31	4.16	0.241
2	8.16	4.08	0.245
3	8.04	4.02	0.249
4	8.10	4.05	0.247
5	8.29	4.15	0.241
6	8.41	4.20	0.238
Moyenne ± écart-type	-	-	0.243 ± 0.004

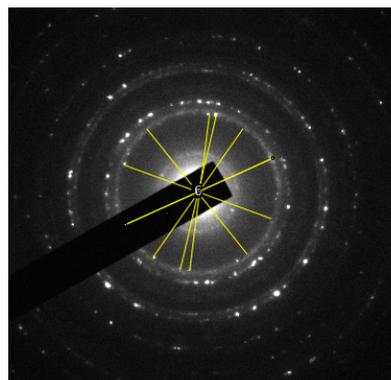


Figure 3.10 Patrons SAED de l'échantillon de MgO 50 nm qui a servi d'exemple aux calculs dans le tableau ci-contre.

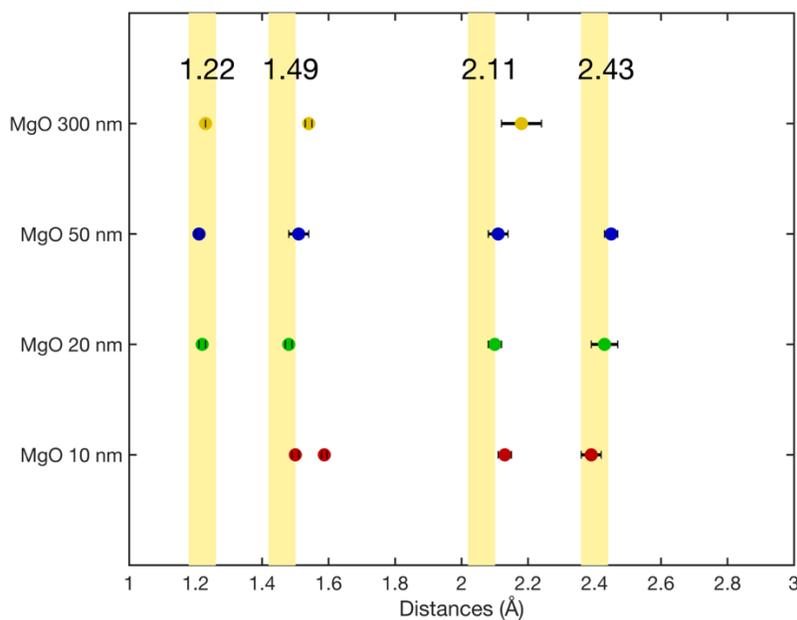


Figure 3.11 Graphique des distances interatomiques calculées pour les nanoparticules de MgO à partir des vecteurs du réseau réciproque mesurées par SAED. Les bandes jaunes sont une indication des valeurs rapportées par l'article de Alavi et al. [71].

Sur le graphique de la Figure 3.11, les distances entre les plans atomiques calculées à partir des patrons de diffraction SAED sont représentées pour les quatre tailles de nanoparticules. Les bandes jaunes sont les

valeurs de distance calculées à partir de la loi de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$, en prenant $n = 1$) des angles prises des diffractogrammes de la référence M. A. Alavi [71].

Pour les nanoparticules de taille nominale 20 nm et 50 nm, nos valeurs expérimentales concordent très bien avec les valeurs théoriques relevées par l'article, même les incertitudes coïncident avec les bandes jaunes. Les nanoparticules de 300 nm ont les valeurs 1.22 Å, 1.49 Å et 2.11 Å relativement concordantes avec les valeurs théoriques. La valeur 2.11 Å est légèrement décalée par rapport à la valeur théorique, mais on voit que la valeur expérimentale a une grande incertitude, ce qui justifie ce décalage. On constate que les points brillants de l'image SAED de l'échantillon de MgO 300 nm sont moins claires, ce qui pourrait expliquer l'absence de la valeur 2,43 Å. Pour ce qui est de l'échantillon MgO 10 nm, on voit que les valeurs de distances interréticulaires sont légèrement décalées par rapport aux bandes jaunes. Les distances interréticulaires de 1,50 Å, 2,13 Å et 2,39 Å concordent relativement bien avec les valeurs dans la base de données du MgO. Par contre, la valeur 1,59 Å n'est pas un des plans atomiques du MgO. Il se peut que ce soit une contamination sur la surface.

Tableau 3.2 Distances calculées entre les plans atomiques

Plans atomiques	Distance	
	(unités de a_0)	(Angströms)
(200)	$\frac{a_0}{2}$	2.11
(100)	a_0	4.21
(220)	$\frac{\sqrt{2}}{4} a_0$	1.49
(222)	$\frac{a_0}{2\sqrt{3}}$	1.22
(111)	$\frac{a_0}{\sqrt{3}}$	2.43
(110)	$\frac{\sqrt{2}}{2} a_0$	2.98

3.2 Étude de la nature des pics Raman dans les NPs de MgO

3.2.1 Failles dans les attributions de ces modes

Le Tableau 3.3 résume les résultats rapportés par les auteurs sur l'origine des pics Raman des nanoparticules de MgO.

Tableau 3.3 Résumé des attributions des pics Raman des nanoparticules de MgO par les auteurs avant nous

Auteur	Ishikawa et al. [39]	Böckelmann et al. [43]	Morozov et al. [42]	Kim et al. [40]	Sangster et al. [21]
Expérience	Spectroscopie Raman sur les nanoparticules de MgO				Relation de dispersion des phonons mesuré par la diffusion inélastique des neutrons
Mode TA en frontière de zone X	280	--	275	290	~ 300
Mode TO en centre de zone Γ	446	--	448	448	~ 393
Mode LO en centre de zone Γ	--	--	960	--	~ 722
Mode LA en frontière de zone X	--	--	370	--	~ 410
Modes de surface	1080	--	1080, 1120	1080, 1121	--
Autres pics détectés	1120	595, 719, 978 et 1096	560	--	--

Bien que les auteurs des publications avant nous ont rapporté de bonnes observations sur les pics Raman du premier ordre qu'ils ont observé sur les nanoparticules de MgO, nous devons quand même reconnaître qu'il y a des failles dans leur argumentation. Tout d'abord, le pic à 446 cm^{-1} qui est attribué au mode TO du diagramme de dispersion des phonons du MgO a une déviation de 13,2% par rapport à ce mode TO à 393 cm^{-1} . Sachant que le diagramme de dispersion a été mesuré par la méthode de diffusion inélastique des neutrons, il semble y avoir une trop grande déviation pour que ce soit attribuable à ce pic à 446 cm^{-1} . Deuxièmement, le pic à 280 cm^{-1} que l'on fait correspondre au mode TA en bordure de zone de Brillouin, non seulement a une déviation de 7% mais est improbable en spectroscopie Raman étant donné qu'il ne respecte pas le principe de la conservation de la quantité de mouvement du phonon. Les transitions permises en Raman du premier ordre ne font intervenir aucune variation de nombre d'onde du phonon et donc se font verticalement dans le diagramme de dispersion des phonons. Par conséquent, les transitions permises sont celles qui se font en centre de zone de Brillouin, au point Γ . Troisièmement, il manque une justification convenable au fait que le pic à 1088 cm^{-1} est réellement un mode de surface tel que suggéré. C'est pourquoi dans cette section nous allons élucider davantage la question des pics Raman apparaissant sur les spectres des nanoparticules de MgO pour trouver l'origine et la cause.

3.2.2 Expériences Raman

Les spectres Raman ont été pris à l'aide du système Raman confocal décrit à la section 1.6.1 de cet ouvrage. Le laser utilisé a une longueur d'onde de 473 nm. Nous nous sommes servis de deux réseaux de diffraction de 1200 l/mm et de 2400 l/mm. Pour chaque spectre, le réseau de diffraction utilisé sera spécifié selon le cas. Tous les spectres ont été acquis dans la configuration en rétrodiffusion, c'est-à-dire en notation de Porto $z(xx)-z^2$. Le temps d'exposition total varie de 360 à 1800 secondes (temps d'exposition par spectre de 120 et 360 secondes avec une accumulation de 3 à 5 pour le moyennage des spectres pour améliorer le ratio signal sur bruit). La calibration et le traitement des spectres a été fait tel que décrit dans les sections 1.6.9 et 1.6.10.

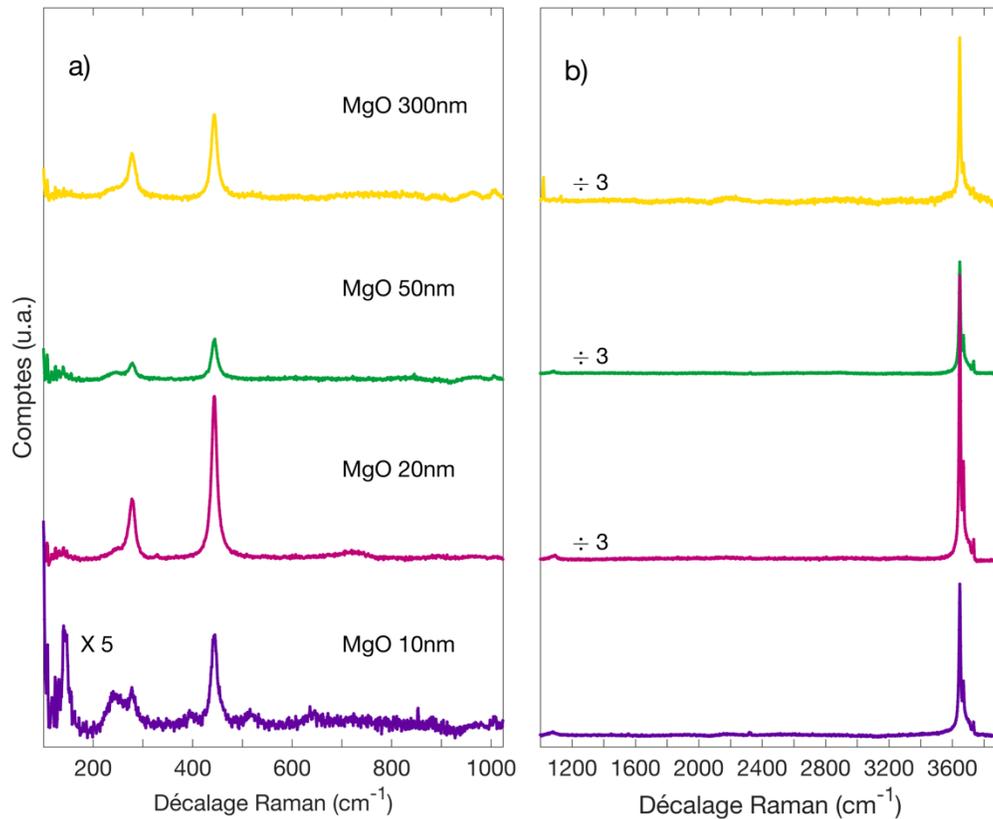


Figure 3.12 spectres Raman des nanoparticules de MgO des tailles 10 nm à 300 nm. Les spectres en (a) ont été pris de 100 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} avec un réseau de diffraction de 2400 l/mm. Les spectres en (b) ont été pris de 1200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec un réseau de 1200 l/mm. Les spectres des MgO 20 nm, 50 nm et 300 nm de la figure (b) ont été divisés par trois afin de mieux les visualiser dans le graphique.

² La notation de Porto est $\vec{k}_{inc}(\vec{E}_{inc}\vec{E}_{diff})\vec{k}_{diff}$, où \vec{k}_{inc} est le vecteur de propagation de l'onde incidente; \vec{E}_{inc} est la polarisation de l'onde incidente; \vec{E}_{diff} est la polarisation de l'onde diffusée et \vec{k}_{diff} est le vecteur de propagation de l'onde diffusée.

La Figure 3.12 représente les spectres Raman des nanoparticules de MgO. Il est à noter que l'échantillon MgO 40 nm a été omis parce que les nanoparticules de taille nominale 40 nm ne font pas réellement cette taille. On peut effectivement constater les pics Raman du premier ordre à 278 cm^{-1} et 445 cm^{-1} sur les nanoparticules de MgO. On peut aussi remarquer des pics Raman dans les hautes fréquences.

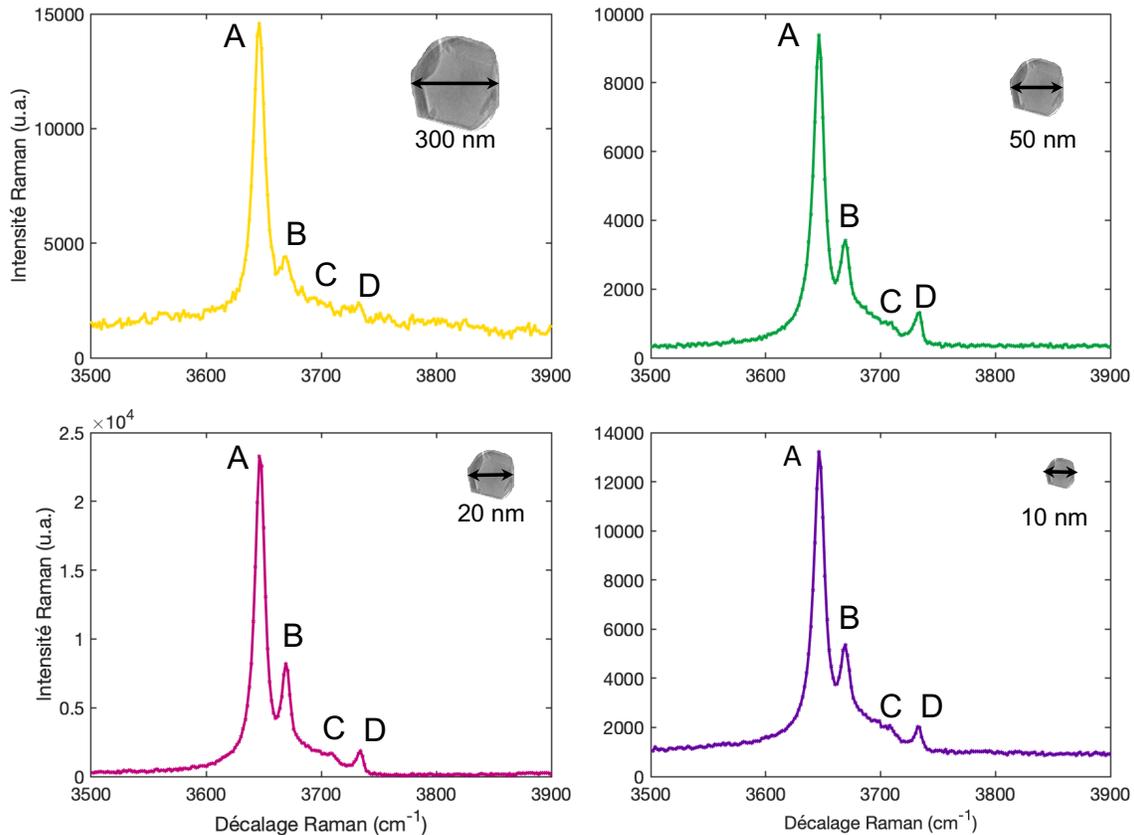
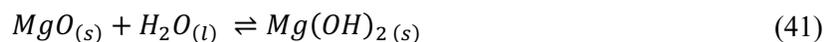


Figure 3.13 Spectres Raman des NPs de MgO (tailles 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm). Chaque spectre a été intégré pendant 25 minutes (moyenne de 5 spectres de 5 minutes chacun). Le réseau de diffraction utilisé est celui de 2400 l/mm.

La Figure 3.13 est un agrandissement des pics Raman dans la région spectrale 3600 cm^{-1} à 3700 cm^{-1} . Les pics Raman dans les fréquences 3700 cm^{-1} sont caractéristiques de l'ion composé OH^- . L'existence de ces pics démontre la présence de OH^- . Il y a deux hypothèses possibles : On sait que le MgO est très réactif à l'eau selon la réaction



La première hypothèse est que tout le MgO est transformé en $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Et donc les spectres Raman sont ceux du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. D'autant plus que le spectre du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est très proche du spectre Raman qu'on

obtient de nos nanoparticules. On remarque que les pics 278 cm^{-1} , 445 cm^{-1} et 3651 cm^{-1} appartiennent aussi au $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Donc il se pourrait que ces pics Raman sur les nanoparticules soient causés par du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Cependant, on remarque quand même d'autres pics (les pics B, C et D sur la Figure 3.13) sur les nanoparticules qui n'apparaissent pas sur le spectre du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pur. Nous allons revenir pour l'analyse de ces pics dans le chapitre 4.

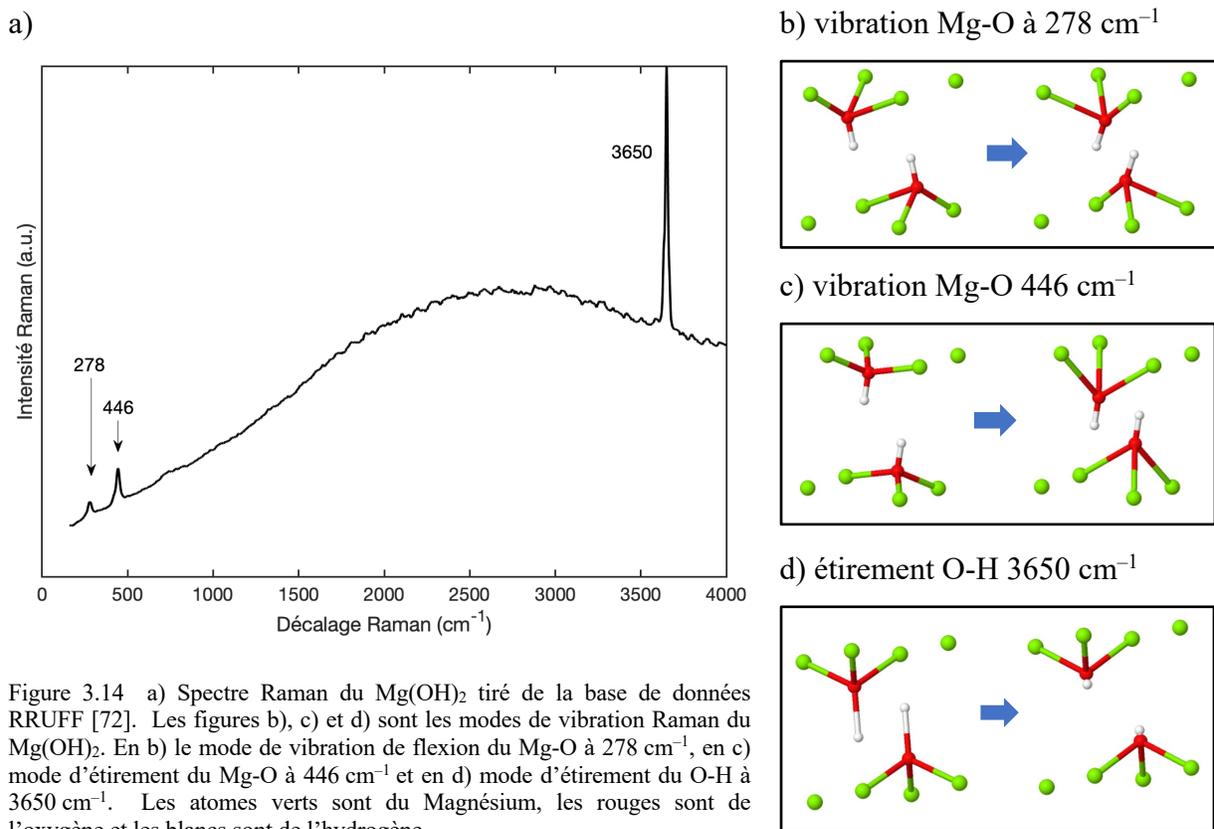


Figure 3.14 a) Spectre Raman du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiré de la base de données RRUFF [72]. Les figures b), c) et d) sont les modes de vibration Raman du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En b) le mode de vibration de flexion du Mg-O à 278 cm^{-1} , en c) mode d'étirement du Mg-O à 446 cm^{-1} et en d) mode d'étirement du O-H à 3650 cm^{-1} . Les atomes verts sont du Magnésium, les rouges sont de l'oxygène et les blancs sont de l'hydrogène.

Le spectre de la Figure 3.14 est celui du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tiré des bases de données RRUFF [72]. On reconnaît les modes de basse fréquence à 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} . On voit aussi un mode à haute fréquence, le 3650 cm^{-1} qui est le mode A_{1g} du $\text{Mg}(\text{OH})_2$, le mode d'étirement symétrique du O-H. Nous avons calculé les modes de vibration Raman du cristal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (voir les détails de la simulation dans les sections 2.1.1, 2.1.2 et 2.1.3 de cet ouvrage). Les modes de vibration illustrées sur la Figure 3.14 (b), (c) et (d) permettent de voir de quel type de vibration il s'agit. La deuxième hypothèse est que la surface des nanoparticules est couverte de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mais que les nanoparticules sont bel et bien du MgO.

3.2.3 Le recuit des nanoparticules de MgO

Pour vérifier ces deux hypothèses, nous avons entrepris de recuire les nanoparticules à 400°C. Selon les travaux de Kumari et d'Alavi, le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est reconverti en MgO en recuisant à 400°C [71], [73]. Le recuit a été effectué dans un four à tube de quartz sous atmosphère d'oxygène. La rampe de chauffage du four est de 20°C/min pendant 20 minutes. Les nanoparticules étaient dans le four pendant les 20 minutes de chauffage et isolées de l'air ambiant. Un flot d'oxygène d'environ (80 ± 20) mL/min alimentait le four durant tout le processus. Après avoir maintenu les nanoparticules à une température de 400°C pendant une heure, nous les avons laissées se refroidir naturellement dans le four, sans processus de refroidissement assisté. À une température d'environ 50°C, les nanoparticules ont été sorties du four. La Figure 3.15 présente les spectres Raman de quatre tailles de nanoparticules avant et après recuit.

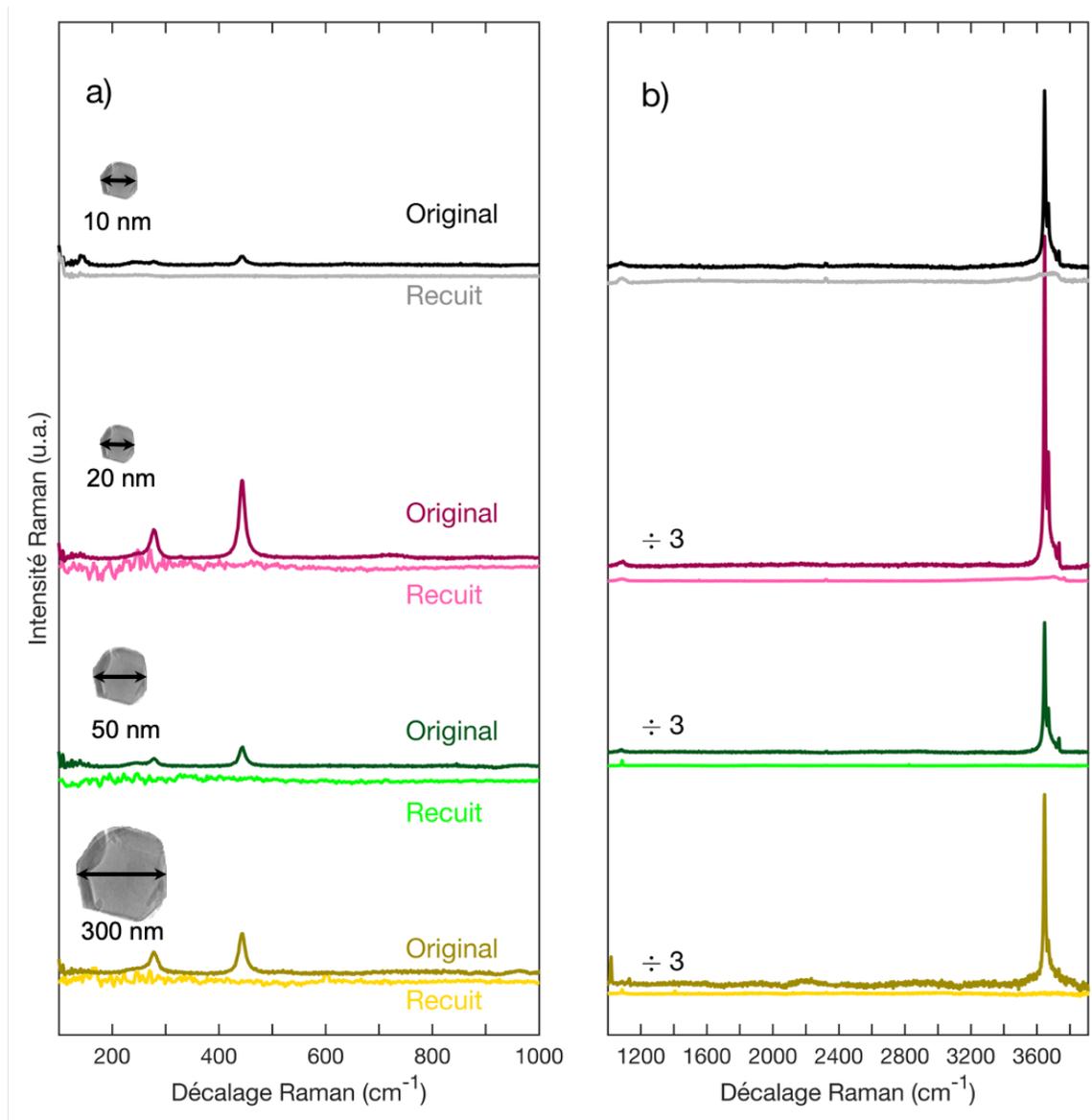


Figure 3.15 Spectres avant et après recuit des nanoparticules de MgO de taille 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm. La figure a) a été acquise avec un réseau de diffraction de 2400 l/mm. La figure b) a été acquise avec un réseau de diffraction de 1200 l/mm. Les spectres ayant été acquis avec un temps d'exposition différent ont été ajustés par un facteur multiplicatif par souci de cohérence. Le signe ÷3 indique que les spectres original et recuit de cette taille de nanoparticules sont divisés par trois par souci de clarté dans le graphique.

En comparant les spectres avant et après recuit, on remarque que certains pics Raman ont disparu, et ce, pour toutes les tailles de nanoparticules. On remarque que les pics de 278 cm⁻¹, 445 cm⁻¹ et ceux dans les 3700 cm⁻¹ ont disparu par le recuit. Nous en déduisons que ces pics, qui sont très semblables à ceux du Mg(OH)₂ et qui disparaissent après un recuit à 400°C appartiennent en fait au Mg(OH)₂. D'ailleurs, nous concluons qu'avec le recuit à 400°C, tout le Mg(OH)₂ est retransformé en MgO puisqu'on ne voit aucun pic qui appartienne au Mg(OH)₂ après le recuit.

Pour s'assurer que les nanoparticules après recuit sont bel et bien du MgO, nous avons pris un diffractogramme par DRX (diffraction des rayons X) représentés sur la Figure 3.16.

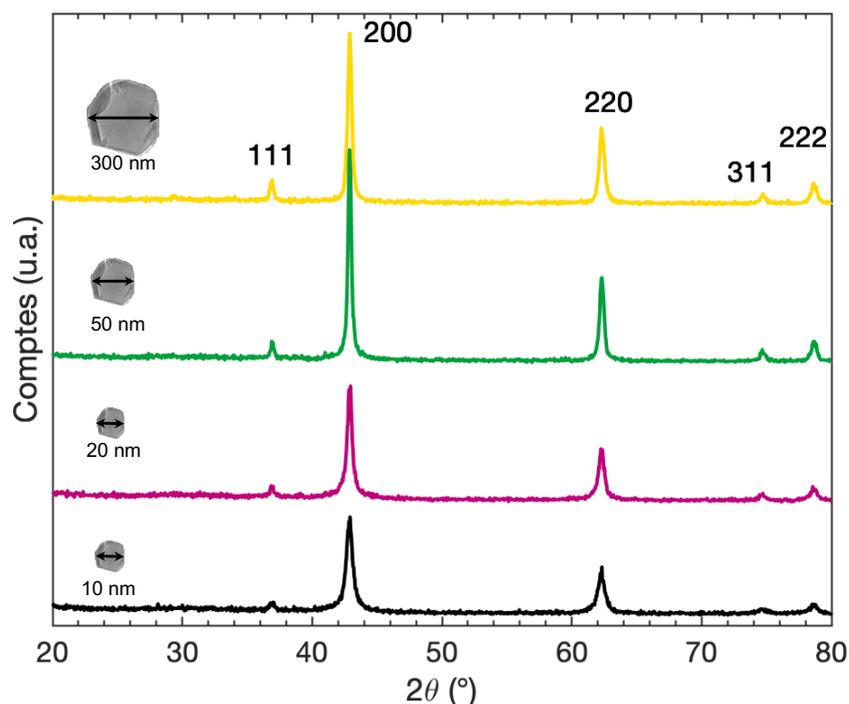


Figure 3.16 Diffractogrammes des nanoparticules de MgO recuits à 400°C sous atmosphère d'oxygène. Les plans atomiques associés à chaque pic sont inscrits.

