

# MATÉRIAUX

# 2014

24-28 nov.

Montpellier



**RECUEIL DES RÉSUMÉS**  
**Colloques 04**

# Sommaire

- [04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique](#) (n=94)
- [Index des auteurs](#)

## **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

### **CM-04-10**

## **Prediction of the mass gain during the pack-boriding of C35 steel using a regression model**

## **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

### **#CM-04-10**

**M. Keddam <sup>1</sup>, B. Bouarour <sup>1</sup>, R. Chegroune <sup>1</sup>, O. Allaoui <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>USTHB - Alger (Algérie), <sup>2</sup>Université de Laghouat - Laghouat (Algérie).**

In this work, the C35 steel was pack-borided in the temperature range of 800–1000°C for a time duration ranging from 0.5 to 8 h. The boride layers composed of FeB and Fe<sub>2</sub>B phases were observed by an optical microscope and characterized by XRD analysis. The weight of each sample was determined by means of a microbalance before and after the boriding treatment. The mass gain was then analyzed versus the square root of time in the temperature range of 800–1000°C. The regression model was used to predict the mass gain as a function of the boriding parameters: (the treatment time and the boriding temperature). This model was experimentally validated and a good agreement was observed between the simulated values of mass gain and the experimental ones.

# AF-04-19

## Propriétés optiques des nanoparticules d'or synthétisées en présence d'acide tannique

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#### #AF-04-19

**S.M. Chabanae Sari, A.R. Senoudi, S. Zergou.**

**Université A.B.Belkaïd de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).**

Les nanosphères d'or ou colloïdes d'or (Au-NPs) sont relativement faciles à synthétiser et peuvent être d'excellents capteurs ou des agents de contraste (SERS) pour la détection optique en raison de leur spectre d'absorption et de diffusion [1-3]. Toutes les approches pour la préparation de colloïdes d'or stables impliquent la réduction du sel métallique correspondant en présence d'un stabilisant. En général, les synthèses en phase organique produisent des nanoparticules de faibles diamètres (<10 nm) [4-6].

Nous présentons ici une étude théorique des propriétés optiques de solution colloïdale préparée avec différentes concentrations d'acide tannique. Nous calculons le spectre d'absorption à partir de la théorie Mie [7]. Ceci nécessite la connaissance préalable de trois grandeurs essentielles: la première étant le diamètre de Au-NPs. Pour cela, nous rapportons sur la figure 1, l'évolution du diamètre de Au-NPs en fonction de la quantité d'acide tannique ajoutée. L'évolution de la taille est donnée à partir de la courbe expérimentale obtenue. Les valeurs de a et b correspondant aux courbes de meilleur ajustement s'avèrent égaux respectivement à 0,074 et -0,39187.

La seconde grandeur est la fonction diélectrique complexe des Au-NPs; elle varie en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. Pour la décrire, nous utilisons le modèle de Drude avec des points critiques [8-9]. L'indice de réfraction (troisième grandeur) de la solution préparée avec l'AT est important, on l'a modélisé et calculé à partir de la théorie de Burggeman-bötcher [10-11]. On constate dans cette gamme de taille, qu'il n'y a pas de changement dans la position de la fréquence SPR, qui est située autour de 524nm, une diminution est observée dans le pic de l'absorbance qui disparaît pratiquement pour des diamètres <6 nm. En présence de l'acide

tannique, on observe un décalage conséquent en fréquence, la SPR se produisant à 600 nm et un accroissement dans le pic de résonance prouvant une nette amélioration dans l'absorption de la solution colloïdale.

L'étude théorique de l'influence de l'acide tannique sur le contrôle de la taille des nanoparticules est rapportée. Avec l'augmentation de la concentration de l'acide tannique, il y'a un décalage dans la forme de nanoparticules.

P. M. Tiwari, K. Vig, V. A. Dennis, S. R. Singh . *Nanomaterials* 1, 31-63, (2011).

S. A. Aromal, D. Philip, *Physica E* 44, 1692–1696, (2012).

# CM-04-51

## Nouveau procédé de fonctionnalisation de mousses de SiC par des revêtements base oxyde

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#### #CM-04-51

J. Mollicone <sup>1</sup>, F. Ansart <sup>2</sup>, P. Lenormand <sup>3</sup>, J. Vicente <sup>4</sup>, B. Rousseau <sup>5</sup>.

<sup>1</sup>doctorante - Toulouse (France), <sup>2</sup>professeur - Toulouse (France), <sup>3</sup>maitre de conférence - Toulouse (France), <sup>4</sup>maitre de conférence - Marseille (France), <sup>5</sup>chargé de recherche - Nantes (France).

La production d'électricité grâce à la conversion thermodynamique de l'énergie solaire via les centrales solaires thermiques est en plein développement. Cependant, les centrales solaires ne sont pas encore assez compétitives face aux centrales opérant avec des combustibles fossiles. Un changement serait possible grâce à la technologie des cycles combinés qui peut accroître les rendements de conversion de 50 %. Dans un tel système, l'air sous pression est chauffé dans un récepteur solaire avant d'être détendu dans une turbine.

Ce travail est effectué dans le cadre du projet OPTISOL financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Ce projet vise à accroître la compétitivité des centrales solaires thermiques en augmentant le rendement de conversion solaire à haute température, en particulier à travers la mise en œuvre des cycles combinés. L'élément clé de ces procédés est le récepteur solaire qui doit fournir de l'air dans une gamme de température comprise entre 700°C et 1100°C. Les propriétés optiques des structures poreuses utilisées comme récepteur doivent avoir un comportement sélectif vis à vis du rayonnement solaire afin de limiter les pertes radiatives de la surface et d'augmenter le transfert de chaleur par convection.

Dans ce projet, une mousse de carbure de silicium SiC est choisie comme récepteur volumique pour, notamment, sa résistance aux hautes températures [1]. En effet, compte tenu de leur application en tant que récepteur volumique, les mousses ne doivent pas se dégrader aux hautes températures. Afin d'optimiser les propriétés de ces mousses (optiques, mécaniques etc.), des revêtements de type oxyde sont déposés. Dans ce travail, nous caractérisons les mousses en carbure de silicium et

mettons en évidence la complexité du substrat à revêtir. Dans un second temps nous présentons une méthode de fonctionnalisation de la surface des mousses permettant de modifier leurs propriétés. Pour cela la voie liquide est utilisée afin de revêtir de façon homogène des substrats de géométrie complexe. Enfin, une étude de l'influence de la microstructure des revêtements sur les propriétés des mousses est présentée.

L'Agence Nationale pour la Recherche est vivement remerciée pour son soutien financier dans le cadre du projet national « OPTISOL ».

[1] B. Hoffschmidt, J. Bauer, O. Reutter, T. Fend, R.- Pitz-Paal, Two novel high-porosity materials as volumetric receivers for concentrated solar radiation, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 84 (2004) 291–304.

# **AF-04-60**

## **Effet de l'hydrogène sur les propriétés de carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) en couches minces, étudiés par FTIR et l'ellipsométrie spectroscopique.**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#AF-04-60**

**A. Brighet.**

**USTHB - Alger (Algérie).**

Dans ce travail , nous avons déposé le carbure de silicium amorphe hydrogéné (a-SiC:H) en couches minces, par pulvérisation magnétron DC, pour étudier l'effet de la teneur en hydrogène sur les propriétés optiques et stoechiométriques du matériau. Dans ce but, une série d'échantillons a été déposée à une température optimale constante, à 300°C, en variant le flux d'hydrogène pendant la croissance des couches. Les échantillons ont été largement étudiés par des techniques différentes telles que l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) l'absorption, l'ellipsométrie spectroscopique (SE) et les mesures électriques . La concentration de l'hydrogène a été déterminée à partir des spectres FTIR , bien que l'ellipsométrie spectroscopique a prouvé être un outil significatif pour la détermination de plusieurs paramètres des films a-SiC:H. Alors nous avons utilisé le modèle Tauc-Lorentz à l'interprétation des résultats de l'ellipsométrie, ces résultats correspondent bien à celles de la transmission optique et ils ont une corrélation avec les résultats de FTIR correspondants, nous avons remarqué que la largeur de bande optique ( $E_g$ ) du film augmente de 1,6 eV à 2,3 eV avec l'augmentation de la teneur en hydrogène, de même cette teneur en hydrogène a influencé le comportement électrique du Matériau.



# AF-04-64

## Thermal Programmed Desorption Mass Spectrometry (TPD-MS) for contamination investigation on engineered surfaces

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-64

S. Bouhtiyaa <sup>1</sup>, Z. Silvestri <sup>1</sup>, S. Azouigui <sup>1</sup>, F. Tayeb-Chandoul <sup>1</sup>, P. Pinot <sup>1</sup>, D. Spaltmann <sup>2</sup>, A. Kovalev <sup>2</sup>, M. Woydt <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>LNE-CNAM - La Plaine Saint-Denis (France), <sup>2</sup>BAM - Berlin (Allemagne).

Temperature-programmed desorption (TPD) is a surface science technique that has been used extensively to study molecular adsorption and desorption and surface reactions. TPD techniques are important methods for the determination also of kinetic and thermodynamic parameters of desorption processes or decomposition reactions. A sample is heated with a temperature program  $\beta(t) = dT/dt$  and the partial pressures of atoms and molecules evolving from the sample are measured, by mass spectrometry.

Here, we present a new device developed for the study of adsorbed contaminants on engineered surfaces disk made of steel 100Cr6H named Cd-ref unworn sample, Cd-400 and Cd-401 used in gear wheels in the automotive industry, after having, for the two latter samples, undergone specific tribological wear tests for achieving minimal wear. The apparatus made up of three main parts: analysis chamber connected to Mass Spectrometer device, a load lock chamber for transfer in inert gas and finally a glove box. The work seeks more largely to document the use of the TPD-MS method as suitable tool for mass metrology and provide the reader with a working knowledge of the entire process. It appeared that worn surfaces exhibit major contamination for H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>. There is no clear difference between Cd-400 and Cd-401 but more than for Cd-ref. Minor contamination also, for Ar, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> has been pointed out. So far the TDS results have only been described qualitatively. To allow quantitative comparison of the TDS scans, desorption energy has been determined by peak-position analysis and peak-area analysis. In the latter case, the analysis is

based on determining the peak area ratio  $N_1$  and  $N_2$  of desorbing particles for two different temperatures  $T_1$  and  $T_2$  respectively. To complete the analysis the kinetic reaction order has to be determined from differential spectra. Using peak position method and peak area method doesn't show a clear tendency of desorption energy with kind of sample for  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . Literature reports a value for  $\text{H}_2\text{O}$  on stainless steel estimated at  $\sim 80$  kJ/mol versus 74.7 kJ/mol on worn surfaces. So, this new device is suitable tool for investigate contaminants on surfaces of random roughness in the nanometric scale.

# CM-04-65

## Elaboration de méthodes préventives contre le verdissement des tuiles de terre cuite

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-65

M. Fassier <sup>1</sup>, C. Ducroquetz <sup>2</sup>, O. Dupont <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CTMNC - Limoges (France), <sup>2</sup>CTMNC - Clamart (France).

Afin de maîtriser les développements de mousses et lichens sur les couvertures en tuiles pouvant être préjudiciables dans certains cas à sa durabilité, les industriels de la terre cuite ont mené de nombreuses recherches afin de conférer à leurs produits des propriétés sanitaires d'anti-verdissement. Une étude consistant à développer des revêtements d'oxydes semi-conducteurs ayant des propriétés photocatalytiques a été menée. La caractérisation de la dégradation des micro-organismes par l'action des semi-conducteurs a été réalisée de la façon suivante : la croissance d'organismes vivants étant relativement longue, les micro-organismes, ont été substitués par le bleu de méthylène. La décomposition du bleu de méthylène, par réduction, s'accompagne d'un changement de couleur détectable par spectroscopie. Ainsi, au cours de l'exposition au rayonnement lumineux, l'intensité de ce pic diminue du fait de la dégradation du bleu de méthylène. A partir de cette mesure, le taux de décomposition du bleu de méthylène, exprimé en  $\text{min}^{-1}$ , est défini. Des poudres d'oxydes semi-conducteurs, dopés ou non, ont été synthétisées par voie chimique dans le but de contrôler les paramètres de composition, de pureté, de taille et de forme des poudres utilisées. D'un point de vue technologique, le traitement de surface est déposé sur les tessons secs de produits de terre cuite en pulvérisant une suspension aqueuse de concentration et d'oxyde donnés. Ces échantillons sont, par la suite, cuits. A l'aide de ces échantillons et de cette technique de caractérisation, il a été possible de corréliser certains paramètres comme la nature du semi-conducteur, la taille et la surface spécifique des particules ainsi que la concentration nécessaire en semi-conducteur dans la suspension avec l'efficacité photocatalytique du revêtement. L'activité photocatalytique des revêtements élaborés ayant été prouvée, ces solutions ont été testées face à de réels micro-organismes et dans des conditions in-situ. De ce fait, un banc de verdissement accéléré a été installé dans les locaux du CTMNC afin d'étudier la colonisation et la vitesse de

prolifération des micro-organismes sur ces surfaces. Grâce à ce dispositif expérimental, il est donc possible de comparer la résistance au verdissement de revêtements composés d'oxydes semi-conducteurs différents.

# CM-04-66

## Assainissement de l'air extérieur par les produits de terre cuite

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#### #CM-04-66

M. Fassier <sup>1</sup>, C. Ducroquetz <sup>2</sup>, O. Dupont <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ctmnc - Limoges (France), <sup>2</sup>ctmnc - Clamart (France).

Dans le contexte des nouvelles réglementations environnementales et pour répondre aux attentes des consommateurs, les industriels de la terre cuite ont mené de nombreuses recherches afin de conférer à leurs produits des propriétés sanitaires notamment en assainissement de l'air extérieur. Une étude a donc été réalisée dans le but d'apporter aux produits de terre cuite une propriété d'assainissement de l'air ambiant par un pouvoir de dépollution des COV et plus particulièrement des NOx. Pour ce faire, il a été nécessaire de développer des semi-conducteurs ayant des propriétés photocatalytiques sur l'ensemble du spectre lumineux afin d'optimiser la gamme de lumières utilisée. Trois catégories de matériaux ont été développées : des composés appelés « seuls », des composites et des oxydes dopés. Ces différents produits présentent des propriétés photocatalytiques en lumière visible et/ou UV. La synthèse chimique de ces produits a été réalisée en utilisant des procédés telles que la synthèse sol-gel, la synthèse par précipitation ou à partir de solutions solides. Par la suite, ces différentes poudres ont été mises en suspension aqueuse et pulvérisées sur des tessons secs de terre cuite avant d'être cuites selon le cycle thermique de chacun des produits. L'activité photocatalytique, en lumière UV et visible, des produits traités a été déterminée à l'aide d'un spectromètre et le taux de décomposition des polluants à l'aide d'un dispositif expérimental développé par le CTMNC. Les revêtements élaborés à l'aide de ces trois catégories de matériaux présentent une activité photocatalytique, en lumière visible, importante voire même pour certains d'entre eux supérieure à celle observée en lumière UV ce qui signifie qu'ils présentent une propriété de dégradation des polluants environnants, en lumière visible, intéressante. Ces résultats ont été confirmés lors que les différents revêtements élaborés ont été soumis à une atmosphère riche en NOx. Il est apparu que les tessons de terre cuite recouverts d'un des revêtements élaborés dégradent de façon plus importante et plus rapide les NOx présents dans leurs environnements.

# CM-04-67

## Modification de la rugosité de surface- Recherche de la superhydrophobie de la surface des produits de terre cuite

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-67

M. Fassier <sup>1</sup>, C. Ducroquetz <sup>2</sup>, O. Dupont <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ctmnc - Limoges (France), <sup>2</sup>ctmnc - Clamart (France).

Le développement de micro-organismes sur des matériaux de construction en terre cuite peut provoquer, outre un aspect inesthétique, des dégradations mécaniques et chimiques. La présence d'eau retenue dans les pores des produits de terre cuite est un facteur propice à l'accrochage et à la prolifération des micro-organismes : la nature hydrophile ou hydrophobe des surfaces d'accroche a donc un impact sur leur colonisation. Dans un premier temps, la nature hydrophile des produits de terre cuite a été étudiée en fonction de deux paramètres susceptibles de l'influencer : le taux de porosité et la température de cuisson des produits. D'autre part, afin de lutter contre la prolifération des micro-organismes, les recherches actuelles s'orientent vers la modification de la rugosité de surface. En effet, la combinaison d'une surface de nature chimique hydrophobe associée à une micro-, voire une nano-rugosité conduit à une surface super hydrophobe. Ce phénomène est présent dans la nature comme par exemple à la surface des feuilles de Lotus ou des ailes de papillon et empêche la présence d'eau à la surface des produits. Une étude a donc été menée afin de modifier la surface des produits de terre cuite d'un point de vue chimique (utilisation d'hydrofuges) ou structural (modification de la rugosité de surface). Elle a permis de déterminer l'influence du dépôt d'un hydrofuge à la surface de produits de terre cuite sur la perméabilité à l'eau et à la vapeur d'eau de ce dernier et à mettre en place une technique de réplique permettant de reproduire, en matériau minéral, la structure micrométrique observée à la surface d'une feuille de lotus. Des mesures d'angle de contact statique ont permis de vérifier leur caractère hydrophobe et l'utilisation de la microscopie interférométrique a validé la technique de reproduction

en apportant des informations géométriques (nombre, diamètre, espacement, hauteur des motifs micrométriques) sur les répliques obtenues.

# AF-04-69

## Etude électrochimique et spectroscopique de l'adsorption de molécules organiques sur des surfaces de cuivre

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

### #AF-04-69

P.A. Wasner <sup>1</sup>, E. Steinhäuser <sup>2</sup>, L. Stamp <sup>2</sup>, C. Donner <sup>2</sup>, E. Anglaret <sup>3</sup>, N. Fréty <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Atotech Deutschland GmbH; Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253; L2C, UMR CNRS 5521 - Berlin (Allemagne), <sup>2</sup>Atotech Deutschland GmbH - Berlin (Allemagne), <sup>3</sup>Université Montpellier II: L2C, UMR CNRS 5521 - Montpellier (France), <sup>4</sup>Université Montpellier II: ICG, UMR CNRS 5253 - Montpellier (France).

L'adsorption de molécules organiques à la surface du cuivre est un phénomène important lors du dépôt de cuivre sans courant (*electroless*) [1]. Cette étude se focalise sur l'analyse d'additifs dans des solutions composées de formaldéhyde et de tartrate [2]. Les investigations sont réalisées par des techniques électrochimiques du fait de leur haut seuil de détection et de leur sensibilité. Cela mènera à une analyse indirecte de ces additifs et permettra la compréhension des réactions d'oxydation et de réduction se produisant au sein de l'électrolyte. Ces analyses sont effectuées par voltamétrie cyclique.

Pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, les molécules sont aussi étudiées grâce à la spectroscopie Raman [3] dans le but de trouver les meilleures conditions expérimentales pour effectuer des expériences SERS (*surface enhanced Raman spectroscopy*) in situ.

[1] Y.-M. Lin and S.-C. Yen, *Applied Surface Science*, **178**, (2001), 116-126.



[2] A. Vaškelis, E. Norkus, I. Stalnioniene and G. Stalnionis, *Electrochimica Acta*, **49**, (2004), 1613-1621.

[3] S. T. Mayer and R. H. Muller, *Journal of Electrochemical Society*, **139**, (1992), 426-432.

# **CM-04-91**

## **Modification des propriétés des matériaux par implantation ionique**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

#### **#CM-04-91**

**F. Milesi, F. Mazen, S. Reboh, N. Payen, M. Coig, F. Piegas Luce.**

**CEA-Leti - Grenoble (France).**

L'implantation ionique est une technique utilisée depuis les années 50 pour modifier les propriétés des matériaux. Grâce à cette technique, il est possible de modifier les propriétés électriques, mécaniques, chimiques ou optiques d'un matériau en introduisant n'importe quels atomes ou molécules ionisés au sein du matériau. Elle est très répandue dans le domaine de la micro-électronique afin de doper les matériaux semi-conducteurs.

Dans un premier temps, nous expliquerons la théorie de l'implantation ionique avec une présentation et une comparaison des différents types d'équipements utilisés ce jour dans le domaine de la micro-électronique (à ligne de faisceau et à immersion plasma).

Puis dans un second temps, nous montrerons différentes applications possibles que nous pouvons réaliser grâce à cette technique, à travers quelques travaux réalisés au sein de l'atelier implantation ionique du CEA-Leti Grenoble. Nous présenterons nos études réalisées sur le dopage des matériaux semi-conducteurs pour les nœuds technologiques avancés et des cellules photovoltaïques, sur le traitement de surface pour rendre la surface du matériau hydrophobe ou hydrophile, ainsi que le report de couches ultra-fines ( $< < 1\mu\text{m}$ ) de matériaux.

En conclusion, nous proposerons d'autres sujets divers qui peuvent être réalisés en implantation ionique.

# CM-04-102

## Modification de l'extrême-surface d'un alliage base nickel par laser impulsif.

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-102

L. Gouton <sup>1</sup>, N. Caron <sup>1</sup>, W. Pacquentin <sup>1</sup>, P. Aubry <sup>1</sup>, M. Dal <sup>2</sup>, C. Blanc <sup>1</sup>, M. Tabarant <sup>1</sup>, F. Miserque <sup>1</sup>, M. Foucault <sup>3</sup>, P. Peyre <sup>2</sup>, V. Favier <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>CEA Saclay - Gif Sur Yvette (France), <sup>2</sup>ENSAM - Paris (France), <sup>3</sup>AREVA - Le Creusot (France).

L'alliage 690 est un alliage à base nickel comportant du fer (10%) et du chrome (30%) utilisé dans la réalisation des tubes de générateurs de vapeur (GV) des réacteurs à eau pressurisée depuis les années 1990. Une fois le GV en fonctionnement, une partie de la couche d'oxyde se dissout dans le milieu primaire. Les cations métalliques sont relâchés dans ce milieu et le nickel s'active en cobalt, radioactif. La diffusion du Ni est environ 10 millions de fois plus lente à travers l'oxyde de chrome qu'à travers les spinelles. Le but est de fabriquer une couche de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, étanche à la diffusion du nickel.

A l'aide de traitements de fusion superficielle par laser (FSL), il est possible d'enrichir l'extrême-surface en Cr tout en l'appauvrissant en Ni. L'énergie apportée par le faisceau est à l'origine d'un ensemble de mécanismes couplés conduisant à la formation d'oxyde. L'utilisation d'un laser nano-pulsé permet de modifier la topographie, la cristallographie et la composition chimique sur quelques micromètres n'affectant pas les propriétés volumiques. Le laser fibré dopé ytterbium (longueur d'onde : 1,06µm) utilisé a une durée d'impulsion de 140ns et une cadence de 20kHz. Son profil gaussien s'étend sur un diamètre de 125µm. Un traitement laser fait appel à de nombreux paramètres dont la puissance et la vitesse de balayage.

Une étude paramétrique permet de mettre en évidence la diminution de la taille des grains et la modification de la composition chimique en utilisant différentes méthodes de caractérisations. La rugosité induite est caractérisée par microscopie interférométrique. Tandis que la zone modifiée thermiquement est observée en

coupe transverse par microscope électronique à balayage (MEB). En complément, la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permettent de mesurer le rapport Cr/Ni de la zone affectée.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de FSL, les particules vaporisées pendant le traitement sous argon sont récupérées sur filtres. Ils sont ensuite analysés par spectroscopie d'émission optique induit par plasma inductif (ICP-AES). Une vaporisation préférentielle du fer est observée. En général, le rapport Cr/Ni reste proche de celui du matériau non traité (0,5). Seuls quelques couples de paramètres vaporisent préférentiellement le Cr ou le Ni. En outre, la surface traitée sous argon est analysée par SDL après solidification. Le fractionnement est négligeable concernant la migration du Cr et du Ni.