En comparant les pics des diffractogrammes ci-dessus aux valeurs rapportées pour le MgO (JCPDS numéro 00-045-0946), on voit une concordance parfaite pour toutes les tailles de nanoparticules. Par conséquent, nous concluons que les nanoparticules sont bel et bien du MgO après le recuit et donc les spectres obtenus après recuit correspondent bel et bien au MgO pur. Nous pouvons donc conclure que le MgO pur n'a pas de mode Raman intrinsèque. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication de notre part [74].

3.3 Irréversibilité de la contamination des faces du MgO

Dans cette section, nous avons exécuté une expérience pour savoir si la contamination de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ revient après que les nanoparticules de MgO recuits soient de nouveau exposées à l'air ambiant pendant plusieurs jours. La question est de savoir si la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant est suffisante

pour réagir avec la surface du MgO et causer à nouveau l'apparition du Mg(OH)₂. Les échantillons de nanoparticules de MgO (tailles 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm) qui avaient été recuites dans les conditions de 400°C sous atmosphère d'oxygène pendant une heure ont été exposées à l'air ambiant du laboratoire dans une boîte de Petri en verre pendant plusieurs semaines.

3.3.1 Spectres Raman après exposition à l'air

Les échantillons de nanoparticules de MgO ont été exposés à l'air pendant différentes durées (voir le Tableau 3.4). Aucune raison particulière ne justifie la différence entre ces durées. Le graphique de la Figure 3.17 montre les spectres des nanoparticules de différentes tailles exposées à l'air pendant des durées variables.

Tableau 3.4 Temps d'exposition à l'air ambiant après recuit des échantillons de nanoparticules de MgO et leurs temps d'intégration

Échantillon de NPs de MgO	Temps exposition à l'air ambiant	Temps d'intégration pour l'acquisition du spectre
MgO 10 nm	12 mois	30 minutes (Moyenne de 5 spectres de 6 minutes par spectre)
MgO 20 nm	8 mois	30 minutes (Moyenne de 5 spectres de 6 minutes par spectre)
MgO 50 nm	7 mois	30 minutes (Moyenne de 5 spectres de 6 minutes par spectre)
MgO 300 nm	12 mois	30 minutes (Moyenne de 5 spectres de 6 minutes par spectre)

Sur la figure Figure 3.17 (a), on constate l'absence des pics 278 cm⁻¹ et 445 cm⁻¹ pour les échantillons de NPs de MgO de 10 nm, de 50 nm et de 300 nm. Pour ces mêmes échantillons, nous ne voyons pas apparaître les pics OH⁻ sur les spectre dans les hautes nombres d'onde (Figure 3.17 (b)). On constate donc avec cohérence qu'une exposition à l'air des nanoparticules de MgO pendant des mois, du moins pour les tailles de 10 nm, 50 nm et 300 nm, n'a pas suffi pour faire ressurgir les contaminations de Mg(OH)₂. Par contre, pour l'échantillon de MgO 20 nm, on voit quand même apparaître les pics 278 cm⁻¹, 445 cm⁻¹ et 3650 cm⁻¹ du Mg(OH)₂ avec une très faible intensité.

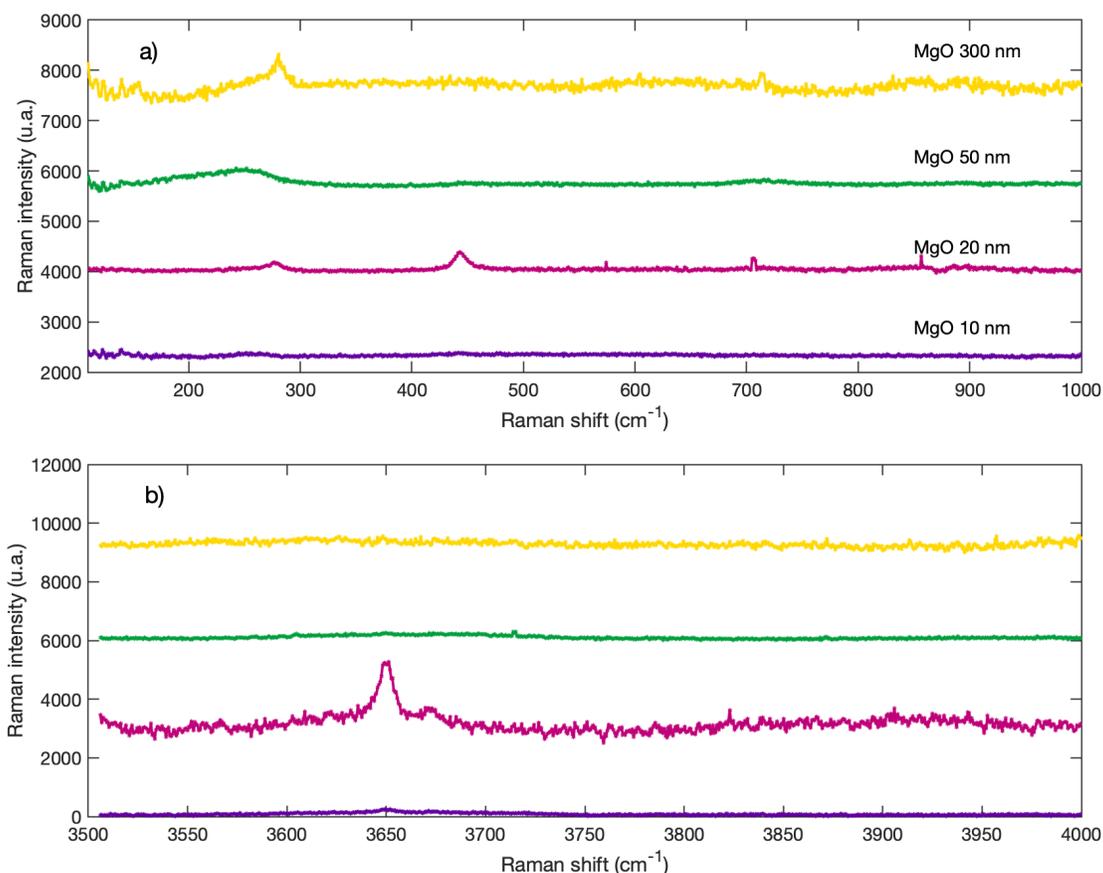
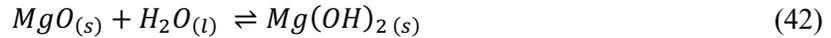


Figure 3.17 Spectres Raman des NPs de MgO (tailles 10 nm, 20 nm, 50 nm et 300 nm). Chaque spectre a été pris avec un temps d'intégration de 30 minutes (6 minutes par spectre moyenné 5 fois). Les NPs de MgO ont d'abord été recuites dans les conditions habituelles (voir section 3.2.3) puis exposées à l'air pendant plusieurs mois. Les temps d'exposition à l'air sont listés dans le Tableau 3.4. Les spectres du graphique a) ont été prises dans la gamme spectrale 100 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} avec le réseau de diffraction de 2400 l/mm et ceux du graphique b) ont été prises dans la gamme spectrale 3500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec le réseau de diffraction de 1200 l/mm. Toutes les mesures ont été prises avec un objectif d'ouverture numérique de 0,5.

Néanmoins, l'intensité Raman demeure d'environ 2000 comptes pour le pic à 3650 cm^{-1} pour un temps d'intégration de 6 minutes moyenné sur 5 acquisitions, alors que l'échantillon avant recuit (voir Figure 3.13) donnait une intensité d'environ 25000 comptes Raman pour un temps d'intégration moindre, c'est-à-dire de 5 minutes moyennées sur 5 acquisitions. De plus, l'échantillon de MgO 20 nm n'a été exposée à l'air que 8 mois alors que les échantillons de MgO 10 nm et 300 nm sont restés à l'air ambiant pendant 12 mois mais n'ont pas été hydroxylées. De manière générale, l'échantillon de MgO 20 nm semble toujours avoir des pics Raman plus intenses que les échantillons MgO des autres tailles. Il se peut qu'il y ait une certaine résonance de la longueur d'onde du laser avec la taille de la nanoparticule. Bref, sur ces

observations, nous constatons que la reformation de $Mg(OH)_2$ sur les faces des nanoparticules ne se fait pas de manière réversible même si la réaction



est exothermique [75] et que la production du $Mg(OH)_2$ est énergétiquement favorable. C'est pourquoi, nous pensons qu'un autre facteur empêche la reformation de $Mg(OH)_2$ sur les faces des NPs de MgO .

3.3.2 Facteurs pouvant changer la réactivité des faces des NPs de MgO

Un des facteurs pouvant influencer la réactivité des faces du MgO pour les faces $\{100\}$ est l'absence de défauts. Les faces $\{100\}$ sans défaut et parfaitement lisses sont très résistantes à l'adsorption des H_2O , c'est-à-dire l'hydroxylation. Lorsque les molécules de H_2O adsorbent initialement sur la surface $MgO\{100\}$, elles désorbent aussitôt. Pour que l'adsorption des molécules d'eau se produise sur les surfaces $\{100\}$ du MgO , il faut la présence d'un défaut (surtout lacunes).

Un autre facteur pouvant augmenter la réactivité des faces du MgO s'avère être les sites de basse coordinance. Pour un atome donné, le nombre de coordinance ou nombre de coordination est le nombre de plus proches voisins que cet atome possède. Tandis qu'un atome sur la surface a un nombre de coordinance de cinq (voir Figure 3.18), les coins ont un nombre de coordination de trois et les bordures des terrasses, de quatre. Lorsque les H_2O trouvent des sites de basse coordinance, notamment des coins ou des bordures de terrasse, ils s'adsorbent à ces endroits et se dissocient en H^+ et OH^- et éventuellement une réaction chimique se produit et forme du $Mg(OH)_2$. Les faces $\{110\}$ quant à elles ont une énergie de surface beaucoup plus élevée que les faces $\{100\}$. C'est pourquoi, les faces $\{110\}$ se reconstruisent en microfacettes de $\{100\}$ pour diminuer leur énergie [76]. Ainsi, l'hydroxylation sur les faces $\{110\}$ se fait de la même façon que celle sur les faces $\{100\}$, c'est-à-dire que les molécules de H_2O s'adsorbent sur les sites de basse coordinance des microfacettes $\{100\}$. Si ce n'est la présence d'un défaut, c'est la plupart du temps sur les coins et les bordures des faces $\{100\}$ en escalier qui composent les faces $\{110\}$ que les molécules d'eau se chimisorbent. Or, l'effet d'un recuit sur les nanoparticules de MgO est d'en améliorer la cristallinité. Soleimani et son équipe ont réalisé des expériences de XRD et ils voient que les pics du diffractogramme sont plus minces sur ceux des échantillons ayant été recuits à de hautes températures [77]. Leur résultat atteste donc que du moins pour le volume du cristal, la cristallinité est rendue meilleure. Ainsi, les échantillons recuits ont leur cristallinité améliorée et donc moins de défauts, ce qui diminue la probabilité que les molécules d' H_2O s'adsorbent et forment du $Mg(OH)_2$.

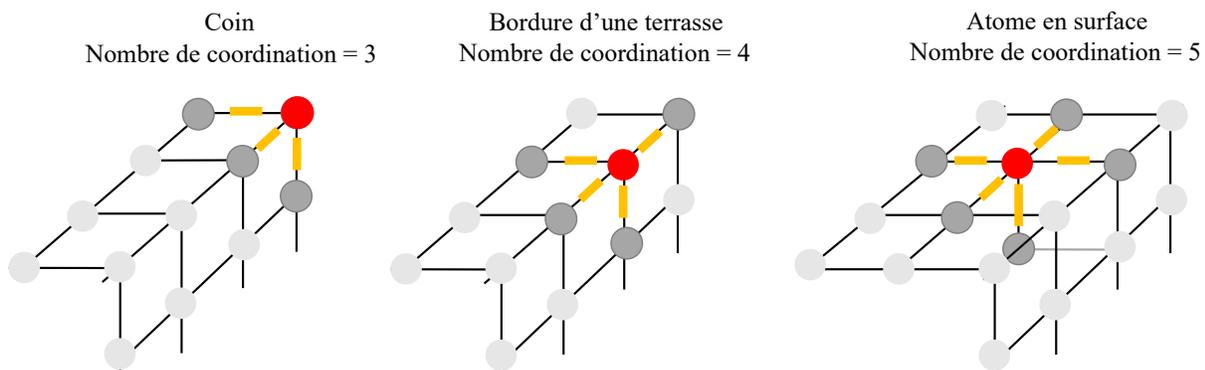


Figure 3.18 Schémas pour illustrer un atome de nombre de coordination 3 (à gauche), 4 (au centre) et 5 (à droite).

3.3.3 Mécanisme de désorption du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ proposé

Selon nous, le mécanisme de l'irréversibilité de la formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ peut s'expliquer de la manière suivante. Avant le recuit, les nanoparticules de MgO avaient des facettes $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ hydroxylés. Lorsque la température des nanoparticules atteint 400°C , le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se défait et les H^+ et les OH^- désorbent. C'est pourquoi, on ne voit plus les pics 278 cm^{-1} , 445 cm^{-1} , qui sont une signature du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Le mode à 278 cm^{-1} est le mode de flexion du Mg-O et le mode à 445 cm^{-1} est le mode d'étirement du Mg-OH . On ne voit pas non plus les pics des OH^- dans les fréquences 3700 cm^{-1} . Cela suggère que les OH^- ont désorbé des faces des nanoparticules de MgO et donc que les faces $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ n'ont pas d'adsorbants. Pour les faces $\{100\}$, dans un premier temps, le traitement de recuit a pour effet de faire désorber les $\text{Mg}(\text{OH})_2$ des lacunes ou des sites de basse coordination. Dans un deuxième temps, le recuit a pour effet d'améliorer la qualité des faces $\{100\}$ du MgO en diminuant la densité des défauts. La désorption des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se fait essentiellement de la même façon sur les faces $\{110\}$ que sur les faces $\{100\}$ parce que les faces $\{110\}$ sont microfacettées en $\{100\}$. Les faces $\{111\}$ non-hydroxylées ne pouvant pas exister, il se peut qu'elles disparaissent au profit des $\{100\}$ ou encore se reconstruisent en des faces de hautes indices de Miller (abc), où a , b et $c > 1$, tel qu'illustré en Figure 3.5.

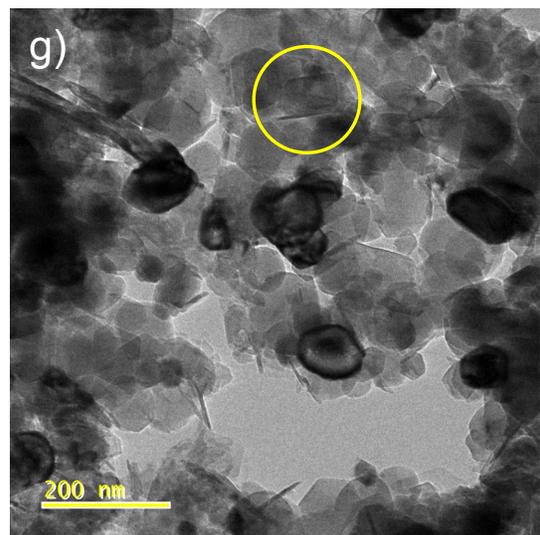
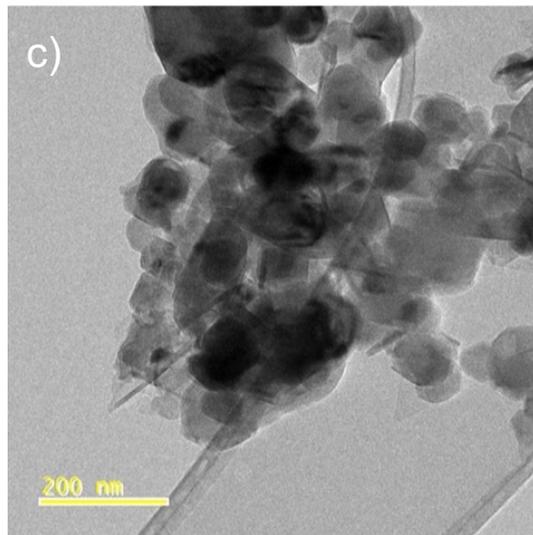
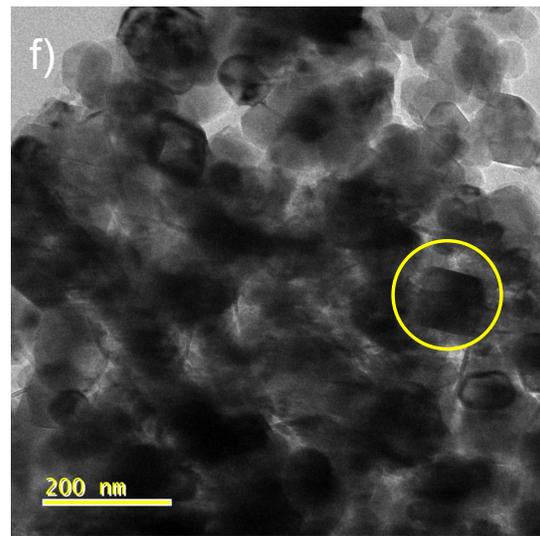
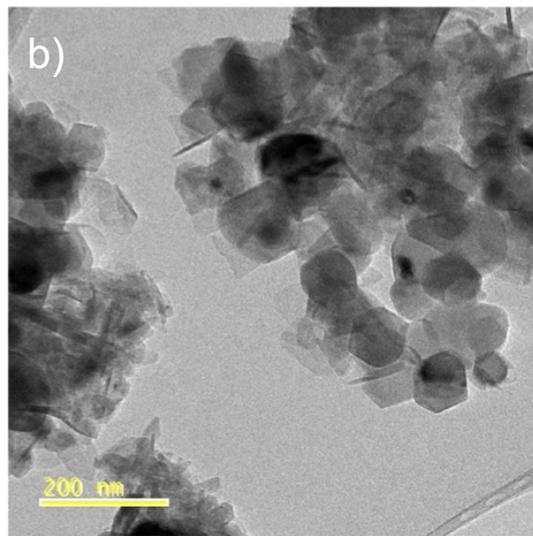
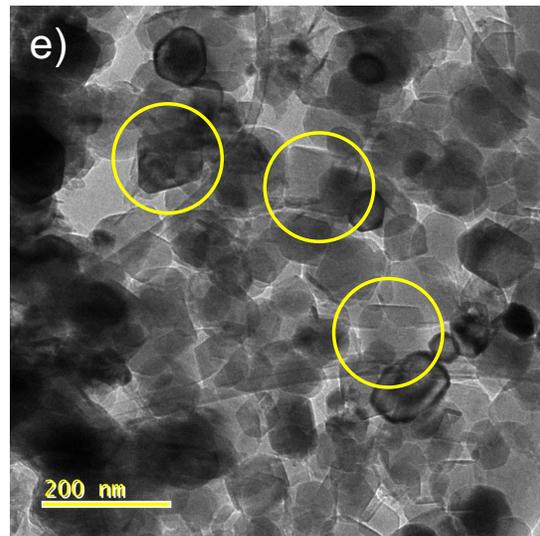
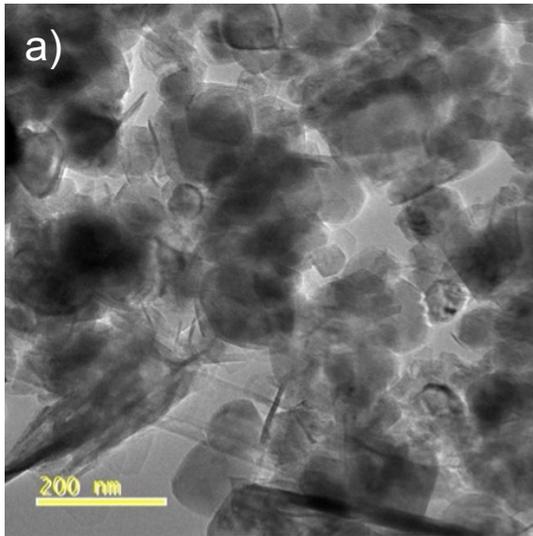
Notre hypothèse est que ce traitement de recuit peut avoir causé une réorganisation des faces des nanoparticules de MgO , ce qui fait que certaines faces, qui sont moins susceptibles d'être couvertes de H_2O ont apparu sur les nanoparticules. Il a été rapporté par Hadj-Youssef et notre équipe que les films de MgO monocristallins recuits à 1000°C pendant des durées de 60 min et plus subissent un changement de la structure de la surface [78] : plusieurs terrasses (001) de différentes dimensions apparaissent. Selon Hadj-Youssef et notre équipe, les faces $\{100\}$ sont celles qui apparaissent parce qu'elles sont moins

coûteuses énergétiquement. Il est vrai que nos recuits n'ont pas été effectués à des températures aussi élevées que 1000°C. Cependant, la température de fusion d'un matériau qui est sous la forme de nanoparticules est généralement plus basse que celle du même matériau en massif (« bulk » en angl.) [79]. De plus, cette température dépend de la taille des nanoparticules [79]. C'est pourquoi, bien que nos recuits n'aient été qu'à 400°C, cette température peut avoir été suffisante pour que l'on observe le changement des faces sur nos nanoparticules, comme Hadj-Youssef a observé une reconstruction des faces {100} sur ses films de MgO. Dans un environnement sec, les faces {100} étant les plus stables, notre hypothèse est qu'en faisant le recuit de 400°C, ce sont ces faces {100} qui sont formées.

3.3.4 Images TEM : tentative pour expliquer cette irréversibilité

Pour avoir une idée de ce qui se passe dans la réorganisation des faces après le recuit, nous avons pris des images TEM pour voir si la forme des nanoparticules a changé après le traitement de recuit. Bien que le TEM ne nous donne que les projections bidimensionnelles des nanoparticules tridimensionnelles, si l'on note un changement dans les formes des NPs de MgO recuits par rapport aux images avant recuit, il se peut qu'il y ait eu reconstruction de faces atomiques. Sur la Figure 3.19 des images TEM ont été prises avant (a, b, c, d) et après (e, f, g, h) le traitement de recuit à 400°C. Sur les images après recuit, on voit quelques formes qui ressemblent à des carrés et semblent avoir des angles droits (les nanoparticules encerclées en jaune), mais elles sont très peu nombreuses. À cause des différentes projections spatiales des nanoparticules, même un cube peut paraître comme un hexagone à cause de la perspective de l'observateur. Sans compter qu'une analyse de distribution des angles ne peut être fiable puisque ces angles dépendent de la manière dont les nanoparticules sont orientées dans l'espace. Bien que, statistiquement on trouve quelques formes carrées comparativement aux images TEM avant recuit où on ne distingue aucune forme carrée, selon nous, cet argument n'est pas assez fort pour confirmer cette hypothèse et dire que les faces {111} et {110} aient disparu au profit des faces {100}. D'autres études approfondies s'imposent pour éclaircir la question.

Donc, la raison pour laquelle la reformation des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ n'a presque pas lieu suite à une exposition à l'air après un recuit pourrait s'expliquer en deux temps. D'une part, les surfaces des nanoparticules sont devenues plus lisses et comportent moins de défauts, ce qui rend l'adsorption des H_2O difficile, du moins sur les faces {100}; d'autre part, les faces {110} et {111} s'étant réorganisées en faces {100}, l'adsorption est défavorable sur les faces {100}. Cette explication demeure une hypothèse et a besoin par conséquent d'études plus approfondies pour être confirmée.



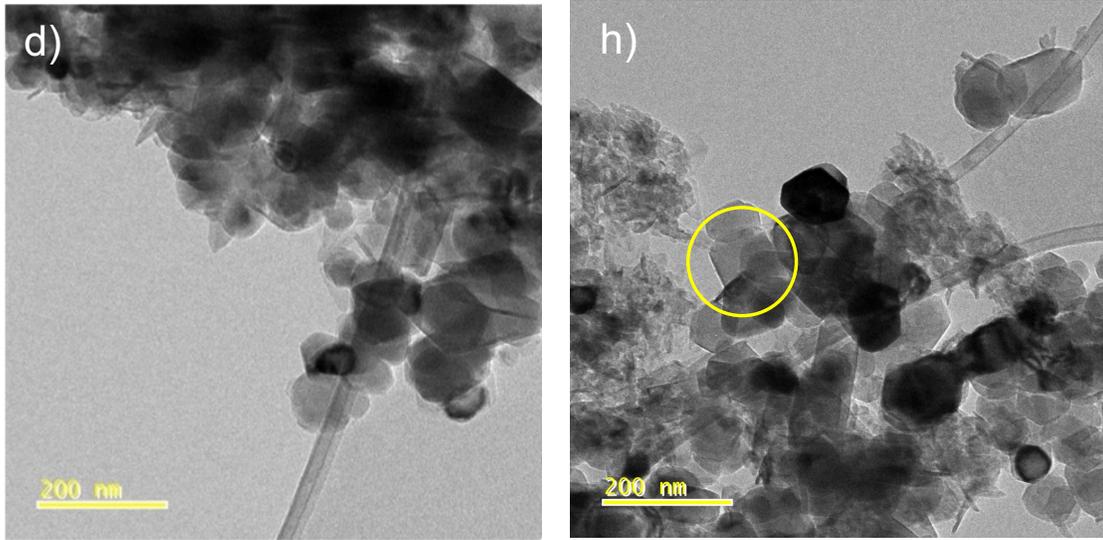


Figure 3.19 a), b), c) et d) sont des images TEM prises des nanoparticules MgO 50 nm sans traitement. Les images e), f), g) et h) sont des images TEM prises des nanoparticules de MgO 50 nm après un recuit à 400°C, sous atmosphère d'oxygène. Les nanoparticules encerclées en jaune sont les nanoparticules qui pourraient avoir une forme cubique.

3.3.5 Conclusion et rappel des objectifs

Au point où nous sommes rendus, nous avons pu répondre aux trois premiers objectifs définis à la fin du premier chapitre. Pour ce qui a trait aux pics Raman du premier ordre observés sur les nanoparticules de MgO, nous avons pu démontrer que la nature des pics à 280 cm^{-1} et à 446 cm^{-1} observés sur les spectres des NPs de MgO appartiennent en fait au $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui s'est formé sur la surface des nanoparticules. Cela implique que le fait que les nanoparticules soient de taille nanométrique ne donne pas lieu à une relaxation des règles de sélection en Raman. Par conséquent, les nombres d'onde des pics Raman observés sur les spectres des nanoparticules de MgO ne dépendent pas de la taille des nanoparticules étant donné que ces pics Raman sont causés par une contamination à la surface des nanoparticules.

CHAPITRE 4 : ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE LA CONVERSION DU $Mg(OH)_2$ EN MgO EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Bien qu'il existe de nombreuses publications sur la conversion du $Mg(OH)_2$ en MgO dans la littérature, aucune ne traite de ce sujet du point de vue de la spectroscopie Raman. Dans ce chapitre, l'évolution des spectres Raman de la conversion du $Mg(OH)_2$ en MgO seront présentés en fonction de la température. Nous étudierons l'évolution des pics caractéristiques au $Mg(OH)_2$ (les pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1}) et ceux dans les hautes fréquences (3700 cm^{-1}) en fonction de la température.

4.1 Expériences Raman contrôlées en température

Les spectres Raman ont été pris avec le spectromètre Horiba décrit à la section 1.6.1 de cet ouvrage. Un système de contrôle de température Linkam (THMS600™ Temperature Controlled Stage) a été ajouté pour chauffer l'échantillon et le maintenir à une température stable durant l'acquisition du spectre.

4.1.1 Montage expérimental

L'échantillon est déposé sur le porte-échantillon chauffant THMS600 qui est fixé sur la platine du spectromètre devant l'objectif du spectromètre (voir Figure 4.1 (a)). L'équipement de contrôle s'intègre au spectromètre Raman selon la Figure 4.1 (c). La température du porte-échantillon est reliée à un contrôleur de température qui est lui-même sous la commande de l'ordinateur au travers du logiciel du spectromètre. Le porte-échantillon est relié à un réservoir d'eau pour réguler sa température et pour son refroidissement à la fin de l'expérience. Le circuit de l'eau est comme suit : l'eau sort du réservoir d'eau, elle entre dans le porte-échantillon, elle est réchauffée par transfert de chaleur par le porte-échantillon, elle ressort du porte-échantillon et elle retourne au réservoir. L'élément chauffant du porte-échantillon est un bloc en argent que nous couvrons d'une feuille d'aluminium pour y déposer nos nanoparticules de MgO pour éviter que les nanoparticules ne salissent l'intérieur du porte-échantillon. Aussi, un anneau en acier inoxydable sert à enclaver les nanoparticules pour qu'elles ne se dispersent pas à l'intérieur du porte-échantillon. Une languette (non montré sur la Figure 4.1 (b)) permet de maintenir l'anneau en acier inox en place. Le couvercle est vissé sur le porte-échantillon.

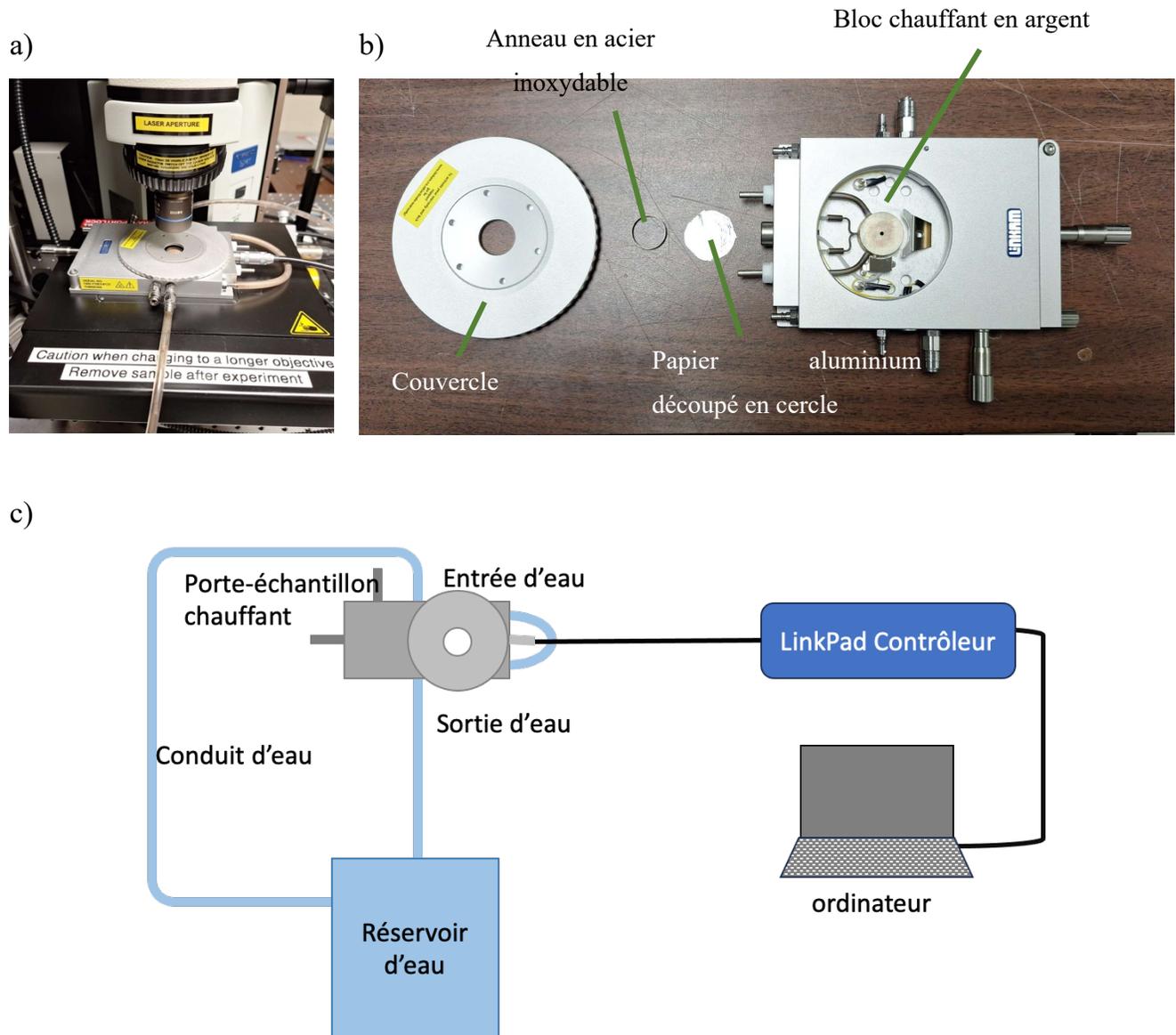


Figure 4.1 a) Photographie de l'objectif et de la platine du microscope. Le porte-échantillon chauffant est posé sur la platine. b) le porte-échantillon chauffant avec ses parties désassemblées. c) Schéma du système Linkam pour le contrôle de la température.

Dans nos expériences, seule la fonction de chauffage est utilisée puisque les spectres ont été pris en commençant par la température ambiante et en atteignant une température maximale de 500°C. À la toute fin de l'expérience, le porte-échantillon a été refroidi par l'eau du réservoir. La température est incrémentée de 20°C entre chaque spectre. Un temps de stabilisation de 15 min est compté après chaque incrément de température avant l'acquisition du spectre. Les spectres des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} (Figure 4.3 a) ont été pris avec le réseau de 2400 lignes/mm. La lumière du laser de 473 nm est focalisée

sur l'échantillon à travers un objectif de grossissement de 50. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 18 minutes (3 spectres moyennés de 360 secondes chacun). La bande Rayleigh (qui s'étend sur des nombres d'onde inférieurs à 100 cm^{-1}) a été coupée du spectre. Après le premier spectre à température ambiante de 25°C , le deuxième spectre à avoir été acquis s'est fait à une température de 300°C . Ce saut de la température ambiante à 300°C a été fait principalement pour s'approcher de la transition entre le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et le MgO sachant qu'à des températures inférieures à 300°C , il n'y a pratiquement pas de changement sur les pics que l'on veut observer. Les spectres ultérieures à 300°C ont été acquis à des températures incrémentées par bond de 20°C afin d'avoir une surveillance assez étroite sur les pics, surtout proche de la température de transition entre le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et le MgO .

4.1.2 Sources d'erreur

Étant donné que l'élément chauffant est en-dessous des nanoparticules et que le dessus des nanoparticules est exposé à l'air ambiant, on note une marge d'erreur sur la température nominale indiquée dans le logiciel et la réelle température des nanoparticules. De plus, entre la feuille d'aluminium et le bloc en argent, ils peuvent y avoir une couche d'air qui altère la réelle température des nanoparticules par rapport à celle indiquée.

Une autre source d'erreur consiste en l'amplitude des pics que nous obtenons. À chaque augmentation de température du porte-échantillon, après le temps d'attente de la stabilisation de la température, la lumière du laser est refocalisée sur la poudre de MgO et un nouveau spectre est pris. Ainsi, sans étalon qui permet de comparer les intensités des pics d'un spectre mesuré d'une température à l'autre, nous ne pouvons pas normaliser les intensités des pics et donc difficilement corréler les intensités des pics d'un spectre à l'autre.

4.1.3 Modélisation des pics :

Les pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} ont été modélisés en une fonction lorentzienne pour en extraire les paramètres A , X_c , b et d définis comme suit :

$$L(x) = \frac{2A}{\pi} \frac{b}{4(x - c)^2 + b^2} + d \quad (43)$$

Le paramètre A est relié à l'amplitude de la lorentzienne, le paramètre X_c est la position en nombre d'onde sur laquelle le pic est centré, le paramètre b est la largeur à mi-hauteur du pic et d est la constante de translation verticale en y .

La Figure 4.2 montre un exemple d'une modélisation d'une fonction Lorentzienne pour un pic. On peut voir que la qualité du pic est excellente (coefficient de corrélation linéaire de 0,993) donc ce pic est un mode normal qui s'apparente à une forme Lorentzienne. Dans le cadre de notre analyse, les paramètres X_c et b sont très significatifs parce qu'ils décrivent respectivement la position en fréquence cm^{-1} et la largeur à mi-hauteur du pic.

Les graphiques de la Figure 4.3 (b) et (c) mettent en évidence la position en fréquence des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} en fonction de la température. Les barres d'erreur sont la demi-largeur à mi-hauteur. Le paramètre X_c , la fréquence centrale du chaque pic décale vers les fréquences plus faibles en fonction de l'augmentation de température. Cet effet a déjà été observé par d'autres auteurs [80]. On remarque que cette décroissance se fait de la même façon pour les pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} . Cet effet de décalage de la position du pic vers les nombres d'onde plus faibles est dû à l'augmentation de température. À cause de la dilatation thermique, la distance moyenne entre deux noyaux voisins augmente, cela entraîne une diminution de la force de liaison entre ces deux noyaux voisins. Par conséquent, la fréquence angulaire de la vibration, qui est proportionnelle à la racine carrée de la constante de rappel, diminue, d'où un décalage vers les nombres d'ondes plus faibles (voir explications détaillées dans la section 1.6.7). On voit aussi que la largeur à mi-hauteur est plus grande pour les hautes températures. Avec l'augmentation de température, la densité des phonons acoustiques s'en trouve aussi augmentée. Par conséquent, le temps de vie anharmonique reliée à la diffusion phonon-phonon diminue. Cela a pour effet d'augmenter la largeur à mi-hauteur (selon l'équation (22)), d'où l'élargissement et l'affaissement des pics Raman.

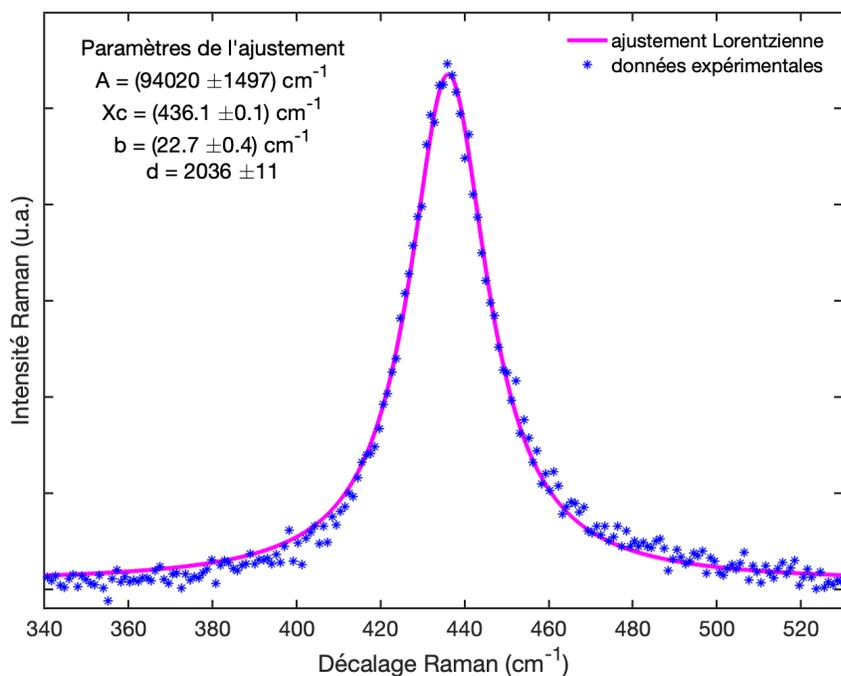


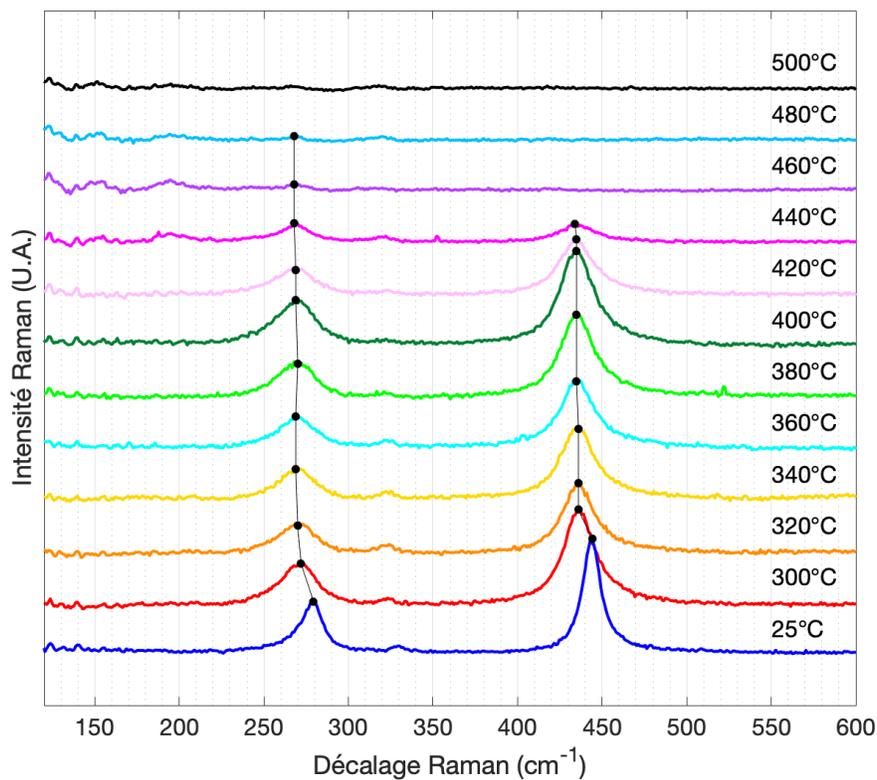
Figure 4.2 Exemple de l'ajustement d'une fonction Lorentzienne sur un pic du spectre du MgO 20 nm à $T = 320^{\circ}\text{C}$. Les paramètres de l'ajustement sont indiqués au coin supérieur gauche. Le coefficient de corrélation linéaire (r^2) est de 0,993.

4.1.4 Résultats et discussion :

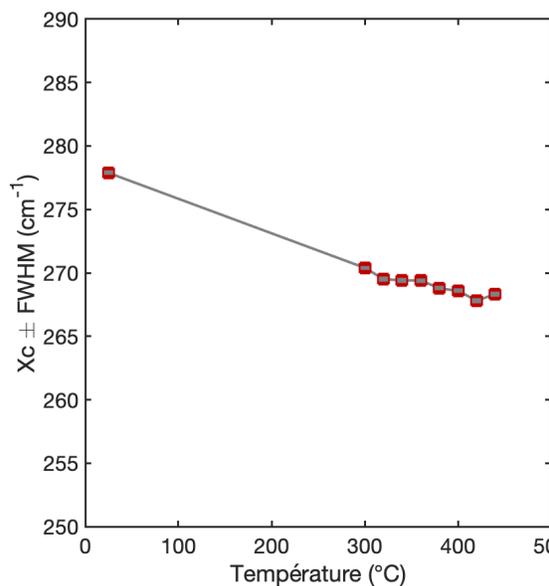
a. Pics à bas nombres d'onde : 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1}

La Figure 4.3 (a) affiche une vue globale des spectres Raman en fonction de la température pour les pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} . Sur la Figure 4.3 (a) et (b) on peut voir les pics à 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} subir un léger décalage vers les faibles fréquences au fur et à mesure que la température augmente. Cet effet est bien connu, en effet, à cause de la dilatation thermique, la force de liaison entre les ions Mg^{2+} et O^{2-} diminue et ainsi la fréquence angulaire d'oscillation diminue, ce qui se traduit par un décalage du nombre d'onde sur lequel est centré le pic vers les valeurs plus faibles. De plus, on voit qu'avec l'augmentation de température, les pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} perdent de l'amplitude et leur largeur à mi-hauteur augmente, ce qui a pour effet l'affaïssement des pics (voir la section 1.6.7). On voit qu'après 460°C , les deux pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} disparaissent. Tel que rapporté par les résultats obtenus au chapitre 3, la disparition des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} , qui appartiennent au $\text{Mg}(\text{OH})_2$, démontre qu'il n'y a plus de traces de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

a)



b)



c)

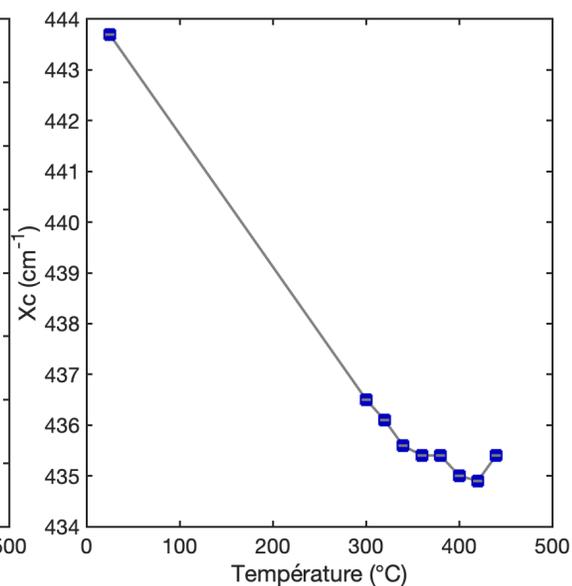


Figure 4.3 a) Spectres des nanoparticules de MgO 20 nm pour voir l'évolution en température. Les lignes brisées joignant les sommets des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} sont tracées pour mettre en évidence l'effet de décalage en température des pics. b) et c) sont les graphiques de la position en fréquence des pics du spectre en a) en fonction de la température.

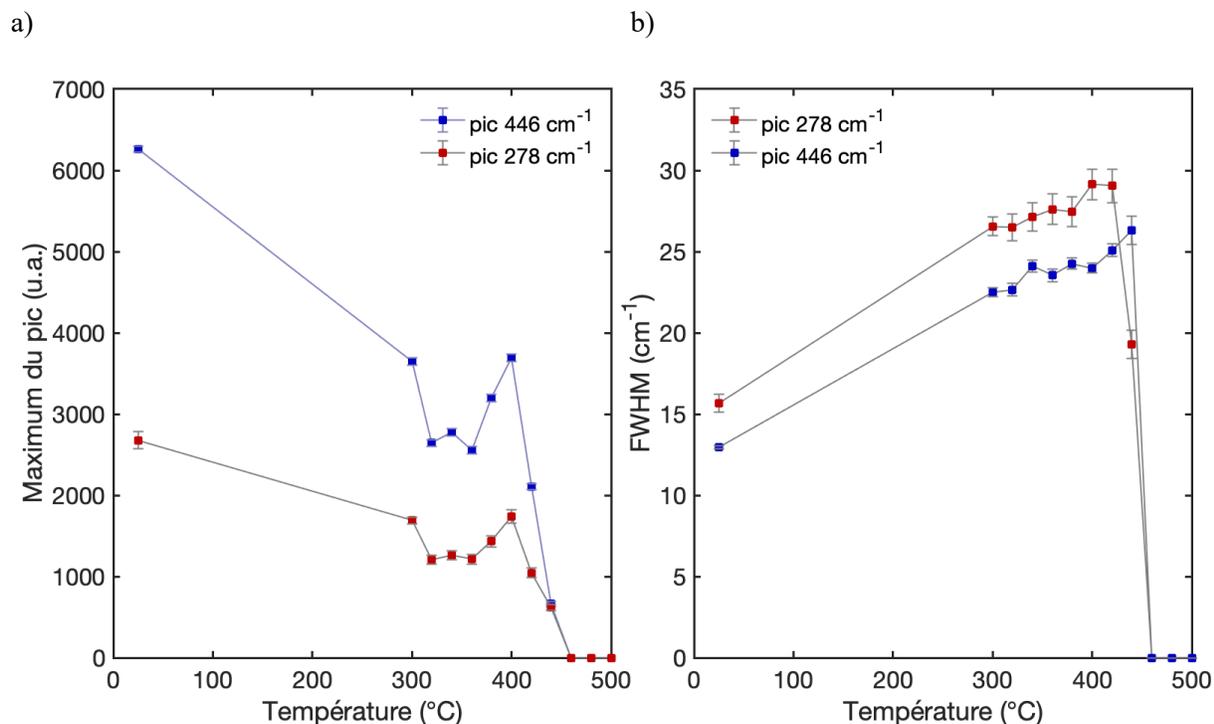


Figure 4.4 a) Graphique du maximum des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} en fonction de la température. b) Graphique de la largeur à mi-hauteur des pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} en fonction de la température. Les lignes grises sont pour guider l'œil.

Cependant, nous savons que le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est reconverti en MgO à 400°C (voir chapitre 3), dans notre cas, nous observons que le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ disparaît plutôt à 460°C . Ceci est dû à la marge entre la température réelle et la température nominale de notre montage décrite à la section précédente. C'est pourquoi nous ne pourrions pas nous fier à la température absolue indiquée par nos expériences mais seulement ces expériences nous aident à voir la tendance générale des pics en ne se fiant pas sur la valeur exacte des températures de transition. De plus, nous ne pouvons pas quantifier cette marge puisque nous n'avons pas de référence. Selon la disparition de nos pics, nous supposons que cette marge est d'environ 60°C .

Les maximums de chaque pic 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} est représentés sur le graphique de la Figure 4.4 (a). Les maximums décroissent de manière plus ou moins monotone. On voit que les variations d'intensité du pic 278 cm^{-1} sont les mêmes que celui de 446 cm^{-1} . Cela montre que ces variations sont dues à des conditions extrinsèques aux nanoparticules. De plus, étant donné que nous n'avons pas de référence pour l'intensité de nos pics, nous ne pouvons pas comparer les intensités des pics d'une température à l'autre. Bien que l'intensité du laser soit stable, l'intensité des pics dépend d'autres facteurs qui sont hors de notre contrôle, notamment la diffusion de la lumière sur la poudre blanche que sont les nanoparticules à cause de la focalisation du laser qui est différente d'un spectre à l'autre. Ainsi, l'intensité d'un pic pris à telle

température ne peut être comparée à l'intensité des mêmes pics prise à la température précédente. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des deux pics (278 cm^{-1} et 446 cm^{-1}) croissent au fur et à mesure que la température augmente, ce qui signifie que les pics s'affaissent.

b. Les pics à haut nombre d'onde

Les

Figure 4.5 (a) et

Figure 4.5 (b) montrent l'évolution en température des spectres du MgO 20 nm issus de deux expériences différentes. Sur la

Figure 4.5 (c), les spectres entre 25°C et 300°C n'ont pas été acquis pour alléger la visualisation des spectres étant donné que les changements significatifs commencent à partir de 300°C . Mais les analyses de déconvolution ont été faites sur les spectres de toutes les températures affichées sur la

Figure 4.5 (a). On peut discerner la présence de deux régimes dans nos spectres. D'abord, on note le régime de 25°C à 420°C parce que certains pics disparaissent pour les spectres de température inférieures à 420°C . Ensuite, on discerne le régime de 440°C à 500°C puisque de nouveaux pics apparaissent entre 3710 cm^{-1} et 3750 cm^{-1} . Pour mieux comprendre les mécanismes de surface du MgO, nous avons déconvolué chaque spectre acquis à chaque température en des pics individuels.

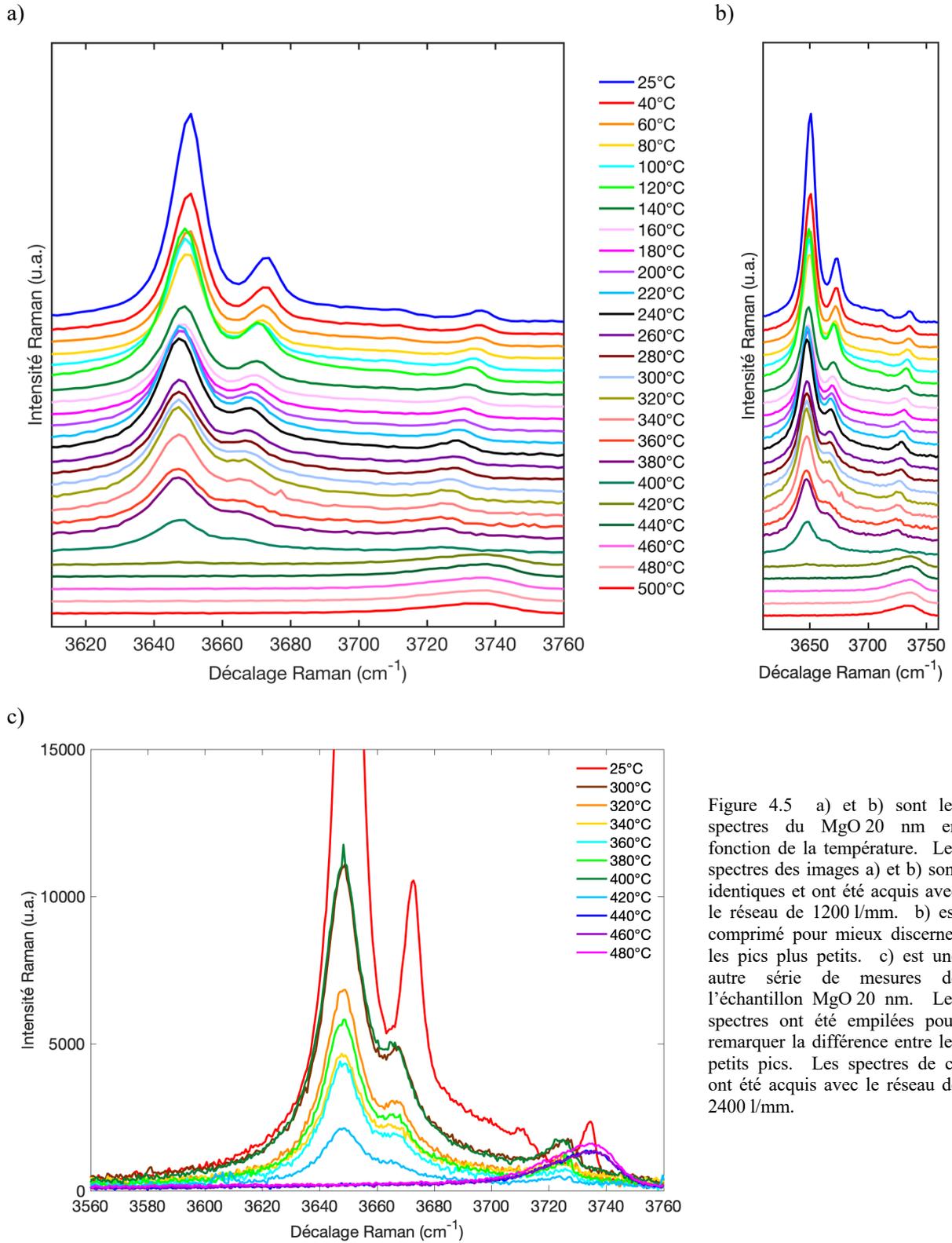


Figure 4.5 a) et b) sont les spectres du MgO 20 nm en fonction de la température. Les spectres des images a) et b) sont identiques et ont été acquis avec le réseau de 1200 l/mm. b) est comprimé pour mieux discerner les pics plus petits. c) est une autre série de mesures de l'échantillon MgO 20 nm. Les spectres ont été empilées pour remarquer la différence entre les petits pics. Les spectres de c) ont été acquis avec le réseau de 2400 l/mm.