# AF-04-165

## Couches minces de nanocristallins de ZnO sur un substrat de verre obtenus par la méthode spray ultrasonique et son application à la détection de gaz

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

### #AF-04-165

M. Mokhtari <sup>1</sup>, A. Ziouche <sup>2</sup>, M. Zergoug <sup>2</sup>, S. Bouhouche <sup>1</sup>, M.S. Aida <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Scientific Research Center on Welding and Control (CSC), Unité de Recherche Appliqué en Sidérurgie Métallurgie, URASM/CSC - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>Scientific Research Center on Welding and Control (CSC) - Algiers (Algérie), <sup>3</sup>Laboratoire de couches minces et interfaces, Département de physique, Université de Constantine - Constantine (Algérie).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un matériau binaire, semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV). Vu leurs bonnes propriétés optoélectronique, les couches minces trouvent plusieurs application telles que : cellules solaires, capteurs à gaz, capteurs piézoélectrique, guides d'ondes...etc.

Des couches de ZnO ont été déposées par la technique spray ultrasonique en utilisant l'acétate de zinc avec une molarité de 0.1 mol/l, sur des substrats en verre portés à la température 350 °C pendant 1h, cette étude porte sur l'optimisation de capteurs de gaz : les propriétés structurales, optiques et électriques de ces couches.

Les couches de ZnO obtenues ont été caractérisées par les techniques de diffraction X, MEB, Raman, transmission UV-visible, la technique de deux pointes, etc. Le comportement de ces couches a été étudié en fonction de différents paramètres, comme la température. De plus, une étude de la réponse électrique des capteurs en fonction de la concentration d'un ou plusieurs gaz polluants cibles a été proposée.

# AF-04-166

## Study of physical and structural properties of ZnO thin films

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-166

M. Mokhtari <sup>1</sup>, A. Ziouche <sup>2</sup>, M. Zergoug <sup>2</sup>, S. Bouhouche <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Scientific Research Center on Welding and Control (CSC), Unité de Recherche Appliqué en Sidérurgie Métallurgie, URASM/CSC - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>Scientific Research Center on Welding and Control (CSC) - Algiers (Algérie).

Zinc oxide (ZnO) is a wide band gap (3.4 eV) semiconductor. It exhibits good piezoelectric, photoelectric and optical properties. Hence it is an ideal candidate to realize an optical devices such as light emitting diodes, transparent conductive films, solar cell, sensor and surface acoustic wave devices. ZnO thin films and nanostructures have been produced by a wide range of growth techniques, including chemical vapor deposition (CVD), physical vapor deposition (PVD) and sol gel.

In the present work, undoped and doped ZnO thin films were prepared on glass substrate by spray pyrolyse (SP) technique in the objective to compared the physical properties of these films were studied as a function of doped elements, substrate temperature  $T_s$ , the precursor concentration (molarity) and the annealing temperature.

ZnO deposits were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis and non destructive technical applied (NDT) methods such as OSR,...

The results show that the morphology, composition and structure of ZnO deposits are highly dependent on the deposition conditions. These results are compared to those obtained by NDT methods

# AF-04-170

## Elaboration de répliques de surfaces polymères hydrophobes par procédé d'injection

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#### #AF-04-170

J. Vera <sup>1</sup>, S. Benayoun <sup>1</sup>, A.C. Brulez <sup>2</sup>, E. Contraires <sup>1</sup>, M. Larochette <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ecole Centrale de Lyon - Ecully (France), <sup>2</sup>ITECH - Ecully (France).

Depuis plusieurs années, on cherche à fonctionnaliser les surfaces de tous types de matériaux (polymères, métaux ou céramiques), que ce soit pour le biomédical, la recherche ou l'industrie des transports afin de leur conférer de nouvelles propriétés (antibuée, réduction du frottement, anti-givrage...)[1]. Parmi les techniques de traitement de surface, celles utilisant le laser ultra-bref offrent la possibilité d'élaborer des textures submicroniques, qui jouent un rôle essentiel dans le comportement au mouillage de ces matériaux[2]. Toutefois, dans le cas de production en grande série, il est préférable pour des questions de coûts, de reproduire ces textures avec une technique de reproduction d'empreinte.

Cette étude porte sur la réplique par injection plastique de topographies submicroniques multi échelles sur deux matériaux polymères, à microstructure différente : le polystyrène cristal (PS) et le polypropylène semi-cristallin (PP).

Il s'agit de comprendre l'influence d'une part des paramètres du procédé d'injection et d'autre part de l'architecture macromoléculaire sur la réplique de texturation.

Pour cela, les pièces polymères ont été réalisées par une presse industrielle à partir d'un insert amovible nanotexturé par irradiation laser femtoseconde.

Pour caractériser les échantillons produits par injection, des mesures de mouillage, de topographie et de chimie de surface ont été effectuées sur les échantillons injectés. Les résultats seront présentés et analysés afin d'interpréter le rôle de l'architecture du polymère et des paramètres du procédé.

**Références :**

[1] P. Bizi-Bandoki et al , Applied Surface Science, 257 (2011), 5213–18

[2] V Belaud et al, Scanning, 2013, 9999: 1-9

*Figure 1 : Résultat du mouillage sur pièces de PP injectées*



# AF-04-181

## Structure Properties After Thermal Annealing of Al-Mn Thin Films

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-181

M. Mokhtari <sup>1</sup>, A. Mosbah <sup>2</sup>, A.H. Saker <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Scientific Research Center on Welding and Control (CSC), Unité de Recherche Appliqué en Sidérurgie Métallurgie, URASM/CSC - Annaba (Algérie), <sup>2</sup>LM2S, Département de physique- Université B. Mokhtar de Annaba - Annaba (Algérie).

Motivated by the increasing demand for novel material more light in micro-manufacturing technology, aluminum–manganese (Al-Mn) systems have been found for technologies such as applications in normal metal–insulator–superconductor (NIS), tunnel junction devices and transition-edge sensors at sub-Kelvin temperatures [1, 2, 3].

The study's aim is to determine:

the micro-structural variation observed and properties of coatings with concentrations of Mn.

The influence of thermal vacuum treatment in the Al-Mn thin film systems.

The coatings with compositions ranging from 10 to 42 at.% Mn, were prepared by D.C magnetron sputtering on glass substrates.

The microstructures of these films were then compared to those observed after thermal annealing treatment in vacuum at 500°C for 1 h. The alloys were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD)

The XRD results showed the presence of amorphous structure for untreated samples with the high concentrations of manganese.

After annealing treatment we have observed, at manganese concentration between 10 to 32 at.% the phases predicted by the equilibrium diagram, such as Al, Al-Mn and Al<sub>16</sub>Mn.

At higher manganese compositions ( $\approx 42$  wt %) the metastable crystal structure of  $\text{Al}_8\text{Mn}_5$  phase is obtained.

# CM-04-254

## Vers un revêtement photopolymérisable superhydrophobe

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-254

A. Fourmentin, J. Galy, A. Charlot, J.F. Gérard.

INSA LYON - Villeurbanne (France).

Depuis une dizaine d'années, les surfaces autonettoyantes (angle de contact avec l'eau ( $\theta_{H_2O}$ ) supérieur à  $150^\circ$  et hystérésis avec l'eau ( $\Delta\theta_{H_2O}$ ) inférieure à  $10^\circ$ )<sup>1,2</sup> suscitent un intérêt croissant pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines. Le travail reporté ici consiste à élaborer des revêtements hybrides superhydrophobes constitués d'une matrice photopolymérisable de type PolyUréthane Acrylate (PUA) et de différents additifs : des molécules d'acryloisobutyl POSS (Polyhedral Oligomeric SilSesquioxane) et des particules de silices pyrogénées hydrophobes dans le but de générer à la fois (i) une chimie de surface très apolaire et (ii) une rugosité hiérarchisée à l'instar de la feuille de lotus<sup>3</sup>. De plus, le développement de revêtements superhydrophobes possédant une résistance mécanique élevée et répondant aux enjeux de protection de l'environnement est souhaité.

Les différents revêtements ont été élaborés par enduction suivie d'une photopolymérisation. La dispersion des différents additifs dans la matrice PUA s'est révélée homogène mais a nécessité l'utilisation de solvant. L'ajout de POSS a apporté un caractère hydrophobe au revêtement pour de très faibles teneurs ( $\theta_{H_2O} = 95^\circ$  pour 0,25% massique), dû à la migration de cet additif en surface. L'addition de silice pyrogénée a, quant à elle, permis d'accéder aux propriétés de superhydrophobie:  $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  à partir de 40% massique, via l'apport d'une structuration à double échelle de la surface associée à une chimie apolaire. Toutefois, une concentration de 60% massique en silice est nécessaire pour répondre aux exigences des surfaces autonettoyantes ( $\theta_{H_2O} > 150^\circ$  et  $\Delta\theta_{H_2O} < 10^\circ$ ). La combinaison des deux additifs s'est révélée bénéfique pour des teneurs en silice variant de 0 à 30%, augmentant de  $20^\circ$  l'angle de contact avec l'eau. Néanmoins, cette synergie n'est pas suffisante pour obtenir les propriétés superhydrophobes pour de faibles teneurs en silice. Afin de générer des revêtements fonctionnels et pérennes, des travaux en cours visent à modifier le procédé d'élaboration à travers le dépôt de multicouches combiné ou non à la technique de dépôt par pulvérisation<sup>4</sup>.

## Références:

1. B. Bhushan, Y. C. Jung, *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56, 1–108.
2. A. Marmur, *Soft Matter*, 2012, 8, 6867.
3. W. Barthlott, C. Neinhuis, H. Verlot et al, *Planta*, 1997, 202, 1–8.
4. B. J. Sparks, E. F. T. Hoff, L. Xiong, et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5, 1811–7.

# CM-04-270

## Modification de la porosité de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ par traitement laser : application pile SOFC

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-270

M. Mariño <sup>1</sup>, J.P. Viricelle <sup>1</sup>, M. Rieu <sup>1</sup>, F. Garrelie <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>EMSE SPIN-LGF - Saint Etienne (France), <sup>2</sup>UJM LHC - Saint Etienne (France).

Le principe d'une pile à combustible SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) est de convertir l'énergie chimique de la réaction entre l'hydrogène et l'oxygène en énergie électrique. Les piles SOFC sont composées de deux électrodes, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte. Cet électrolyte doit être un matériau dense, pour éviter la possible diffusion de l'hydrogène de l'anode vers la cathode qui peut générer une chute de la tension.

Une problématique récurrente réside dans la préparation de couches denses sur substrat poreux : par traitement thermique conventionnel, il est difficile d'obtenir des couches denses tout en conservant la porosité du substrat. Afin de résoudre cette difficulté, nous proposons de densifier l'électrolyte par un traitement laser, technique qui permet d'effectuer des modifications localisées sur les matériaux.

Les lasers ont diverses applications mais un intérêt grandissant a été montré concernant la densification de céramiques. Tsagarakis et al., en 2006, ont densifié des couches de  $\text{BaTiO}_3$  par le traitement d'un laser excimère XeCl [1]. La densification de  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  en utilisant un laser à fibre dopée à l'ytterbium a été aussi réalisée par Q. Lonné dans sa thèse en 2011 [2].

L'objet d'étude de ce travail est le traitement laser sur la surface de l'électrolyte d'une demi-pile SOFC (anode/électrolyte) poreuse pour densifier uniquement l'électrolyte. Le matériau sélectionné pour l'électrolyte est un oxyde mixte de cérium gadolinium  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO) qui est déposé par sérigraphie sur une anode composite NiO-CGO. Deux types de laser sont utilisés dans cette étude : un laser excimère KrF ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) et un laser à fibre dopée à l'ytterbium ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ).

Les paramètres laser ajustables sont la fluence du laser et le nombre de tirs. Une large gamme de fluence ainsi que du nombre de tirs ont été balayés avec les deux types de laser. Les caractérisations microstructurales réalisées ont permis de mettre en évidence un effet du traitement laser pour certaines combinaisons fluence – nombre de tirs. En effet, l’observation en surface montre une possible densification sur une épaisseur très faible. La modification de la porosité sera discutée en fonction des paramètres caractéristiques des deux lasers utilisés.

[1] E. D. Tsagarakis, et al., Appl. Phys. Lett., 89, p. 202910-3, 2006

[2] Q. Lonné. Thèse, Université de Limoges, 2011

**AF-04-279**

# **Synthèse hydrothermale d'un hydroxyphosphate de cuivre modifié. Application dans le domaine de l'adsorption.**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

**#AF-04-279**

**Y. Roumila, R. Bagtache, D. Meziani, K. Abdmeziem.**

**USTHB, Faculté de Chimie, Laboratoire d'Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie Minérale, BP 32 El Alia, Bab-Ezzouar, 16111 - Alger (Algérie).**

De nombreuses méthodes de synthèse sont continuellement développées en vue de préparer de nouveaux composés micro- ou nanostructurés pour des applications pluridisciplinaires.

Ce travail rapporte la synthèse par voie hydrothermale d'un hydroxyphosphate de cuivre, de type libéthénite, modifié par un surfactant cationique: le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), fréquemment utilisé pour ses grandes propriétés d'auto-assemblage, de créateur de sites fonctionnels ou encore de générateur de porosité.

En alliant la synthèse hydrothermale et l'utilisation du surfactant comme agent structurant, nous avons préparé directement un composé qui a permis de promouvoir notablement les propriétés d'adsorption de la libéthénite pure.

Le matériau synthétisé a été caractérisé au moyen de plusieurs techniques d'analyse : la diffraction des RX sur poudre, la microscopie électronique à balayage (avec microanalyse par EDX), la fluorescence X, l'analyse élémentaire, la spectroscopie Infrarouge, la spectroscopie UV- Visible proche IR (par des mesures de réflexion diffuse sur poudre), l'analyse thermique ainsi que la détermination de la surface spécifique par la méthode BET.

L'efficacité du composé dans le domaine de l'adsorption a été comparée à celle de la libéthénite pure, également préparée par voie hydrothermale et caractérisée par les

mêmes techniques physicochimiques. Les deux phases ont été soumises à des tests d'adsorption de polluants organiques. Nous présentons ici les résultats obtenus avec le phénol, agent polluant fortement toxique dans l'eau, même à faible dose, persistant et difficilement dégradable, notamment dans le cas des phénols synthétiques provenant de rejets industriels.

Contrairement à la libéthénite pure, qui s'est avérée inefficace pour l'adsorption de phénol, la phase modifiée au bromure de cétyltriméthylammonium a donné de très bons résultats. Une investigation systématique a donc été réalisée en vue d'optimiser les conditions d'adsorption. Plusieurs paramètres ont été variés : la concentration du polluant, la dose de l'adsorbant, le pH du milieu, la température de réaction. Une attention particulière a été portée à la stabilité du matériau pendant les échanges.

Les résultats ont montré qu'une augmentation de pH favorise l'adsorption tandis qu'une augmentation de la température lui est plutôt défavorable. Une étude cinétique et thermodynamique a permis d'évaluer les paramètres d'adsorption. Des tests de désorption sont également rapportés.



# CM-04-287

## Etude de la réactivité de carbènes N-hétérocycliques avec des nanoparticules d'or

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-287

M.R. Castillo <sup>1</sup>, D. Laurencin <sup>1</sup>, F. Tielens <sup>2</sup>, A. Van Der Lee <sup>3</sup>, S. Clément <sup>1</sup>, G. Yannick <sup>1</sup>, R. Sébastien <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut Charles Gerhardt - Montpellier (France), <sup>2</sup>Collège de France - Paris (France), <sup>3</sup>Institut Européen des Membranes - Montpellier (France).

Les ligands carbènes N-hétérocycliques (NHCs) sont de bons ligands donateurs, capables de former des liaisons très stables avec la plupart des métaux de transition, dont les métaux nobles. Pour cette raison, les NHCs ont été étudiés comme ligands potentiels pour stabiliser des nanoparticules de Ru,<sup>[1]</sup> de Pd,<sup>[2,3]</sup> ou encore d'Ir.<sup>[4]</sup>

Différentes stratégies ont été utilisées pour synthétiser des nanoparticules d'or (AuNPs) fonctionnalisées par des ligands NHCs, comme la réduction de complexes moléculaires bien définis (NHC-Au-Cl, par exemple),<sup>[5]</sup> ou encore la substitution de ligands labiles présents à la surface des AuNPs par les ligands NHCs.<sup>[3,6]</sup> Au cours de cette présentation, nous montrerons comment la réaction entre des ligands NHCs et la surface des AuNPs aboutit à la formation de complexes bis-carbéniques d'or(I).<sup>[7]</sup> En plus des techniques d'imagerie classiques (TEM, MEB), l'importance de combiner plusieurs techniques analytiques à l'état solide (RMN solide <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C, diffraction des RX sur poudre) sera exposée afin de montrer leur intérêt dans l'étude de la réactivité de la surface des AuNPs. Des études préliminaires de modélisation par DFT seront également présentées pour expliquer la réactivité des ligands NHCs.

[1] P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, R. Poteau, K. Philippot, B. Chaudret, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12080

[2] C. Richter, K. Schaepe, F. Glorius, B. J. Ravoo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3204

[3] K. V. S. Ranganath, J. Kloesges, A. H. Schäfer, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7786

[4] J. D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans.* **2007**, 5554

[5] J. Vignolle, T. D. Tilley, *Chem. Commun.* **2009**, 7230

[6] E. C. Hurst, K. Wilson, I. J. S. Fairlamb, V. Chechik, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1837

[7] M. Rodriguez-Castillo, D Laurencin, F. Tielens, Avan der Lee, S. Clément, Y. Guari, S. Richeter, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 5978

# CM-04-288

## Interactions entre ADN et minéral osseux et dentaire : rôle dans la préservation de l'ADN

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

# #CM-04-288

C. Drouet <sup>1</sup>, A. Grunenwald <sup>1</sup>, C. Keyser <sup>2</sup>, A.M. Sautereau <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Institut Carnot CIRIMAT - Toulouse (France), <sup>2</sup>AMIS et Institut Médecine Légale de Strasbourg - Strasbourg (France).

L'ADN joue un rôle majeur dans l'identification de restes squelettiques et permet l'obtention de nombreuses données (paléo)génétiqes et donc patrimoniales. Malgré une propension avérée à la dégradation au cours du temps (enzymes, micro-organismes, hydrolyse...) des fragments d'ADN datant de plusieurs dizaines voire milliers d'années peuvent être isolés de restes osseux ou dentaires, indiquant une résistance surprenante de ces macromolécules. Un phénomène d'adsorption d'ADN sur l'apatite constituant la partie minérale des os et des dents pourrait expliquer une telle capacité de préservation dans le temps, l'ADN adsorbé s'avérant alors potentiellement protégé de dégradations inéluctables en solution.

Ce travail vise à substantifier, qualitativement et quantitativement, cette hypothèse d'un point de vue physico-chimique, par l'étude de l'adsorption et de la désorption d'un ADN modèle sur une apatite nanocristalline biomimétique mimant les caractéristiques du minéral osseux ou dentinaire. La cinétique d'adsorption, de type Elovich, et un isotherme d'adsorption de type Temkin ont été observés, en lien avec l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface hétérogène. Des dosages chimiques indiquent que le phénomène d'adsorption est associé à une libération d'ions, notamment phosphate, issus de la surface de l'apatite, suggérant l'existence d'un réel « ancrage » (multidentate) des molécules d'ADN à la surface de l'apatite ; certains groupements phosphate de la double hélice de l'ADN prenant alors la place d'ions phosphate de surface. Cette étude apporte des éléments physico-chimiques concrets quant au rôle probable des biominéraux apatitiques squelettiques dans la préservation de l'ADN ancien.

# CM-04-293

## Comparaison entre des films minces de SiCN:H antireflets et passivants déposés avec un précurseur organosilicié par PECVD microonde et par basse fréquence.

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-293

B. Plujat <sup>1</sup>, I. Bousquet <sup>2</sup>, J.A. Silva <sup>3</sup>, A. Soum-Glaude <sup>4</sup>, S. Quoizola <sup>2</sup>, E. Hernandez <sup>2</sup>, L. Thomas <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire PROMES/CNRS - Perpignan (France), <sup>2</sup>Laboratoire PROMES/CNRS-Université de Perpignan VIA DOMITIA - Perpignan (France), <sup>3</sup>Dom Luiz Institut-Faculty of Science University of Lisbon - Lisbonne (Portugal), <sup>4</sup>Laboratoire PROMES/CNRS - Font-Romeu Odeillo (France).

Les films minces de nitrure ou de carbure de silicium, généralement déposés par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) en utilisant une excitation basse (BF) ou radio-fréquence, sont utilisés dans l'industrie photovoltaïque en raison de leurs propriétés de passivation et antireflet. Cependant, leurs faibles vitesses de dépôts et l'utilisation du silane posent des problèmes de coûts. Cette étude compare des films de carbonitrure de silicium (SiCN:H) déposés par plasma micro-ondes (MW) et par plasma BF (35kHz à décharge pulsée) en utilisant le Tétraméthylsilane, précurseur organosilicié liquide. Le réacteur MW est constitué d'une chambre cylindrique avec quatre applicateurs micro-ondes coaxiaux reliés à un générateur 2,45 GHz-1200W. Le porte-substrat peut être polarisé en utilisant un générateur BF (50 kHz). La corrélation entre les résultats IRTF et EDS des couches minces d'une part et de la spectroscopie d'émission optique des pics H $\alpha$ , NH, CH, SiH, C2 et CN d'autre part, a permis de mettre en évidence le passage de dépôts de "type nitrure" à des dépôts de "type carbure" lorsque le ratio TMS/NH<sub>3</sub> augmente. L'indice de réfraction augmente avec le ratio TMS/NH<sub>3</sub> et le pic d'absorption principal (600-1300cm<sup>-1</sup>), correspondant aux liaisons de structure SiN-SiC, est similaire pour les dépôts BF et MW. L'analyse EDS confirme l'insertion de carbone quand le ratio

TMS/NH<sub>3</sub> augmente. Toutefois, le taux de carbone reste relativement élevé même à faible ratio (nitrures). La corrélation entre les résultats IRTF et les propriétés optiques montre que l'indice de réfraction est déterminé par les liaisons Si-C/Si-N. Enfin, la densité de liaisons pendantes des couches BF et MW a été évaluée par résonance paramagnétique électronique. Les résultats montrent une densité de liaisons pendantes des couches BF similaire à celle des couches MW, et principalement dues à des liaisons Si-Si et faiblement aux liaisons NH pour les nitrures, et dues à des liaisons CH pour les carbures. En ce qui concerne les propriétés de passivation, les films minces BF présente une durée de vie des porteurs minoritaires comprise entre 150 et 290 $\mu$ s. Cette dernière est inférieure à 10 $\mu$ s pour les dépôts MW, peut-être due à la forte vitesse de croissance des premières étapes de dépôts. Ce travail est soutenu par l'Agence Nationale française de la Recherche (HD-Plasma-A-SiNOC:H projet : PROMES/IMN/ICCF/IJL-France).

# **CM-04-295**

## **Electrode de carbone vitreux fonctionnalisée par 4-aminobenzamide et 4-aminobenzamide oxime pour la détection du Nickel, en milieu aqueux.**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-295**

**C. Vautrin-UI, D. Pally, R. Benoit, V. Bertagna, B. Cagnon.**

**Centre de Recherche sur la Matière Divisée - Orléans (France).**

Les métaux lourds, plus particulièrement le Plomb [1], le Zinc, le Cadmium, et le Nickel, représentent un problème environnemental majeur. Ils peuvent migrer dans les eaux souterraines, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et présenter des risques pour la santé humaine. Régulièrement mise à jour, la Directive Cadre sur l'Eau, fixe les limites de concentration maximale en nickel à 20 µg/l. Leur détection nécessite des techniques de caractérisation lourdes et coûteuses telles que l'ICPMS, ou l'AAS. Les capteurs électrochimiques, plus aisés à utiliser peuvent identifier et quantifier de faibles quantités de polluants dans les eaux.

Notre étude porte sur la détection par voie électrochimique de traces d'ions Ni(II) en milieu aqueux, grâce à des électrodes de carbone vitreux fonctionnalisées par des groupements benzamide et benzamide oxime, sélectifs de Ni(II). Le greffage est effectué par réduction de sels de diazonium, méthode à l'étude depuis plusieurs années [2].

Notre étude porte sur la possibilité de greffer sur électrode de carbone vitreux des fonctions benzamide (4AB) et benzamide oxime (4ABO) et sur leur capacité à détecter des traces d'ions nickel présents en milieu aqueux. Le greffage électrochimique des deux fonctions est réalisé par voltampérométrie ou chronoampérométrie. La caractérisation de la couche greffée est effectuée par électrochimie, par XPS, et montre la présence en surface du carbone vitreux des groupements benzamide (-CONH<sub>2</sub>) et benzamide oxime (-CNOH-NH<sub>2</sub>).

Le protocole de détection est réalisé en trois temps : adsorption de Ni(II) à pH 9,2 sur les électrodes greffées puis réduction cathodique. La voltampérométrie à vague carrée, la plus souvent utilisée pour la détection de traces, permet dans la troisième étape, de détecter par oxydation anodique la présence du nickel réduit dans l'étape précédente. Nous avons de plus étudié l'influence du potentiel de réduction de Ni(II), ainsi que l'effet de sa concentration en Ni(II), l'influence de la présence de plusieurs contaminants et nous avons comparé le 4AB et le 4ABO en termes de détection électrochimique.

[1] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui, C. Vautrin-UI *Talanta*, 106, 414-425, 2013

[2] M.C. Bernard, A. Chaussé, E. Cabet-Deliry, M. Chehimi, J. Pinson, F. Podvorica, C. Vautrin-UI

Organic layers bonded to industrial, coinage and noble metals through electrochemical reduction of aryldiazonium salts: *Chem. Mater.*, 15, 3450, 2003.

# **CM-04-297**

## **Fonctionnalisation de la surface interne de matériaux poreux : contrôle et applications pour l'adsorption en phase gazeuse**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-297**

**T. Phan <sup>1</sup>, S. Viel <sup>1</sup>, F. Ziarelli <sup>2</sup>, J. Rodriguez <sup>3</sup>, V. Hornebecq <sup>3</sup>.**

**<sup>1</sup>LABORATOIRE ICR, UMR 7273, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), <sup>2</sup>Spectropole, Fédération des Sciences Chimiques de Marseille, FR 1739, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France), <sup>3</sup>LABORATOIRE MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille Université-CNRS - Marseille (France).**

La surface interne d'un matériau poreux est à l'origine de ses nombreuses propriétés catalytiques et d'adsorption. Ces propriétés sont d'autant plus intéressantes que la surface interne est grande et/ou modifiée. La modulation chimique de la surface interne peut, en effet, permettre d'améliorer ou d'apporter une fonctionnalité au matériau. La principale approche conduisant à cette modulation est basée sur la fonctionnalisation d'une partie de la surface interne qui peut être réalisée, soit par la méthode dite directe consistant en la co-condensation d'alcoxydes, soit par un greffage post-synthétique. L'objectif de cette étude est de développer une nouvelle méthode de fonctionnalisation de la surface interne via l'utilisation de copolymères à blocs bi-fonctionnels. En effet, en choisissant un copolymère à blocs qui possède un bloc hydrophile fonctionnel et en l'utilisant comme agent structurant, une matrice poreuse dont la surface interne présente les fonctions souhaitées et réparties de façon homogène devrait être obtenue après l'élimination de la partie hydrophobe de ce polymère. Ainsi, différents copolymères à blocs ont été synthétisés par les techniques de polymérisation contrôlée/vivante puis caractérisés. Ils comportent le bloc poly(acide lactide) (PLA) comme bloc hydrophobe et des blocs hydrophiles porteurs de fonctions hydroxyl, amides, amines. Ces copolymères ont, par la suite, été utilisés comme agents structurants pour la synthèse de matrices de silices. La mise en place d'une méthode d'élimination spécifique du bloc hydrophobe a permis l'obtention de matrices de silices poreuses. Les propriétés texturales de ces



dernières ont été caractérisées par les techniques conventionnelles (adsorption/désorption d'azote à 77K, MET). La chimie de surface des silices poreuses a, quant à elle, été étudiée par spectroscopie RMN en polarisation dynamique nucléaire (DNP) qui est une technique de choix pour une caractérisation précise des polymères fonctionnels. Enfin, les propriétés d'adsorption en phase gazeuse vis à vis du CO<sub>2</sub> des silices porteuses des fonctions hydroxyl, amides et amines ont été étudiées par un dispositif couplant la manométrie à la microcalorimétrie, puis comparées à celles reportées dans la littérature.

# AF-04-318

## Caractérisation physico-chimique d'un échantillon d'acier avec un revêtement en carbone adamantin de type DLC

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-318

M. Plimmer <sup>1</sup>, C. Zerrouki <sup>1</sup>, M. Woydt <sup>2</sup>, D. Spaltmann <sup>2</sup>, F. De Fornel <sup>3</sup>, M. Petit <sup>3</sup>, Z. Silvestri <sup>4</sup>, P. Pinot <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>CNAM - Paris (France), <sup>2</sup>BAM - Berlin (Allemagne), <sup>3</sup>CNRS - Dijon (France), <sup>4</sup>CNAM - La Plaine Saint-Denis (France).

Dans le cadre d'une étude d'expertise pour le Bundesanstalt für Material-forschung und -prüfung (BAM), les équipes du Conservatoire National des Arts et Métiers (Cnam) et de l'Institut Carnot de Bourgogne (ICB) ont caractérisé un échantillon d'acier revêtu d'une couche mince de carbone adamantin ou Diamond-like Carbon (DLC). Après avoir effectué une étude topographique à l'aide de techniques basées sur la diffusion de rayonnement électromagnétique (rugosimètre optique et réflectomètre X) ainsi qu'à l'aide de microscopie à sonde locale (SNOM et ShFM), nous avons réalisé une étude physico-chimique de la couche superficielle au moyen d'un dispositif de fluorescence de rayons X et d'un dispositif photothermique à effet mirage. Ce sont les résultats de cette seconde étude qui sont présentés ici. L'analyse par fluorescence X à incidences rasantes révèle deux principaux constituants, à savoir le chrome et le cobalt, et dans une moindre mesure, du vanadium et du titane. D'autres éléments tels que le phosphore et le calcium sont également trouvés à l'état de traces, signe d'une probable contamination superficielle. L'analyse par effet mirage de l'adsorption de solvants (seuls l'acétone et l'éthanol ont été testés) montre que la couche superficielle présente un comportement bien différent de celui des surfaces métalliques classiques de très faible rugosité et non poreuses pour lesquelles on observe une physisorption modélisable à partir de la théorie BET (Brunauer, Emmett, Teller) qui est basée sur une simple extension du mécanisme de Langmuir à l'adsorption multicouche. Dans le cas de cet échantillon, il semble qu'il y ait un autre mécanisme physico-chimique qui se superpose à l'effet d'adsorption en couche uniforme. Ce pourrait être révélateur d'un phénomène d'adsorption plus complexe, par exemple dû à la porosité

de la couche DLC. Ces résultats sont particulièrement intéressants pour élucider la composition, la structure et le comportement superficiels de ce type de revêtement et nous incitent à mener plus loin nos investigations.

# CM-04-333

## Etude photométrique et colorimétrique des impacts thermiques observables sur les parois de la grotte Chauvet .

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-333

D. Lafon-Pham <sup>1</sup>, S. Konik <sup>2</sup>, C. Ferrier <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>C2MA - pole RIME - Ecole des mines d'Alès - Pau (France), <sup>2</sup>PACEA UMR 5199 - Université de Bordeaux - Bordeaux (France).

L'étude taphonomique (évolution des parois dans le temps) des parois de la grotte Chauvet a mis en évidence des traces de feu ayant affecté les parois et plafonds calcaires de la cavité (rubéfaction et écaillages). Ces observations soulèvent des questions quant à la genèse de ces faciès thermiques en lien avec l'activité humaine dans la grotte (production de matière colorante, zones de chauffe, éclairage). La présente étude porte sur l'analyse photométrique et colorimétrique des faciès thermiques observables sur parois calcaires vieilles ou non après un épisode de chauffe. L'analyse des faciès non vieillis menée dans le cadre du projet Ithem a fourni des informations utilisables dans la perspective d'une approche interprétative globale des traces d'activité humaine liées au feu de Chauvet. Elle est basée sur l'utilisation de techniques de mesure « in situ » de la couleur sans contact et sans prélèvement qui informent à la fois sur les propriétés intrinsèques des matériaux et sur leur état en surface.

Des expérimentations en milieu souterrain (Carrière de Lugasson – Gironde) ont permis de reproduire l'ensemble des modifications de faciès de paroi observées ponctuellement à l'état « vieilli », dans la grotte Chauvet, à savoir modification de couleur du calcaire en surface (rubéfaction, apparition d'une teinte grise), écaillage, traces de matériaux carbonés anthropiques fixés sur la paroi rocheuse (charbons et suies). Un ensemble de mesures de réflectance a été réalisé sur les différentes zones de paroi affectées intrinsèquement de façon visible par le feu (rubéfaction et zones grises) ainsi que sur les placages de matière carbonée. Conjointement, un ensemble d'échantillons du même calcaire a été soumis en laboratoire à des expériences de chauffe contrôlée de façon à atteindre les conditions de température nécessaires à un changement d'état des oxydes de fer présents dans la roche. Ces

données nous ont permis d'établir un lien entre température localement atteinte par la paroi lors de la chauffe et couleur observée sur la paroi rubéfiée. Des mesures sur échantillons de charbon de bois et de suie ont d'autre part fourni les bases d'une détermination par voie spectrophotométrique de la nature des différentes traces carbonées observées en placage. L'utilisation de systèmes d'imagerie calibrés, a permis l'établissement d'une cartographie (à l'échelle du mètre) des différentes signatures colorées des impacts thermiques observables dans la grotte Chauvet.

**AF-04-349**

# **OXYDATION ANODIQUE DE DEUX DERIVES DU FLUORENE : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉTUDE ELECTROCHIMIQUE**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation  
physicochimique**

**#AF-04-349**

**S. Mosbah.**

**chimie - Constantine (Algérie).**

La molécule de fluorène est un composé aromatique polycyclique formé par une unité biphenyle dans laquelle les carbones en ortho de chaque cycle benzénique sont pontés par un groupement méthylène. Le caractère aromatique de cette molécule ainsi que la présence en position 9 du groupement méthylène actif lui donne une grande réactivité.

Le fluorène et ses dérivés font partie des monomères ou co-monomères largement étudiés dans le domaine de la polymérisation par voie chimique ou par voie électrochimique.

La possibilité d'insérer en position 9 des groupements alkyles ou alcènes, la possibilité de fonctionnaliser les positions 2 et 7 font du fluorène, une molécule intéressante pour la mise en œuvre d'une multitude de polymères, ... En effet, La position 9 du fluorène (hybridé  $sp^3$ ) permet d'insérer des groupements alkyles afin de faciliter la mise en forme des polymères ou de greffer des groupements récepteurs (groupements éthers, centre métallique, ...) pour la création de capteurs lors de la fabrication d'électrodes modifiées.

Dans notre travail, nous nous étudierons l'électropolymérisation du 2-(9H-fluoren-9-ylidène)-éthyle malonate et de (9,9-diéthyléthanoate)fluorène. Les deux polymères sont synthétisés par voie anodique électrochimique dans un bain électrolytique de  $BU_4BNF_4$  (0,2M)/ $CH_2Cl_2$  avec des conditions anhydres et sous atmosphère inerte.

Le premier monomère se polymérise facilement dans nos conditions contrairement au deuxième qui n'est pas stable. Les polymères sont formés sur une électrode de Pt, soit par voltammétrie cyclique, soit par méthode potentiostatique et sont caractérisés par méthode spectroscopique RMN, IR, UV.

Les calculs théoriques de distribution de densité de spin effectués au niveau des différents sites des radicaux cations ont montré que les sites actifs sont ceux attendus.

# CM-04-370

## LE BRILLANT DE PIÈCES POLYMERES INJECTEES TEXTUREES : INFLUENCE DU MATERIAU ET DU PROCEDE SUR LE VOCABULAIRE ET L'APPRECIATION DE LA QUALITE

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-370

C. Passaro <sup>1</sup>, O. Eterradosi <sup>2</sup>, S. Baron <sup>3</sup>, M. Gelsomino <sup>3</sup>, J.S. Bidoret <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Renault- Ecole des Mines d'Ales - Guyancourt (France), <sup>2</sup>Ecole des Mines d'Ales - Pau (France), <sup>3</sup>Renault - Guyancourt (France).

La notion de qualité perçue est centrale dans le monde industriel actuel de l'automobile. Pour ce qui concerne l'intérieur du véhicule, cette qualité est fortement impactée par les surfaces polymères texturées : planche de bord, console et garnitures de portières. Au plan psychophysique il s'agit d'une notion intégrale, que les ingénieurs tentent de décliner en dimensions sensorielles, perceptuelles ou cognitives séparables dans un but d'optimisation. Cette présentation traitera de la notion de brillant, car celle-ci constitue une parfaite illustration du caractère à la fois multidimensionnel et multi-échelles des problématiques d'aspect dans les polymères (ici, des polypropylènes) injectés. Pour l'aborder, il a été choisi d'étudier des données métrologiques, sensorielles et sémantiques acquises sur une collection croisant 3 matériaux, 3 teintes et 3 motifs de surface (grains). Parallèlement aux caractérisations physiques, la dimension sensorielle a été obtenue via un panel spécialement constitué et entraîné, et une approche lexicale a été menée avec un groupe de 60 personnes. Une fois écartées les dimensions liées au design et aux valeurs qu'il véhicule, la présentation mettra l'accent sur l'influence qu'ont le matériau employé et son mode de transformation sur la manière dont sont décrites verbalement les qualités perçues. Celles-ci sont la conséquence d'une combinaison de facteurs : si le matériau possède intrinsèquement des caractéristiques optiques héritées de ses constituants et de leur combinaison quantitative (la formulation) et



qualitative (la structuration du mélange) lui conférant un potentiel de brillance, ce dernier est modifié au niveau mésoscopique par la mise en œuvre par injection (altérations éventuelles et restructurations dans la partie superficielle du volume, dite « peau »). Au niveau macroscopique, ce potentiel est à nouveau plus ou moins révélé (par la structuration choisie de la surface : design et technologie de réalisation du moule) et obtenu (par la qualité de réplication de la topographie). Mais si elles peuvent toutes être mesurées dans leurs dimensions physiques, ces causes de variabilité ne sont pas nécessairement perçues pour elles-mêmes : elles se combinent pour générer un ou des stimuli composites filtrés par l'œil humain à la distance d'observation imposée par l'usage. Aussi, nous avons travaillé à l'élaboration d'un modèle mettant en relation les données issues des espaces physique, sensoriel et sémantique.

# CM-04-435

## EFFET DE L'EXPOSITION PLASMA SUR DES POLYBUTADIENES NON RETICULES

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

#### #CM-04-435

**A. Henry.**

**IS2M-CNRS - Mulhouse (France).**

Les multimatériaux à base élastomères possèdent des applications dans diverses branches industrielles. [1] La force et la qualité de ces joints adhésifs dépend de paramètres importants, comme la compatibilité, la réactivité ou encore la co-réticulation. Dans certains cas, un traitement de surface est nécessaire pour augmenter la réactivité de la surface. Parmi eux, les traitements plasma sont de bons candidats car ils permettent d'obtenir une réactivité chimique élevée à des niveaux énergétiques faibles et mettent en jeu des procédés respectueux de l'environnement. Les traitements plasmas ont été largement étudiés pour des modifications de surfaces d'élastomères réticulés. [2] Il n'existe quasiment aucune étude portant sur des traitements par plasma d'élastomères non réticulés.

Le processus plasma induit des modifications physiques et/ou chimiques sur les premières couches de la surface tout en préservant les propriétés de masse des matériaux. Pendant l'exposition plasma, l'équilibre thermodynamique de la surface est déplacé. Après le traitement, la surface modifiée évolue, pour revenir à un état d'équilibre. [3] Ces dynamiques dépendent fortement de la nature et du nombre d'additifs dans la formulation et le rôle de chaque additif dans ces mécanismes n'est pas encore totalement compris.

Pour obtenir une meilleure compréhension des mécanismes plasma-surface et pour limiter la complexité de l'étude, un polybutadiène (BR) non chargé et non réticulé a été utilisé comme élastomère modèle.

Pour modifier la surface des échantillons de BR non réticulé, nous avons utilisé un plasma d'air obtenu sous basse pression et généré par des radiofréquences. Le

design de la chambre plasma permet de modifier la distance entre l'échantillon et les électrodes.

L'effet de trois paramètres principaux qui influencent directement les énergies mises en jeu et la nature des espèces excitées dans le plasma, est analysé : la puissance, le temps d'exposition et la distance entre les échantillons de BR et les électrodes.

Les modifications de surface ont été suivies par des mesures d'angle de contact. La nature des modifications de surface a été caractérisée par XPS. Les propriétés de tack de l'assemblage ont été mesurées.

Références :

[1] I. Rezaeian, P. Zahedi, A. Rezaeian, J. Adhes Sci. Technol., 2012, 26, 721–744.

[2] J. Tyczkowski, I. Krawczyk-Kłys, S. Kuberski, P. Makowski, Eur. Polym. J., 2010, 46, 767-773.

[3] M. Mortazavi, M. Nosonovsky, Appl. Surf. Sci., 2012, 258, 6876-6883.

# **CM-04-448**

## **Amélioration des propriétés de surface de films polymères destinés à l'industrie de l'emballage grâce à la combinaison des traitements plasma avec la fluoration directe**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-448**

**J. Peyroux, M. Dubois, E. Tomasella.**

**Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand - Bp 10448, F-63000 Clermont-Ferrand (France).**

Avec une production supérieure à 250 millions de tonnes et une croissance proche de 5% pour l'année 2013, l'industrie des polymères est l'une des plus importantes en termes de volume. En raison des nombreux avantages qu'ils présentent (faible coût, facilité de mise en forme et de production...), les matériaux polymères sont aujourd'hui reconnus comme des éléments essentiels à notre vie quotidienne. Des dispositifs médicaux aux matériaux de construction, ils sont utilisés dans pratiquement tous les secteurs de fabrication. Cependant, les films polymères produits par l'industrie de l'emballage possèdent des contraintes non négligeables pour les partenaires industriels. L'optimisation de certaines propriétés d'usage constitue un enjeu crucial pour répondre aux nouvelles réglementations, législations mais aussi phénomènes sociétaux.

La solution d'étude retenue est de traiter la surface de films commerciaux plutôt que d'utiliser la solution multicouche difficile à recycler. Différents traitements plasma (Etching, plasma réactif), relativement bien maîtrisés sur ce type de matériaux, ont été combinés avec des procédés de fluoration plus originaux. La fluoration directe via l'utilisation du fluor moléculaire ( $F_2$ ) à l'état gazeux est ainsi apparue comme une solution privilégiée du fait de son efficacité avérée sur ce type de matériaux à l'échelle industrielle. La maîtrise des différents paramètres intrinsèques à chacun des procédés a permis d'identifier l'unicité de chaque traitement et combinaison. L'objectif est d'ajuster non seulement la morphologie mais surtout la composition

chimique (par l'identification des types de fonctions fluorées) de surface des films traités en fonction des propriétés à modifier.

L'autre originalité de l'étude réside dans la combinaison des traitements plasma et fluoration. Le premier peut individuellement activer la surface et amplifier le second. Des caractérisations spectroscopiques (FTIR, XPS, RMN  $^{19}\text{F}$ ) ont permis d'identifier les mécanismes chimiques. La morphologie de surface a également pu être caractérisée par les techniques classiques de microscopie (MEB et AFM). Enfin, l'étude et l'évolution temporelle des propriétés résultantes ont mis en évidence l'intérêt de coupler ces procédés afin d'améliorer les propriétés actuelles des films d'emballages. L'imprimabilité et leur comportement barrière aux gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) ont pu être évalués avec l'étude respective des énergies de surface et des mesures de perméabilité.

# CM-04-463

## Des surfaces aux propriétés bio-adhésives, mécano-sensibles et réversibles

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-463

V. Roucoules <sup>1</sup>, J. Bacharouche <sup>2</sup>, A. Geissler <sup>3</sup>, M.F. Vallat <sup>1</sup>, B. Fricsh <sup>4</sup>, J. Hemmerlé <sup>5</sup>, P. Schaaf <sup>5</sup>.

<sup>1</sup>IS2M UMR7361 - Mulhouse (France), <sup>2</sup>LCPME UMR7564 - Nancy (France), <sup>3</sup>Adocia - Lyon (France), <sup>4</sup>LCAMB UMR7199 - Strasbourg (France), <sup>5</sup>INSERM U1121 - Strasbourg (France).

Transformer un signal mécanique en réponse chimique, tel est le domaine de la mécano-chimie. L'élaboration de surfaces capables de mimer ce comportement constitue aujourd'hui un véritable challenge. L'exemple le plus intéressant est celui développé par l'équipe de P. Schaaf où il est possible de catalyser une réaction enzymatique sous étirement. Cependant, aucun des mécanismes proposés n'est réversible. La nature utilise d'autres voies pour transformer réversiblement un signal mécanique en réponse chimique : les cellules sondent constamment les propriétés mécaniques de leur environnement. Les premières étapes de ces processus impliquent des protéines à sites cryptiques. Ces sites sont exhibés sous étirement et permettent alors des interactions avec d'autres protéines engendrant une cascade de réactions. Les équipes impliquées dans ce travail poursuivent depuis plusieurs années une stratégie originale pour développer des systèmes répondant chimiquement ou biologiquement à un étirement mécanique, et ce d'une manière réversible, en essayant de mimer la nature et de développer des surfaces à sites cryptiques.

La présentation sera focalisée sur le premier système qui permet l'interaction entre un ligand greffé sur une surface et un récepteur présent en solution uniquement sous étirement et ce de manière totalement réversible.

La stratégie est basée sur la fonctionnalisation de feuilles de silicones non chargées par polymérisation plasma de l'anhydride maléique. Les groupes anhydride très

réactifs sont ensuite utilisés pour greffer des chaînes de poly(éthylène glycol) (PEG) à la surface du silicone via la réaction d'aminolyse. Les ligands, dans notre cas la biotine sont également greffés sur le substrat de silicone entre les chaînes de PEG. L'ensemble de ces réactions de greffage est réalisé sous étirement uni-axial dont le but est de densifier les chaînes de PEGs lorsque le substrat retourne à l'état non étiré. Au repos les ligands sont masqués par les chaînes de PEG et ils sont rendus accessibles à leur récepteur sous étirement. Sous étirement le ligand se lie donc au récepteur et l'interaction cesse lorsque le système retourne au repos.