4.1.5 Déconvolution des spectres

La Figure 4.6 expose un exemple de déconvolution d'un spectre à température ambiante (25°C) en plusieurs pics individuels. On voit que la déconvolution a été faite avec succès puisque le spectre reconstruit (en magenta) à partir des pics individuels est fidèle au spectre expérimental tracé en caractères bleus étoilés. Les spectres d'autres températures ont aussi été déconvolués, le tracé des graphiques ont été répertoriés dans l'annexe II pour ne pas alourdir le texte.

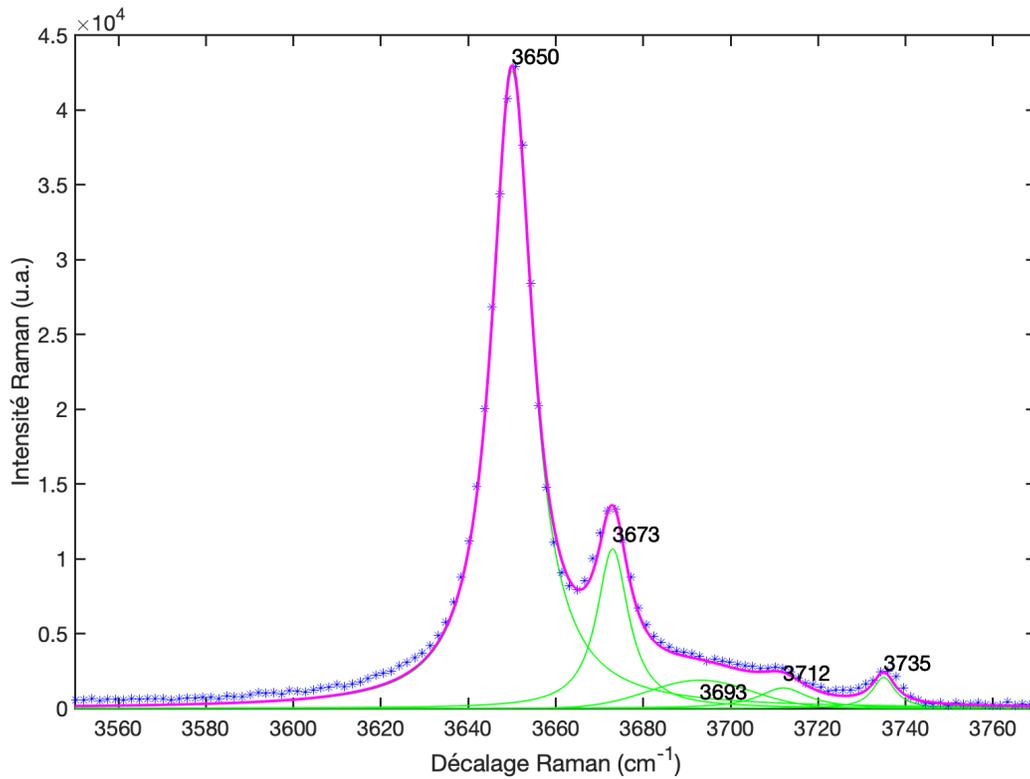


Figure 4.6 Déconvolution du spectre Raman du MgO 20 nm acquis à température ambiante (25°C). Le spectre expérimental est celui en étoiles bleues, les pics individuels sont tracés en vert. Le spectre en magenta est la résultante reconstruite à partir des pics individuels. Le nombre d'onde du sommet de chaque pic individuel est indiqué.

La déconvolution des spectres Raman a été faite en utilisant d'une part des lorentziennes et d'autre part des gaussiennes. Sachant qu'un pic dans un spectre est mathématiquement modélisé par une lorentzienne, les pics les plus flagrants sont modélisés par une lorentzienne, tandis que les pics flous et larges dont on discerne plus difficilement la forme sont modélisés par une gaussienne.

$$f(x) = \sum_i \frac{2A_i}{\pi} \frac{b_i}{4(x - c_i)^2 + b_i} + \sum_j A_j \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{x - c_j}{b_j}\right)^2\right) + d \quad (44)$$

Signification des paramètres :

i : nombre de lorentziennes à modéliser

j : nombre de gaussiennes à modéliser

A_i : coefficient de la lorentzienne

b_i : largeur à mi-hauteur (FWHM)

c_i : position en x du sommet de la lorentzienne

d : paramètres de translation en y

A_j : coefficient de la gaussienne

b_j : écart-type de la gaussienne

c_j : position en x du sommet de la gaussienne

Les spectres ont été modélisées à l'aide du logiciel Matlab®. Des valeurs initiales de ces paramètres ci-dessus sont donnés à Matlab® et le logiciel optimise itérativement ces paramètres et retourne les valeurs maximale et minimale qui délimitent notre valeur avec une intervalle de confiance de 95%. Nous calculons l'incertitude sur les paramètres obtenus par modélisation A , b , c et d de l'équation (43) de la manière qui suit. Un intervalle de confiance de 95% signifie que l'intervalle que Matlab donne est $[\mu - 2\sigma ; \mu + 2\sigma]$, où μ est la valeur moyenne et σ est l'écart-type [70]. Pour en extraire l'écart-type qui constitue l'incertitude, on effectue l'opération :

$$\sigma = \frac{\text{valeur maximale} - \text{valeur minimale}}{3.92} \quad (45)$$

Les positions des sommets des pics individuels en nombres d'ondes sont affichées sur le graphique de la Figure 4.7. Les couleurs des barres d'erreur n'ont pas de signification ni de cohérence physique particulière. Ce graphique est une vue d'ensemble, par conséquent, on ne peut pas voir les détails de la décroissance de chaque pic en fonction de la température. C'est pourquoi d'autres analyses détaillées de chaque pic s'imposent.

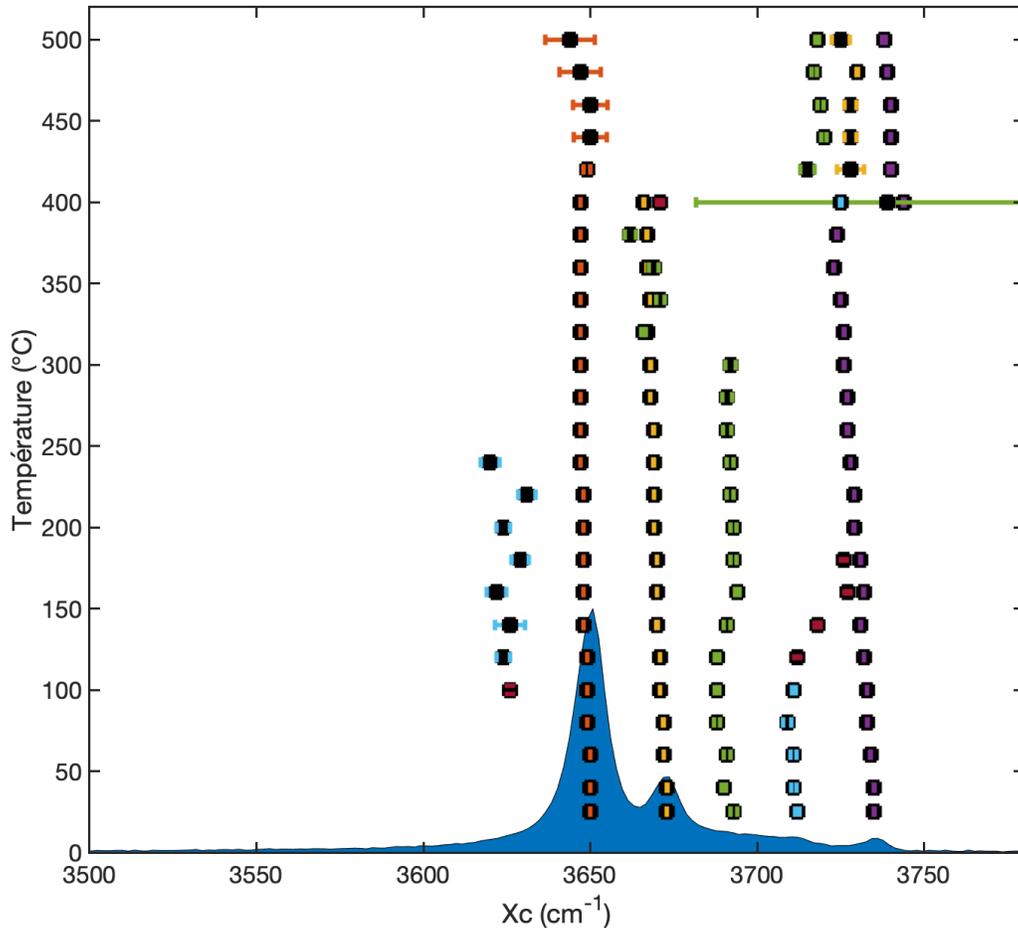


Figure 4.7 Graphique des pics obtenus par déconvolution des spectres pris à chaque température. Les positions en fréquence sont tracées en fonction de la température. La plupart des incertitudes sont tellement petites qu'on ne les voit pas. Les couleurs des barres d'incertitudes n'ont pas de signification particulière.

4.1.6 Les pics qui disparaissent au cours de l'augmentation de température

a. Le pic à 3648 cm^{-1}

La Figure 4.8 (a) décrit le pic obtenu par déconvolution localisé au nombre d'onde 3648 cm^{-1} à la température de 25°C . On voit qu'au fur et à mesure que la température augmente, ce pic a tendance à se décaler vers la gauche, donc sa position tend vers une valeur inférieure à 3648 cm^{-1} . Ce décalage par rapport à la température a déjà été observé par d'autres auteurs [80] et s'explique par une diminution de la force de liaison entre les ions à cause de l'expansion thermique tel qu'expliqué plus haut (section 1.6.7).

Dans le chapitre précédent, il avait été révélé que le pic centré à environ 3648 cm^{-1} appartient au $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il s'agit du mode d'étirement du O-H. Donc ce pic est la signature du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Tant que ce pic est visible, nous sommes en présence de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Il est tout à fait cohérent de voir que l'intensité de ce pic diminue au fur et à mesure que la température augmente parce que le $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se décompose en MgO et en H_2O selon l'équation chimique (42). Sur la Figure 4.8 (d), on voit que l'intensité de ce pic est à zéro à 420°C . Sur la Figure (c), on voit qu'à partir de 420°C , on voit que les pics 3648 cm^{-1} ont un FWHM qui augmente drastiquement. Cela est un effet du fait que le pic s'élargit et en même temps s'affaisse. Cet élargissement a aussi été observé pour les pics 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} et donc la même explication s'applique (voir section 4.1.4a). De manière cohérente, on peut voir l'affaissement du pic sur la Figure (d), où le maximum des pics s'annule à partir de 420°C . Le maximum du pic n'a pas une évolution monotone en fonction de la température puisque chaque spectre de température a été pris indépendamment l'un de l'autre et qu'il n'y a pas d'étalon (référence) pour l'intensité des pics Raman. On peut néanmoins modéliser cette courbe du maximum de l'intensité du pic en fonction de la température pour en extraire l'énergie d'activation de la réaction chimique.

Le taux de désorption $R_{dés}$ d'une réaction chimique est proportionnel à la concentration des espèces adsorbées sur la surface N élevée à une puissance qui correspond à l'ordre de la réaction :

$$R_{dés} = k_{dés} N^x \quad (46)$$

Où $k_{dés}$ est le coefficient de la vitesse de réaction et x est l'ordre de la réaction chimique. Le coefficient de la vitesse de désorption est lui-même activé thermiquement en vertu de la loi d'Arrhénius :

$$k_{dés} = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (47)$$

Où E_a est l'énergie d'activation de la réaction chimique, A est le facteur pré-exponentiel, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, T est la température du cristal. La réaction de décomposition du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est une réaction d'ordre 1 [81]. En remplaçant l'équation (46) dans l'équation (47) et en isolant N , on obtient

$$N = \frac{R_{dés}}{A} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (48)$$

Étant donné que l'intensité Raman d'un pic est proportionnelle à la concentration des espèces adsorbées qui émettent le signal, on peut modéliser le maximum d'intensité d'un pic en fonction de la température

selon la fonction de l'équation (48). Il est possible d'en extraire l'énergie d'activation de cette modélisation. L'énergie d'activation pour la désorption du pic à 3648 cm^{-1} est de $141 \pm 19 \text{ meV}$. Cette valeur d'énergie est raisonnable puisqu'elle est supérieure à l'énergie thermique à température ambiante étant de 25 meV .

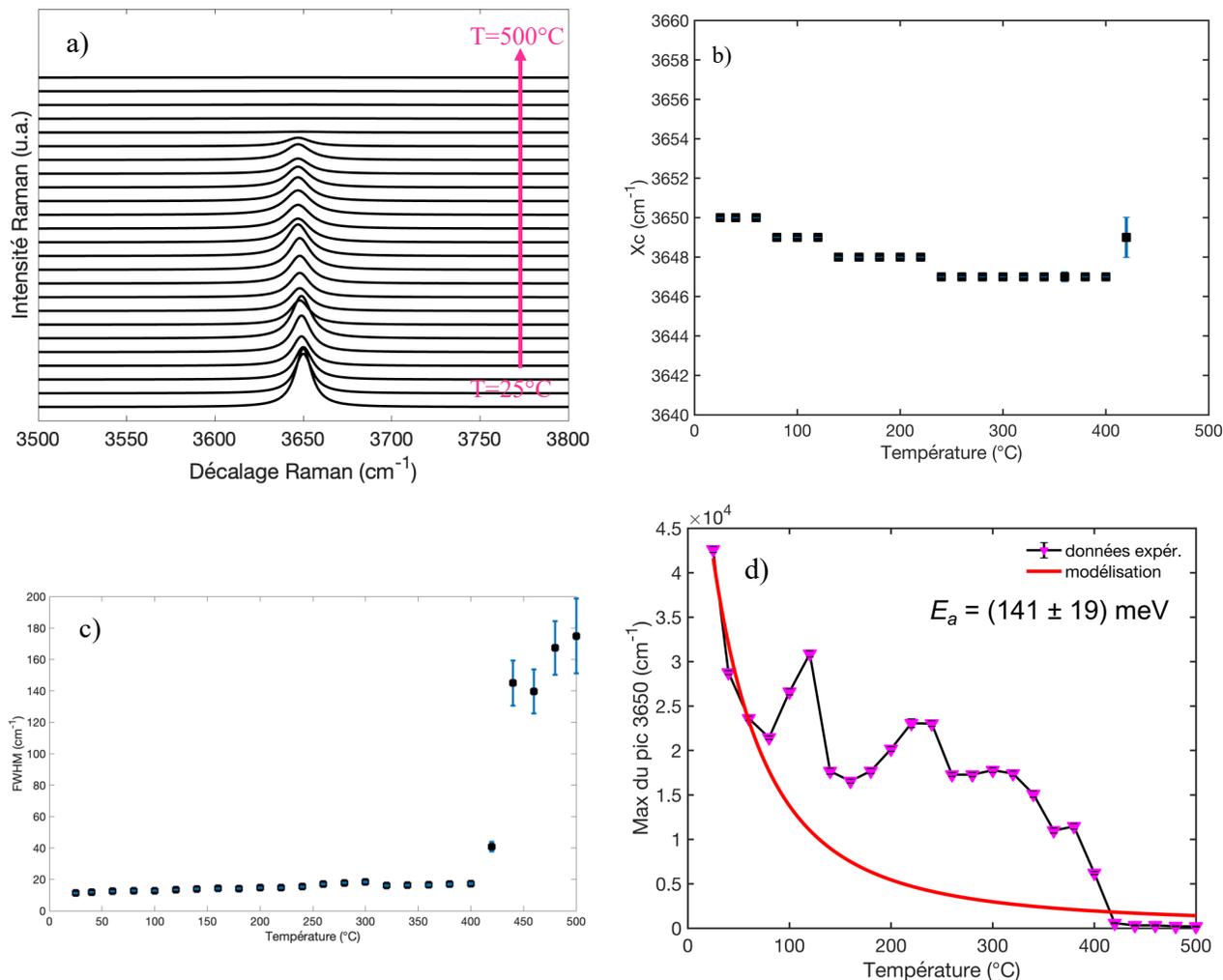


Figure 4.8 a) Intensité Raman b) position en nombre d'onde c) largeur à mi-hauteur et d) maximum du pic déconvolué 3650 cm^{-1} en fonction de la température. Pour d), il est à noter qu'aucune référence n'a été utilisée pour les intensités des pics Raman, d'où les fluctuations. L'ajustement linéaire a été faite pour les quatre premiers points et les cinq derniers points du graphique pour éviter l'erreur due aux fluctuations.

b. Le pic à 3672 cm^{-1}

Nous analysons à présent le comportement du pic déconvolué qui centré à 3672 cm^{-1} à température ambiante (Figure 4.9). Ce pic subit également un décalage vers les plus faibles nombres d'onde au fur et

à mesure que la température augmente. Autour des températures de 400 à 420°C, la largeur à mi-hauteur augmente intensément (voir Figure 4.9 (c)). De même, l'intensité du pic (Figure 4.9 (d)) est à zéro à partir de 420°C. Le comportement de ce pic ressemble beaucoup à celui du pic 3648 cm⁻¹ qui est un indicateur de la présence de Mg(OH)₂. De plus, l'énergie d'activation calculée à partir de la modélisation est de (131 ± 20) meV, une valeur qui est très proche de celle du pic à 3648 cm⁻¹. Ce pic 3672 cm⁻¹ est très certainement jumelé au pic 3648 cm⁻¹, donc il peut s'agir de la vibration O-H mais l'oxygène étant attaché à un site de coordination plus faible. Il est connu que le seul mode actif en Raman concernant la vibration OH est le mode d'étirement symétrique à 3648 cm⁻¹, le pic à 3672 cm⁻¹ ne peut être qu'apparenté à ce mode à 3648 cm⁻¹. Une autre hypothèse plausible peut être émise : le pic 3672 cm⁻¹ plus être un mode phonon activé à cause de la présence d'un défaut sur la surface (i.e. lacune).

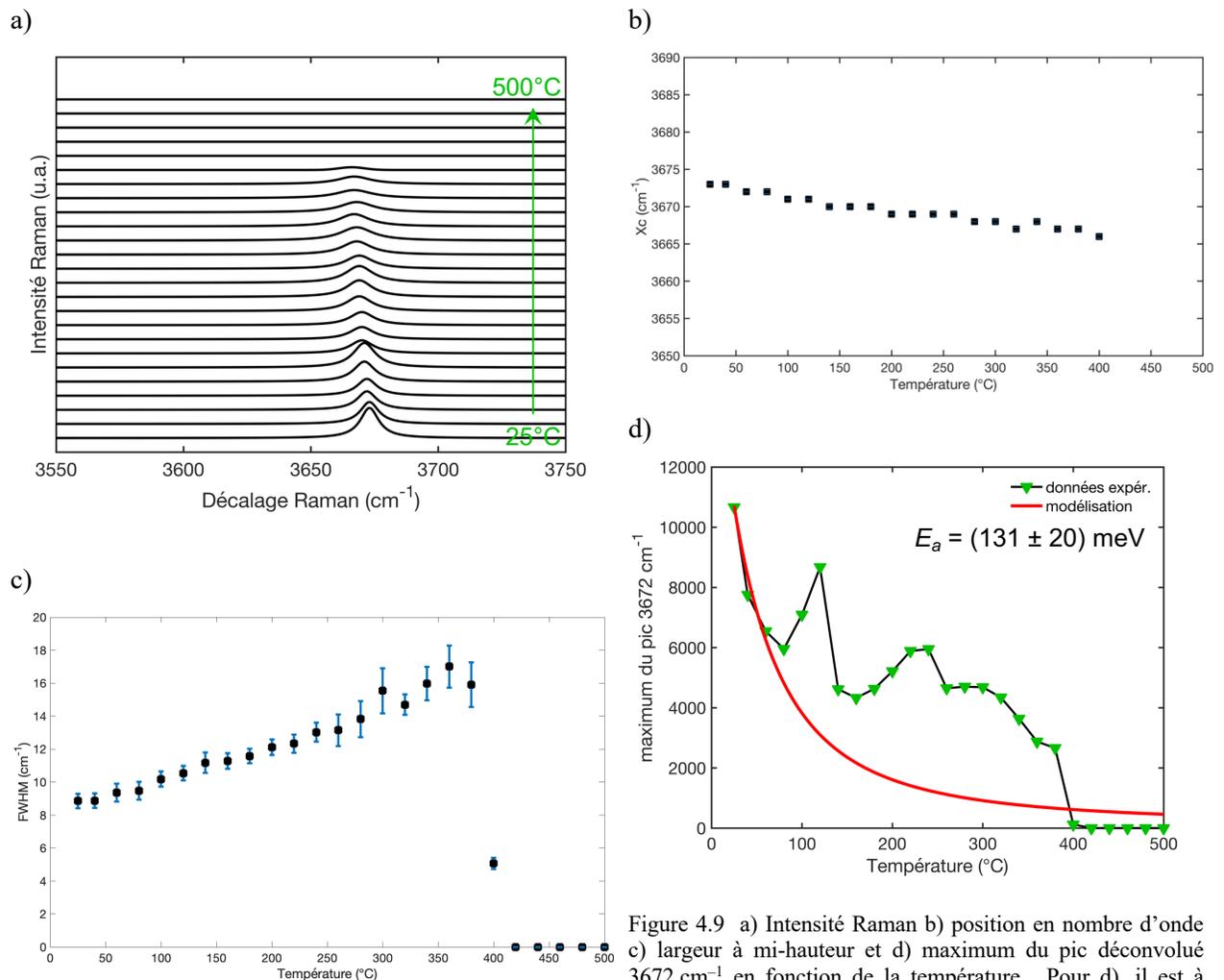


Figure 4.9 a) Intensité Raman b) position en nombre d'onde c) largeur à mi-hauteur et d) maximum du pic déconvolué 3672 cm⁻¹ en fonction de la température. Pour d), il est à noter qu'aucune référence n'a été utilisée pour les intensités des pics Raman, d'où les fluctuations. L'ajustement linéaire a été faite pour les quatre premiers points et les cinq derniers points du graphique.

4.1.7 Les pics qui apparaissent au cours de l'augmentation de température

a. Le pic à 3740 cm^{-1}

Tandis que certains pics disparaissent autour de 420°C , d'autres pics apparaissent à partir de cette température. Le pic centré à 3740 cm^{-1} est un exemple. Bien qu'il y ait plusieurs pics côte-à-côte dans cette région spectrale, on peut constater que ce pic est différent des autres pics à cause de sa forme et de sa largeur à mi-hauteur. C'est pourquoi, nous le considérons comme un pic à part.

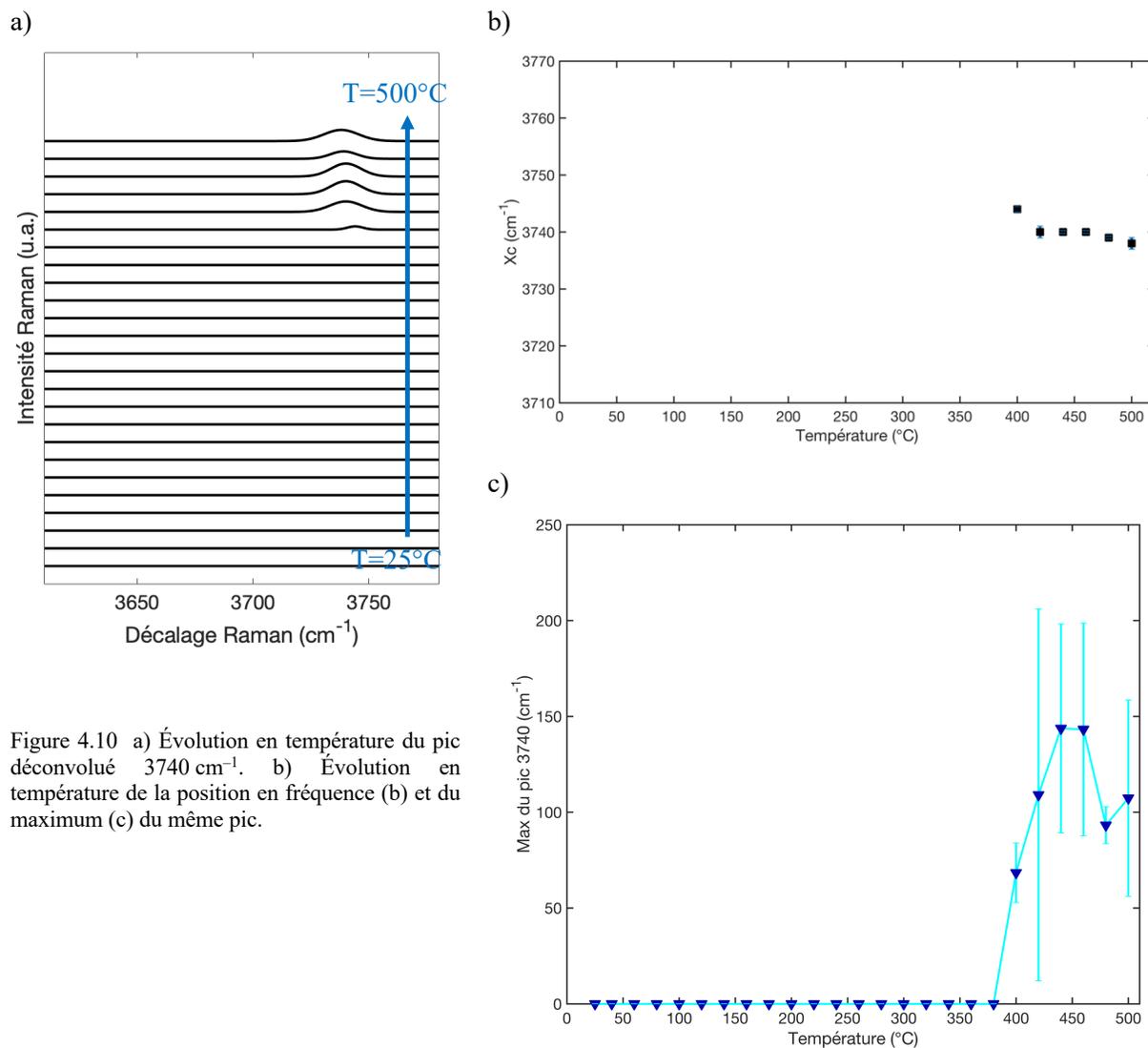


Figure 4.10 a) Évolution en température du pic déconvolué 3740 cm^{-1} . b) Évolution en température de la position en fréquence (b) et du maximum (c) du même pic.

Nous excluons la possibilité que ce pic soit un artéfact causé par l'étape de déconvolution que nous avons eu à faire. Parce que ce pic apparaît après 400°C , ce qui semble cohérent parce que d'autres pics disparaissent autour de 400°C . Il est cohérent qu'un composé chimique disparaisse et que d'autres composés apparaissent. Selon nous, ce pic constitue les traces de OH^- adsorbés sur la surface des

nanoparticules. Premièrement parce que le OH a une masse faible et donc vibre à une fréquence élevée parce que $\omega \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$. De plus, en spectroscopie Raman, plus le lien chimique entre l'adsorbant et le substrat est fort, plus le pic est décalé vers la gauche sur le spectre (c'est-à-dire la fréquence du pic est faible) [82], [83]. Donc, le pic à 3740 cm^{-1} est celui qui est le plus à droite par rapport aux autres pics, ce qui voudrait dire qu'il est lié le plus faiblement, c'est-à-dire avec un nombre de coordination faible ou même physisorbé.

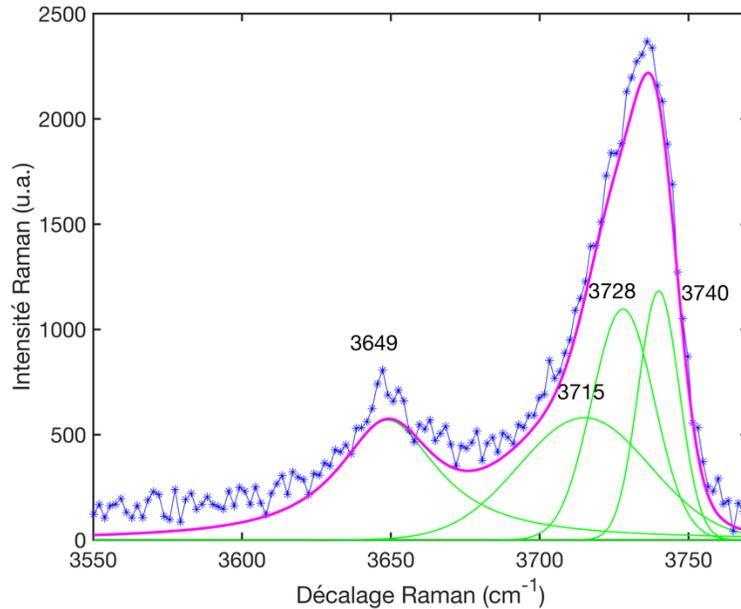


Figure 4.11 Spectre Raman déconvolué du MgO 20 nm à 420°C

Le spectre sur la Figure 4.11 laisse voir que le pic caractéristique du $\text{Mg}(\text{OH})_2$, le pic à 3649 cm^{-1} est presque à plat mais qu'une bande composée de trois pics individuels est visible entre 3700 cm^{-1} et 3750 cm^{-1} nombres d'onde. Les trois pics individuels (3715 cm^{-1} , 3728 cm^{-1} et 3740 cm^{-1}) apparaissent tous les trois spontanément sur les spectres de température supérieure à 420°C . Sur la Figure 4.7, on remarque que ces trois pics subsistent jusqu'à 500°C . Ces trois pics n'étaient pas visibles sur les spectres de température 25°C jusqu'à 380°C , cela implique qu'ils ont apparu dès que les pics caractéristiques du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ont disparu. Selon nous, ces pics sont le OH^- adsorbé sur des endroits de coordinance différente, d'où le décalage Raman.

b. Les pics restants

Nous discernons la présence d'autres pics individuels 3625 cm^{-1} , 3690 cm^{-1} et 3735 cm^{-1} qu'on appellera « irréguliers » dans cet ouvrage. Il est difficile de dégager une tendance pour ces pics pour plusieurs raisons :

- Leur position X_c en nombre d'onde ne semble pas suivre la même tendance que les pics évidents que nous avons décelés (tels le 3648 cm^{-1} , le 3672 cm^{-1} et le 3740 cm^{-1}). Ces derniers pics subissent un décalage vers la gauche au fur et à mesure que la température augmente, alors que les pics irréguliers oscillent tantôt à droite, tantôt à gauche.
- La résolution de ces pics irréguliers sur le spectre n'est pas très grande, ce qui laisse place à beaucoup d'erreurs de modélisation possibles. Ces pics ont une très faible intensité, sans compter qu'ils sont noyés dans une large bande en arrière-plan.
- On voit qu'au bout de certaines températures, ces pics deviennent indiscernables et deviennent flous et diffus, ce qui rend leur analyse impossible.

Étant donné que ces pics ne suivent pas la même tendance que les pics à 3648 cm^{-1} , 3672 cm^{-1} et 3740 cm^{-1} , nous émettons l'hypothèse que ce ne sont pas de vrais pics avec une signification physique, mais plutôt des artéfacts de simulation ou encore des artéfacts du traitement de données. Nous suggérons donc des études plus poussées quant à ces pics et nous n'attacherons aucune explication quant à l'origine de ces pics.

4.2 Simulations DFT de l'interaction de l'eau avec la surface MgO

Dans le cadre d'un deuxième article publié [84], nous avons fait des calculs numériques DFT de la molécule d'eau au-dessus d'une surface de MgO pour étudier le comportement des différentes pics Raman dans les hautes fréquences.

4.2.1 Méthodologie :

Un film mince de 4 couches atomiques de MgO a été simulé. Des molécules de H_2O ont été placées en suspension au-dessus du film (densité d'une molécule par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$). Nous avons laissé évoluer ce système pour voir comment la molécule d'eau va interagir avec la surface. Pour étudier l'effet des types de surface du MgO, nous avons fait plusieurs surfaces : MgO(001), MgO(110) et MgO(111). Nous avons laissé la molécule d'eau interagir avec chaque surface. Pour la surface MgO(001), nous avons aussi fait une simulation avec deux molécules de H_2O par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$ pour voir l'effet de la densité de l'eau.

Pour les calculs DFT, nous avons utilisé la fonctionnelle hybride B3LYP avec l'ajout des forces London (commande D₃ dans Crystal17®). Les combinaisons linéaires d'orbitales atomiques utilisées pour le magnésium [85], l'oxygène [86], [87] et l'hydrogène [88] ont été prises dans la librairie en ligne de Crystal17 [62].

4.2.2 Spectre Raman de H₂O sur MgO(001) (un H₂O par cellule)

La Figure 4.12 présente les résultats des simulations en plaçant des molécules d'eau au-dessus de la surface MgO(001). La face (001) est tellement stable que les molécules d'eau ne se sont pas dissociées pour chimisorber sur la surface MgO(001). Au lieu de cela, elles se sont inclinées de manière à ce que l'un des hydrogènes soit vers la surface et l'autre hydrogène pointe du côté opposé à la surface. Le spectre Raman calculé par Crystal17® produit deux pics. Le pic à 3107 cm⁻¹ est la vibration O-H pour l'hydrogène pointant vers la surface, tandis que le pic à 3709 cm⁻¹ est la vibration O-H pour l'hydrogène pointant dans le sens contraire à la surface. Cette simulation corrobore les expériences des auteurs précédents et montre à quel point la surface MgO(001) est stable, que l'eau ne réagit pas avec elle [65], [66], [67], [68], [76].

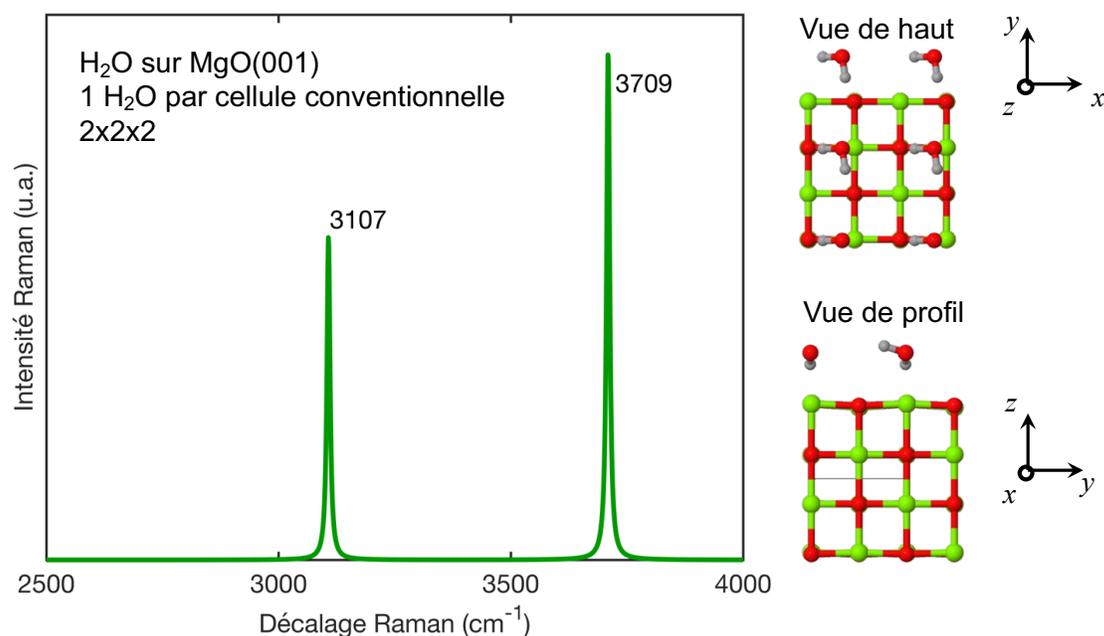


Figure 4.12 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H₂O au-dessus d'une surface MgO(001). La densité est d'une molécule par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.

4.2.3 Spectre Raman de H₂O sur MgO(110)

Un autre spectre Raman a été calculé par Crystal17® mais cette fois en faisant interagir des molécules d'eau sur une surface MgO(110). La surface MgO(110) semble plus réactive que la surface MgO(001) puisque les molécules d'eau se sont dissociées en H⁺ et en OH⁻. De plus, les H⁺ se sont chimisorbés sur les ions d'oxygène de la surface, tandis que les OH⁻ se sont attachés aux ions magnésium de la surface (voir la structure dans la Figure 4.13). Les deux pics Raman sont les vibrations O-H du H⁺ et du OH⁻ qui se sont greffés à la surface. Le pic à 3461 cm⁻¹ est la fréquence à laquelle vibre le OH⁻ qui s'est lié à un ion de magnésium, tandis que le pic à 3796 cm⁻¹ est la fréquence à laquelle vibre le H⁺ qui s'est lié à l'ion d'oxygène sur la surface.

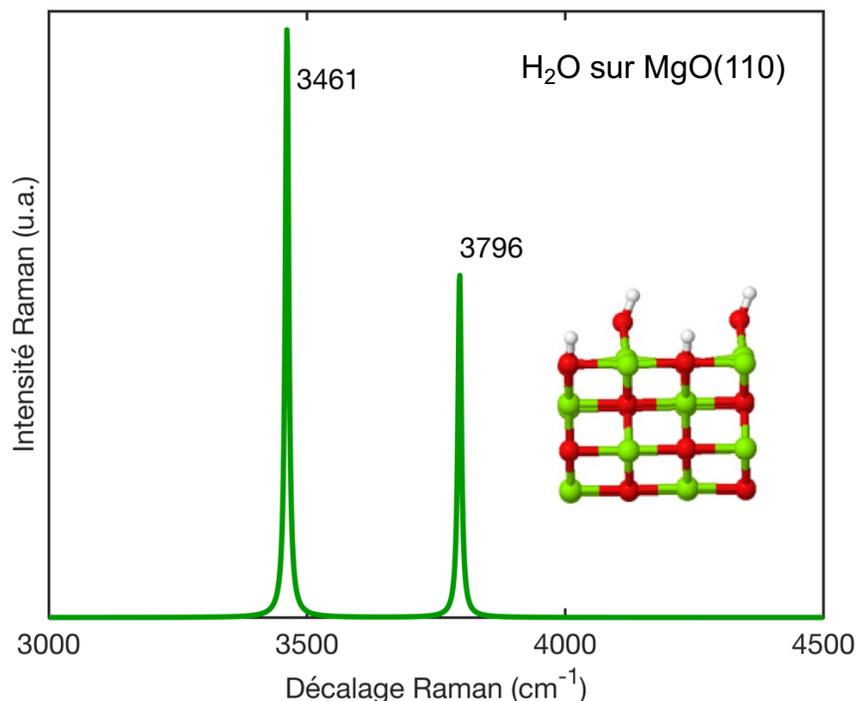


Figure 4.13 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H₂O au-dessus d'une surface MgO(110). La densité est d'une molécule par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.

4.2.4 Spectre Raman de H₂O sur MgO(112)

La troisième simulation que nous avons faite à l'aide de Crystal17® a trait à l'interaction de la molécule d'eau avec la surface MgO(112). Sachant que les surfaces {111} sont instables à l'air ambiant, nous

avons opté pour la surface (112). En laissant aller la simulation, nous voyons que non seulement la molécule d'eau s'est dissociée mais elle s'est greffée à la surface de la même manière que la surface MgO(110), c'est-à-dire que le H^+ s'est lié à l'oxygène de la surface et que le OH^- s'est attaché à l'ion Mg^{2+} . Le mode Raman à 3633 cm^{-1} s'apparente à l'étirement du H^+ qui s'est attaché à l'oxygène de la surface. Le mode Raman à 3780 cm^{-1} , quant à lui est celui de l'étirement O-H qui s'est lié au Mg^{2+} .

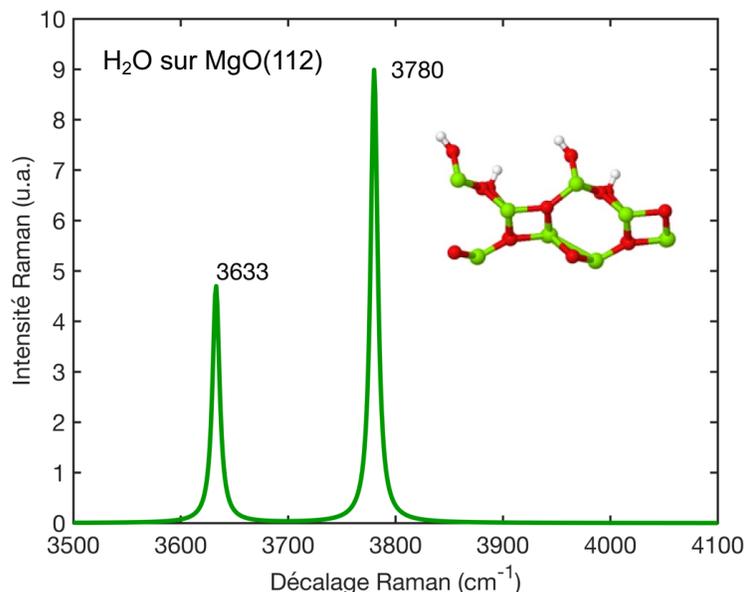


Figure 4.14 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H_2O au-dessus d'une surface $MgO(112)$. La densité est d'une molécule par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$ de MgO .

4.2.5 Spectre Raman de H_2O sur $MgO(001)$ (deux H_2O par cellule)

La quatrième simulation sur la surface $MgO(001)$ avec une densité de molécules d'eau plus élevée (2 H_2O par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$). On voit que les molécules d'eau ne se sont toujours pas dissociées mais qu'on dénombre quatre pics Raman sur le spectre. Deux de ces pics s'expliquent de la même manière que pour la configuration une molécule de H_2O sur $MgO(001)$ par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$ étant donné que la surface $MgO(001)$ est stable de telle manière que d'autres interactions avec la molécule d'eau sont inexistantes. Ainsi, les deux autres pics restants peuvent s'expliquer par l'hypothèse de l'interaction des molécules d'eau entre elles; ou encore, par l'hypothèse qu'il y a des espèces intermédiaires qui apparaissent dans la transformation de $Mg(OH)_2$ en MgO . Ce résultat démontre que la densité ou la quantité de molécules d'eau qui couvre la surface influence le spectre Raman.

Dans nos expériences avec les nanoparticules de MgO, nous n'avons pas de surface plane, mais des nanoparticules donc une plus grande surface exposée à l'air ambiant. Donc, on peut assimiler la situation à celle de la simulation ayant une grande densité d'eau (2 H₂O sur MgO(001)).

À la lumière des résultats obtenus pour chacune de ces simulations dans l'article, nous émettons des hypothèses pour expliquer l'origine des pics Raman qui apparaissent dans nos spectres expérimentaux.

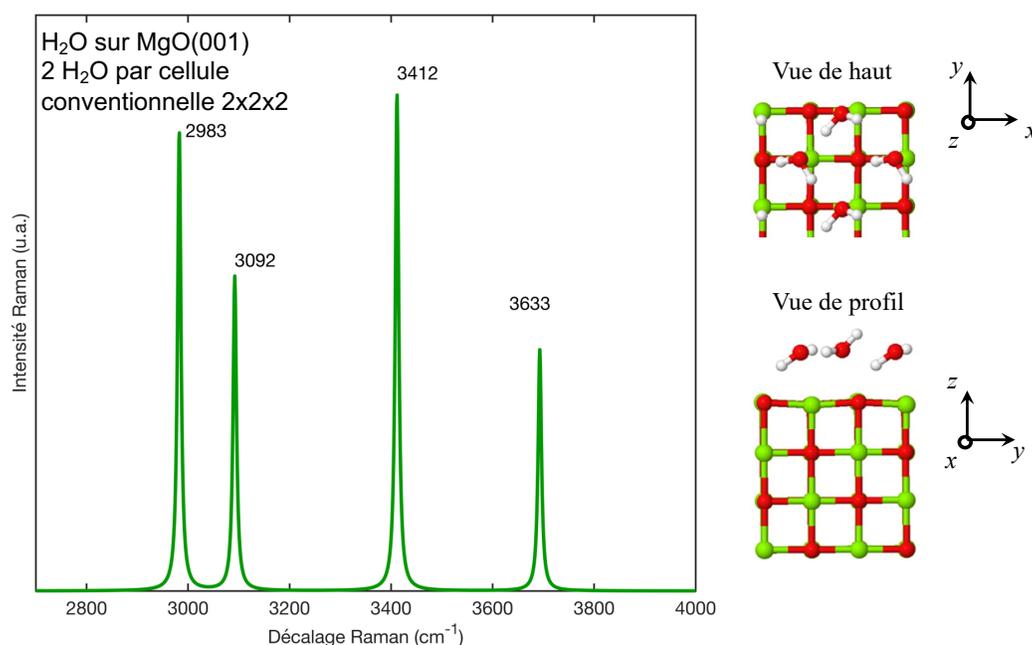


Figure 4.15 Spectre Raman calculé par Crystal17® d'une molécule de H₂O au-dessus d'une surface MgO(112). La densité est de deux molécules par cellule conventionnelle 2x2x2 de MgO.

4.3 Interprétation possible des pics déconvolués

Premièrement, les pics 3648 cm⁻¹ qui décroissent de la même façon et disparaissent à la même température (400-420°C) sont de la même espèce chimique, en l'occurrence, le Mg(OH)₂. Nous savons que la vibration 3648 cm⁻¹ est celle d'étirement entre le O-H dans le Mg(OH)₂. Pour ce qui est du 3672 cm⁻¹, il se peut que ce soit la même vibration mais sur un site de coordinance plus faible, d'où le décalage vers les valeurs plus grandes de nombre d'onde. On sait que plus la molécule est attachée avec une liaison faible à la surface, plus le décalage Raman est élevé sur le spectre.

Deuxièmement, les trois pics qui apparaissent à partir de 420°C (3715 cm⁻¹, 3728 cm⁻¹ et 3740 cm⁻¹) ne sont vraisemblablement pas reliés au Mg(OH)₂ puisqu'ils apparaissent même après que le Mg(OH)₂ ait disparu. Donc, on constate que certaines espèces chimiques apparaissent tandis que d'autres disparaissent. Il se peut que ces pics soient dus à des espèces intermédiaires notamment à des vibrations O-H qui sont restés sur les défauts des faces du MgO. Pour les spectres pris à des températures supérieures à 400°C, on remarque une démarcation claire en ce qui concerne la bande située entre 3720 et 3760 cm⁻¹ et les pics précédents. Non seulement la bande apparaît à partir de 400°C, en plus, cette bande est asymétrique et plus élargie par rapport aux pics qui sont visibles pour les températures inférieures à 400°C. Donc, les trois pics qui composent cette bande peuvent être le groupement OH qui est adsorbé sur différents endroits de nombres de coordination différents. Nous avons effectué plusieurs fois cette série de spectres et nous avons constaté que ces pics et ces bandes que nous obtenons sont reproductibles, donc ils dépendent de paramètres précis, même s'ils sont dus à des défauts dans la surface, ce sont des défauts qui sont standards.

Enfin, nous n'écartons pas l'idée d'une reconstruction de surface à cause du recuit. Une reconstruction de surface pourrait faire disparaître une face atomique au profit d'une autre à cause du recuit tel qu'expliqué plus haut (section 3.3.3). Bien que cette hypothèse n'ait pas pu être attestée par le TEM, il se peut que cela corresponde à la réalité.

4.3.1 Conclusion et rappel des objectifs

En définitive, en rappel du quatrième objectif présenté à la fin du premier chapitre, les paramètres qui influencent sur l'apparition et la disparition des modes Raman sur les nanoparticules de MgO sont la température et l'humidité ambiante. Premièrement, la température entre en compte pour activer la réaction chimique de décomposition de Mg(OH)₂. Lorsque l'on effectue des expériences Raman en désorption, en fournissant de l'énergie thermique au système, les pics à 3650 cm⁻¹, à 3672 cm⁻¹ et même celui à 3735 cm⁻¹ (voir Figure 4.5) disparaissent vers 420°C, alors que le trio de pics (3715 cm⁻¹, 3728 cm⁻¹ et 3740 cm⁻¹) de la Figure 4.11 apparaissent à partir de 420°C. Selon nos analyses, le mécanisme derrière ces observations s'avère être activé par l'augmentation de température : d'une part la reconstruction de faces, d'autre part, le changement de réactivité des faces. Durant le processus de dégradation du Mg(OH)₂, une reconstruction des faces se produit grâce au recuit et elle consiste en l'apparition des faces {110} et {100} au détriment de la disparition des faces {111} hydroxylées, puisque les faces {111} non hydroxylées ne peuvent subsister. Le changement de réactivité des faces, quant à elle, se manifeste par une amélioration de la qualité des faces (diminution du nombre des sites de basse coordinance et diminution de la densité des défauts) à cause de l'énergie thermique fournie par le recuit. L'humidité quant à elle joue un rôle à cause de la densité des molécules d'eau en interaction avec les

différentes surfaces. Les résultats de nos simulations dévoilent qu'en raison de la densité des molécules d'eau au-dessus de la surface MgO(100) qui a doublé, deux pics supplémentaires ont apparu sur le spectre Raman.

CONCLUSION GÉNÉRALE

En conclusion, cette thèse de doctorat traite de l'étude des nanoparticules de MgO en spectroscopie Raman. Dans un premier temps, nos travaux ont permis de démystifier la nature des pics Raman qui apparaissent sur le spectre des nanoparticules de MgO bien que le MgO cristallin soit inactif en Raman du premier ordre. Les propriétés Raman du MgO sous forme de nanoparticules ont suscité beaucoup de questionnements dans les dernières années dans la communauté scientifique. Cela est dû surtout parce que les résultats expérimentaux semblaient venir à l'encontre des règles de sélection en Raman pour les nanoparticules MgO. Parmi les différentes hypothèses qui étaient soulevées, cette thèse a permis de clarifier que l'apparition des modes Raman aux nombres d'onde 278 cm^{-1} et 446 cm^{-1} n'étaient pas dus au bris des règles de sélection en Raman pour les nanoparticules de MgO à cause des effets de taille finie, ni à cause de l'apparition des phonons de surface ni à cause de défauts à la structure des nanoparticules. De plus, une investigation des propriétés Raman dans un large domaine spectral (jusqu'à 4000 cm^{-1}) a révélé l'existence d'un pic à 3648 cm^{-1} et de quelques autres pics autour des nombres d'onde de 3700 cm^{-1} . Les pics à 278 cm^{-1} , 446 cm^{-1} et 3648 cm^{-1} constituent la signature du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui s'est formé à la surface des nanoparticules de MgO. Sachant que la réaction chimique de formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est réversible par un recuit à 400°C , après un tel traitement de recuit sous atmosphère d'oxygène, les pics à 278 cm^{-1} , 446 cm^{-1} et ceux dans les 3700 cm^{-1} ont disparu. De plus, le diffractogramme généré par diffraction des rayons X pris après le recuit atteste de la nature inchangée des nanoparticules. En bref, nos travaux ont permis de comprendre que les pics Raman à 278 cm^{-1} , 446 cm^{-1} et 3648 cm^{-1} apparaissant sur les spectres des nanoparticules de MgO proviennent du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ produit par la réaction du MgO avec la vapeur d'eau dans l'air ambiant. À notre connaissance, aucune relaxation des règles de sélection n'a eu lieu pour ce qui est des nanoparticules de MgO. Dans un deuxième temps, nous avons constaté le caractère irréversible de la réapparition des traces de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sur les nanoparticules de MgO. En effet, après le traitement de recuit, en laissant les nanoparticules à l'air ambiant pendant plusieurs semaines, la réaction de production de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ n'a pas lieu puisqu'on ne voit pas les pics Raman du $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Selon nos recherches, les surfaces des nanoparticules sont faites de principalement trois faces atomiques : $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$. Deux facteurs sont responsables de cette irréversibilité : d'une part la reconstruction des faces atomiques, d'autre part, le changement de la réactivité des faces atomiques vis-à-vis de l'eau. Lors de la déshydroxylation, les faces $\{110\}$ et $\{111\}$ se restructurent en des faces $\{100\}$ à cause de l'énergie thermique du recuit de sorte que l'eau, qui a moins d'affinité avec la face $\{100\}$, ne chimisorbe plus.

La réactivité des faces atomiques est augmentée par la présence de défauts et par le nombre élevé de sites de basse coordinance. Le recuit permet d'octroyer l'énergie thermique nécessaire pour diminuer la densité des défauts et de celle des sites de basse coordinance. Ainsi, après le recuit, les nanoparticules comportent moins de défauts et donc moins de probabilité d'adsorption des molécules d' H_2O et donc de formation de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans un troisième temps, pour comprendre la provenance des pics qui avoisinent celui à 3648 cm^{-1} , nous avons pris des spectres Raman à des températures différentes (de 25°C à 500°C) pour effectuer le profil en température de la désorption du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de la surface des nanoparticules. En déconvoluant les spectres en des pics individuels, nous avons relevé que les pics 3650 cm^{-1} et le pic à 3672 cm^{-1} ont des intensités qui décroissent de la même manière en fonction de la température. Sachant que le pic 3650 cm^{-1} est le mode A_{1g} du $\text{Mg}(\text{OH})_2$, le pic à 3672 cm^{-1} est probablement aussi causé par l'étirement O-H du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mais adsorbé sur un site de coordinance différente. Les pics à 3715 cm^{-1} , 3728 cm^{-1} et 3740 cm^{-1} apparaissent à partir de 420°C . Nous les attribuons à des ions OH^- adsorbés sur des sites de coordination différente. En dernier lieu, nous avons pu confirmer avec nos simulations Crystal17 les résultats obtenus par d'autres auteurs. Le $\text{MgO}(100)$ est très peu réactif avec les molécules d'eau, bien qu'on voit deux pics Raman, on ne note aucune dissociation. Les $\text{MgO}(110)$ est relativement réactif avec les molécules d'eau puisqu'on constate une dissociation de l'eau et une liaison chimique du H^+ et du OH^- avec la surface, cette interaction donne lieu à deux pics Raman. Quant à la surface $\text{MgO}(112)$, elle réagit avec l'eau, donnant lieu à deux pics Raman. Cependant, lorsqu'on double la densité de l'eau sur la surface $\text{MgO}(001)$, c'est-à-dire deux molécules par cellule conventionnelle $2 \times 2 \times 2$, quatre pics Raman apparaissent. On en déduit donc que l'interaction entre les molécules d'eau elles-mêmes occasionne deux pics supplémentaires sur le spectre Raman dans les fréquences 3700 cm^{-1} .

PERSPECTIVES

Compte tenu de ce qui a déjà été fait dans cet ouvrage, on peut pousser la recherche et les analyses plus loin étant donné que des hypothèses ont été soulevées.

Par exemple, des analyses plus approfondies sur les mesures Raman contrôlées en température s'imposent pour mieux comprendre le mécanisme de désorption du $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de la surface des nanoparticules de MgO . Nous suggérons de faire une étude systématique de corrélation des spectres Raman à chaque température (pour les températures allant de 25°C à 500°C) avec la forme des nanoparticules. L'observation de la forme des nanoparticules peut se faire par TEM ou par une autre technique d'imagerie plus appropriée. Il convient de bien faire le suivi des plans atomiques qui apparaissent en fonction de la température. De plus, la corrélation des plans atomiques pourrait être faite en fonction de la disparition ou de l'apparition des pics obtenus par déconvolution des spectre Raman pour chaque température. Pour cela, il faut avoir préalablement calibré la température affichée par le porte-échantillon chauffant de Linkam avec la température réelle ressentie par l'échantillon. Il convient aussi de modéliser la dépendance en température de la position des pics Raman.

Enfin, avec Crystal17®, il s'avère utile de pousser plus loin la simulation des plans atomiques de la nanoparticule à l'aide du modèle de Wulff et voir l'évolution de ces plans en fonction de la température.

ANNEXE 1 CODE CRYSTAL17® POUR CALCULER LE SPECTRE RAMAN DU NANOCRYSTAL 4X4X4 DE MGO

Code pour l'optimisation de géométrie

nanocrystal MgO 100 010 001

CRYSTAL

0 0 0

225

4.20405636

2

12 0. 0 0.