## **Références**

J. Bacharouche, F. Badique, A. Fahs, M.V. Spanedda, A. Geissler, J.P. Malval, M.F. Vallat, K. Anselme, G. Francius, B. Frisch, J. Hemmerlé, P. Schaaf, V. Roucoules  
Biomimetic cryptic site surfaces for reversible mechanoresponsive substrates ACS Nano 2013, 7, 3457-3465.

# **AF-04-485**

## **Effet des paramètres expérimentaux sur la morphologie et les propriétés structurales des couches minces déposées par MOCVD à partir d'un nouveau précurseur de type amine : Sn(iPr-Me-AMD)<sub>2</sub>**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#AF-04-485**

**M. Gaye, N. Prud'homme, P. Ribot, M. Andrieux, D. Richard.**

**Université Paris Sud, ICMO-SP2M, CNRS-UMR 8182, Bat 410 - 91400, Orsay (France).**

Les couches minces de SnO<sub>2</sub> sont intéressantes dans de nombreuses applications du fait de leurs propriétés structurales et électriques fortement couplées à leur microstructure et aux conditions d'élaboration ou de dopage [1], [2].

Des films de SnO<sub>2</sub> ont été synthétisés par MOCVD à partir d'un nouveau précurseur de type amine : (bis(N,N'-diisopropylacetamidinato) Etain (II). Les effets de la température du substrat T<sub>s</sub> et de la température d'évaporation du précurseur T<sub>e</sub> sont discutés au regard de la morphologie de la couche observée par MEB et de sa structure analysée par diffraction des rayons X en incidence rasante.

La microstructure des couches obtenues montre que la surface des échantillons est constituée de structure en îlots, agglomérats de petites cristallites (7-9 nm). L'augmentation de la température d'évaporation (T<sub>e</sub>) est accompagnée d'une forte modification de la morphologie de nos couches. Les films déposés à haute température (100 et 120°C) (Fig.A) ont une surface plus développée et plus compacte alors que ceux déposés à T<sub>e</sub> = 92°C présentent une structure en îlots non compacte et poreuse (Fig.B). Les couches réalisées sont essentiellement constituées de la phase tétragonale conformément à la littérature [3]. Les films présentent une orientation préférentielle qui dépend à la fois de température du



substrat mais aussi de l'épaisseur. Les couches présentent une orientation plus prononcée suivant le plan (111) lorsqu'elles sont élaborées à  $T_s=360^\circ\text{C}$ .

Les films ainsi obtenus seront utilisées comme sous couches nanostructurées aptes à recevoir le greffage d'une couche organique par réduction d'un sel de diazonium [4].

[1] Y.-Y. Choi et al., Sol. Energ. Mat. Sol. C. 95 (2011) 1615

[2] E. Elangovan et al., Mat. Sci. Eng. B 113 (2004) 143

[3] S. Shukla, et al., Sens. Act. B 96 (2003) 343

[4] R. Drevet et al., Surf. Coat. Tech. 230 (2013) 180

# CM-04-508

## Structuration Multi-échelles de Matériaux via Réplication

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-508

M. Thomé <sup>1</sup>, S. Berthier <sup>2</sup>, L. Nicole <sup>3</sup>, J. Lafait <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588, LabEx MATISSE - Paris (France), <sup>2</sup>Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588, Université Paris Diderot - Paris (France), <sup>3</sup>Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, UMR 7475 - Paris (France), <sup>4</sup>Institut des Nanosciences de Paris, UMR 7588 - Paris (France).

La mise en forme d'un matériau est une étape aussi importante que la recherche de sa composition chimique. Les propriétés qui vont le caractériser dépendront de ces deux paramètres, et en particulier de l'échelle de la structuration. L'enjeu industriel de la miniaturisation a permis le développement de techniques de structuration à l'échelle submicronique et actuellement, des méthodes telles que la lithographie, la gravure ou l'écriture directe par faisceaux de particules permettent d'obtenir des structures de l'ordre de 50 nm. Cependant, les architectures réalisées par l'Homme sont souvent régulières et en une ou deux dimensions. Les rares exemples tridimensionnels sont réalisés quant à eux sur des surfaces peu étendues (quelques  $\mu\text{m}^2$ ). Des exemples de structures complexes, multi-échelles et sur plusieurs centimètres carrés sont proposés par la Nature, et sont particulièrement présents chez les Insectes. Reproduire de telles structures dans des matériaux de synthèse différents du matériau naturel nous permettrait d'accéder à de nouvelles propriétés et à créer ainsi de nouveaux matériaux.

L'approche que nous proposons dans notre travail est de répliquer ces structures naturelles en réalisant des empreintes de ces dernières dans des matériaux inorganiques de synthèse. Actuellement, nous étudions trois méthodes différentes pour y parvenir : le dépôt du matériau inorganique par procédé sol-gel, un dépôt physique par plasma et un dépôt par biominéralisation.

La première structure que nous souhaitons répliquer est celle d'un papillon tropical : le *Morpho rhetenor*. Ce papillon possède une structure multi-échelles et multifonctionnelle. En effet, elle confère au papillon sa couleur bleue si

caractéristique, ses propriétés superhydrophobes et participe également à sa régulation thermique. Les matériaux de synthèse étudiés actuellement sont le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{SiO}_2$ . Une telle démarche permettrait de réaliser facilement et rapidement des structures complexes mais également de reproduire le désordre structural caractéristique des objets naturels, désordre dont l'importance apparaît dans son rôle d'optimisation de l'ensemble des fonctions de l'objet.

Le travail expérimental est complété par une étude de modélisation afin de prédire les propriétés optiques des futures répliques (logiciel de calcul multicouche et logiciel d'éléments finis). Ces propriétés prédites seront comparées aux mesures quand nos répliques de plusieurs centimètres carrés seront obtenues.

# **CM-04-573**

## **Modification des propriétés de mouillage statique et dynamique par texturation laser femtoseconde**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

#### **#CM-04-573**

**S. Valette, S. Benayoun.**

**Ecole Centrale de Lyon, Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes, LTDS, UMR CNRS 5513 - Ecully (France).**

Que ce soit dans les problématiques de résistance à la corrosion, de résistance à l'usure, de tribologie, de modification de la mouillabilité, d'adhérence, de collage... la morphologie des surfaces et des interfaces joue un rôle déterminant. Afin de modifier cette morphologie de surface et ainsi entraîner des modifications dans les fonctions visées, des procédés de texturation de surface sont mis en place. Parmi ces procédés, la texturation laser femtoseconde présente deux intérêts majeurs : tout d'abord elle permet de texturer tous types de matériaux (métaux, céramiques, polymères) ; de plus, elle permet, de part les spécificités de l'interaction laser-matière en régime ultrabref, de générer des morphologies de surfaces multi-échelle. La figure ci-dessous donne une illustration de telles morphologies multi-échelles sur un échantillon d'acier.

Dans ce travail, nous présenterons tout d'abord quelques exemples de morphologies multi-échelle qu'il est possible de générer avec le rayonnement laser femtoseconde. Nous présenterons en particulier des morphologies caractéristiques de ce type de rayonnement et connues sous le nom de « ripples ».

Dans une seconde partie, nous présenterons des résultats sur les conséquences de telles texturations en termes de propriétés de mouillage. En effet, nous montrerons qu'il est possible d'obtenir des surfaces superhydrophobes après texturation laser femtoseconde.

Nous montrerons également les conséquences de la texturation sur les propriétés de mouillage en mode dynamique en étudiant l'impact de gouttes liquides à la surface d'échantillons d'aluminium texturé.



# **CM-04-586**

## **Revêtements sol-gels antisalissures pour substrats de verre et d'acier**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-586**

**K. Boukerma <sup>1</sup>, F. Mazeas <sup>1</sup>, C. Compere <sup>1</sup>, L. Mauline <sup>2</sup>, A. Duarte <sup>2</sup>, M. Gressier <sup>2</sup>, M.J. Menu <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>IFREMER, LDCM, Département Recherches et Développements Technologiques - Brest (France), <sup>2</sup>Institut Carnot CIRIMAT, Université Toulouse 3, UMR CNRS 5085 - Toulouse (France).**

Lorsqu'une structure est immergée en eau de mer, elle est rapidement recouverte par des salissures marines et leur prolifération engendre plusieurs inconvénients pour différentes applications industrielles comme la détérioration des matériaux (risque de corrosion accru) et la dérive des systèmes de mesures immergés. La technologie principalement utilisée afin de lutter contre les salissures marines est l'application de peintures antisalissures à base de biocides<sup>1</sup>. Ces biocides (comme le TBT) relargués dans le milieu naturel s'avèrent très toxiques pour le milieu marin. L'utilisation des enzymes ayant des propriétés antisalissures apporte une nouvelle voie de développement de revêtements antisalissures non toxiques pour le milieu marin. L'élaboration de revêtements à base de ces enzymes<sup>2</sup> nécessite leur incorporation dans une matrice appropriée qui ne compromet pas l'activité et la stabilité de l'enzyme. Dans ce travail, nous avons incorporé la subtilisine dans un sol qui a été déposé sur des substrats en verre et en acier inoxydable, les dépôts ont ensuite subi un traitement thermique. Plusieurs formulations de sol ont été testées. L'évaluation de l'activité enzymatique des différents revêtements sol-gel préparés a permis de sélectionner un sol à base de glycidoxy-3-propyltriméthoxysilane et méthyltriméthoxysilane. Dans ce cas un revêtement homogène, transparent et adhérent au substrat a été obtenu. Les surfaces revêtues par le sol contenant de la subtilisine induisent une réduction de la fixation de bactéries marines modèles de 2 ordres de grandeurs comparativement au verre nu. Nos résultats montrent que le procédé sol-gel est une technique prometteuse pour l'encapsulation d'enzymes actives ouvrant des perspectives intéressantes pour leurs applications en termes de protection contre les salissures marines.

Références:

1-Yebra D. M, S. Kiil, K.Dam-Johansen, Progress in Organic Coatings,2004, 50, 75-104.

2- Leroy.C, C.delbarre, F. Ghillebaert, C. Compere, D.Combes, Journal of applied microbiology, 2008, 105, 791-799

# AF-04-616

## Diminution substantielle de la rugosité de la surface à l'échelle microscopique du poly(fluorure de vinylidène)

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-616

S. Brusseau <sup>1</sup>, M. Bassi <sup>2</sup>, G. Besana <sup>2</sup>, T. Crisenza <sup>2</sup>, M. Mirenda <sup>2</sup>, J. Abusleme <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Solvay - Tavaux (France), <sup>2</sup>Solvay - Bollate (Italie).

La mise en œuvre de poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) par extrusion, entraîne la formation de domaines semi-cristallins, nommés sphérolites, dans le matériau qui entraîne une surface irrégulière à l'échelle microscopique. En effet l'apparition de ces domaines semi-cristallins, de forme généralement sphérique, rend la surface rugueuse devenant non appropriée aux applications de haute pureté, en particulier pour la fabrication des semi-conducteurs. En effet ces applications sont sensibles aux biocontaminations notamment entraînées par la rugosité de la surface des matériaux. Les conditions de mise en œuvre des polymères peuvent influencer la taille de ces domaines mais le contrôle de ces paramètres et la reproductibilité des effets restent difficilement robustes. Afin d'améliorer la qualité de la surface microscopique des produits extrudés, une faible quantité d'un autre polymère aux propriétés particulières et spécifiques, est introduit lors de l'extrusion pour réduire la taille de ces domaines microscopiques.

Usuellement, sans agent de nucléation, la taille de ces domaines dans le poly(fluorure de vinylidène), observée par microscopie optique, est d'environ 15  $\mu\text{m}$ . Grâce à l'ajout d'une faible quantité d'agent nucléant spécifique, la taille de ces domaines semi-cristallins a pu être diminuée à des valeurs inférieures à 4  $\mu\text{m}$  avec une faible dispersion des valeurs. La surface est ainsi significativement moins rugueuse.



# CM-04-620

## Effet de la forme de l'excitations électriques d'une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) à pression atmosphérique sur les propriétés chimiques, structurales, optiques et mécaniques de SiNx:H

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-620

R. Bazinette <sup>1</sup>, C. Laux <sup>2</sup>, J. Paillol <sup>3</sup>, F. Massines <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>CNRS-PROMES - Perpignan (France), <sup>2</sup>EM2C - Paris (France), <sup>3</sup>SIAME-UPPA - Pau (France).

Les plasmas homogènes à pression atmosphérique et leurs applications constituent un domaine porteur grâce à leurs avantages en regard des procédés basse pression, notamment pour le dépôt de couche mince sur grande surface en continu. Des dépôts de silice (SiO<sub>2</sub>) pour des applications de couche barrière sur polymère ont été réalisés à partir de NH<sub>3</sub> et SiH<sub>4</sub> par plasma à la pression atmosphérique et à température ambiante grâce à une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD). Néanmoins, la vitesse de dépôt est limitée (30nm/min) par la faible puissance de la décharge (<3W/cm<sup>3</sup>). Récemment des solutions pour augmenter la puissance de la décharge ont été trouvées. Elle consiste à augmenter la fréquence de la décharge jusqu'à atteindre le régime radiofréquence ou à remplacer l'excitation sinusoïdale par une tension nano-impulsionnelle répétitive. L'objet de cette étude est de réaliser du SiO<sub>2</sub> dense et homogène à froid avec une vitesse de dépôt supérieure à 1Å/s.

Pour les différentes conditions plasma (BF et RF), les propriétés optiques et mécaniques des dépôts sont reliées à leurs compositions chimiques et à leurs structures déterminées par absorption infrarouge, XPS, SIMS, MEB, AFM et TEM, les propriétés optiques par ellipsométrie et les propriétés mécaniques par nano-indentation et mesure de contrainte résiduelle.

Lorsque la puissance de la décharge augmente en RF, la vitesse de dissociation des précurseurs est plus rapide ce qui accroît la vitesse de dépôt. La valeur maximale atteinte est de 1,3 Å/s. Néanmoins la vitesse de dépôt est limitée par la formation de poudre dans la phase gaz à cause de l'utilisation du silane. Ces poudres ont 2 inconvénients, d'une part, elles consomment des précurseurs ce qui limite leur diffusion vers la surface d'autre part elles sont incluses dans le dépôt ce qui rend la couche poreuse. La modulation de l'excitation RF avec des durées courtes permet de ralentir la vitesse de dissociation des précurseurs par la diminution de l'énergie injectée pendant le Ton et donc la probabilité de former des poudres. Une conséquence est une accélération de la vitesse de dépôt et des propriétés de couches qui deviennent similaires à la BF. Pour conserver une vitesse de dépôt élevée, la puissance moyenne doit être augmentée tout en limitant l'énergie injectée pour éviter les poudres, cela est possible par l'utilisation de l'excitation nano-impulsionnelle.

# CM-04-651

## Formation des vermiculations - Une étude expérimentale

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-651

**A. Monnard, D. Lafon-Pham, H. Garay.**

**École des Mines d'Alès - Pau (France).**

Présentes dans les milieux clos, les vermiculations sont des amas sinueux de matériaux fins. Elles se révèlent problématiques lorsqu'elles remobilisent les pigments de peintures rupestres, dégradant ainsi les œuvres. Leurs mécanismes de formation sont méconnus. L'observation in situ indique une apparition rapide des vermiculations, inférieure à la décennie, qui semble liée à des cycles d'humidification/séchage des parois calcaires. L'eau serait un paramètre important. Selon une hypothèse fréquente dans la littérature, les vermiculations se formeraient sans apport ni départ de matière, mais uniquement sous l'effet des forces interfaciales régies par les caractéristiques de l'eau (pH, force ionique). Les propriétés de gonflement des argiles seraient également un facteur d'influence. Leur formation n'a cependant jamais été observée in situ ou reproduite en laboratoire.

Le but de ce travail est de vérifier expérimentalement ces hypothèses. Une couche continue de colloïdes, initialement en état dispersé en raison de forces répulsives s'exerçant entre particules, se transformerait en vermiculations lorsque les forces deviennent attractives. En milieu naturel les matériaux remobilisés n'étant jamais purs, il est important de prendre en compte les phénomènes d'hétéroagrégation. Deux oxydes fréquents en milieu naturel (hématite et goethite) et deux argiles (montmorillonite gonflante et kaolin non gonflant) sont choisis.

Les expériences se déroulent en deux temps. Pour déterminer les conditions de pH et de concentration ionique dans lesquelles les forces interfaciales seront majoritairement attractives (formation d'amas) ou répulsives (dispersion), des suspensions aqueuses sont d'abord réalisées. Les poudres sont utilisées pures ou en mélange argile-oxyde. L'évolution de la suspension (turbidité, homogénéité, taille des amas éventuels, hauteur et vitesse de sédimentation) ont fait l'objet d'un suivi photos.

Des essais pour reproduire des vermiculations sont ensuite menés. Une géométrie rappelant l'état initial supposé est adoptée : une fine couche de particules est déposée sur un support neutre et lisse (plaque de verre). Les différentes solutions aqueuses favorisant répulsion ou attraction sont ensuite introduites. En plus des comportements identifiés dans la première phase, s'ajoutent les forces de capillarité. La remobilisation des particules a été enregistrée par un suivi photo, complété par des essais sous microscope optique.

# **AF-04-656**

## **Etudes microstructurales et optiques de films de ZnO gravés chimiquement**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#AF-04-656**

**C. Shang, Y. Thimont, A. Barnabé.**

**Institut Carnot CIRIMAT – UMR CNRS 5085, Université Paul Sabatier Toulouse III, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex 4, France - Toulouse (France).**

Les couches minces de ZnO ont été déposées par pulvérisation cathodique sous magnétron puis ont ensuite été gravées à l'aide d'une solution de HCl à 2.5mM. Cette gravure chimique modifie considérablement la morphologie de la surface des couches mince et a pour but d'obtenir de fortes valeurs de SEF (Surface Enhancement factor). L'épaisseur des films a été contrôlée respectivement par MEB en cross section et la profilométrie. L'évolution de la topographie des surfaces pour les différents temps de gravure a été étudiée par AFM et MEB. Le SEF a été estimé par différentes voies de caractérisation telles que le BET, l'analyse d'image [1] et la modélisation géométrique [2] de la topographie dans le volume pour différents temps de gravure. Par ailleurs, les films ont été optiquement analysés afin d'obtenir les spectres de transmittance et réflectance. Les spectres ont été modélisés à partir d'un logiciel d'optoélectronique [3] qui a permis de déterminer l'épaisseur des couches ainsi que d'estimer la porosité et sa répartition dans l'épaisseur. Ces études ont mis en évidence que la porosité et l'accessibilité aux gaz (déduit par l'espace intergrains) augmentaient avec le temps de gravure mais que l'épaisseur des couches et le SEF diminuaient respectivement avec ce dernier.

[1] D. Necas, K.P. Gwyddion, Cent.Eur.J.Phys.10 (2012)181–188.

[2] F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabé, and P. Tailhades, "Microstructure, porosity and roughness of RF sputtered oxide thin films: Characterization and modelization," Appl. Surf. Sci., vol. 254, no. 18, pp. 5796–5802, Jul. 2008.

[3] W. T. Hard- and O. Spectroscopy, "Technical manual," no. 49, 2012.

# CM-04-664

## Multicouches SiCH-métal à sélectivité spectrale pour la conversion de l'énergie solaire concentrée

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-664

A. Soum-Glaude <sup>1</sup>, L. Di Giacomo <sup>2</sup>, B. Plujat <sup>2</sup>, S. Quoizola <sup>2</sup>, E. Hernandez <sup>2</sup>, L. Thomas <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>PROMES-CNRS - Odeillo (France), <sup>2</sup>PROMES-CNRS - Perpignan (France).

Dans les centrales solaires thermodynamiques, le flux solaire est concentré sur un récepteur. La chaleur ainsi générée alimente un cycle thermodynamique pour produire de l'électricité. Pour limiter les coûts, les récepteurs sont souvent en acier inoxydable. Or ce métal induit des pertes thermo-optiques car il réfléchit en partie la lumière du soleil et émet fortement dans l'infrarouge lorsqu'il est chauffé. Afin de pallier ces inconvénients, les récepteurs sont souvent revêtus par des couches minces à sélectivité spectrale, qui modulent la réflectivité du récepteur en fonction de la longueur d'onde : réflectivité faible dans le spectre solaire (visible et proche infrarouge) pour augmenter l'absorption solaire, réflectivité élevée dans l'infrarouge pour limiter les pertes thermoradiatives. Ces revêtements sélectifs associent souvent un métal (réflexion IR) et une céramique (stabilité thermique et absorption solaire) dans des composites (cermets) et/ou des empilements multicouches.

Le présent travail a pour but d'évaluer des matériaux prometteurs pour revêtements sélectifs. Une simulation optique a montré la pertinence des indices optiques de couches céramiques SiC(N)H ( $n$ ,  $k$  mesurés par ellipsométrie) pour des empilements multicouches sélectifs [1]. Les couches minces SiCH sont également utilisées en thermomécanique pour leur tenue en température. Des films SiCH ont donc été élaborés par PECVD argon-tétraméthylsilane basse fréquence, puis caractérisés optiquement (ellipsométrie, réflectométrie) et chimiquement (FTIR), avant et après recuit sous air jusqu'à 600°C pour étudier leur stabilité thermique. En complément, des couches métalliques (tungstène) ont été synthétisées par PVD magnétron. A terme, des cermets SiCH-métal sont également envisagés en couplant les techniques PVD et PECVD. La mesure des indices optiques des différents matériaux

a permis de simuler et d'optimiser la réflectivité spectrale d'empilements multicouches basés sur ces derniers, afin de suggérer une structure sélective efficace en termes de nature, d'épaisseur et d'agencement des couches. Des empilements multicouches métal-céramique optimisés ont été synthétisés par PVD et PECVD. Leur réflectivité est mesurée expérimentalement et comparée aux performances attendues.

[1] A. Soum-Glaude et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **117** (2013) 315-323.

# AF-04-752

## Comportements structuraux d'oxynitrides de tantale déposés par pulvérisation réactive soumis à un traitement thermique.

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-752

F. Zoubian <sup>1</sup>, C. Taviot-Gueho <sup>1</sup>, A. Bousquet <sup>1</sup>, J. Cellier <sup>1</sup>, T. Sauvage <sup>2</sup>, E. Tomasella <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ICCF-UMR CNRS 6296 - Aubiere (France), <sup>2</sup>CEMHTI-CNRS UPR3079 - Orléans (France).

Nous nous sommes intéressés aux potentialités de l'utilisation de l'oxynitride de tantale déposé par un procédé plasma qui est la pulvérisation cathodique radiofréquence à effet magnétron. Si nous partons des deux matériaux de base que sont l'oxyde et le nitrure de tantale nous pouvons remarquer que :

- l'oxyde possède une constante diélectrique de 24, qui peut atteindre 44 dans certains cas, un indice de réfraction de 2 et a une grande résistance aux produits chimiques (HF et KOH).
- le nitrure possède de très bonnes qualités mécaniques, optiques et peut être utilisé en tant que barrière de diffusion.

Ces considérations montrent que nous pourrions trouver des combinaisons intéressantes concernant les propriétés, si nous arrivons à déposer des matériaux intermédiaires composés de tantale, d'oxygène et d'azote et ceci dans une large gamme de composition.

Le but de notre travail a donc été dans une première partie, de contrôler le procédé d'élaboration des couches minces en utilisant une cible de tantale et différentes atmosphères d'argon-oxygène-azote afin d'en assurer la reproductibilité.

Une seconde partie de l'étude traite des propriétés physico chimique des matériaux obtenus lorsque ceux-ci subissent un traitement thermique post-déposition: la composition chimique analysée par la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford, la structure étudiée par la diffraction des rayons X suivie par des affinements microstructuraux selon les méthodes de Rietveld ou Le Bail, et l'étude de



l'environnement des atomes de tantale par XPS. La combinaison des résultats obtenus par ces trois techniques va nous permettre de déterminer les différentes stœchiométries existantes dans chaque couche et ainsi de déterminer la possible utilisation de ces matériaux dans le domaine de l'optique.

# CM-04-754

## Matériaux à faible énergie de surface non bioaccumulables

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-754

J. El Maiss <sup>1</sup>, T. Darmanin <sup>1</sup>, E. Taffin De Givenchy <sup>1</sup>, M. Sagisaka <sup>2</sup>, J. Eastoe <sup>3</sup>, F. Guittard <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Université Nice Sophia Antipolis, CNRS, LPMC UMR 7336 - 06100 Nice (France), <sup>2</sup>Department of Frontier Materials Chemistry, Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, 3 Bunkyo-cho, Hirosaki, Aomori 036-8561 - Hirosaki (Japon), <sup>3</sup>School of Chemistry, University of Bristol, Cantock's Close, Bristol BS8 1TS - Bristol (Royaume-uni).

Les matériaux à faible énergie de surface constitués de composés fluorés, et combinés à des structurations de surfaces à l'échelle micro / nano peuvent générer la superhydrophobie, une propriété très intéressante pour de nombreuses applications telles que les vitres autonettoyantes, les surfaces antibactériennes, et l'anticorrosion. Ces surfaces superhydrophobes sont élaborées par électrodéposition de polymères conducteurs. Dans ce procédé, des changements dans la morphologie de surface peuvent être induits entre autres, par la modification de la structure chimique du monomère. Des chaînes fluorées présentant simultanément des propriétés hydrophobes et oléophobes intrinsèques sont très souvent utilisées [1,2].

D'autre part, il a été prouvé que les composés contenant de longues chaînes perfluorées (de plus de sept unités méthyléniques) sont bioaccumulables et bio-persistants [3]. En effet, des composés perfluorés ont été détectés dans les tissus des êtres humains et dans la faune, comme les poissons, les oiseaux et les mammifères marins [4]. Ainsi, pour surmonter ce problème, l'utilisation de courtes chaînes fluorées apparaît comme une alternative intéressante. Cependant, il faut aussi conserver de hautes propriétés (hydrophobie et oléophobie), pour permettre le développement d'une nouvelle génération de matériaux « Eco-responsables ».

Le but de ce projet est centré sur la conception moléculaire intelligemment programmée de monomères à faible teneur en fluor. Il comprend l'élaboration et la synthèse de nouveaux monomères avec de courtes chaînes fluorées, tout en

conservant leurs propriétés intrinsèques particulières. Nous présenterons la synthèse, la morphologie de surface obtenues et la mouillabilité de ces matériaux respectueux de l'environnement.

## Références

- 1- T. Darmanin, F. Guittard, *Prog. Polym. Sci*, vol. 39, no. 4, pp. 656-682, (2014).
- 2- H. Bellanger, T. Darmanin, F. Guittard, *Chem. Rev*, vol. 114, no. 5, pp. 2694-2716, (2014).
- 3- K. Kannan, S. Corsolini, J. Falandysz, G. Fillmann, K. S. Kumar, B. G. Loganathan, M. A. Mohd, J. Olivero, N. Van Wouwe, J. H. Yang, K. M. Aldoust. *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 17, pp. 4489–4495, (2004).
- 4- E. I. H. Loi, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, P. K. S. Lam, K. Kannan, and N. Yamashita, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 13, pp. 5506–5513, (2011).

# CM-04-765

## Couches minces SiCN:H déposées par pulvérisation radiofréquence : Etude du procédé, de la structure et des propriétés optiques des matériaux.

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-765

Z. Azdad <sup>1</sup>, E. Tomasella <sup>1</sup>, A. Bousquet <sup>1</sup>, C. Bernard <sup>2</sup>, R. Rapegno <sup>2</sup>, J. Cellier <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>ICCF UMR CNRS 6296 - Aubiere (France), <sup>2</sup>IPNL- UMR CNRS 5822 - Villeurbanne (France).

Les couches minces de carbure de silicium ( $\alpha$ -SiC) et de nitrure de silicium ( $\alpha$ -SiN) ont trouvés de nombreuses applications technologiques dues à d'excellentes propriétés physiques et chimiques. Elles sont largement utilisées pour l'industrie des semi-conducteurs mais possèdent aussi un très grand intérêt pour la réalisation de diodes, photodétecteurs ou même de revêtement anti-reflet.

Un matériau intermédiaire tel que les SiCN:H est très intéressant car en contrôlant la quantité de carbone et d'azote de la couche mince de nouvelles applications sont permises dans le domaine de l'optoélectronique.

L'étude que nous proposons devra donc faire avancer la problématique concernant la dépendance des relations structurales sur les propriétés optique et électronique.

Pour cela des couches minces seront déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence en utilisant une cible de silicium et une atmosphère réactive  $\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{N}_2$ .

L'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie d'émission optique sera entreprise pour d'une part, identifier les espèces générées dans le plasma et d'autre part, modéliser les phénomènes d'interaction plasma-cible et de comprendre ainsi les phénomènes de croissance.

La composition des couches (pourcentage atomique de chaque élément) sera déterminée par la spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford. L'utilisation conjointe des spectroscopies Raman et infra-rouge à transformée de Fourier permettra ensuite de soulever l'indétermination sur la nature des liaisons contenues dans la matrice et

de répondre à la question concernant la présence ou non de phases cristallisées de type SiC ou Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou d'un mélange aléatoire de liaisons Si-C, Si-N, Si-Si. Nous suivrons en particulier l'évolution de la localisation des bandes Si-C et Si-N en IR ainsi que leur aire relative.

Enfin, la détermination des propriétés optiques sera réalisée. Nous étudierons en particulier les coefficients de transmission et d'absorption dans le visible, les gaps optiques, les indices de réfraction et coefficient d'extinction à l'aide des spectroscopies uv-visible et ellipsométrique.

# **AF-04-767**

## **Oxynitride de chrome et de titane dopés niobium : influence de la structure sur les propriétés optiques.**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#AF-04-767**

**Y. Na <sup>1</sup>, E. Tomasella <sup>2</sup>, C. Wang <sup>3</sup>, A. Bousquet <sup>2</sup>, J. Cellier <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>Yunnan University - Kunming (Chine), <sup>2</sup>ICCF UMR CNRS 6296 - Aubiere (France), <sup>3</sup>Beihang University - Beijing (Chine).**

Notre objectif dans cette étude est de définir des surfaces sélectives innovantes pour augmenter le rendement de capteur utilisé dans le domaine du solaire thermique. Le matériau que nous voulons utiliser devra répondre à un cahier des charges strict pour pouvoir être employé de manière optimale: il devra posséder une très bonne stabilité thermique, une grande résistance à l'oxydation mais aussi posséder des qualités de barrière de diffusion importantes. Ces propriétés ne seront conservées au cours du temps que si la structure du matériau est stable. Nous orientons notre recherche sur un empilement type absorbeur-réflécteur à savoir respectivement un oxynitride de chrome ou de titane dopé niobium et du cuivre. Le cuivre aura pour but de limiter les problèmes radiatifs en réfléchissant le rayonnement IR du spectre solaire. Une structure innovante de type Cu/CrON:Nb (ou TiON :Nb type métallique)/CrON:Nb (ou TiON :Nb type diélectrique) sera déposée par un procédé plasma à partir d'une cible de chrome-niobium (ou titane-niobium) et d'un mélange gazeux Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>.

Les structures seront étudiées à l'aide de différentes analyses spectroscopiques telles que l'XPS et les faisceaux d'ions; les propriétés optiques seront quant à elles déterminées par spectroscopie UV et ellipsométrie.

# AF-04-790

## Etude théorique de l'adsorption et de la dissociation de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ sur $\text{Cu}(001)$ et $\text{Cu}(111)$

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-790

C. Dupont, X. Wan, M. Petukhov, P. Krüger.

Institut Carnot de bourgogne - Dijon (France).

Les complexes de métaux carbonyles ont la capacité de se sublimer à basse température et peuvent être facilement décomposés par des rayons UV ou sous des faisceaux d'électrons. Cette faculté en fait des candidats intéressants pour les techniques de nanolithographie contrôlée sous vide. Néanmoins pour optimiser ces dépôts il est essentiel d'avoir une connaissance précise de la stabilité des différents fragments et de comprendre les mécanismes régissant leur décomposition au niveau atomique. Ceci permettrait par exemple de prédire et d'obtenir en fonction des conditions expérimentales le motif désiré.

Dans ce contexte, la modélisation théorique est un outil de choix pour compléter les résultats expérimentaux. Dans cette communication nous présenterons l'adsorption et la dissociation du molybdène hexacarbonyles ( $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ) et de ses fragments  $\text{Mo}(\text{CO})_n$  (pour  $n= 1$  à  $5$ ) sur deux surfaces du cuivre :  $\text{Cu}(001)$  et  $\text{Cu}(111)$ . Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité en conditions périodiques, telle qu'elle est implémentée dans le code VASP. Nous avons ainsi démontré que trois facteurs principaux gouvernent l'adsorption des différents fragments sur les surfaces de cuivre. Tout d'abord, le molybdène s'adsorbe directement sur le substrat, en position hollow, afin de maximiser le nombre de liaisons Mo-Cu. Le deuxième critère est le respect des conformations les plus stables en phase gaz ; ainsi les ligands CO doivent occuper les coins les plus proches d'un octaèdre. Finalement, le dernier facteur, plus faible, est l'interaction CO-Cu qui permet d'orienter les ligands vers la surface.

Partant de ces résultats d'adsorption, la décomposition est étudiée d'un point de vue thermodynamique. Les différents actes élémentaires de rupture Mo-(CO) sont considérés sur le cuivre et en phase gaz. Alors qu'en phase gaz toutes les étapes de

dissociation sont largement endothermiques, la première dissociation devient très exothermique sur les surfaces de cuivre. Les dissociations suivantes, bien qu'endothermiques, le sont nettement moins qu'en phase gaz. Dans tous les cas, la dissociation est thermodynamiquement plus favorable que la désorption. Ces résultats, couplés à de premières études cinétiques et aux résultats expérimentaux nous permettront de déterminer quel fragment est le plus susceptible de rester sur la surface en fin de processus.



# CM-04-815

## Le principe de l'héliochromie révélé (à l'aide de l'XPS)

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-815

**C. Dupont, M. Giraudet, S. Bourgeois, M. Kereun, J.C. Nièpce, B. Domenichini.**

**Institut Carnot de bourgogne - Dijon (France).**

Le procédé d'héliochromie au chlorure d'argent, mis au point par E. Becquerel en 1848 et amélioré par A. Nièpce, est un procédé de photographie positif en couleur sur plaque. Après la sensibilisation des plaques et leur exposition à la lumière du jour, les couleurs apparaissent spontanément sur les zones irradiées tandis que les zones non éclairées restent sombres. Dans ce procédé de photographie directe, il n'existe qu'une seule couche sensible, contrairement aux procédés multicouches qui ont été développés ultérieurement. Cette couche unique se colore en reproduisant à l'identique la répartition des couleurs qui l'ont irradiées sans qu'il soit besoin d'un quelconque développement. Malheureusement, les couleurs obtenues n'étant pas fixées, les plaques exposées se détériorent sous l'action prolongée de la lumière. Ce procédé a donc rapidement été abandonné puis oublié sans que les phénomènes à son origine n'aient jamais été compris ni même étudiés.

L'objectif de cette étude a donc été d'analyser les mécanismes à l'origine de l'apparition des couleurs mais aussi de leur disparition lors d'une exposition à la lumière prolongée. Pour cela, les processus se déroulant à la surface des plaques d'argent à chaque étape de leur préparation et sensibilisation mais aussi après leur irradiation et coloration, ont été suivies par XPS. Parmi les éléments détectés à la surface des plaques (argent, cuivre, chlore, oxygène et carbone), le signal de l'argent n'évolue pas entre les étapes de sensibilisation et la coloration : cet élément subsiste à l'état métallique et ne participe donc pas aux réactions. Cependant, l'élément cuivre, qui est présent dans les couches superficielles à l'état d'oxydation +II, évolue notablement pour certaines irradiations. Parallèlement, les proportions de chlore, de carbone mais aussi d'eau détectées évoluent considérablement en fonction de l'exposition.

Ainsi, il est apparu que la couche sensible est constituée d'un ensemble de complexes du cuivre stabilisés sur la plaque d'argent et qui peuvent se décomposer lors d'une irradiation. Pour chaque longueur d'onde, un complexe particulier est sensible, absorbe donc les photons et se décompose. Il n'absorbe donc plus la lumière laissant apparaître la couleur correspondante sur la plaque. Par ailleurs, lors d'une exposition prolongée à de la lumière blanche, tous les complexes sont décomposés, la plaque s'est éclaircie mais ne révèle alors plus aucun contraste.

# **CM-04-829**

## **Effet de taille d'une nanostructure sur la réactivité : étude STM de l'adsorption de soufre sur la surface O-(2×1)/Cu(110)**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

### **#CM-04-829**

**Z. Budinská, F. Wiame, C. Poulain, V. Maurice, P. Marcus.**

**Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS - Chimie ParisTech - Paris (France).**

La surface de Cu(110) partiellement couverte d'oxygène et recuite à plus de 640 K forme un motif périodique constitué par une alternance de bandes oxydées reconstruites (2×1) et de bandes de cuivre propre [1]. Récemment, nous avons développé une nouvelle méthode de préparation permettant d'augmenter la périodicité de cette nanostructure par co-adsorption de soufre [2]. Nous avons ainsi pu fabriquer des nanostructures avec des bandes oxydées beaucoup plus larges.

Dans ce travail, la réactivité vis-à-vis de H<sub>2</sub>S de nanostructures présentant des bandes oxydées de plusieurs dizaines de nanomètres de large a été étudiée par STM. Les mécanismes de réaction sont significativement différents de ceux observés sur une nanostructure à bandes oxydées étroites (6,5 à 10 nm). Alors que la sulfuration de cette dernière conduit principalement au détachement de chaînes reconstruites Cu–O [3], la sulfuration de la nanostructure à bande large conduit à la formation d'îlots de soufre sur les bandes oxydées (voir figure).

Une étude STM détaillée indique qu'il s'agit d'îlots de la phase S-c(2×2). Ces îlots présentent un bon contraste en STM car ils sont formés sur les adatoms de Cu de la phase O-(2×1). Ces adatoms se réarrangent (1×1) quand le soufre remplace l'oxygène. Ceci explique pourquoi les îlots S-c(2×2) ne recouvrent que la moitié de la surface initialement reconstruite.

En outre, l'évolution de ces îlots après l'exposition à  $H_2S$  a été étudiée. Au début les îlots formés ont tendance à coalescer puis ils disparaissent progressivement à des vitesses qui dépendent de leur taille et de leur forme.

[1]Kern,K., Niehus,H., Schatz,A., Zeppenfeld,P., Goerge,J. et Comsa,G., Phys. Rev. Lett. 1991, 67, 855.

[2]Wiame,F., Poulain,C., Budinska,Z., Maurice,V., Marcus,P., to be published.

[3]Poulain,C., Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2013.

# CM-04-838

## Analyse des couches nitrurées dans les aciers par la sonde atomique: avantages et difficultés

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-838

A. Martinavicius <sup>1</sup>, R. Danoix <sup>2</sup>, T. Czerwiec <sup>3</sup>, A. Redjaïmia <sup>3</sup>, M. Drouet <sup>4</sup>, F. Danoix <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Université de Lorraine, Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Parc de Saurupt CS 14234, F-54042 - Nancy (France), <sup>2</sup>Normandie University, Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634 CNRS, Université de Rouen, INSA Rouen, 76801 - Saint Etienne Du Rouvray (France), <sup>3</sup>Université de Lorraine, LABEX-DAMAS, Laboratoire d'Excellence - Design des Alliages Métalliques pour Allègement des Structures - Lorraine (France), <sup>4</sup>Institut PPRIME, UPR 3346, CNRS, Université de Poitiers and ENSMA, SP2MI, Bd M&P Curie, 86962 - Futuroscope-Chasseneuil (France).

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique de microscopie capable de générer des cartes chimiques en 3D de la distribution des atomes individuels avec une résolution quasi-atomique. La microscopie électronique en transmission rivalise souvent la SAT en termes de résolution atomique [1], mais, il lui manque généralement la sensibilité élémentaire en particulier pour les éléments légers. Historiquement l'analyse par SAT a été réservée pour des analyses en volume. Les progrès des techniques de préparation d'échantillons localisées, tels que le « lift-out » utilisant un faisceau d'ions focalisé [2] a permis des mesures en SAT des interfaces et des couches minces.

Un tel domaine que la SAT a récemment abordé est l'analyse des couches nitrurées dans les aciers [3]. Malgré des résultats prometteurs, il y a deux problèmes principaux : a) la quantitatativité des mesures d'azote et b) la séparation entre N et Si.

a) les mesures quantitatives de concentration d'azote dans les aciers sont compliquées par deux chevauchements de pic, entre  $N^+$  et  $N_2^{++}$ , et surtout entre  $^{56}Fe^{++}$  et  $N_2^+$ . Jusqu'à ce jour, une seule étude unique par Sha et al. [4] a abordé

cette question. Plus récemment, une étude comparative a été faite en utilisant la SAT moderne, offrant de beaucoup plus grands volumes analysés. Du Fe pur et un alliage binaire Fe-Cr ont été nitrurés par plasma avec de le N enrichi jusqu'à 50% en  $^{15}\text{N}$  pour obtenir une couche homogène. La concentration des deux isotopes de N a été aussi mesurée par analyse de réaction nucléaire et par SAT. Il a été possible d'établir les abondances relatives des différentes espèces moléculaires de le N, et de quantifier les différents chevauchements des pics. Malgré les différentes corrections appliquées pour tenir compte de ces chevauchements, la concentration de N mesurée était toujours plus faible que prévu. Cette différence était plus faible pour des températures d'analyse plus basse. Les mécanismes de perte de N possibles en SAT sont discutés.

b) Le recouvrement entre les pics des Si et N peut être surmonté en utilisant  $^{15}\text{N}$  pur pour la nitruration. Les résultats sont présentés sur un acier inoxydable austénitique 304L.

[1] D. A. Muller, *Nature Mater.* (2009) 8, 263

[2] J. Takahashi, K. Kawakami, Y. Yamaguchi and M. Sugiyama, *Ultramicroscopy* (2007) 107, 744

[3] P. Jessner, M. Gouné, R. Danoix, B. Hannoyer, F. Danoix, *Phil. Mag. Lett.* (2010) 90, 793

[4] W. Sha, L. Chang, G. Smith, L. Cheng and E. Mittemeijer, *Surf. Sci.* (1992) 266, 416

# CM-04-856

## Caractérisation de surfaces à fort potentiels pour la production de froid et d'eau douce pour centrales électrosolaires à concentration

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-856

H. Espargilliere <sup>1</sup>, R. Olives <sup>1</sup>, J.M. Mancaux <sup>1</sup>, A. Canizares <sup>2</sup>, L. Del Campo <sup>2</sup>, D. De Sousa Meneses <sup>2</sup>, P. Echegut <sup>2</sup>, X. Py <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>PROMES-CNRS - Perpignan (France), <sup>2</sup>CEMHTI-CNRS - Orléans (France).

Selon un rapport de l'AIE [1] et une récente analyse de cycle de vie [2], les technologies actuelles de refroidissement des centrales électrosolaires sont clairement identifiées comme un verrou technologique majeur car elles ne sont pas au niveau environnemental requis. Chaque MW électrique produit génère 2 MW thermique à 60°C devant être dissipés dans l'environnement. Actuellement, cette chaleur fatale du cycle thermodynamique est évacuée, soit à l'aide d'une tour humide responsable d'une forte consommation d'eau (3,7 m<sup>3</sup>/MWh, rédhibitoire en zone désertique), soit à l'aide d'aérothermes responsables simultanément d'une baisse de rendement du cycle et d'une forte consommation électrique.

Une approche innovante pour le refroidissement des centrales CSP type linéaires Fresnel est basée sur l'utilisation du champ solaire déjà existant comme macro-échangeur de chaleur avec son environnement, via un système de circulation en face arrière des miroirs. Des études préliminaires ont déjà montrées que la sollicitation de l'effet convectif sur l'ensemble du champ solaire, suffisait à dissiper la chaleur fatale du cycle thermodynamique.

Par extension à cette approche, on s'intéresse désormais à la sollicitation de l'effet radiatif entre les deux surfaces disponibles (face avant et arrière) et la voute céleste. Cet échange thermique n'étant pas tributaire de la température ambiante sèche, il permettrait une production de froid nocturne, en vue d'être stocké et réutilisé la

journée, ou (sous certaines conditions climatiques favorables) être utilisé pour une production d'eau douce par condensation de l'humidité de l'air.

Ce potentiel de froid et/ou d'eau condensée dépend du pouvoir émissif des surfaces émettrices. La communication proposée au congrès a donc pour objet de présenter les résultats d'émissivité spectrale infrarouge de différents matériaux (ceux déjà existants utilisés comme surfaces réfléchissantes la journée en face avant, et d'autres matériaux à fort potentiel susceptible d'être utilisés la nuit en face arrière) et de comparer leurs potentiels pour l'application visée.

[1] C. Richter, Cooling of CSP Plants in Solar Power and Chemical Energy Systems, International Energy Agency SolarPaces Annual Report 2010, GR-3433/2011 (2011) 2.1-2.5.

[2] J.J. Burkhardt, G.A. Heath, C.S. Turchi, Life Cycle Assessment of a Parabolic Trough Concentrating Solar Power Plant and the Impacts of Key Design Alternatives. Environmental Science & Technology 45 (2011) 2457-2464.



# CM-04-870

## Propriétés et formulations des matières picturales: "Sfumato" de Léonard de Vinci et "impastos" de Van Gogh

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-870

L. De Viguerie <sup>1</sup>, P. Walter <sup>1</sup>, G. Ducouret <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>UPMC Univ Paris 06, CNRS, UMR 8220, Laboratoire d'archéologie moléculaire et structurale, LAMS, F-75005 - Paris (France), <sup>2</sup>UPMC Univ Paris 06, CNRS, SIMM, UMR 7615, ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 - Paris (France).

Au cours des siècles, les peintres ont recherché constamment de nouvelles matières et ajusté la formulation de leur peinture pour parvenir à la consistance et au rendu souhaité. Les recettes sont bien souvent gardées secrètes et transmises au sein d'un même atelier aux apprentis qui préparent les couleurs. Une meilleure connaissance des matériaux utilisés, de leur mode de préparation et de leurs propriétés, apparaît comme essentielle pour la compréhension des pratiques artistiques mais aussi en vue de la conservation des œuvres, en particulier en cas de défauts de la couche picturale issus de problèmes de formulation. Nous souhaitons montrer ici comment l'analyse scientifique des œuvres in-situ et l'étude des propriétés des formulations picturales en laboratoire, nous permettent d'approcher ces recettes des grands peintres. Nous nous intéressons en particulier aux propriétés rhéologiques de la peinture qui conditionnent son comportement pendant et après l'application, et ainsi l'aspect obtenu. Les critères définis par l'industrie pour la formulation des peintures (étalement, nivellement de la surface, pas de coulures..) peuvent être utilisés comme autant d'indices pour retrouver les recettes utilisées par les peintres des siècles passés.