8 0.5 0.5 0.5

NANO

1 0 0

0 1 0

0 0 1

1 4

1 4

1 4

0

OPTGEOM

END

END

12 3

0 0 8 2. 1.

68371.875 0.0002226

9699.34009 0.0018982

2041.176786 0.0110451

529.862906 0.0500627

159.186000 0.169123

54.6848 0.367031

21.2357 0.400410

8.74604 0.14987

0 1 6 8. 1.

156.795 -0.00624 0.00772

31.0339 -0.07882 0.06427

9.6453 -0.07992 0.2104

```

3.7109    0.29063  0.34314
1.61164   0.57164  0.3735
0.64294   0.30664  0.23286
0 1 1 0. 1.
0.4       1.      1.
8 3
0 0 8 2. 1.
4000.     0.00144
1355.58   0.00764
248.545   0.05370
69.5339   0.16818
23.8868   0.36039
9.27593   0.38612
3.82034   0.14712
1.23514   0.07105
0 1 5 8. 1.
52.1878  -0.00873  0.00922
10.3293  -0.08979  0.07068
3.21034  -0.04079  0.20433
1.23514   0.37666  0.34958
0.536420 0.42248  0.27774
0 1 1 0. 1.
0.210000 1.  1.
99  0
END
SHRINK
8 8
DFT
B3LYP-D3
ENDDFT
FMIXING
30
PPAN
END

```

Code pour le calcul des fréquences Raman

```

nanocrystal MgO 100 010 001
EXTERNAL

```

```

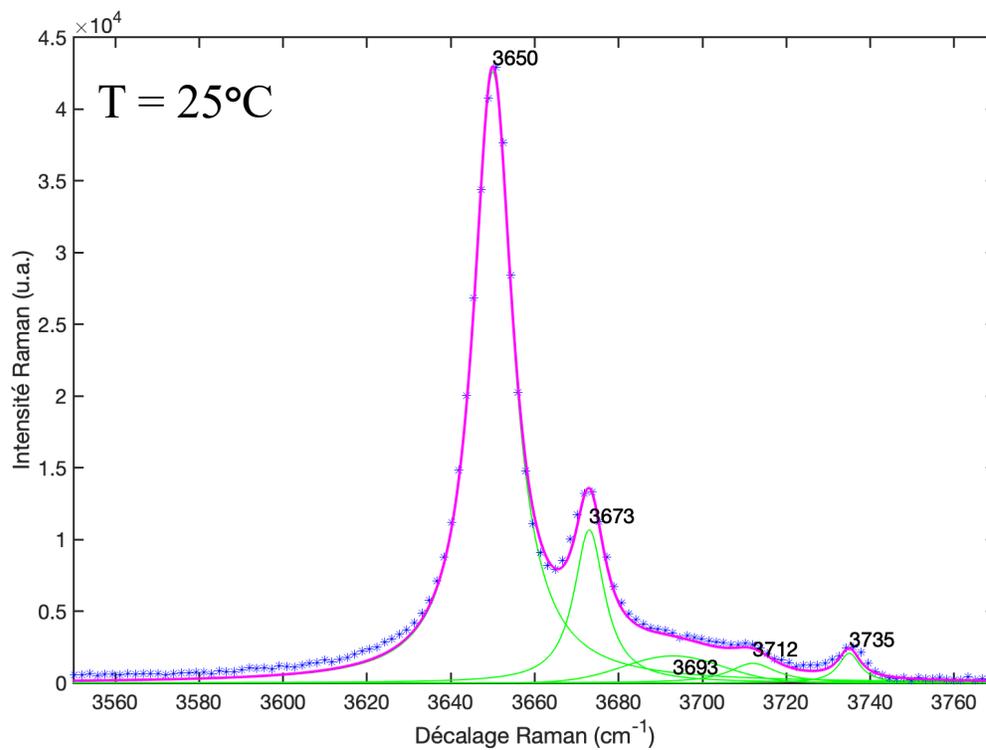
FREQCALC
INTENS
INTRAMAN
INTCPHF
END
RAMSPEC
END
END
END
12 3
0 0 8 2. 1.
68371.875      0.0002226
9699.34009     0.0018982
2041.176786   0.0110451
529.862906    0.0500627
159.186000    0.169123
54.6848       0.367031
21.2357       0.400410
8.74604       0.14987
0 1 6 8. 1.
156.795 -0.00624 0.00772
31.0339 -0.07882 0.06427
9.6453  -0.07992 0.2104
3.7109   0.29063 0.34314
1.61164  0.57164 0.3735
0.64294  0.30664 0.23286
0 1 1 0. 1.
0.4      1.      1.
8 3
0 0 8 2. 1.
4000.    0.00144
1355.58  0.00764
248.545  0.05370
69.5339  0.16818
23.8868  0.36039
9.27593  0.38612
3.82034  0.14712
1.23514  0.07105

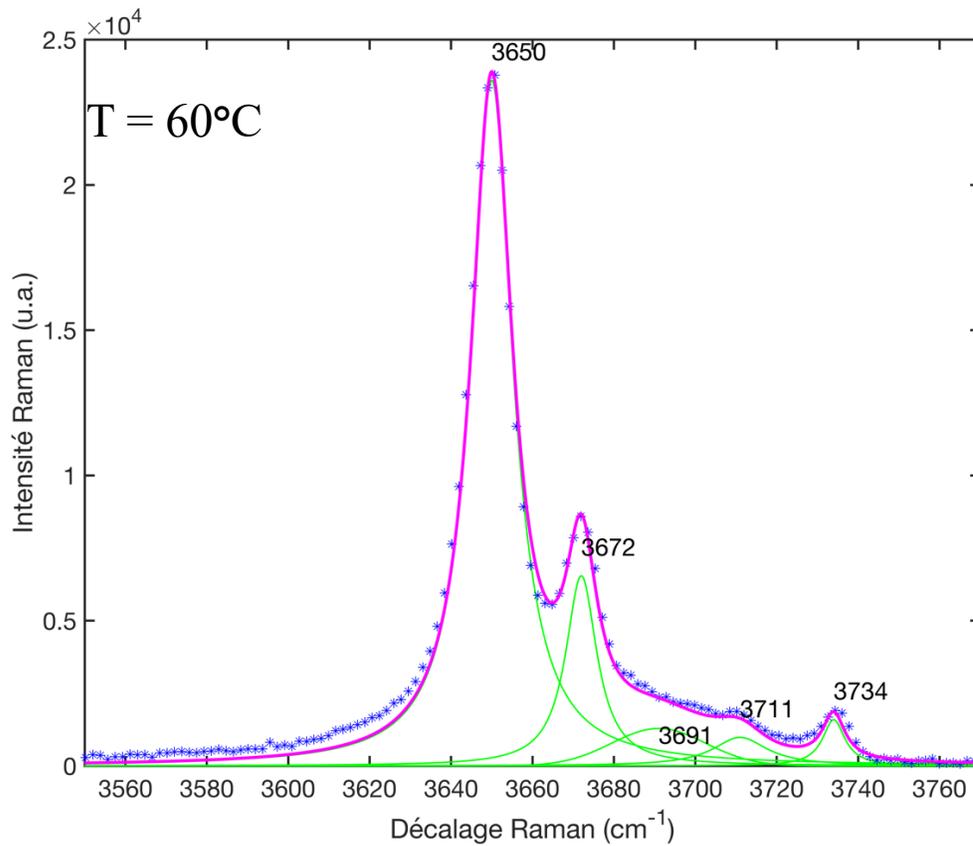
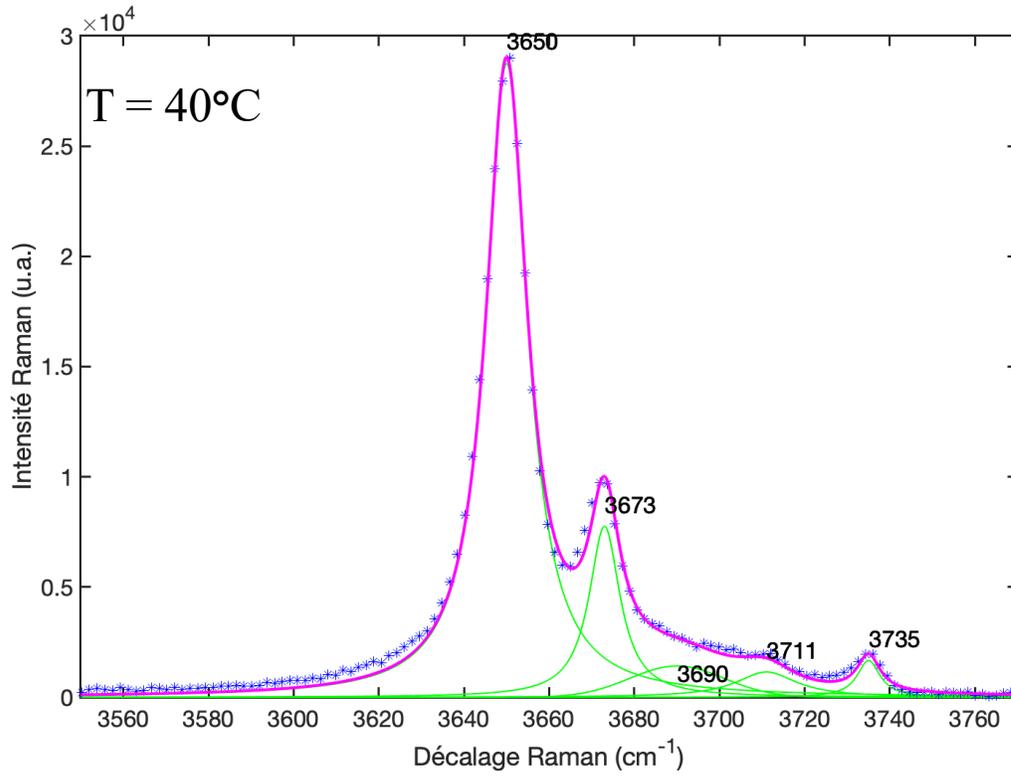
```

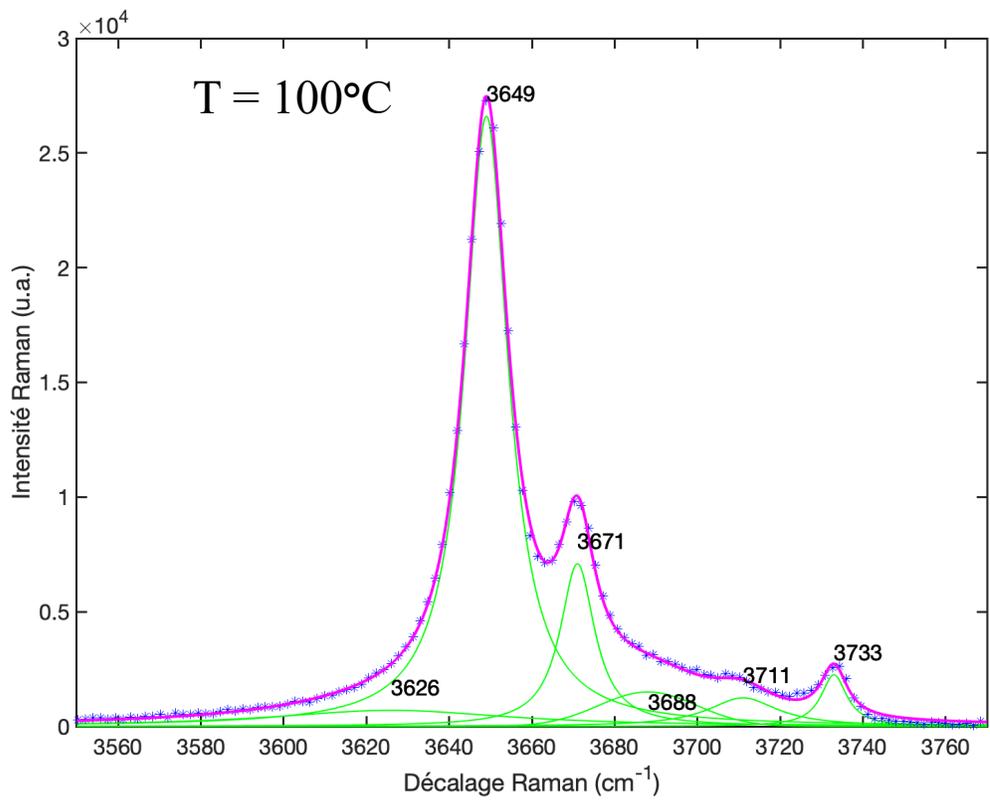
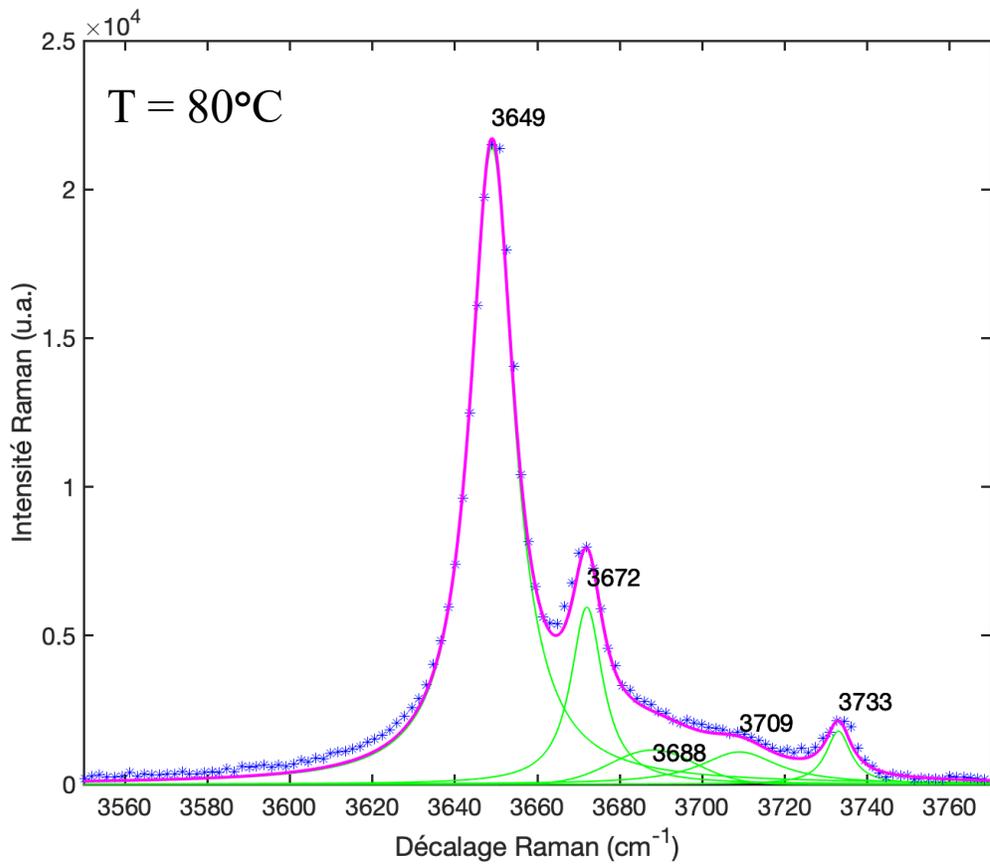
```
0 1 5 8. 1.  
52.1878 -0.00873 0.00922  
10.3293 -0.08979 0.07068  
3.21034 -0.04079 0.20433  
1.23514 0.37666 0.34958  
0.536420 0.42248 0.27774  
0 1 1 0. 1.  
0.210000 1. 1.  
99 0  
END  
SHRINK  
8 8  
DFT  
B3LYP-D3  
ENDDFT  
FMIXING  
30  
PPAN  
END
```

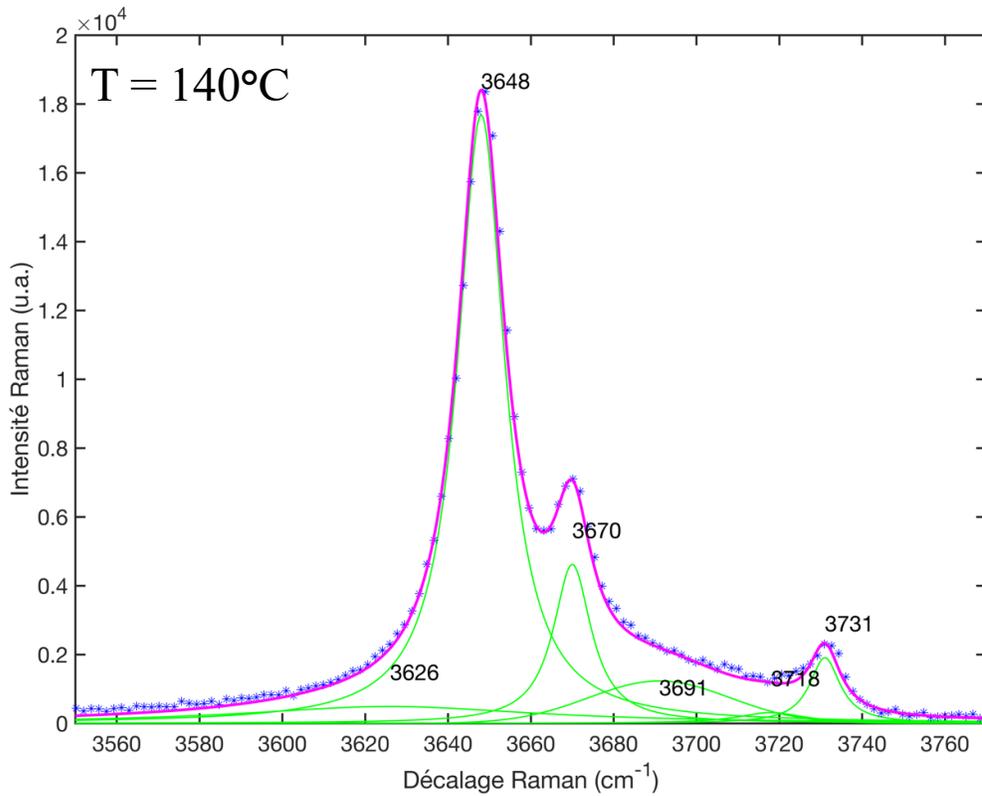
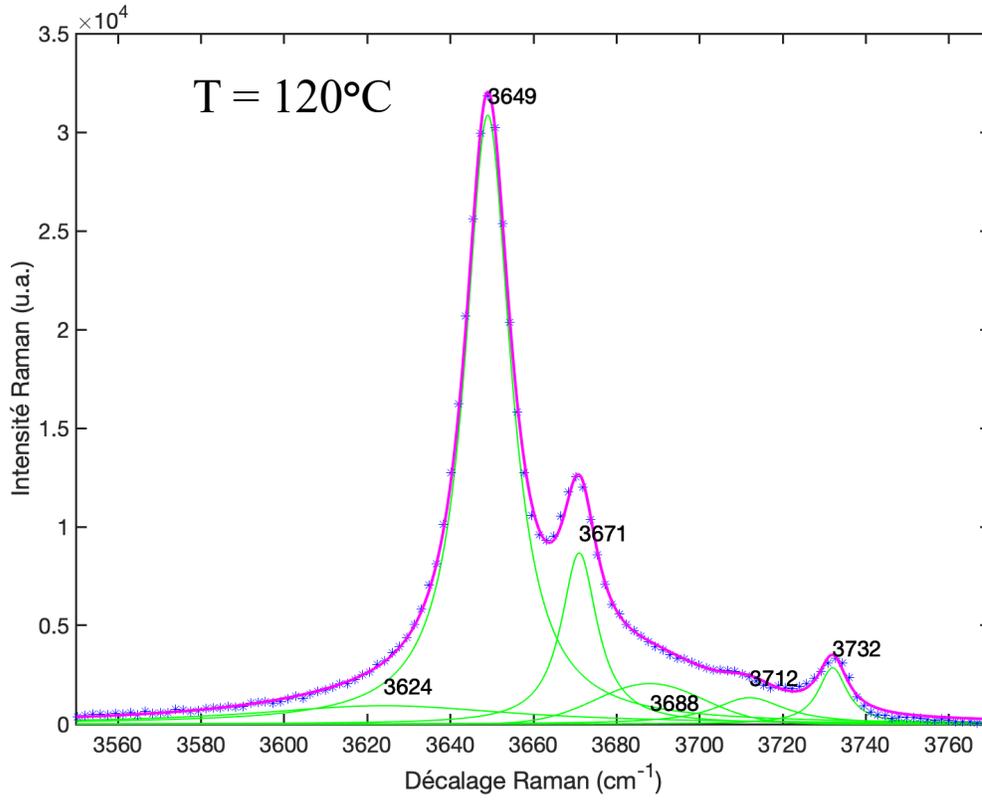
ANNEXE 2 DÉCONVOLUTION DES SPECTRES RAMAN POUR CHAQUE TEMPÉRATURE

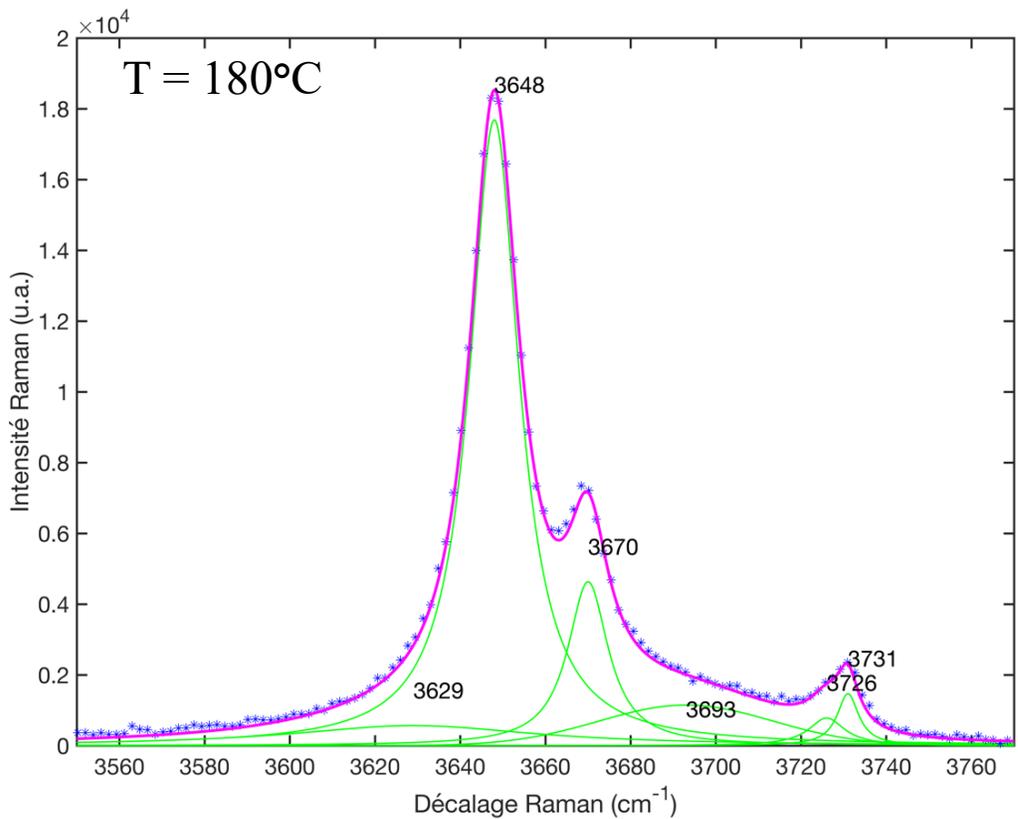
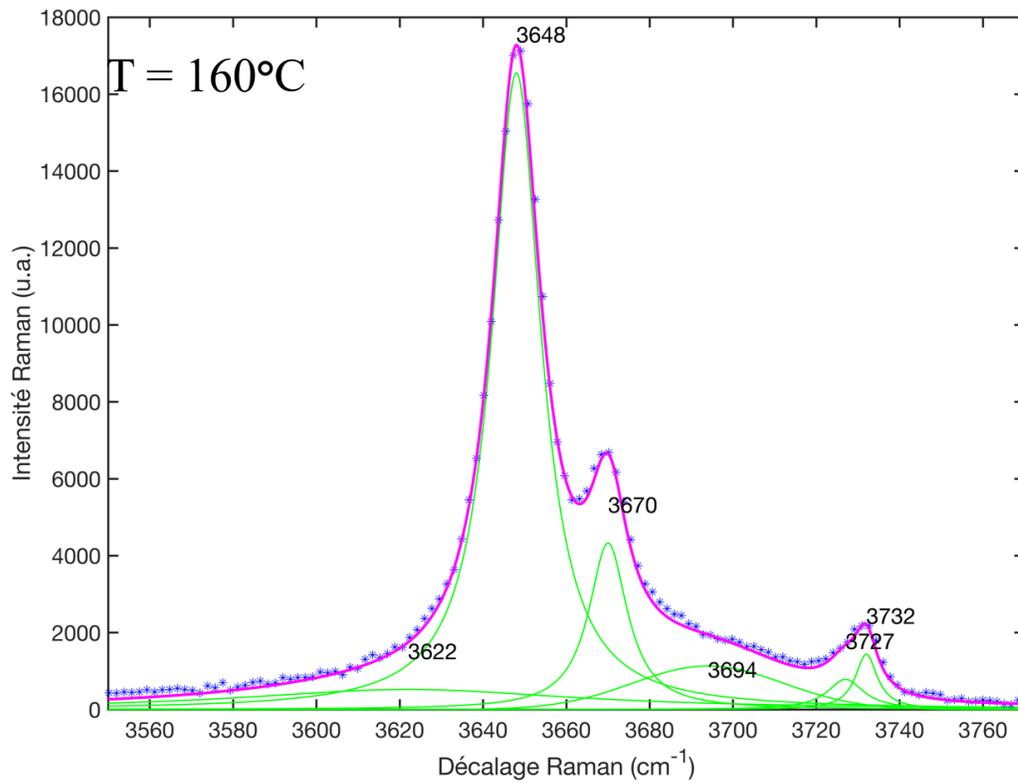
Les figures ci-dessous sont les spectre Raman déconvolués dont les positions centrales des pics en nombre d'onde sont représentées sur la Figure 4.6.