Nous nous appuyons sur deux exemples : celui des glacis de Léonard de Vinci d'une part et du choix des pigments blancs chez Van Gogh d'autre part. Chez ces deux artistes, la volonté d'un rendu final a guidé la formulation de la matière picturale. Dans le cas de Léonard de Vinci, il s'agit d'estomper les contours, de « fondre les ombres comme une fumée » ; aucune trace de pinceau n'est visible. L'analyse par fluorescence X d'œuvres majeures du maître nous a permis de mettre en évidence son utilisation d'un grand nombre de glacis, qui confère à ses portraits

un modelé extrêmement doux. Léonard de Vinci utilise une matière suffisamment fluide pour permettre le nivellement de toute trace du travail de la matière. L'aspect des peintures évolue au cours des siècles ; et Van Gogh, au contraire, utilise ces traces et crée des empâtements pour souligner des effets de mouvements, de volume ou renforcer le caractère d'un portrait, rendre compte d'une ambiance... Les matières utilisées permettent d'éviter le nivellement de la surface. La comparaison des propriétés rhéologiques des peintures à base de blanc de zinc et de plomb nous a permis de mieux comprendre leur utilisation par Van Gogh, chacune à des fins spécifiques.

# AF-04-890

## Creation of mesopores in microporous zeolites - improvement of zeolites' catalytic and adsorptive characteristics.

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

### #AF-04-890

V. Rac <sup>1</sup>, J. Rakovic <sup>2</sup>, D. Stosic <sup>3</sup>, V. Rakic <sup>1</sup>, A. Auroux <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture, University of Belgrade - Belgrade (Serbie), <sup>2</sup>Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade - Belgrade (Serbie), <sup>3</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon - Villeurbanne (France).



Zeolites containing more than one level of porosity, the so-called hierarchical zeolites, have been attracting much scientific attention during the past decade. Having the additional mesopore system while preserving their microporous structure to a large extent at the same time, results in lowering diffusion restrictions and increases the range of molecules the materials can interact with. Alkaline leaching (post-synthetic procedure) is now considered to be the most promising way, in terms of simplicity and efficiency.

In this work, we investigated the three different zeolite types (ZSM-5, USY and Beta), having the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios which were known, from cited literature and from our own research to yield hierarchical frameworks with highly developed mesoporosity while retaining their micropore and crystalline structure as much as possible. Hierarchical samples were obtained from commercial zeolites (Zeolyst International): ZSM-5 (CBV 5524G, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=50), USY (CBV 760, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=60) and Beta (CP814E, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=25) using alkaline treatment, following the procedures reported in literature and characterized by low temperature nitrogen adsorption, X ray diffraction and solid-state <sup>27</sup>Al MAS NMR. The acidity of all parent and mesoporous samples was estimated through the adsorption of typical probe molecules - measurements were done in both gas phase (microcalorimetry/volumetry of

ammonia adsorption, FTIR spectrometry of pyridine adsorption/desorption) and aqueous phase (calorimetry of phenylethylamine adsorption).

Quantitative distributions in strength and the acid sites concentrations were determined. No significant changes in total acidity were detected for ZSM-5. Acid sites strength was decreased in modified Beta and USY zeolites.

The samples were probed as catalysts for the dehydration of fructose. Higher selectivities towards 5-hydroxymethylfurfural were detected for all modified zeolites, compared to the parent ones.

The possibility of adsorption of pharmaceutically active substances (atenolol, diclofenac sodium, salicylic acid or phenol) from water solutions using hierarchical zeolites is also studied. Our results show that geometry and dimensions of both zeolite pores and adsorbing molecules play a crucial role in the studied adsorption processes and that tailoring zeolites' porosity by desilication can be used to expand their applicabilities in depollution processes.

# CM-04-938

## Les sophorolipides : de nouveaux biotensioactifs pour protéger les surfaces des microorganismes

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

# #CM-04-938

C. Valotteau <sup>1</sup>, F. Bousta <sup>2</sup>, F. Babonneau <sup>3</sup>, C.M. Pradier <sup>4</sup>, N. Baccile <sup>3</sup>, V. Humblot <sup>4</sup>.

<sup>1</sup>Université Pierre et Marie Curie - Paris (France), <sup>2</sup>LRMH - Champs-Sur-Marne (France), <sup>3</sup>Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Sorbonne Universités UPMC-CNRS UMR 7574-Collège de France - Paris (France), <sup>4</sup>Laboratoire de Réactivité de Surface, Sorbonne Universités UPMC-CNRS UMR 7197 - Paris (France).

Toutes les surfaces sont naturellement porteuses de diverses communautés microbiennes (bactéries, champignons, algues) dont le développement sous forme de biofilms altère les propriétés des matériaux et entraîne leur biodégradation. Face à la grande diversité de ces microorganismes, à leur résistance croissante aux antibiotiques [1] et aux nouvelles normes protégeant l'environnement, la communauté scientifique est à la recherche de nouveaux produits biocides. Ainsi, les sophorolipides (SL), des glycolipides biosourcés produits par la levure *Starmerella bombicola*, ont retenu notre attention [2]. Les SL sont connus pour leurs propriétés antimicrobiennes et antifongiques en solution [3] mais leur mécanisme d'action demeure inconnu. Ces molécules sont constituées d'un disaccharide relié par une chaîne aliphatique à un acide carboxylique permettant de les immobiliser sur des surfaces. Ainsi, des SL ont été greffés de manière covalente par l'intermédiaire d'espaceurs thiol-amines sur des surfaces d'or (surfaces modèles). Le succès de ce greffage est attesté par spectroscopie infrarouge en mode réflexion à incidence rasante et en spectroscopie de photoélectrons X. L'activité biocide de ces surfaces a été testée sur des suspensions de *Listeria ivanovii*. Les observations en microscopie électronique à balayage révèlent l'altération des bactéries en contact avec les SL. L'utilisation de marqueurs fluorescents met en évidence l'endommagement de la membrane des bactéries. De plus, des tests de remise en culture montrent que près

de la moitié des bactéries ayant été en contact avec les surfaces traitées ne sont pas revivifiables.

Ces premiers résultats prouvent qu'il est possible d'immobiliser des SL en surface et qu'ils conservent leur propriété antimicrobienne. Ils suggèrent que l'activité biocide des SL découle de l'interaction du disaccharide avec les parois bactériennes. Cette hypothèse est corroborée par l'innocuité des surfaces fonctionnalisées avec de l'acide oléique qui correspond à la seule chaîne aliphatique des SL.

Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour la protection des surfaces. Leur fort taux de production à bas coût et leur faible écotoxicité encouragent notamment leur utilisation à grande échelle pour la protection des monuments historiques.

Références :

[1] Zhang Q. et al, *Science*, 2011, **333**, 1764-1767

[2] Van Bogaert I.N.A. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, **76**, 23-34

[3] Kim K. et al., *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 2002, **12**, 235-241

# CM-04-945

## Recroissance de nitrure d'aluminium par pulvérisation cathodique magnétron à basse température sur un substrat composite AlN / Si pour des applications GaN

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-945

J. Camus <sup>1</sup>, K. Ait Aissa <sup>1</sup>, Q. Simon <sup>1</sup>, S. Bensalem <sup>1</sup>, Y. Scudeller <sup>1</sup>, M.A. Djouadi <sup>1</sup>, Y. Cordier <sup>2</sup>, E. Frayssinet <sup>2</sup>, M. Chmielowska <sup>2</sup>, M. Nemoz <sup>2</sup>, P. Vennéguès <sup>2</sup>, S. Chenot <sup>2</sup>, N. Defrance <sup>3</sup>, M. Lesecq <sup>3</sup>, P. Altuntas <sup>3</sup>, A. Cutivet <sup>3</sup>, A. Agboton <sup>3</sup>, J.C. De Jaeger <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>IMN, CNRS UMR 6502, Université de Nantes - Nantes (France), <sup>2</sup>CRHEA-CNRS - Valbonne (France), <sup>3</sup>IEMN, UMR-CNRS 8520, Université de Lille - Lille (France).

La faible disponibilité et le coût élevé des substrats de nitrure de gallium massif ont conduit les fabricants de composants en GaN à se tourner vers une solution GaN sur silicium. Néanmoins, à cause de la différence très importante des paramètres de maille du GaN et du Si, des couches tampon d'AlN ont été envisagées. Des substrats composites couches minces AlN/Si permettraient de combler le fossé existant entre le silicium monocristallin, largement utilisé dans la microélectronique, et les matériaux semiconducteurs comme le GaN massif ou le SiC qui sont actuellement utilisés comme substrats de départ pour les dispositifs III-N. Les propriétés thermiques du nitrure d'aluminium alliées à des paramètres de maille proches de ceux du GaN en font un candidat de choix comme matériau pour couche tampon dans des substrats composites GaN/AlN/Si.

L'étude a pour objectif de déposer ces templates de nitrure d'aluminium. Au vu de la difficulté de la tâche, nous avons réalisé des multicouches d'AlN que nous avons déposés à haute température par MBE et à basse température par pulvérisation cathodique magnétron[1]. L'objectif étant bien sur d'obtenir une couche d'AlN de qualité suffisante pour permettre la recroissance de GaN par MBE. Nous avons

analysé ces bicouches AlN BT / AlN HT par diffraction des rayons X en mode Bragg-Brentano, Rocking Curve et phi-scan ; par spectroscopie Raman et surtout par microscopie en transmission afin d'observer l'interface entre ces deux matériaux. Ceci nous a permis de mettre en lumière une reprise épitaxiale de l'AlN basse température sur l'AlN haute température avec conservation de la qualité cristalline de la couche d'AlN MBE ou MOCVD.

[1] Y. Cordier et al., "GaN High Electron Mobility Transistors on Silicon Substrates with MBE/PVD AlN Seed Layers: GaN High Electron Mobility Transistors on Silicon Substrates with MBE/PVD AlN Seed Layers," *Physica Status Solidi (c)*, March 19, 2014.



# AF-04-965

## Caractérisation de nanotubes de carbone fonctionnalisés par plasma

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-965

T. Labbaye <sup>1</sup>, M. Gaillard <sup>1</sup>, T. Lecas <sup>1</sup>, E. Kovacevic <sup>1</sup>, C. Boulmer-Leborgne <sup>1</sup>, M.R. Ammar <sup>2</sup>, A. Canizarès <sup>2</sup>, G. Guimbretière <sup>2</sup>, N. Raimboux <sup>2</sup>, P. Simon <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>GREMI CNRS-Université d'Orléans - Orleans (France), <sup>2</sup>CEMHTI CNRS - Orleans (France).

Les couches minces de carbone nanostructuré (nanoparticules, nanotubes, nanowalls, graphène) sont des espèces attractives pour les nouvelles applications en science et technologie. Ces composés sont les parties actives dans la fabrication de capteurs et de lab-on-chips, ils sont de bons catalyseurs pour des applications en chimie, et intéressent le domaine de la microfluidique. Pour ces applications l'un des paramètres le plus important concerne l'extrême surface dont les propriétés doivent pouvoir s'ajuster au besoin. Le travail présenté concerne la fonctionnalisation et le dopage de tapis de nanotubes de carbone en utilisant un plasma d'azote ou d'ammoniac. L'un des points importants de cette recherche est de produire le greffage de groupes fonctionnels sur les nanotubes tout en veillant à ne pas produire de défauts dans ces nanostructures, et connaître la limite du procédé plasma basse température et basse pression pour la fonctionnalisation (équilibre entre efficacité et destruction).

La croissance des nanotubes de carbone est réalisée par CVD assistée par plasma (PECVD). Dans la première étape, une très fine couche (environ 9nm) de catalyseur (Fe, Ni) est déposée sur un substrat (Si, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si, TiN/Si) par ablation laser dans un enceinte en vide secondaire à température ambiante. Le porte substrat est chauffé (550°C-700°C) et un recuit à température constante sous flux d'hydrogène permet l'obtention de nanoparticules de catalyseurs. A la suite de cette étape, et dans le même réacteur, un plasma radiofréquence (20 à 30 W) en mélange éthylène-hydrogène ou éthylène-ammoniac est créé entraînant la croissance des nanotubes. Après retour à la température ambiante, le tapis est soumis à l'action d'un plasma d'azote ou d'ammoniac durant quelques minutes.

Des analyses ex-situ NEXAFS et XPS ont été conduites pour mettre en évidence les modifications au niveau des liaisons azote sur les nanotubes de carbone, et contrôler la présence éventuelle d'oxygène après exposition des échantillons à l'atmosphère. Une analyse Raman in-situ permet d'obtenir une information sur la structure des nanotubes de carbone durant leur traitement par plasma.

Les premiers résultats montrent la présence de liaisons azote sur les nanotubes avec une plus forte oxydation à l'air après un traitement en azote plutôt qu'en ammoniac. Il est montré aussi que les paramètres plasma jouent sur le taux de liaisons azote obtenu et donc la limitation de l'oxydation à l'air.

# **CM-04-972**

## **Etude des propriétés physico-chimiques des OTC nanostructurés à base de ZnO :Al, sur substrats flexibles de PEN.**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-972**

**S. Hamrit <sup>1</sup>, K. Djessas <sup>2</sup>, K. Medjnoun <sup>3</sup>, A. Bouloufa <sup>4</sup>.**

<sup>1</sup>Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France. Faculté de technologie, Université de M'sila, B.P 166 ICHBELIA. M'sila 28000, Algérie - Perpignan, (France), <sup>2</sup>Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France. Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France - Perpignan (France),

<sup>3</sup>Laboratoire Procédés, Matériaux et Energie Solaire (PROMES)-CNRS, Tecnosud , Rambla de la thermodynamique, 66100 Perpignan, France. Université de Perpignan Via Domitia (UPVD), 52 avenue Paul Alduy, 68860, Perpignan Cedex9, France. - Perpignan (France), <sup>4</sup>Laboratoires d'Electrochimie et Matériaux, Université Sétif-1, Algérie - Setif (Algérie).

Les dispositifs optoélectroniques innovants adaptés aux architectures souples, suscitent une grande attention, principalement dans les dispositifs photovoltaïques. Dans ce domaine de nombreuses applications nécessitent des dépôts d'Oxydes Transparents Conducteurs (OTC) sur des substrats de polymères flexibles. Pour des raisons de non toxicité et de rentabilité, aujourd'hui les OTC en couches minces à base d'Oxyde de Zinc (ZnO) sont intensivement étudiés. Par ailleurs, pour obtenir des OTC en couches minces avec des propriétés physiques intéressantes, plusieurs techniques d'élaboration sont utilisés en chauffant le substrat. Malheureusement, les substrats de polymères ne supportent pas les températures de dépôt élevées, ce qui limite leurs utilisations dans la fabrication des dispositifs optoélectroniques flexibles. Ainsi la technique de pulvérisation est un procédé reconnu comme étant l'un des plus efficaces pour obtenir à température ambiante des films minces transparents et conducteurs à base de ZnO.

Dans ce contexte, notre travail s'est orienté vers l'élaboration des OTC en couches minces nanostructurées à base d'oxyde de zinc dopé Aluminium à faibles concentrations (1 à 3%), sur des substrats de polymères flexibles de type PolyEthylène Naphtalate (PEN) à température ambiante. Pour se faire, des cibles de ZnO:Al planes et compactes ont été préparées à partir de nanopoudres synthétisées par la technique sol-gel, couplée à un séchage supercritique et pulvérisées par radio fréquence magnétron. L'obtention d'OTC de qualité nécessite une bonne optimisation des conditions expérimentales de dépôt. Pour cela des caractérisations structurales, électriques et optiques ont été menées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des films élaborés. Sur tous les échantillons les spectres de DRX présentent la même structure cristalline que ZnO de type wurtzite et une croissance préférentielle selon l'axe C. La morphologie de surface observée par AFM révèle que les couches sont denses avec une rugosité de surface RMS de 8 nm et des tailles de nanocristalites de dimensions voisines à celles des poudres utilisées (25-30nm). Les mesures optiques et électriques effectuées respectivement par spectroscopie optique et par la méthode des quatre pointes, montrent que les mêmes couches minces de ZnO:Al ont une bonne transmission dans le visible (> 85%) et une faible résistivité de  $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ .

# CM-04-1010

## Nanocomposites polymère/TiO<sub>2</sub> modifié en surface par des acides phosphoniques : synthèse et caractérisation

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1010

C. Schmitt <sup>1</sup>, H. Mutin <sup>2</sup>, J. Oberdisse <sup>3</sup>, J. Alauzun <sup>2</sup>, A.C. Genix <sup>3</sup>, G. Guerrero <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>ICGM-CMOS/L2C-LCVN - Montpellier (France), <sup>2</sup>ICGM-CMOS - Montpellier (France), <sup>3</sup>L2C-LCVN - Montpellier (France).

La dispersion de nanoparticules (NPs) dans des polymères permet de moduler les propriétés rhéologiques et mécaniques des nanocomposites (NCs). La quantité, la taille ou l'état de dispersion des NPs dans le composite peuvent fortement impacter sur ces propriétés. Depuis quelques années nous avançons dans la compréhension de ces phénomènes, grâce notamment aux expériences de diffusion aux petits angles (SAXS, SANS).

Notre projet consiste à modifier la surface des NPs d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) par différents acides phosphoniques (R-PO(OH)<sub>2</sub>, R = CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> x=7;11ou17) et de les incorporer dans des polymères organiques hydrophobes (par exemple le PMMA).

La présence de groupements organiques à leur surface peut permettre de modifier les interactions entre les NPs mais également entre les NPs hydrophiles et la matrice polymère hydrophobe. Au départ, les NPs de TiO<sub>2</sub> sont dispersées en milieu aqueux. Pour les incorporer dans le polymère il est nécessaire de les transférer en milieu organique en contrôlant leur agrégation. Au cours de ce travail, nous avons utilisé une méthode originale de transfert de phase en une seule étape permettant d'obtenir des solutions colloïdales stables de TiO<sub>2</sub> dans le chloroforme. Les NCs polymère/TiO<sub>2</sub> modifié sont obtenus par mélange de cette solution et d'une solution de polymère puis séchage.

Les NPs greffées sont caractérisées par analyse élémentaire du phosphore, spectroscopie IR, RMN du  $^{31}\text{P}$  et diffusion dynamique de la lumière.

La dispersion des NPs au sein des NCs est étudiée par diffusion de rayons X aux petits angles (expériences SAXS SOLEIL), pour mettre en évidence l'influence de différents facteurs (longueur de chaîne de l'acide phosphonique, masse moléculaire des polymères, nature et tacticité du polymère). Nous nous intéressons notamment à la formation d'agrégats au sein des NCs et caractérisons leur taille, masse et distances typiques.

# **AF-04-1048**

## **Synthèse et caractérisation électrochimiques de catalyseurs de platine obtenus à partir de précurseurs organométalliques en présence d'agents stabilisants**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#AF-04-1048**

**C. Lebouin, A. Demoulin, K. Pelzer, F. Boulc'h.**

**Université Aix-Marseille - Marseille (France).**

La synthèse de nanoparticules métalliques (non supportées) fonctionnalisées, à partir de complexes organométalliques et d'agents stabilisants, permet de contrôler leur taille, leur morphologie et leur état de surface afin de modifier leurs propriétés chimiques. et d'envisager leur utilisation dans des systèmes de stockage et de conversion électrochimique de l'énergie.

Dans ce contexte, nous avons préparé des nanoparticules de platine fonctionnalisées par l'octylsilane à partir de la décomposition du dibenzylideneacetoneplatine ( $\text{Pt}(\text{dba})_2$ ). Leur taille moyenne, déterminée par TEM, est de 2 nm. Les premières caractérisations mettent en évidence une amélioration des propriétés catalytiques de ces nanoparticules fonctionnalisées vis-à-vis de la réaction d'hydrogénation du styrène, attribuée à la présence des silanes [1].

Actuellement nous caractérisons les propriétés électrocatalytiques vis à vis de l'oxydation du monoxyde de carbone et de la réduction de l'oxygène de ces nanoparticules supportées sur du carbone vitreux par simple imprégnation. Par ailleurs, nous travaillons à l'élaboration de ces particules par réduction électrochimique à partir de précurseurs organométalliques. Nous souhaitons ici comparer les propriétés catalytiques des nanoparticules préparées, d'une part, par synthèse chimique organométallique, d'autre part, par électrodéposition directe.

Parallèlement, nous mettons en place une cellule de réflexion permettant de réaliser des mesures physico-chimiques *in situ* par spectroscopie infrarouge afin de contrôler l'électrodéposition directe de nanoparticules de platine sur support et de comprendre leurs propriétés électrocatalytiques.

[1] K. Pelzer, M. Boualleg, M. Haeväcker, J.-P. Candy, J.-M. Basset, *Angewandte Int. Ed.* 2011, 50, 22, 5170-5173.



# CM-04-1059

## Greffage de polyoléfines et de silicones sur des surfaces carbonées graphitiques

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1059

E. Beyou <sup>1</sup>, A. Guimont <sup>1</sup>, P. Cassagnau <sup>1</sup>, G. Martin <sup>2</sup>, P. Sonntag <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>université lyon1 - Villeurbanne (France), <sup>2</sup>hutchinson - Montargis (France).

Nous avons expérimenté de nouvelles voies d'exfoliation des feuillets de graphène dans des élastomères silicones (PDMS) [1] et dans des thermoplastiques polyéthylène (PE) [2-4]. L'idée de nanocomposites à base de graphite dont on a tenté de modifier chimiquement la surface pour améliorer sa dispersion (au sens dispersif du terme) n'est pas nouvelle [5, 6] et de nombreuses études ont également relaté ce type de travaux dont le résultat est le contrôle d'une dispersion du graphite à l'échelle submicronique. L'oxydation du graphite par la méthode de Hummers [6] est a priori la méthode la plus simple à mettre en œuvre pour produire une suspension stable de feuillets d'oxyde de graphène totalement exfolié dans l'eau. Malheureusement, en raison de leur caractère hydrophile, les feuillets d'oxyde de graphite ne peuvent être dispersés que dans l'eau. L'objectif scientifique et technologique clé de notre projet a donc été d'améliorer l'exfoliation du graphite en milieu hydrophobe couplé à la mise en œuvre à l'état fondu. Une perspective est l'extrapolation de ces résultats à des outils de mise en œuvre à l'échelle pilote de la société Hutchinson. A cette fin, la technique de « grafting onto » [7, 8], qui repose sur la formation d'une liaison covalente entre un polymère possédant une extrémité fonctionnelle et des sites réactionnels antagonistes présents sur la surface à greffer, a été utilisée pour y fixer des silicones et différents polyéthylènes fonctionnels par analogie avec des études sur nanotubes de carbone [9, 10]. Des seuils de percolation rhéologique et électrique entre 10 and 15 wt% ont été obtenus pour des composites PE/pentadecane greffé oxyde de graphite alors que des composites PE/graphite à même taux de charge n'ont pas présenté de seuil de percolation.

References

1. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Macromolecules*, 2011, 44, 3893
2. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Polymer Chemistry*, 4, 2828, (2013)
3. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Polymer*, 54, 4830, (2013)
4. Guimont, A. Beyou, E. Martin, G. Sonntag, P. and Cassagnau, P., *Polymer*, 55, 22, (2014)
6. Tsubokawa N, Yoshihara T, Sone Y, *Colloid Polym Sci*, 1991, 269 :324
7. Tsubokawa N, *Prog Polym Sci*, 1992, 17:417
8. Revillon A., Leroux D., *Reactive and Functional Polymers*, 1995, 26, 105.
9. S. Akbar, E Beyou, P Cassagnau, P Chaumont, F D'agoto, C Boisson., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*. 2011, 49, 957.
10. E Beyou, S Akbar, P Chaumont, P Cassagnau, "Polymer Nanocomposites based on functionalised Multiwalled Carbon NanoTubes : a particular attention to polyolefin based materials" in "Recent Progress in Carbon Nanotube Research", 2012 edited by Dr. Satoru Suzuki.