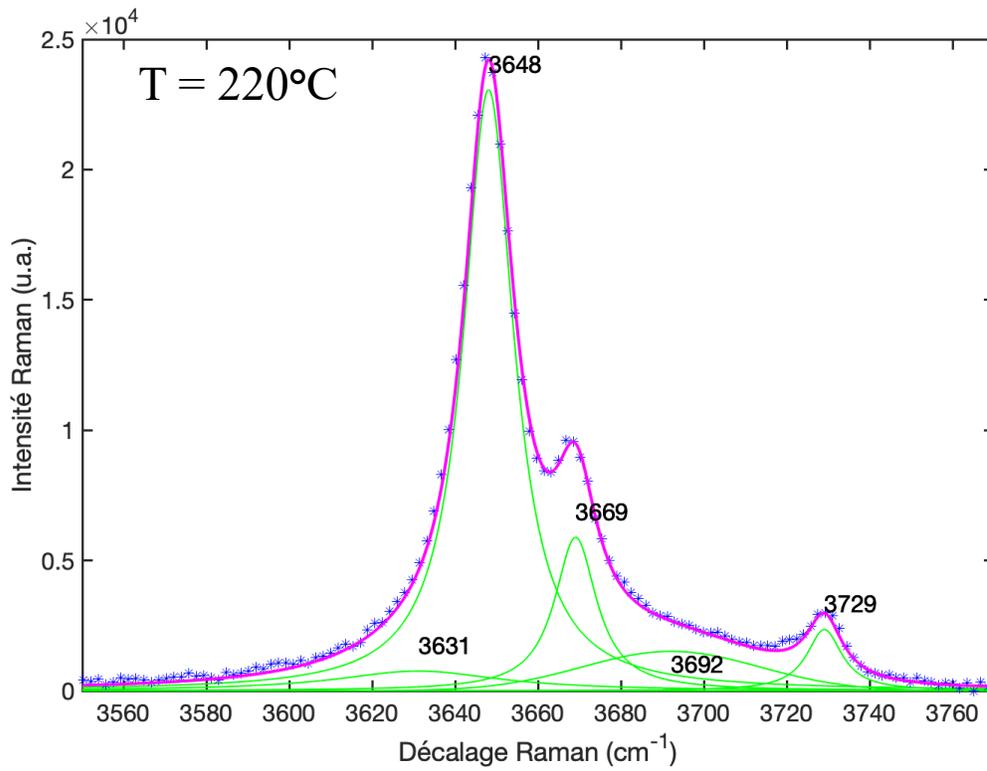
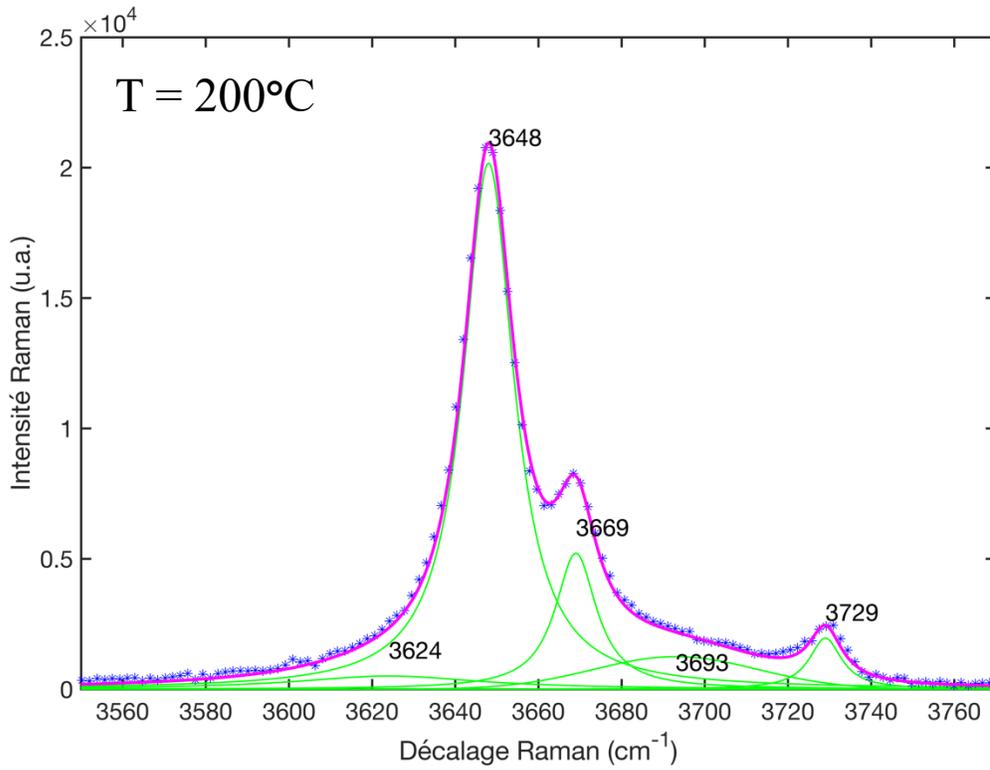


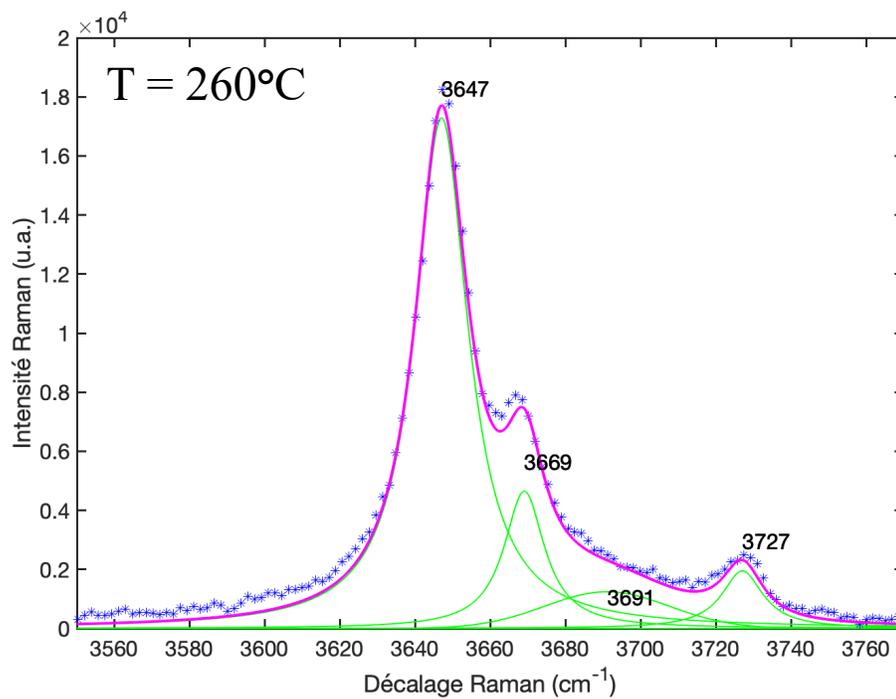
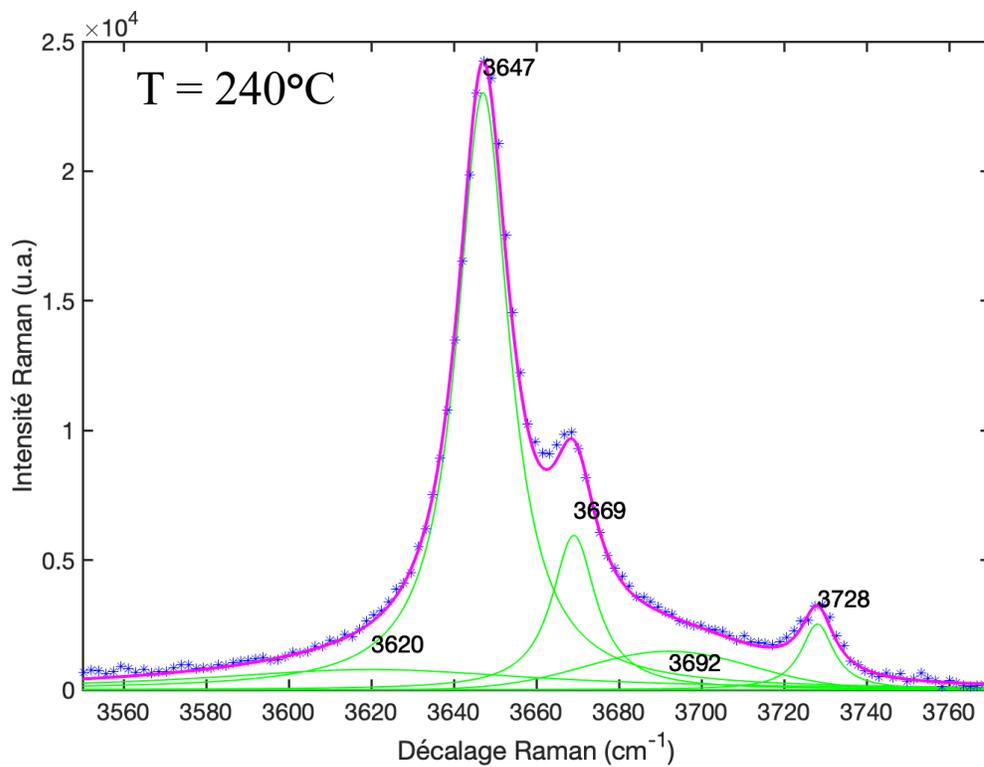


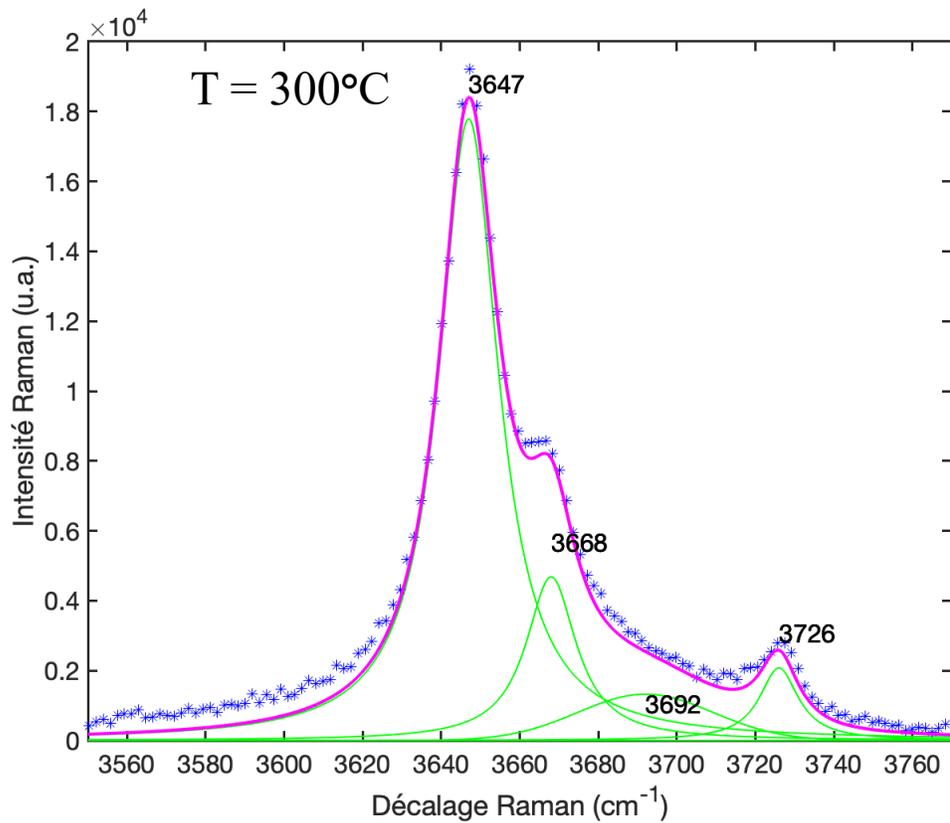
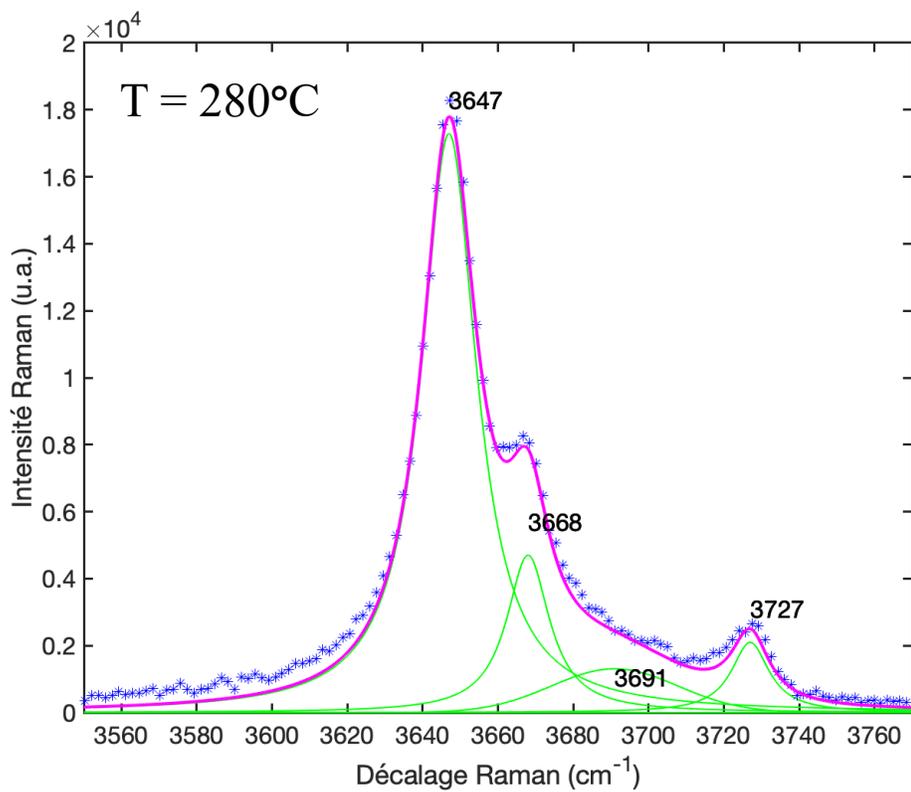


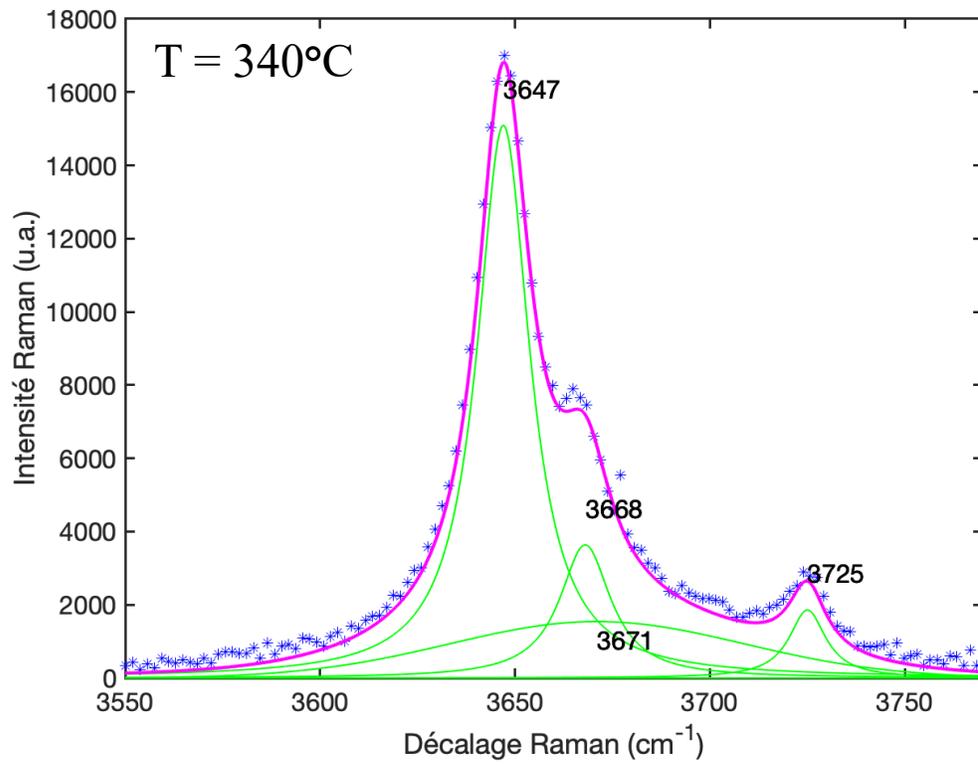
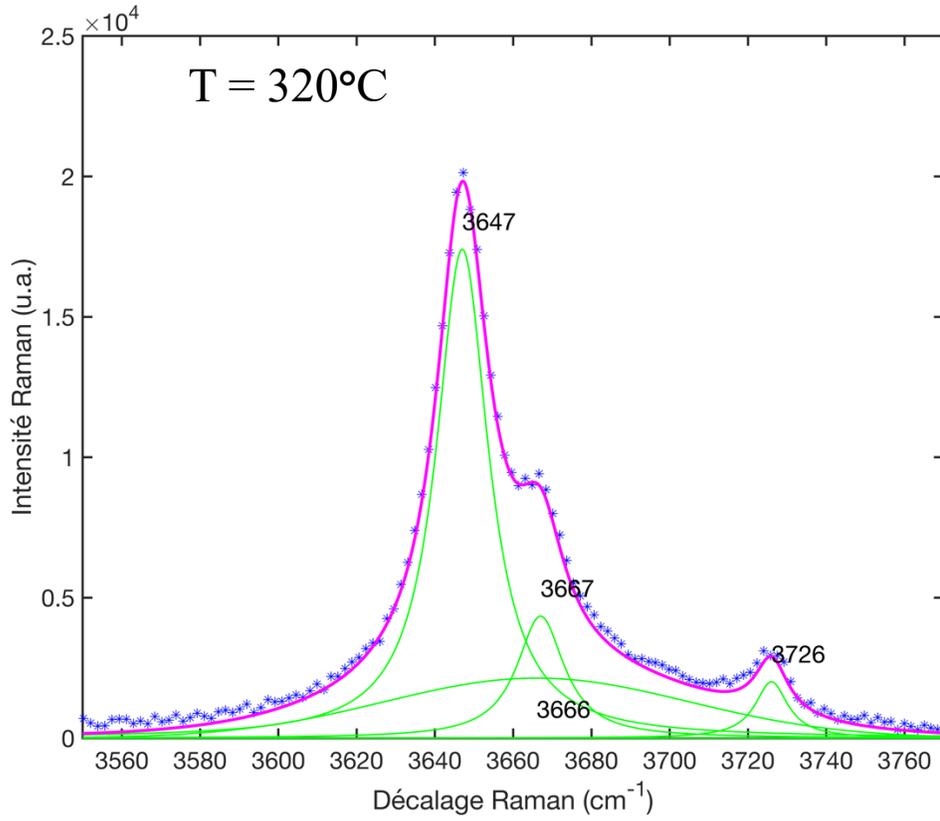


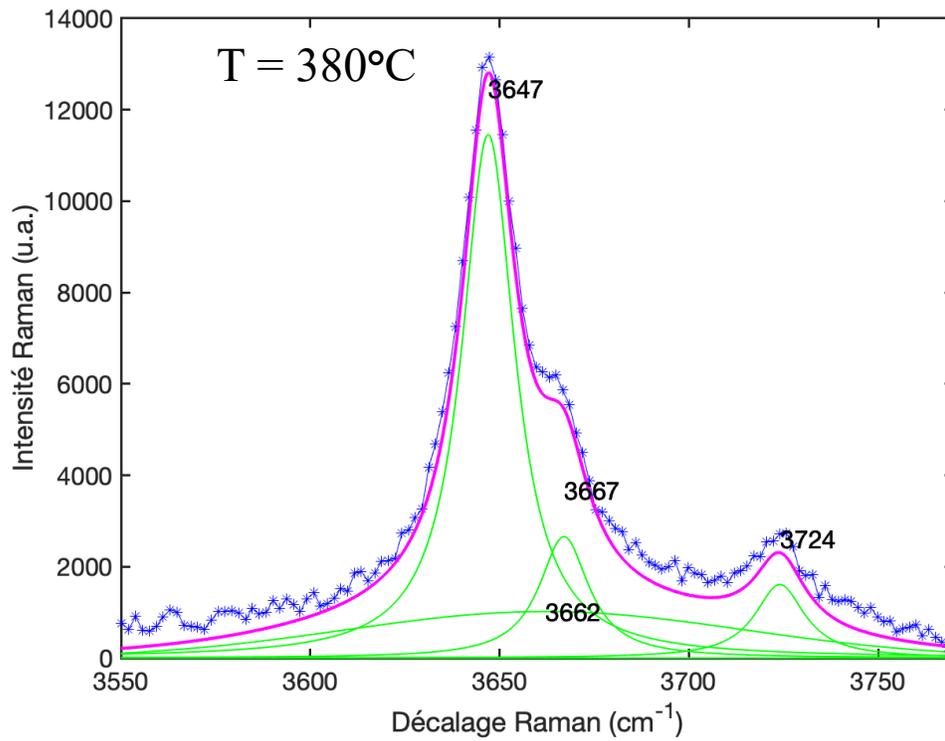
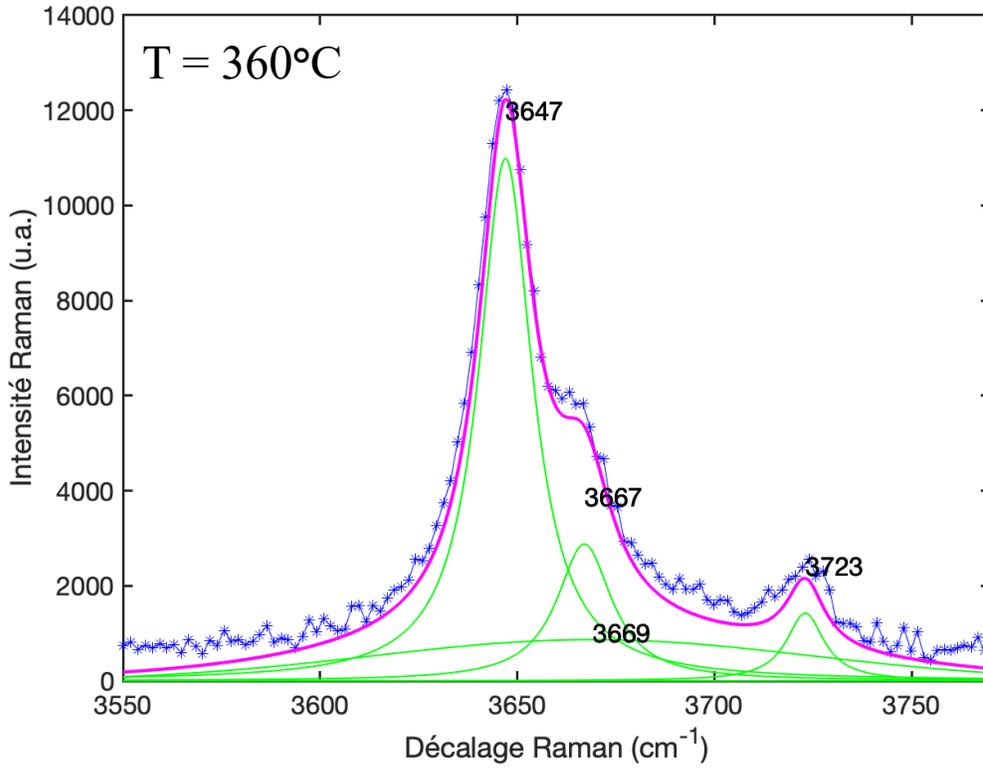


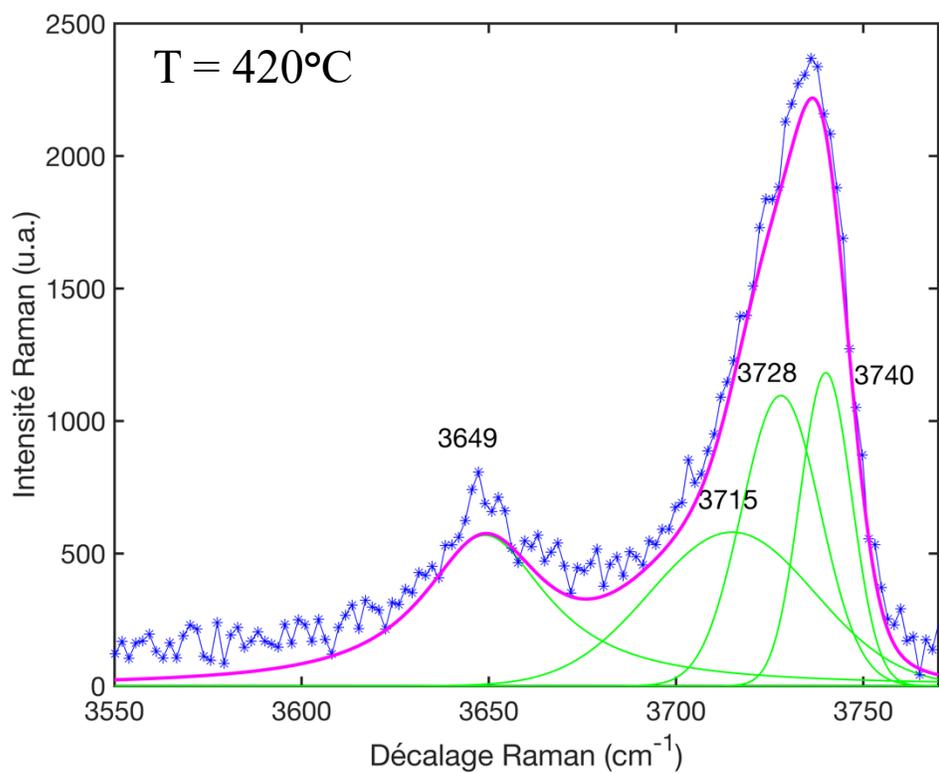
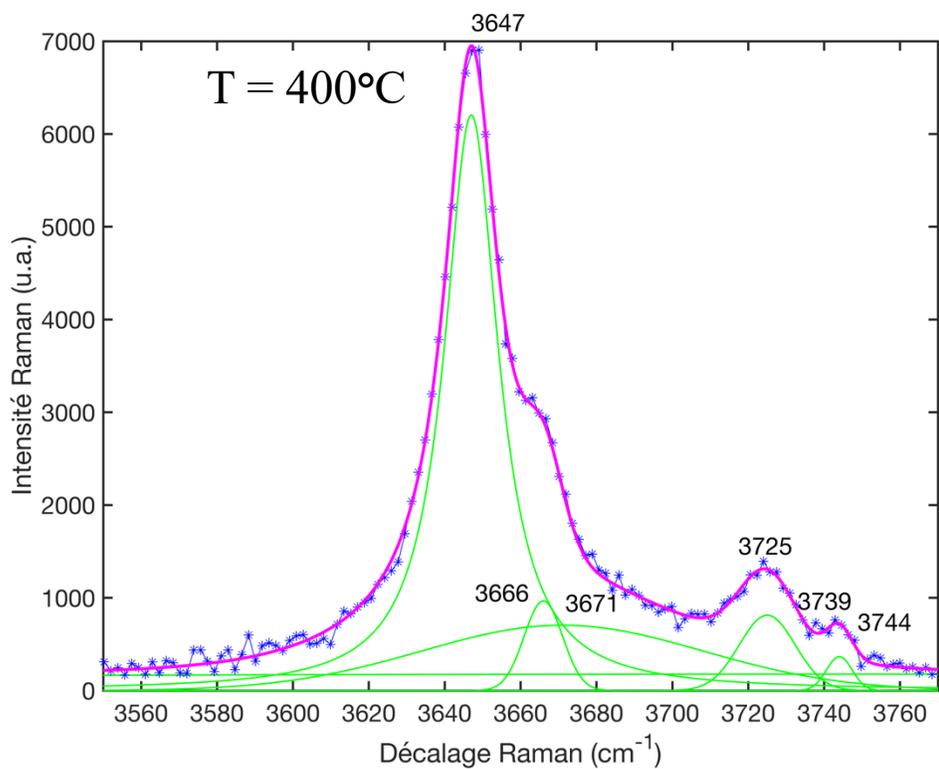