# **CM-04-1074**

## **Apport de la modélisation à un procédé de dépôt dans une cavité de géométrie complexe : traitement de la surface interne de flacons par MOCVD d'alumine**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1074**

**P.L. Etchepare <sup>1</sup>, H. Vergnes <sup>2</sup>, D. Samélor <sup>1</sup>, C. Brasme <sup>3</sup>, B. Caussat <sup>2</sup>, C. Vahlas <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) - Toulouse (France), <sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique (LGC) - Toulouse (France), <sup>3</sup>SGD - Mers-Les-Bains (France).**

Des matériaux de géométrie de plus en plus complexe nécessitent d'être revêtus d'une couche mince pour améliorer leurs propriétés de surface. Le cahier des charges impose souvent le dépôt d'un film d'épaisseur homogène, suffisamment élevée pour assurer la propriété recherchée sans compromettre l'adhérence du revêtement. Etant donné le nombre important de paramètres expérimentaux, la modélisation permet une optimisation efficace du procédé en offrant une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques existants à l'intérieur du corps creux.

Cette communication concerne l'utilisation d'un modèle numérique permettant de simuler un réacteur CVD de dépôt d'alumine à partir du triisopropoxyde d'aluminium (TIA) sur la surface interne d'un flacon en utilisant le code de CFD (Computational Fluid Dynamics) FLUENT. Le modèle permet de prédire les profils locaux de vitesse d'écoulement, de température et de concentration du gaz dans l'enceinte réactionnelle, ainsi que les vitesses locales de dépôt, sur la base d'une loi cinétique hétérogène apparente de décomposition du TIA en alumine [2]. La comparaison avec les profils d'épaisseur expérimentaux a permis de valider le

modèle et a conduit à une meilleure compréhension de l'origine des inhomogénéités en épaisseur du revêtement le long de la surface interne du flacon.

Cette étude met également en évidence les difficultés de la modélisation d'un dépôt sur la surface interne d'une cavité : un même orifice pour l'entrée et la sortie de la phase réactive, créant une zone à forts gradients (pression, vitesse d'écoulement, concentration du gaz, ...), particulièrement sensible à la finesse du maillage, et des mécanismes convectifs marqués, liés à l'impact du jet de phase gazeuse entrante.

[1] Vergnes, H.; Samélor, D.; Gleizes, A.N.; Vahlas, C.; Caussat, B. *Chem. Vap. Dep.* **2011**, 17, 181-185.

# **CM-04-1112**

## **LE PM-IRRAS : ETUDE DE LA PASSIVATION DE SURFACES D'ALUMINIUM POUR L'INDUSTRIE DU GAZ**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

**#CM-04-1112**

**R. Ngongang<sup>1</sup>, X. Carrier<sup>2</sup>, E. Marceau<sup>2</sup>, C.M. Pradier<sup>2</sup>, C. Méthivier<sup>2</sup>, J.L. Blanc<sup>1</sup>, M. Carré<sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>Air Liquide - Jouy-En-Josas (France), <sup>2</sup>LRS-UPMC - Ivry Sur Seine (France).**

Les alliages d'aluminium sont largement utilisés dans divers secteurs industriels. Dans le cas particulier de l'industrie du gaz, ils sont utilisés pour la fabrication des bouteilles de conditionnement de gaz. Compte tenu de la réactivité de certains composés gazeux stockés dans les bouteilles sous pression, il est important de caractériser les états de surface interne des bouteilles.

Parmi les différentes techniques de caractérisation des surfaces et de leur réactivité, le PM-IRRAS<sup>1</sup> présente de nombreux avantages. Cette technique se caractérise par une haute sensibilité. Elle est appropriée pour l'analyse des monocouches et molécules adsorbées et apporte des informations qualitative et semi-quantitative. D'autre part, les bases de données d'attribution de bandes infrarouges sont bien renseignées. Cela facilite le traitement de données et l'obtention d'informations. De part le couplage de la polarisation et de la modulation du signal incident, il est donc possible de mener des observations dans différents environnements en temps réels (in-situ) et d'acquérir rapidement des informations exploitables. Par ailleurs, il est important de s'assurer de la stabilité du système d'analyse. Dans le cas d'une étude sous une atmosphère gazeuse, la notion de mise en œuvre des gaz est importante. Cela passe par la purification du gaz, une étanchéité du montage, une bonne qualité des équipements (tubes...).

Air Liquide en collaboration avec le Laboratoire de Réactivité de Surface, a mené des études sur un procédé breveté de passivation des bouteilles avec du silane ( $\text{SiH}_4$ ). Les bandes PM-IRRAS Si-O et Si-H révèlent la passivation (figure 1).

Le PM IRRAS apparait donc comme un outil efficace pour la caractérisation des surfaces d'un point de vue fonctionnel avec une mise en œuvre relativement aisée.

1. W.G. Golden, K. Kunimatsu, H. Seki, J. Phys. Chem. 88 (1984) 1275

# KN-04-1126

## Protection du bois avec des matériaux en couches minces

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

# #KN-04-1126

V. Mirela Simona.

FPInnovations - Quebec (Canada).

Le matériau bois possède des propriétés mécaniques, esthétiques et environnementales qui ont lui assurer une place de choix parmi les matériaux utilisés dans la construction. Malgré ces nombreux avantages, le bois est un matériau vivant, biodégradable qui est vulnérable aux dégradations de nature mécaniques, biologiques, ou photochimiques. Pour cette raison, le bois doit être protégé par un revêtement. Le traitement de surface du bois par plasma représente une alternative aux revêtements traditionnels. Cette technologie peut servir à l'industrie du bois d'améliorer les propriétés de surface du bois. Dans ce projet, l'approche d'un système multicouche produit par plasma qui réagit comme barrière est basée sur une combinaison de propriétés des couches d'oxydes et polymère dans une structure multicouche, qui répondent aux plusieurs fonctions, p.e. absorption sélective de la lumière et protection mécanique, transparence optique et barrière aux vapeurs. Dans ce projet la fabrication des couches minces pour le bois a été réalisés par des dépôts CVD (Chemical Vapor Deposition) et des dépôts PVD (Physical Vapor Deposition). Dans la fabrication des couches minces polymères par CVD, des précurseurs en phase gazeuse ont été utilisés :  $C_2H_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_2F_4$ , et  $SiH_4$  dilué en argon. La méthode PVD par la pulvérisation magnétron a été utilisée pour la fabrication des couches minces de  $TiO_2$  et  $ZnO$ . Les couches minces ont été caractérisées pour la composition chimique, la vitesse de dépôt, l'absorbance dans le domaine UV-VIS et pour la hydrophobicité par l'angle de contact à l'eau. La couche mince de  $TiO_2$  a montré une absorption maximale dans le domaine UVB tandis que la couche  $ZnO$  a montré une absorption maximale dans le domaine UVA ainsi que UVB. Les traitements avec  $C_2H_6$  seul et  $SiH_4$  dilué en argon avec  $C_2H_6$  ont générés des couches minces hydrophobes, tandis que le traitement avec  $C_3F_8$  a produit une surface superhydrophobe. Dans le cas du  $C_3F_8$ , les valeurs des angles de contact obtenus ont été souvent plus grandes de  $150^\circ$ . Des systèmes multicouches ont été testés par le vieillissement accéléré avec un cycle d'exposition extérieure. Certains systèmes multicouches ont montrés un changement total de la couleur plus faible que le bois non-traités.

Le projet a démontré la faisabilité des systèmes multicouches et leur potentiel dans la protection efficace du matériau bois. Les connaissances acquises sur les couches minces fabriquées par des traitements sous vide seront transposés dans le développement de systèmes de protection en couches minces par des traitements à la pression atmosphérique.



# **CM-04-1134**

## **Synthèse de silices mésot structurées dopées par des pyrazolones et par des acides organophosphorés : Application à la récupération de Cu(II) et de Zn(II)**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1134**

**H. Miloudi.**

**Université d'Oran-Algérie - Oran (Algérie).**

La synthèse de silices hybrides organiques inorganiques dopées par des ligands acides (Pyrazolones et acides phosphorés : HPBI, HPMSP et DEHPA) a été réalisée. Les différents matériaux ont été caractérisés par DRX, FTIR, Adsorption d'azote à 77 K, MEB, MET et ATG-ATD. La quantité du ligand piégé dans les silices dopées est déterminée par UV-Visible et par analyses thermiques.

Les résultats d'analyse montrent que les matériaux ont une structure lamellaire avec une surface spécifique variant de 480 à 650 m<sup>2</sup>/g et un espace interfoliaire de 38 Å. La quantité du ligand piégé varie de 0,44 à 0,53 mmol/g.

Les silices ainsi préparées ont été utilisées pour la récupération du cuivre et du zinc dans un milieu sulfate [Na<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]. Plus de 0,44 mmol de Cu(II) a été extrait par gramme de silice dopée par HPMSP.

# CM-04-1138

## Effet de recuit sur les propriétés structurelles, optiques et électriques de films minces de ZnO élaborés par spin-coating.

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

# #CM-04-1138

M. Maache <sup>1</sup>, A. Chala <sup>2</sup>, T. Devers <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>université de Djelfa - Djelfa (Algérie), <sup>2</sup>université de Biskra - Biskra (Algérie), <sup>3</sup>CRMD université d'Orléans - Chartres (France).

Des films minces de ZnO ont été préparés sur des substrats de verre par le procédé Sol-Gel type spin coating. Tous les films ont été préparés à partir d'un sol d'une concentration de 0,3 mol/l en Zn et ils ont été préchauffés à 250 °C. Des films uniformes et adhérents ont été obtenus. Les effets de recuit sur les propriétés structurelles et opto-électriques ont été étudiés. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que les films sont cristallins et constitués d'une seule phase avec la structure wurtzite de ZnO, préférentiellement orientés selon l'axe c. Avec l'augmentation de la température de recuit la cristallinité s'améliore et les tailles des cristallites des films augmentent, ce qui est en accord avec les mesures AFM. Les images TEM obtenues ont montré que les films sont composés de nanocristaux de ZnO. Les mesures de transmittance optique indiquent que les films de ZnO sont transparents ( $\geq 85\%$ ). La bande interdite a été évaluée 3,4-3,51 eV. Les films de ZnO recuit à 500 °C présentent la meilleure cristallinité, la haute transmittance et la plus faible résistivité. Par conséquent, elle semble être la température optimale pour obtenir un film de ZnO de bonnes propriétés. La corrélation entre les différentes propriétés de films de ZnO est également discutée.

Références:

- [1] L. Znaidi, Materials Science and Engineering B 174 (2010) 18–30.
- [2] Y. Jun-Feng, Z. Li-Li, Z. Zhi-Yong, Chin.Phys.Lett. 25- 6 (2008) 2253
- [3] M.H. Habibi , M.K. Sardashti, Journal of Nanomaterials Hindawi Publishing

Corporation (2008) 5 pages.

[4] J.-H. Lee, K.-H. Ko, B.-O. Park, *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 119–125

# CM-04-1199

## Fonctionnalisation surfacique de poudre de carbone pour greffer des nanoparticules métalliques par plasma

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1199

M. Laurent-Brocq <sup>1</sup>, L. Perrière <sup>1</sup>, N. Job <sup>2</sup>, J.J. Pireaux <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Institut de Chimie et des Matériaux de Paris Est, UMR 7182, CNRS - UPE - Thiais (France), <sup>2</sup>Laboratoire de Génie Chimique - Génie Catalytique, Université de Liège - Liège (Belgique), <sup>3</sup>Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique, Université de Namur - Namur (Belgique).

Les piles à combustible, en particulier à électrolyte polymère solide (PEM), sont des moyens de conversion d'énergie prometteurs. Un des principaux défis pour leur commercialisation est la réduction de leur coût, par exemple en diminuant la quantité de platine utilisée dans le catalyseur tout en conservant les mêmes propriétés catalytiques. Pour cela, la dispersion de particules de Pt doit être nanométrique, dense et homogène. La durabilité des catalyseurs, qui dépend, entre autre, de la résistance à la coalescence des nanoparticules, est également un point critique.

Une nouvelle méthode de traitement par plasma, qui a l'avantage d'être simple, rapide et en une seule étape, a récemment été développée pour greffer des nanoparticules métalliques sur divers supports pulvérulents [1]. Elle a ici été appliquée pour synthétiser le catalyseur des piles PEM, c'est-à-dire pour déposer des nanoparticules de platine sur du noir de carbone.

Tout d'abord, le noir de carbone seul a été traité par un plasma. Ensuite le précurseur organo-métallique a été ajouté. Plusieurs méthodes de mélange des réactifs, différents gaz (O<sub>2</sub> ou Ar) et puissances pour le plasma ont été testés. Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X et microscopie électronique à transmission avec analyse d'images (voir fig). Les résultats montrent que, pour former une dispersion fine, dense et homogène de nanoparticules de Pt, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface du noir de carbone et décomposer l'organo-métallique. Les variables de synthèse testées influencent ces deux aspects [2].

Pour finir, les catalyseurs ont été traités thermiquement et simultanément caractérisés par DRX in-situ. Cette technique fournit des informations sur la durabilité du catalyseur ainsi que sur les interactions entre le substrat et les nanoparticules.

### *Références*

[1] J.-J Pireaux, F. Reniers, J. Guillot, M. Gulas, N. Claessens, A. Batan, A. Mansour. Patent WO/2012/028695 (2010)

[2] Laurent-Brocq, M., N. Job, D. Eskenazi and J. J. Pireaux (2014). *Applied Catalysis B-Environmental* 147: 453-463

# CM-04-1216

## Fonctionnalisation de la surface de phosphates de calcium apatitiques par des molécules de silanes : influence de la nature du support

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

### #CM-04-1216

A. Michelot<sup>1</sup>, S. Sarda<sup>2</sup>, C. Audin<sup>3</sup>, E. Deydier<sup>3</sup>, C. Rey<sup>2</sup>, E. Manoury<sup>3</sup>, R. Poli<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>CNRS LCC, CIRIMAT INPT-CNRS-UPS, Université de Toulouse - Toulouse (France), <sup>2</sup>CIRIMAT INPT-CNRS-UPS, Université de Toulouse - Toulouse (France), <sup>3</sup>CNRS LCC - Toulouse (France).

Les phosphates de calcium apatitiques (ou apatites) constituent la partie minérale des tissus calcifiés et possèdent une grande capacité d'adsorption de petites molécules et d'échange ionique du à leur réactivité de surface. Aussi les propriétés de surface des apatites ont donné lieu à diverses applications dans le domaine des biomatériaux [1], mais également en chromatographie ou comme supports en catalyse hétérogène [2]. En catalyse supportée, la fonctionnalisation de supports solides, essentiellement des silices, se fait généralement par l'immobilisation en surface de molécules de silanes, tels que les trialkoxysilanes de structure chimique  $(OR)_3SiR'$  avec R' un groupement alkyl et OR un groupement alkoxy hydrolysable.

Ainsi, l'objectif de ce travail est d'explorer de nouveaux supports, en fonctionnalisant la surface de phosphates de calcium apatitiques par greffage de molécules de silanes pour des applications de catalyse hétérogène, et d'étudier l'influence de la nature du support apatitique sur les propriétés de greffage. Deux supports apatitiques ont été synthétisés : une hydroxyapatite stoechiométrique et une apatite nanocristalline. Le silane utilisé est le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Les supports avant et après silanisation dans le toluène ont été caractérisés par diverses techniques (DRX, FTIR, Raman, RMN du solide, analyses chimiques).

Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence de molécules de silane à la surface des particules d'apatites. La surface spécifique des poudres mais également la nature de leur surface influencent la quantité de silane en surface ainsi que les mécanismes d'association : polymérisation, greffage covalent et/ou réticulation (formation d'un réseau 2D). L'analyse spectroscopique des supports après silanisation a mis en évidence les groupements mis en jeu dans ces réactions à leur surface. Ainsi le contrôle de la nature et des propriétés de surface du support apatitique permet de contrôler leur mécanisme de fonctionnalisation.

1. Al-Kattan, A., et al., Medical Potentialities of Biomimetic Apatites through Adsorption, Ionic Substitution, and Mineral/Organic Associations: Three Illustrative Examples. *Advanced Engineering Materials*, 2010. 12(7): p. B224-B233.
2. Smahi, A., et al., Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 2003. 250(1): p. 151-159.

# CM-04-1248

## Nouvelle voie d'élaboration de polymères métallisables par bains electroless

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1248

S. Simon, A. Atli, P. Lourdin.

ECAM Lyon - Lyon (France).

Les travaux présentés concernent le développement de polymères métallisables par bains electroless dans lesquels les sites nécessaires à la métallisation du substrat sont générés *in situ* via un précurseur métallique incorporé dans le polymère fondu. Plus concrètement, lors de la mise en œuvre, un complexe métallique est réduit à son degré d'oxydation 0 de manière à révéler le métal, permettant alors d'initier le dépôt electroless et favoriser son accroche à la surface du polymère.

Sur le marché actuel, seule une référence est aujourd'hui adaptée au procédé de métallisation par bains electroless. Grâce à cette nouvelle voie d'élaboration, la gamme accessible de références se trouve ainsi élargie, la méthode s'appliquant pour l'instant à tous les polyesters et plusieurs charges métalliques ayant pu être incorporées (précurseurs Cu, Ni, Pd). Un développement à d'autres couples polymère-charge est de plus envisagé.

La technique d'élaboration est également novatrice de par sa voie de mise en œuvre, le polymère n'étant pas directement chargé par les particules métalliques, mais par un complexe métallique, facilitant ainsi sa manipulation ainsi que sa dispersion dans la matrice organique. Les teneurs en charges métalliques incorporées dans le polymère sont faibles (< 1% massique) et sont un compromis entre pouvoir catalytique du métal et conservation des propriétés intrinsèques du polymère seul. Enfin, de par le choix de la charge incorporée et la simplification du procédé, les coûts sont fortement diminués en comparaison des techniques existantes [1-3].

Les cinétiques de dépôt sur des mélanges à matrice LCP (Liquid Crystal Polymer) et pour différentes charges incorporées sont présentées sur la figure joint.



[1] M. Charbonnier. Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5478.

[2] A. Fares Karam. Brevet FR 2 840 761–A1. 2002.

[3] M. Charbonnier. Thin Solid Films 515 (2006) 1623.

**AF-04-1287**

**UN TUBE (InTerconnection sous UHV  
de chamBres d'Élaboration et de  
caractérisation) POUR LA  
CROISSANCE MULTI-MATÉRIAUX ET  
LA CARACTÉRISATION MULTI-  
TECHNIQUES SOUS ULTRA VIDE**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation  
physicochimique**

**#AF-04-1287**

**M. Jullien, S. Mangin, D. Pierre.**

**Institut Jean Lamour - Vandoeuvre Les Nancy (France).**

Le tube est un outil unique qui combine un large éventail de techniques de dépôts de couches minces, d'analyses physico-chimiques et de techniques de traitement post-dépôt, le tout relié sous ultravide (UHV).

Dans un contexte où la physique fondamentale, ainsi que la fonctionnalité des dispositifs, ne sont plus dictés seulement par les propriétés de matériaux massifs, mais également par les propriétés de surface et d'interface, les matériaux doivent être synthétisés, contrôlés et caractérisés dans un environnement ultra-vide, afin d'éviter diverses contaminations.

Le tube est une «pipeline» linéaire sous ultra vide où les échantillons sont transportés à l'aide de trois wagons monorail motorisés et automatisés sur lesquels il est possible de charger jusqu'à 12 porte-échantillons. Par le biais de cannes de transfert, les portes-échantillons de deux pouces (ou plaquettes de type omicron) peuvent être transférés du wagon vers et depuis les différentes enceintes.

De cette manière, 10 chambres de croissance (MBE, PVD, PLD et ALD) sont connectées à 8 chambres d'analyse où des caractérisations structurales et physico-chimiques peuvent être réalisées (XPS, ellipsométrie, AFM, SAM...). Ainsi, des films synthétisés peuvent être transportés à partir des chambres de croissance vers l'une

ou l'autre des chambres d'analyse dans un environnement ultra vide de  $10^{-10}$  Torr. Ce qui permet une protection optimale à l'oxydation ou à d'autres modifications liées à l'atmosphère.

Diverses couches minces nécessitant des procédés de dépôts différents peuvent être synthétisées afin de créer des échantillons multi-matériaux à l'échelle atomique.

Le tube est composé de 2 entités UHV, l'une de 40 mètres dans un hall scientifique et l'autre de 30 mètres dans un hall de partenariat industriel permettant d'allier des projets fondamentaux et appliqués dans des domaines interdisciplinaires avec une approche multi-matériaux et multi- analyse.

En conclusion, cet outil ne donne pas seulement accès à une plate-forme articulée autour d'enceintes de synthèse et de caractérisation de couches minces, mais il permettra également le développement des hautes qualifications et compétences dans le domaine de la croissance et de la caractérisation de couches minces. Le tube sera un lieu où des experts universitaires, industriels ainsi que des étudiants se rencontreront, discuteront et apprendront les uns des autres.

# KN-04-1303

## Défaut de peau d'orange sur surfaces polymère peintes, Quantification du niveau de perception et causes possibles

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #KN-04-1303

B. Monasse <sup>1</sup>, E. Darque-Ceretti <sup>2</sup>, O. Eterradosi <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Ecole des mines d'Alès - Sophia-Antipolis (France), <sup>2</sup>Mines-Paristech - Sophia-Antipolis (France), <sup>3</sup>Ecole des mines d'Alès - Pau (France).

Le défaut de peau d'orange est un défaut très courant des peintures, surtout appliquées au pistolet. Il est visible sur les peintures brillantes sous la forme d'une ondulation aléatoire de l'image reflétée par la surface peinte, donnant l'aspect d'une orange. Ce défaut est attribué à une ondulation de la surface qui provoque une déviation des faisceaux réfléchis en condition spéculaire. Plusieurs échelles d'ondulation, ainsi que la couleur et la teinte, induisent une perception différente suivant la distance d'observation.

Les résultats issus de l'observation par des panels d'observateurs naïfs et experts montrent que cette perception du défaut est renforcée par des teintes froides ou achromatiques. La vision des textures et contrastes colorés donnent une base de compréhension pour ces résultats.

Une observation de la surface fournit une information très différente de celle issue de l'image réfléchie (Fig 1a, b).

Des alignements apparaissent à la surface suivant des directions privilégiées avec une forte corrélation spatiale. Cette corrélation est difficilement expliquée par le procédé de mise en peinture ce qui remet en cause l'interprétation classique.

Une analyse par rugosimétrie optique de la surface peinte retrouve ces structures corrélées sous la forme d'alignements. Ils sont très visibles en mode intensité et retrouvés dans quelques cas en mode topographie (Fig. 1c, d)

Une analyse plus précise de l'orientation et de la périodicité montre une forte corrélation avec les lignes d'écoulement dans le procédé d'injection du polymère support de la peinture. Il semble donc que le défaut de peau d'orange révèle des irrégularités du substrat alors que la peinture est sensée les cacher. La présentation discutera diverses causes possibles de cette relation inattendue.

# AF-04-1324

## Altération atmosphérique du bronze campanaire

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #AF-04-1324

A. Petitmangin <sup>1</sup>, S. Nowak <sup>2</sup>, R. Pires <sup>3</sup>, P. Ausset <sup>1</sup>, Y. Cotrebil <sup>3</sup>, I. Guillot <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques - Creteil (France), <sup>2</sup>Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYNAMIQUE des Systèmes - Paris (France), <sup>3</sup>Institut de Chimie des Matériaux de Paris Est - Thiais (France).