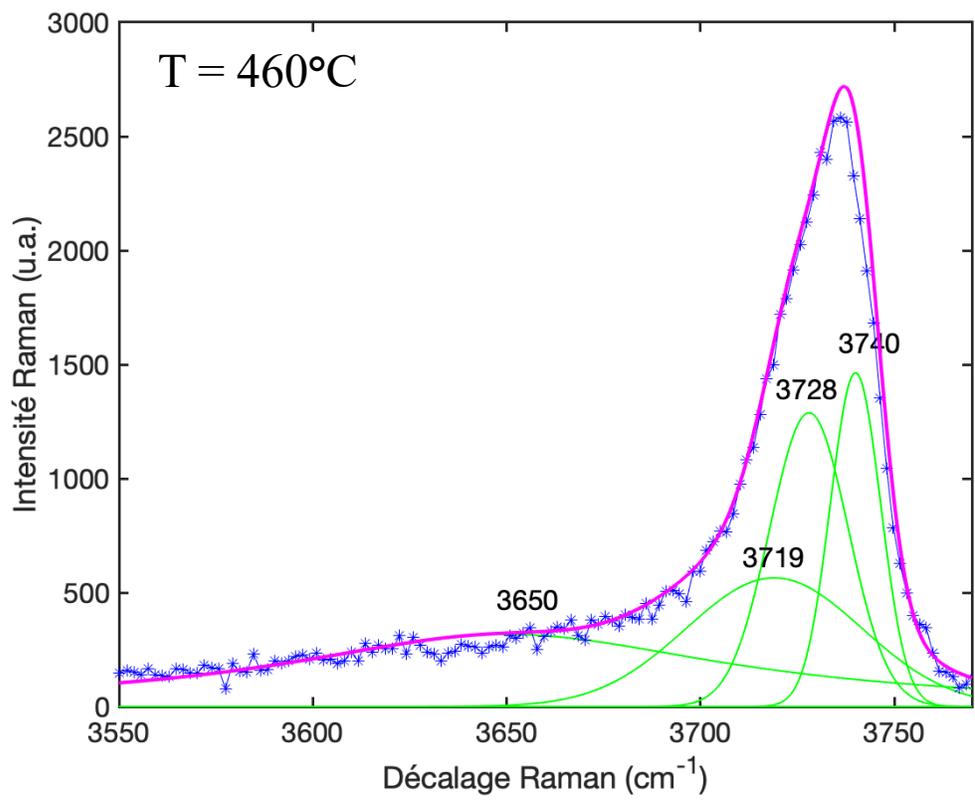
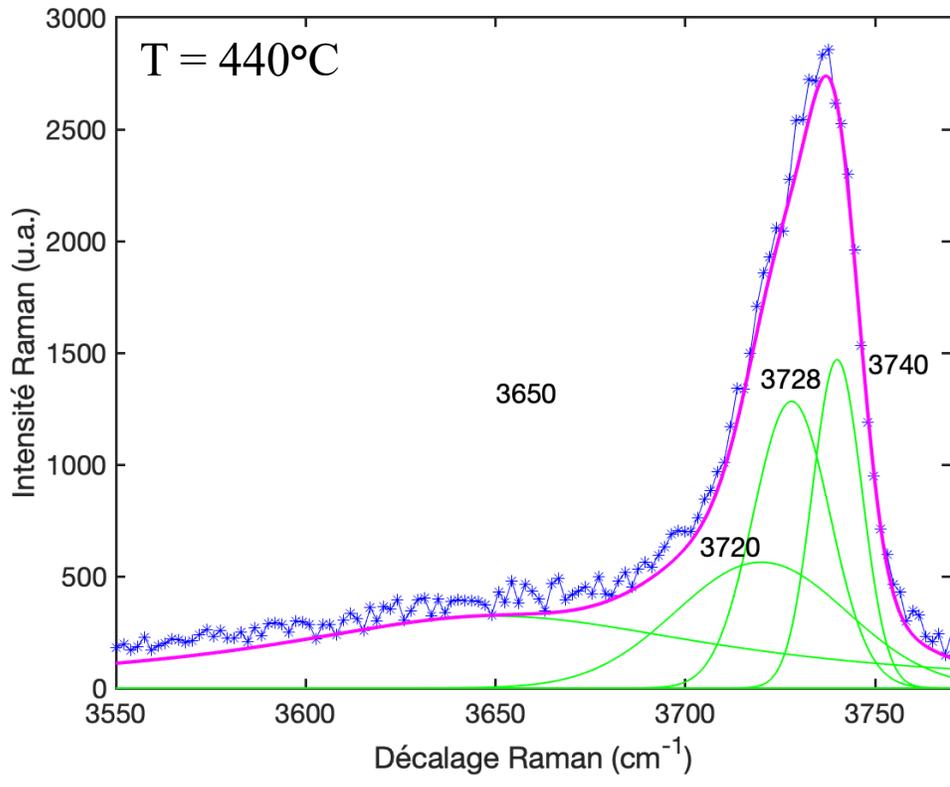


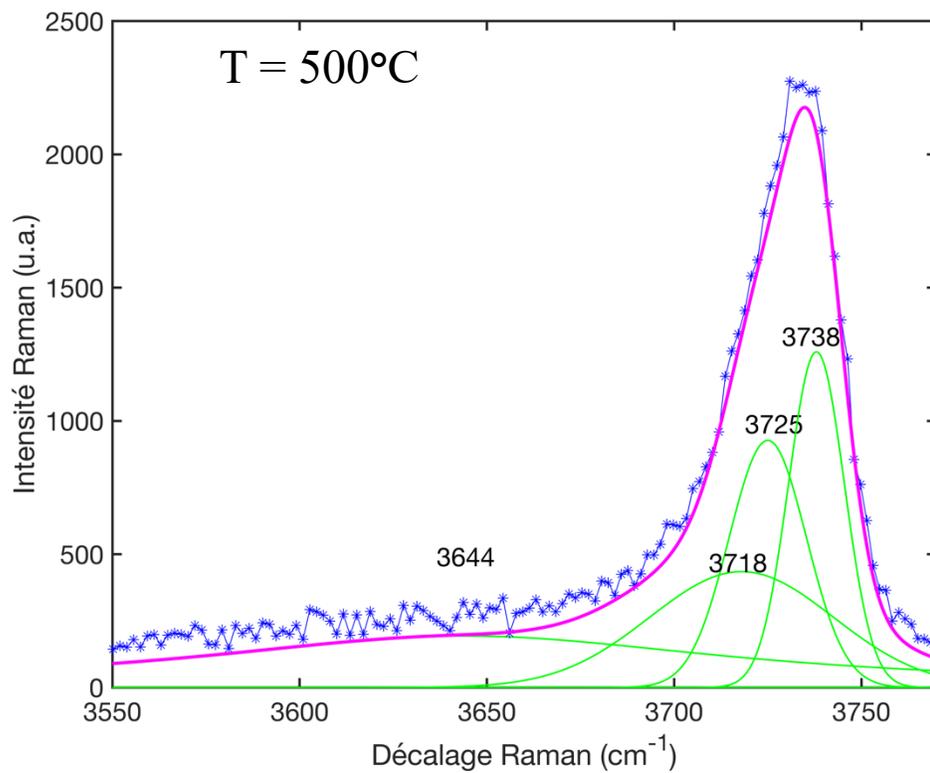
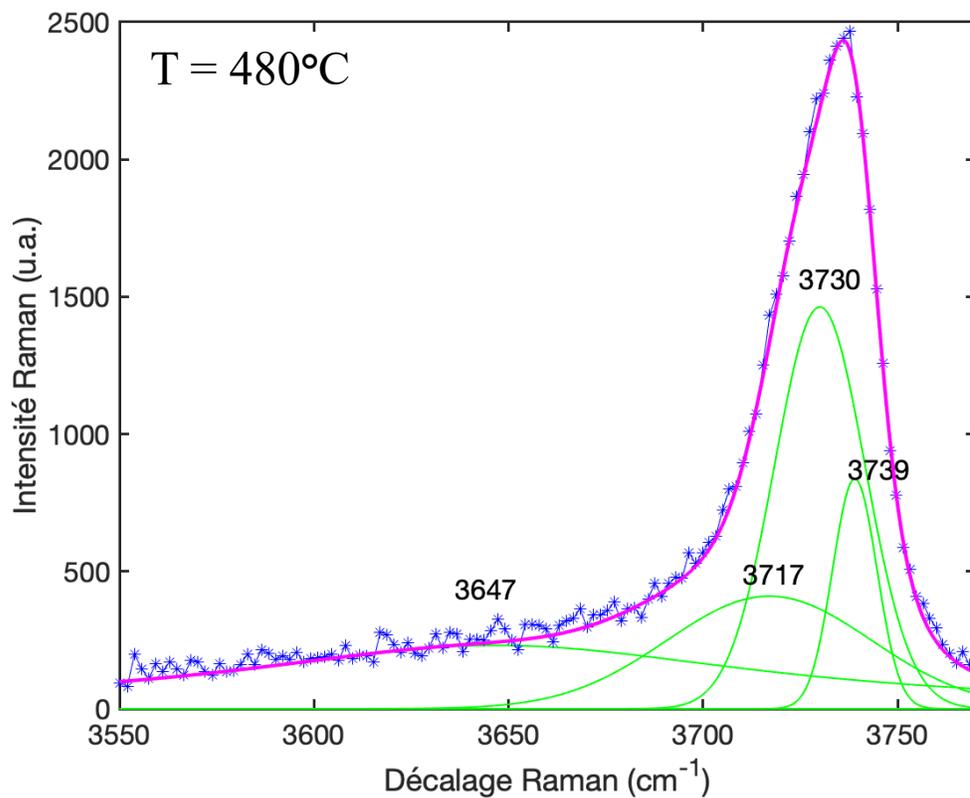












BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Ronchi and M. Sheindlin, “Melting point of MgO,” *J Appl Phys*, vol. 90, no. 7, pp. 3325–3331, Oct. 2001, doi: 10.1063/1.1398069.
- [2] J. Hornak, “Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review,” *Int J Mol Sci*, vol. 22, no. 23, p. 12752, Nov. 2021, doi: 10.3390/ijms222312752.
- [3] S. Earle, *Physical Geology*, 2nd ed. BCcampus Open Publishing, 2019.
- [4] D. M. Roessler and W. C. Walker, “Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO,” *Physical Review*, vol. 159, no. 3, pp. 733–738, Jul. 1967, doi: 10.1103/PhysRev.159.733.
- [5] M. Boswell, W. Boswell, Y. Lu, M. Savage, and R. B. Walter, “Deconvoluting Wavelengths Leading to Fluorescent Light Induced Inflammation and Cellular Stress in Zebrafish (*Danio rerio*),” *Sci Rep*, vol. 10, no. 1, p. 3321, Feb. 2020, doi: 10.1038/s41598-020-59502-5.
- [6] “Hwang_1997_Jpn._J._Appl._Phys._36_5707”.
- [7] J.-D. Hwang and Z.-R. Hsu, “Improving the electrical properties of transparent ZnO-based thin-film transistors using MgO gate dielectric with various oxygen concentrations,” *Nanotechnology*, vol. 35, no. 4, p. 045203, Jan. 2024, doi: 10.1088/1361-6528/acf6c9.
- [8] M. T. Mhetre, H. M. Pathan, A. V. Thakur, and B. J. Lokhande, “Preparation of Magnesium Oxide (MgO) thin films by spray pyrolysis and its capacitive characterizations,” *ES Energy & Environment*, 2022, doi: 10.30919/eseec8c785.
- [9] S. Arora, “ZnO/MgO/ITO structured thin film transistor for ultraviolet photo detector application,” *Mater Today Proc*, vol. 30, pp. 150–152, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.05.338.
- [10] V. Radeka, “The field-effect transistor-its characteristics and applications,” *IEEE Trans Nucl Sci*, vol. 11, no. 3, pp. 358–364, Jun. 1964, doi: 10.1109/TNS.1964.4323448.
- [11] A. Fouda *et al.*, “Catalytic degradation of wastewater from the textile and tannery industries by green synthesized hematite (α -Fe₂O₃) and magnesium oxide (MgO) nanoparticles,” *Curr Res Biotechnol*, vol. 3, pp. 29–41, 2021, doi: 10.1016/j.crbiot.2021.01.004.
- [12] “Global Carbon Budget (2023); Population based on various sources (2023) – with major processing by Our World in Data. ‘Annual CO₂ emissions (per capita) – GCB’ [dataset]. Global Carbon Project, ‘Global Carbon Budget’; Various sources, ‘Population’ [original data]”.
- [13] S. Fecht, “State of the Planet: How Exactly Does Carbon Dioxide Cause Global Warming?,” *Columbia Climate School*, 2021.

- [14] G. Song, X. Zhu, R. Chen, Q. Liao, Y.-D. Ding, and L. Chen, “An investigation of CO₂ adsorption kinetics on porous magnesium oxide,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 283, pp. 175–183, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.07.055.
- [15] G. H. Naguib, H. M. Nassar, and M. T. Hamed, “Antimicrobial properties of dental cements modified with zein-coated magnesium oxide nanoparticles,” *Bioact Mater*, vol. 8, pp. 49–56, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.bioactmat.2021.06.011.
- [16] S. V. Sastry, J. R. Nyshadham, and J. A. Fix, “Recent technological advances in oral drug delivery – a review,” *Pharm Sci Technol Today*, vol. 3, no. 4, pp. 138–145, Apr. 2000, doi: 10.1016/S1461-5347(00)00247-9.
- [17] H.-S. Seo, T.-Y. Lee, J. G. Wen, I. Petrov, J. E. Greene, and D. Gall, “Growth and physical properties of epitaxial HfN layers on MgO(001),” *J Appl Phys*, vol. 96, no. 1, pp. 878–884, Jul. 2004, doi: 10.1063/1.1759783.
- [18] A. Jain *et al.*, “Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Mater*, vol. 1, no. 1, Jul. 2013, doi: 10.1063/1.4812323.
- [19] D. E. Sands, *Introduction to crystallography*, 1st ed. New York: Dover Publications inc., 1993.
- [20] C. Kittel, *Physique de l'état solide: cours et problèmes*, 7e ed. 2005.
- [21] M. J. L. Sangster, G. Peckham, and D. H. Saunderson, “Lattice dynamics of magnesium oxide,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 3, no. 5, pp. 1026–1036, May 1970, doi: 10.1088/0022-3719/3/5/017.
- [22] Junquera, J., Theory : Periodic Systems, https://personales.unican.es/junquera/j/JavierJunquera_files/Methodos/Theory/Periodic_systems.pdf. (consulté le 16 avril 2024).
- [23] “Physics History Network: C.V. Raman Biography,” American Institute of Physics.
- [24] T. Dieing, O. Hollricher, and J. Toporski, Eds., *Confocal Raman Microscopy*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [25] K. Ismail, “Fabrication and Characterisation of SERS substrates through photo-deposition of Gold nanoparticles,” Abdus Salam International Centre for Theoretical Physics, Trieste, Italy, 2015.
- [26] P. Bose, G. Natarajan, and T. Pradeep, “Computational approaches for nanocluster science,” in *Atomically Precise Metal Nanoclusters*, Elsevier, 2023, pp. 313–343. doi: 10.1016/B978-0-323-90879-5.00018-4.
- [27] G. R. Fowles, *Introduction to Modern Optics*, 2e ed. New York: Dover Publications Inc., 1968.
- [28] M. Nicklaus, “Tip-Enhanced Raman Spectroscopy for Nanoelectronics,” INRS-EMT, Varennes, 2013.

- [29] Horiba Scientific “Synapse + BIDD High Speed Scientific CCD Camera” https://static.horiba.com/fileadmin/Horiba/Products/Scientific/Optical_Components_and_OEM/Spectroscopy_Cameras/CCD_Cameras/Synapse_Plus_BIDD_Scientific_CCD_Camera_rev.pdf. (consulté le 26 février 2024)
- [30] Mettler Toledo, “Raman Scattering Introduction to Raman Scattering and Spectroscopy”.
- [31] L. Bergman *et al.*, “Raman analysis of phonon lifetimes in AlN and GaN of wurtzite structure,” *Phys Rev B*, vol. 59, no. 20, pp. 12977–12982, May 1999, doi: 10.1103/PhysRevB.59.12977.
- [32] S. Zhang *et al.*, “Structural, Surface and Optical Studies of m- and c-Face AlN Crystals Grown by Physical Vapor Transport Method,” *Materials*, vol. 16, no. 5, p. 1925, Feb. 2023, doi: 10.3390/ma16051925.
- [33] E. B. Saloman, “Energy Levels and Observed Spectral Lines of Xenon, Xe I through Xe LIV,” *J Phys Chem Ref Data*, vol. 33, no. 3, pp. 765–921, Sep. 2004, doi: 10.1063/1.1649348.
- [34] G. Xia, H. Hu, J. Bai, W. Zhang, and Y. Ma, “Baseline correction method for Raman spectra based on piecewise polynomial fitting,” in *Fifth Conference on Frontiers in Optical Imaging Technology and Applications*, W. Liu, H. Jiang, and J. Chu, Eds., SPIE, Nov. 2018, p. 58. doi: 10.1117/12.2511445.
- [35] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*. Thomson Learning Inc., 1976.
- [36] M. S. ; D. G. J. A. Dresselhaus, *Group theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [37] E. Kroumova *et al.*, “Bilbao Crystallographic Server : Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies,” *Phase Transitions*, vol. 76, no. 1–2, pp. 155–170, Jan. 2003, doi: 10.1080/0141159031000076110.
- [38] N. B. Manson, W. Von der Ohe, and S. L. Chodos, “Second-Order Raman Spectrum of MgO,” *Phys Rev B*, vol. 3, no. 6, pp. 1968–1972, Mar. 1971, doi: 10.1103/PhysRevB.3.1968.
- [39] K. Ishikawa, N. Fujima, and H. Komura, “First-order Raman scattering in MgO microcrystals,” *J Appl Phys*, vol. 57, no. 3, pp. 973–975, 1985, doi: 10.1063/1.334701.
- [40] H. Kim and H. Kim, “Fabrication and Raman Studies of MgO/SnO₂ Core-Shell Heteronanowires,” *Acta Phys Pol A*, vol. 116, no. 1, pp. 58–61, 2009.
- [41] K. Krishnamoorthy, J. Y. Moon, H. B. Hyun, S. K. Cho, and S.-J. Kim, “Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells,” *J Mater Chem*, vol. 22, no. 47, p. 24610, 2012, doi: 10.1039/c2jm35087d.
- [42] Iu. G. Morozov, S. Sathasivam, O. V. Belousova, I. P. Parkin, and M. V. Kuznetsov, “Effect of synthesis conditions on room-temperature ferromagnetic properties of Mg-O nanoparticles,” *J Alloys Compd*, vol. 765, pp. 343–354, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.06.211.

- [43] H. K. Böckelmann and R. G. Schlecht, “Raman scattering from microcrystals of MgO,” *Phys Rev B*, vol. 10, no. 12, pp. 5225–5231, Dec. 1974, doi: 10.1103/PhysRevB.10.5225.
- [44] L. Savio, E. Celasco, L. Vattuone, M. Rocca, and P. Senet, “MgO/Ag(100): Confined vibrational modes in the limit of ultrathin films,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 67, no. 7, Feb. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.075420.
- [45] K. Hinrichs, “Raman Scattering from Surface Phonons,” *physica status solidi (a)*, vol. 170, no. 2, pp. 279–289, Dec. 1998, doi: 10.1002/(SICI)1521-396X(199812)170:2<279::AID-PSSA279>3.0.CO;2-3.
- [46] K. Parlinski, “Ab initio calculations of surface phonons from a direct method with a filling slab approach: MgO(001) and Li / MgO(001) surfaces,” *Phys Rev B*, vol. 74, no. 18, p. 184309, Nov. 2006, doi: 10.1103/PhysRevB.74.184309.
- [47] M. J. Lagos, A. Trügler, U. Hohenester, and P. E. Batson, “Mapping vibrational surface and bulk modes in a single nanocube,” *Nature*, vol. 543, no. 7646, pp. 529–532, Mar. 2017, doi: 10.1038/nature21699.
- [48] L. Chen, C. Xu, X.-F. Zhang, and T. Zhou, “Raman and infrared-active modes in MgO nanotubes,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 41, no. 5, pp. 852–855, Mar. 2009, doi: 10.1016/j.physe.2009.01.006.
- [49] R. Loudon, “Selection rules for defect-activated lattice bands and vibronic transitions in face-centred cubic, diamond and zinc blende lattices,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 84, no. 3, pp. 379–388, Sep. 1964, doi: 10.1088/0370-1328/84/3/307.
- [50] Thermo Scientific, “Characterizing Graphene with Raman Spectroscopy,” no. AN53174. Thermo Fisher Scientific Inc., 2019.
- [51] I. Iatsunskyi, G. Nowaczyk, S. Jurga, V. Fedorenko, M. Pavlenko, and V. Smytyna, “One and two-phonon Raman scattering from nanostructured silicon,” *Optik (Stuttg)*, vol. 126, no. 18, pp. 1650–1655, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.ijleo.2015.05.088.
- [52] A. Ingale and K. C. Rustagi, “Raman spectra of semiconductor nanoparticles: Disorder-activated phonons,” *Phys Rev B*, vol. 58, no. 11, pp. 7197–7204, Sep. 1998, doi: 10.1103/PhysRevB.58.7197.
- [53] F. Cardoso Ofredi Maia *et al.*, “Defect activated optical Raman modes in single layer MoSe₂,” *Nanotechnology*, vol. 32, no. 46, p. 465302, Nov. 2021, doi: 10.1088/1361-6528/ac17c6.
- [54] Y. Guo *et al.*, “Discovering the forbidden Raman modes at the edges of layered materials,” *Sci Adv*, vol. 4, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.1126/sciadv.aau6252.

- [55] A. A. Maradudin and S. Califano, “Theory of anharmonic processes in crystals with isotopic impurities,” *Phys Rev B*, vol. 48, no. 17, pp. 12628–12636, Nov. 1993, doi: 10.1103/PhysRevB.48.12628.
- [56] H. D. Fuchs *et al.*, “Comparison of the phonon spectra of ^{70}Ge and natural Ge crystals: Effects of isotopic disorder,” *Phys Rev B*, vol. 43, no. 6, pp. 4835–4842, Feb. 1991, doi: 10.1103/PhysRevB.43.4835.
- [57] R. Dovesi *et al.*, “Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL,” *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 8, no. 4, Jul. 2018, doi: 10.1002/wcms.1360.
- [58] C. C. M. Rindt and S. V. Gaastra-Nedea, “Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems,” in *Advances in Thermal Energy Storage Systems*, Elsevier, 2015, pp. 375–415. doi: 10.1533/9781782420965.3.375.
- [59] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys Rev A (Coll Park)*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, Sep. 1988, doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098.
- [60] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, “Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density,” *Phys Rev B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.785.
- [61] M. Causà, R. Dovesi, C. Pisani, and C. Roetti, “Electronic structure and stability of different crystal phases of magnesium oxide,” *Phys Rev B*, vol. 33, no. 2, pp. 1308–1316, Jan. 1986, doi: 10.1103/PhysRevB.33.1308.
- [62] Crystal “Basis Sets Library”. https://www.crystal.unito.it/basis_sets.html. (Consulté le 26 février 2024)
- [63] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Dover. New York: Dover Publications, Inc., 1989.
- [64] V. E. Henrich, “Thermal faceting of (110) and (111) surfaces of MgO,” *Surf Sci*, vol. 57, no. 1, pp. 385–392, Jul. 1976, doi: 10.1016/0039-6028(76)90190-4.
- [65] H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga, and Y. Iwasawa, “Adsorption of Na atoms and oxygen-containing molecules on MgO(100) and (111) surfaces,” *Surf Sci*, vol. 191, no. 3, pp. 479–491, Nov. 1987, doi: 10.1016/S0039-6028(87)81192-5.
- [66] P. Geysmans, F. Finocchi, J. Goniakowski, R. Hacquart, and J. Jupille, “Combination of (100), (110) and (111) facets in MgO crystals shapes from dry to wet environment,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no. 13, p. 2228, 2009, doi: 10.1039/b812376d.
- [67] R. Plass, J. Feller, and M. Gajdardziska-Josifovska, “Morphology of MgO(111) surfaces: artifacts associated with the faceting of polar oxide surfaces into neutral surfaces,” 1998.

- [68] R. Hacquart and J. Jupille, “Hydrated MgO smoke crystals from cubes to octahedra,” *Chem Phys Lett*, vol. 439, no. 1–3, pp. 91–94, May 2007, doi: 10.1016/j.cplett.2007.03.044.
- [69] A. Wander, I. J. Bush, and N. M. Harrison, “Stability of rocksalt polar surfaces: An *ab initio* study of MgO(111) and NiO(111),” *Phys Rev B*, vol. 68, no. 23, p. 233405, Dec. 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.68.233405.
- [70] S. M. Ross, *Initiation aux probabilités*, 7e ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2007.
- [71] M. A. Alavi and A. Morsali, “Syntheses and characterization of Mg(OH)₂ and MgO nanostructures by ultrasonic method,” *Ultrason Sonochem*, vol. 17, no. 2, pp. 441–446, Feb. 2010, doi: 10.1016/j.ultsonch.2009.08.013.
- [72] B. Lafuente, R. T. Downs, Yang H., and Stone N., “The Power of Databases: The RRUFF Project,” in *Highlights in Mineralogical Crystallography*, De Gruyter, 2015, pp. 1–30. Accessed: Feb. 08, 2023. [Online]. Available: <https://rruff.info/>
- [73] L. Kumari, W. Z. Li, C. H. Vannoy, R. M. Leblanc, and D. Z. Wang, “Synthesis, characterization and optical properties of Mg(OH)₂ micro-/nanostructure and its conversion to MgO,” *Ceram Int*, vol. 35, no. 8, pp. 3355–3364, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2009.05.035.
- [74] M. Dekermenjian, A. P. Ruediger, and A. Merlen, “Raman spectroscopy investigation of magnesium oxide nanoparticles,” *RSC Adv*, vol. 13, no. 38, pp. 26683–26689, 2023, doi: 10.1039/D3RA04492K.
- [75] Z. Pan and C. Y. Zhao, “Dehydration/hydration of MgO/H₂O chemical thermal storage system,” *Energy*, vol. 82, pp. 611–618, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.energy.2015.01.070.
- [76] N. H. de Leeuw, G. W. Watson, and S. C. Parker, “Atomistic Simulation of the Effect of Dissociative Adsorption of Water on the Surface Structure and Stability of Calcium and Magnesium Oxide,” *J Phys Chem*, vol. 99, no. 47, pp. 17219–17225, Nov. 1995, doi: 10.1021/j100047a028.
- [77] V. Soleimani and S. R. Aghdaee, “X-ray diffraction analysis of the effect of annealing temperature on the microstructure of magnesium oxide nanopowder,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 81, pp. 1–9, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.jpcs.2014.12.020.
- [78] A. H. Youssef, G. Kolhatkar, A. Merlen, R. Thomas, and A. Ruediger, “Surface preparation and the evolution of atomically flat step terrace morphology of MgO single crystals,” *AIP Adv*, vol. 8, no. 9, Sep. 2018, doi: 10.1063/1.5047029.
- [79] J. Sun and S. L. Simon, “The melting behavior of aluminum nanoparticles,” *Thermochim Acta*, vol. 463, no. 1–2, pp. 32–40, Oct. 2007, doi: 10.1016/j.tca.2007.07.007.

- [80] A. D. Lubio Cervantes, “Raman Investigation of Thermomechanical Stress in Microelectronic Devices,” INRS, Varennes, 2022.
- [81] Q. Hou, J. Li, L. Xudong, Z. Xie, and D. An, “Development and Characterization on the Isothermal Kinetics of Mg(OH)₂-sol Synthesized by Chemical Method,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 10, no. 1, pp. 130–137, Jan. 2022, doi: 10.1080/21870764.2021.2019376.
- [82] G. Lipinski *et al.*, “Application of Raman Spectroscopy for Sorption Analysis of Functionalized Porous Materials,” *Advanced Science*, vol. 9, no. 9, p. 2105477, Mar. 2022, doi: 10.1002/advs.202105477.
- [83] S. Knop, T. L. C. Jansen, J. Lindner, and P. Vöhringer, “On the nature of OH-stretching vibrations in hydrogen-bonded chains: Pump frequency dependent vibrational lifetime,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 10, p. 4641, 2011, doi: 10.1039/c0cp02143a.
- [84] M. Dekermenjian, A. Merlen, A. Ruediger, and M. Rérat, “Water Adsorption on MgO Surfaces: A Vibrational Analysis,” *Crystals (Basel)*, vol. 13, no. 8, p. 1153, Jul. 2023, doi: 10.3390/cryst13081153.
- [85] M. I. McCarthy and N. M. Harrison’, “Ab initio determination of the bulk properties of MgO,” 1994.
- [86] J. Scaranto and S. Giorgianni, “A quantum-mechanical study of CO adsorbed on TiO₂: A comparison of the Lewis acidity of the rutile (110) and the anatase (101) surfaces,” *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, vol. 858, no. 1–3, pp. 72–76, Jun. 2008, doi: 10.1016/j.theochem.2008.02.027.
- [87] M. D. Towler, N. L. Allan, N. M. Harrison, V. R. Saunders, W. C. Mackrodt, and E. Aprà, “Ab initio study of MnO and NiO,” *Phys Rev B*, vol. 50, no. 8, pp. 5041–5054, Aug. 1994, doi: 10.1103/PhysRevB.50.5041.
- [88] R. Dovesi, C. Ermondi, E. Ferrero, C. Pisani, and C. Roetti, “Hartree-Fock study of lithium hydride with the use of a polarizable basis set,” *Phys Rev B*, vol. 29, no. 6, pp. 3591–3600, Mar. 1984, doi: 10.1103/PhysRevB.29.3591.