En France, on répertorie 450 000 cloches actives, confirmant leur présence sociétale et patrimoniale. Leur teneur (22%wt Sn, 78%wt Cu) confère au bronze une structure biphasée  $\alpha/\delta$ . La phase  $\delta$  a une dureté importante et une résonance élevée, propices à de bonnes propriétés sonores. Les cloches subissent une corrosion atmosphérique, anthropique voire biologique, représentative de tous les milieux. La patine dépend de l'environnement et des techniques de coulée. Des analyses ont été réalisées sur 2 cloches de 1930 «coulées en chute», exposées à 2 milieux différents. La 1<sup>ère</sup> coulée par la société Cornille-Havard vient de l'église de Trélévern sous influence maritime, la 2<sup>de</sup> installée dans l'église de Saint-Maur par la fonderie Blanchet a été exposée au milieu urbain. Les alliages ont des inclusions de Pb, Zn, S et une forte porosité issue d'un mauvais dégazage lors de la coulée et de micro-retassures. Les traces de Pb sont dues à la refonte de bronzes de canons enrichis en Pb.

En milieu maritime, la patine est constituée de couches alternées d'atacamite ( $\text{ClCu}_2\text{H}_3\text{O}_3$ ) et de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) sur une couche interne d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ). En milieu urbain, ces couches sont observées avec des cendres volantes issues de combustibles mal brûlés, fuel ou charbon. Le milieu transformé, en zone extérieure de l'altération présente de l'argile (surtout du quartz) combiné à l'effet environnemental. Par endroit, une corrosion préférentielle de la phase  $\alpha$  pauvre en Sn, donc moins noble, est observée. Autour des pores, l'altération de  $\delta$ , riche en Sn, domine. Ces altérations ont été comparées aux 1<sup>ères</sup> expériences menées dans la Chambre d'Interaction Matériau-Environnement du LISA (CIME). L'altération

urbaine à court terme reproduite sur des bronzes sains, révèle la présence de sulfures de cuivre et d'étain ( $\text{Cu}_2\text{S}$  et  $\text{SnS}$ ).

Fig MEB a) Cendre volante-milieu urbain b) Atacamite-milieu marin

# **CM-04-1330**

## **L'analyse sur site des Objets et Matériaux du Patrimoine**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1330**

**P. Colombar.**

**Sorbonne Universités, UPMC Paris 6, MONARIS umr8233 CNRS - Paris (France).**

La diminution en taille de nombreux instruments de mesure permet leur usage hors du laboratoire. Leurs performances restent inférieures à celles des dispositifs fixes et des procédures et modélisations adaptées doivent être mises au point. Nous présentons ici le bilan de près de 15 ans d'analyses non-destructives hors du laboratoire par microspectroscopie Raman (mR), spectroscopie Infrarouge (IR) et fluorescence X (pXRF) concernant une grande variété d'objets et de matériaux (peintures rupestres, peintures sur bois, laques, céramiques, verres, vitraux, bronzes, pierres, ...) dans des conditions pouvant être difficiles (peintures rupestres en haute montagne, vitraux en place, sites archéologiques). L'analyse non-destructive sur site permet d'étudier des objets jamais analysés du fait de leur grande valeur et/ou fragilité et ainsi d'apporter des contributions importantes à l'histoire de l'art et des techniques (usage du lapis lazuli), de distinguer entre productions originales et restaurations non-documentées (Sainte-Chapelle), d'identifier des faux voire des copies ou des attributions erronées mais aussi de mieux comprendre les techniques de fabrication et l'état de conservation. L'usage des instruments portables doit rapidement s'étendre dans beaucoup d'autres domaines.



# CM-04-1339

## Fonctionnalisation Covalente et Non-Covalente des Nanotubes de Carbone par Phthalocyanines: Etudes Couplées EELS Résolus-Spatialement et Spectroscopie Raman

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1339

R. Arenal <sup>1</sup>, L. Alvarez <sup>2</sup>, S. Campidelli <sup>3</sup>, R. Le Parc <sup>2</sup>, J.L. Bantignies <sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), Instituto de Nanociencia de Aragon (INA), Universidad de Zaragoza - Zaragoza (Espagne), <sup>2</sup>Laboratoire Charles Coulomb, Université Montpellier II – CNRS - Montpellier (France), <sup>3</sup>CEA Saclay, IRAMIS, SPCSI, Laboratoire de Chimie des Surfaces et Interfaces - Gif-Sur-Yvette (France).

La surface d'un nanotube (NT) gouverne ses propriétés chimiques, parmi celles-ci la possibilité d'encapsuler ou greffer des molécules ayant pour but de modifier les propriétés opto-électroniques du NT [1-2]. Dans ce sens les phthalocyanines sont de très bons candidats car ces molécules possèdent des propriétés électriques et optiques très remarquables qui feraient un système hybride très intéressant avec les C-NT [3]. L'un des points clés pour l'étude de ces systèmes passe par leur caractérisation à l'échelle locale. Cela nécessite des mesures de précision, combinant une haute résolution spatiale et une haute sensibilité spectroscopique. Nous avons donc développé des études EELS résolus spatialement, Fig. 1, que nous avons combinées à des études par spectroscopie Raman. Cela nous a permis de détecter et d'identifier les molécules dans des C-NT [4].

Ces études ont été financées par le projet ESTEEM2 (I3-UE, 312483).

[1] P. Ayala, R. Arenal et al, Rev. Mod. Phys. (2010).

[2] L. Alvarez et al, J. Phys. Chem. C (2011).

[3] H. Imahori et al, Acc. Chem. Res. (2009).

[4] R. Arenal et al, submitted.

Fig. 1. (a) Image HRTEM d'un C-NT contenant une nanostructure à l'intérieur et qui est également recouvert d'une gaine. (b)-(c) Images HAADF-HRSTEM acquises sur un autre NT contenant des molécules. Un spectre-image (SPIM) EELS a été enregistré dans le grand rectangle blanc (c). Dans chacune des 5 différentes régions marquées dans l'image, 12 spectres EELS ont été sélectionnés du SPIM. Ces 5 spectres EELS somme sont montrés dans (d). Le seuil C-K est visible dans les 5 spectres, tandis que le N-K est uniquement visible dans les spectres (iv)-(v) qui ont été acquis dans les régions où les molécules de phthalocyanine sont confinées à l'intérieur du NT. (e) Structures fines près du seuil N-K permettant d'identifier la configuration du N et donc confirmer la nature de ces molécules.

**AF-04-1344**

**Behavior of synthesized and commercial polymeric membranes in dialysis and photo-electrodialysis processes with bivalent cations**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

**#AF-04-1344**

**O. Arous, S. Bensaadi, N. Nasrallah, M. Amara, H. Kerdjoudj, M. Trari.**

**USTHB - Alger (Algérie).**

The polymer inclusion membranes (PIM) have emerged as a new technique for the ions selective separation. In this work, we develop a novel class of membrane for the separation of  $M^{2+}$  ions ( $= Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ ) coupled with the photo-electrochemistry. The membrane is polymerized from cellulose triacetate (CTA) and other polymers (PVP, PEI or PEG) with tri-ethyl hexyl phosphate (TEHP) incorporated in the membrane as plasticizer. The cellulose plasticized membranes are characterized by the Fourier transform infrared. The photoelectron-dialysis is performed under visible light. The  $M^{2+}$  transport across combined PIM with photo-electrode  $FeAl_2O_4$  has shown significant ions transport efficiency. The spinel oxide semi conductor  $FeAl_2O_4$  prepared from nitrates decomposition is synthesized by chemical route; it absorbs over the whole solar spectrum and exhibits a chemical stability over a fair pH range in addition to being low cost.

# CM-04-1357

## Caractérisations colorimétriques de surfaces gonio-apparentes

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1357

R. Charrière <sup>1</sup>, G. Lacaille <sup>1</sup>, M.P. Pedefferri <sup>2</sup>, J. Faucheu <sup>1</sup>, D. Delafosse <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, SMS EMSE, CNRS: UMR5307, LGF: Laboratoire Georges Friedel, 158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne, France - Saint-Étienne (France), <sup>2</sup>Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering “Giulio Natta” Politecnico di Milano, via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italy - Milan (Italie).

Les surfaces gonio-apparentes, caractérisées par d'importantes variations de leur aspect visuel en fonction des directions d'éclairage ou d'observation, sont de plus en plus utilisées dans l'industrie pour des raisons esthétiques. L'hôtel Marqués de Riscal d'Elciego en Espagne, par exemple, est recouvert de plaques de titane oxydées par anodisation, lui conférant un aspect coloré changeant en fonction de la position du soleil.

Nous présentons ici des caractérisations des variations de couleur d'échantillons gonio-apparents en titane anodisé. Les couleurs de ce matériau ont déjà été caractérisées [1], mais, à notre connaissance, aucune étude de leurs variations avec les conditions d'éclairage et d'observation n'a été reportée jusqu'à présent. L'influence sur ces variations de l'état de surface, de l'épaisseur de la couche d'oxyde et du matériau de base a été étudiée.

Les couleurs des différents échantillons sont représentées dans le diagramme de chromaticité CIE 1931. Leurs coordonnées chromatiques sont déduites de mesures de la fonction de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF) spectrale, effectuées sur un banc optique de grande sensibilité angulaire [2], permettant ainsi de caractériser des échantillons très spéculaires (voir figure 1). Une vérification de la pertinence des couleurs mesurées a été effectuée par comparaison à des photos calibrées colorimétriquement.

Ces travaux ouvrent la voie vers le contrôle du rendu visuel des matériaux gonio-apparents, qui à l'heure actuelle sont difficiles à caractériser du point de vue perceptif, contrairement aux matériaux lambertiens, pour lesquels le formalisme du rendu couleur développé par la Commission Internationale de l'Eclairage est bien adapté.

- [1] M. V. Diamanti et al, *Color Res. Appl.*, vol. 33, no 3, pp. 221–228, 2008
- [2] N. Matsapey et al, *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no 6, p. 065901, 2013

# **AF-04-1367**

## **Dépôt de films minces de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H par CVD assistée par plasma ECR – Effet de la puissance micro-onde et du flux de H<sub>2</sub>**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

### **#AF-04-1367**

**A. Thouvenin, A. Ahmad, R. Hugon, L. De Poucques, D. Genève, P. Miska, M. Belmahi.**

**Univ de Lorraine - Nancy (France).**

Les films minces de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H trouvent des applications dans de nombreux domaines et notamment dans ceux de couches très dures, de la micro-électronique et de l'énergie photovoltaïque. La structure et la composition de tels matériaux soulèvent des interrogations complexes car elles dépendent du choix de la technique d'élaboration et de ses paramètres. Le silane (SiH<sub>4</sub>) est le précurseur gazeux généralement utilisé pour le dépôt de carbonitrides de silicium par CVD, mais il est explosif et demande la mise en place de lourdes mesures de sécurité. Nous utilisons le HMDSN (hexaméthylidisilazane) comme précurseur car il n'est pas dangereux et a l'avantage de contenir des atomes de Si, C et N. Des études antérieures réalisées par plasma micro-onde à haute pression (25 mbar) ont montré la versatilité du HMDSN et la possibilité d'ajuster la composition des films ainsi que leurs constantes optiques et leurs propriétés électroniques [1-3].

Afin d'étudier l'influence de la pression et du mode d'excitation sur la nature des films obtenus, nous présentons ici des études sur des films de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposés par CVD assistée par plasma de à la résonance cyclotronique électronique (ECR) avec différents mélanges gazeux dont Ar/HMDSN et H<sub>2</sub>/Ar/HMDSN. Le dispositif expérimental est composé de 4 antennes ECR qui couplent une excitation micro-onde pouvant aller jusque 800 W (à 2,45 GHz) à un champ magnétique de 875 G à une pression totale de 5,0.10<sup>-3</sup> mbar. Dans cette étude nous présentons l'effet de la

puissance micro-onde injectée et le taux d'hydrogène sur la composition des films et leur structure. La caractérisation des films s'appuie sur la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), des mesures d'ellipsométrie spectroscopique, la microscopie électronique et la spectroscopie X de photoélectrons (XPS). La caractérisation du plasma se fait par spectroscopie d'émission optique (OES). Le but est d'accéder aux mécanismes de dépôt en étudiant à la fois les couches minces et les plasmas de dépôt.

[1] Bulou, S et al. Thin Solid Films, 245(2011):520

[2] Bulou, S et al. Surface and Coatings Technology, 208(2012):46

[3] Belmahi, M. Plasma Processes and Polymers, (2014) DOI:  
10.1002/ppap.201300166

Adresse: Université de Lorraine, Institut Jean Lamour CNRS UMR 7198,  
Département CP2S, Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, Bd des  
Aiguillettes, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

# CM-04-1368

## Influence de l'injection d'hydrogène sur les films minces de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H déposés par PVD magnétron

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

# #CM-04-1368

A. Ahmad, A. Thouvenin, R. Hugon, L. De Poucques, D. Genève, M. Belmahi.

Univ de Lorraine - Nancy (France).

Les Films minces de carbonitride de silicium hydrogénés (SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>:H) sont des matériaux très intéressants, ils combinent des propriétés diverses ajustables en fonction de la composition chimique telles que les caractéristiques mécaniques ou/et optiques. Dans des travaux antérieurs, Bulou et al [1-3] ont étudié le dépôt des films minces SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>: H assistés par un plasma micro-onde en phase vapeur (MPACVD) dans le mélange gazeux H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/Ar/HMDSN, et ont obtenu de larges variations des paramètres optiques allant de films de type SiC : H à SiN : H.

Dans cette étude, les films minces de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> : H sont déposés dans un procédé PVD en utilisant une source RF de pulvérisation magnétron avec deux cibles différentes, SiC avec le mélange Ar/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et Si avec le mélange Ar/H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Le plasma de dépôt est caractérisé par spectroscopie optique d'émission et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Le but de ce travail est de contrôler la phase plasma de dépôt et de corrélérer ces résultats aux propriétés des films, puis comparer aux résultats obtenus en MPACVD. Dans cette étude, nous présenterons les résultats de l'effet de l'injection d'hydrogène sur la composition du plasma et des films. En outre, les films déposés sont analysés par spectroscopie de photoélectrons X, microscopie électronique à balayage MEB et spectroscopie FTIR. Les indices de réfraction des films de SiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> : H sont mesurés par ellipsométrie.

Deux techniques différentes sont utilisées pour contrôler in Situ le dépôt, la réflectométrie interférentielle (RI) et la spectroscopie FTIR. Les premiers résultats obtenus nous ont permis d'estimer en temps réel la vitesse et l'épaisseur (RI) et de suivre l'évolution et la composition du film déposé (FTIR). Ces deux techniques nous



permettent d'assurer une bonne reproductibilité des traitements et d'isoler les différents points de fonctionnement du réacteur afin d'optimiser le procédé.

[1] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, J. Bougdira, M. Belmahi, *Surface & coatings technology* (2012) 208, 46.

[2] S. Bulou, L. Le Brizoual, P. Miska, L. de Poucques, R. Hugon, M. Belmahi, J. Bougdira, *Thin Solid Films* (2011), 520, 245.

[3] Belmahi, M. *Plasma Processes and Polymers*, (2014) DOI: 10.1002/ppap.201300166

Adresse: Université de Lorraine, Institut Jean Lamour CNRS UMR 7198,  
Département CP2S, Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, Bd des  
Aiguillettes, F-54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France

# **CM-04-1384**

## **Identification et diagnostic non destructif des substances organiques naturelles du patrimoine : traitement multivarié des signatures Raman et infrarouge**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1384**

**L. Bellot-Gurlet <sup>1</sup>, C. Daher <sup>2</sup>, C. Paris <sup>3</sup>.**

<sup>1</sup>Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, MONARIS "de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies", UMR 8233, UPMC-CNRS Paris, France, ludovic.bellot-gurlet@upmc.fr - Paris (France), <sup>2</sup>Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC) USR3224 CNRS-MCC-MNHN, Muséum National d'Histoire Naturelle, 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, CP 21, 75005 - Paris (France), <sup>3</sup>Sorbonne Universités, UPMC Université Paris 6, MONARIS "de la Molécule aux Nano-objets : Réactivité, Interactions et Spectroscopies", UMR 8233, UPMC-CNRS Paris, France - Paris (France).

Les substances organiques naturelles exploitées par l'homme constituent un précieux témoignage de leurs stratégies d'exploitation, de leurs réseaux d'échanges et des techniques les mettant en œuvre dans de nombreux objets anciens. L'étude de la chimie de ces matériaux peut apporter de nombreuses informations sur leur nature exacte et les éventuelles technologies employées pour les utiliser (transformations, mélanges), mais aussi identifier leurs mécanismes d'altération pour les conserver ou renseigner leur état original. Des alternatives ou préalables aux techniques séparatives classiquement utilisées peuvent être offerts par l'exploitation des potentialités des spectroscopies vibrationnelles.

Un corpus de substances diversifiées : colles animales (protéines), huiles (triglycérides), gommes (polysaccharides) et résines d'origines géographiques variées (terpènes) a été étudié. Les mesures par spectroscopie Raman sont effectuées avec une excitation à 1064 nm (FT-Raman), et les analyses en absorption

infrarouge sont réalisées par contact sur l'échantillon en mode micro ATR (Attenuated Total Reflection) ou sans contact en mode réflectance spéculaire.

La discrimination de matériaux aux signatures vibrationnelles proches nécessite des procédures spécifiques. Une méthodologie basée sur la décomposition spectrale du massif d'élongation des liaisons CH et analyse des paramètres extraits par composantes principales (ACP) est proposée. Cette approche souligne la possibilité de différencier les substances, parfois jusqu'à l'identification de l'origine géographique des résines.

Au-delà, l'utilisation de régressions linéaires multiples (MLR) a montré la possibilité d'évaluer de façon non-invasive les proportions des constituants d'une préparation, comme pour les huiles et résines des vernis.

#### *References:*

Daher C. et Bellot-Gurlet L. (2013) Non-destructive characterization of archaeological resins: seeking alteration criteria through vibrational signatures, *Analytical Methods*, **5**, 6583-6591.

Daher C., Bellot-Gurlet L., Le Hô A.-S., Paris C. et Regert M. (2013) Advanced discriminating criteria for natural organic substances of Cultural Heritage interest: Spectral decomposition and multivariate analyses of FT-Raman and FT-IR signatures, *Talanta*, **115**, 540-547.

Daher C., Pimenta V., Bellot-Gurlet L. (2014) Towards a non-invasive quantitative analysis of the organic components in museum objects varnishes by vibrational spectroscopies: methodological approach, *Talanta*, accepted.

# CM-04-1391

## Variabilité des couleurs de bétons contenant des pigments hybrides naturels Maya

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1391

N. Volle <sup>1</sup>, J. Alaterre <sup>2</sup>, A. Burr <sup>3</sup>, A.M. Chaze <sup>4</sup>, E. Darque-Ceretti <sup>3</sup>, F. Giulieri <sup>1</sup>, B. Monasse <sup>3</sup>, M. Horgnies <sup>5</sup>.

<sup>1</sup>PIGM'Azur - Nice (France), <sup>2</sup>Mines-ParisTech, CEMEF (UMR CNRS 7635) / Lafarge Centre de Recherche - Sophia Antipolis / St Quentin Fallavier (France), <sup>3</sup>Mines-ParisTech, CEMEF (UMR CNRS 7635) - Sophia Antipolis (France), <sup>4</sup>Université Nice-Sophia Antipolis, LPMC (UMR CNRS 7336) - Nice (France), <sup>5</sup>Lafarge Centre de Recherche - St Quentin Fallavier (France).

Les nouvelles politiques de développement durable, liées aux préoccupations environnementales croissantes, impliquent la production de matériaux de plus en plus respectueux de l'environnement et si possible issus de la nature.

L'innovation éco-technologique est ainsi devenue un challenge important dans l'industrie des bétons. Utiliser des charges naturelles provenant de la biomasse ou de matériaux biocompatibles devient un enjeu majeur pour le futur. Cependant, des obstacles subsistent tels que la fabrication d'une palette variée de charges colorantes d'origine naturelle, compatibles chimiquement (et durablement) avec le milieu cimentaire des bétons.

Le béton est un matériau faiblement chromatique, dont la « couleur » perçue par l'œil varie sur une échelle de gris, allant du blanc au gris foncé selon le ciment utilisé. L'obtention d'un béton aux couleurs vives et variées, passe nécessairement par l'ajout de pigments [1], soit dans la masse soit sous forme de revêtement extérieur de type peinture. Ces solutions, fonctionnelles et couramment utilisées, présentent cependant des inconvénients d'ordre environnemental, qui pourraient être amoindris par l'utilisation d'une nouvelle gamme de pigments hybrides naturels de type « Maya ».

Ces pigments sont composés d'une argile, la sépiolite, et de molécules colorantes organiques. Ils possèdent les propriétés intrinsèques de chaque constituant plus les propriétés apportées par interactions entre ces constituants. Ces pigments sont sans éléments traces métalliques (ETM), antibactériens et ils renforcent l'adhérence sur de nombreux supports [2,3]. De plus, il y a un effet synergique entre l'argile et la molécule incorporée : la molécule devient plus résistante aux agressions externes et la structure de l'argile est plus stable en température [4]. Cette étude a pour vocation d'identifier et de caractériser les modifications de l'état de surface du béton et la durabilité de la couleur induite par ces pigments. Nous présenterons des bétons à base de ciment gris et blanc colorés avec ces pigments. L'analyse colorielle ainsi que la stabilité aux UV de ces bétons seront discutées.

[1] E. Gueit. Thèse de doctorat : Coloration superficielle du béton, Mines ParisTech (2012)

[2] N. Volle et al. Composites Science and Technology. 71 (2011) 1685 – 1691

[3] N. Volle et al. Materials Chemistry and Physics. 134 (2012) 417– 424

[4] S. Ovarlez et al. Microporous Mesoporous Materials. 142 (2011) 371 – 380

# CM-04-1444

## Nouveaux matériaux à base de silicones fonctionnels

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1444

**M. Feder.**

**Bluestar Silicones - St.fons (France).**

Dans la famille des polymères et des matériaux de synthèse, les produits à base de silicones représentent une classe à part du fait de leurs propriétés caractéristiques alliant très basse Tg, faible tension superficielle, haute tenue thermique et résistance au feu, innocuité, adhérence et anti-adhérence.

Cette combinaison de performances en fait un matériau de choix pour de nombreuses applications et des marchés très variés, notamment celui de la construction (joints d'étanchéité), le secteur des transports, de l'aéronautique, de l'électroménager et des panneaux photovoltaïques (colles), le médical (par ex les cathéters), et la confection de supports anti-adhérents (papiers pour support d'étiquettes autocollantes, ou pour la cuisson alimentaire).

Notre communication se concentrera sur leurs applications dans le domaine des revêtements pour les textiles techniques, pour lequel de nouveaux matériaux ont été développés ces dernières années afin d'apporter de nouvelles fonctionnalités, en plus de celles plus classiques d'hydrofugation durable (Advantex®), d'antiglisse (bas autoporteurs, et bas de contention), ou de protection thermique (airbags) :

- apport de possibilités de collage et d'étanchéité, pour l'assemblage,
- réduction du coefficient de friction, et propriétés d'antislissure,
- propriétés d'amortissement (gels) et d'adhérence instantanée et modulable (tack).

Ces nouvelles technologies vont permettre d'élargir le champ d'application de ces matériaux notamment dans le domaine du médical, des produits pour la construction, ainsi que pour la confection de textiles de protection ou fonctionnels.

# **CM-04-1459**

## **Propriétés mécaniques de films hybrides PMMA-nanotubes de carbone : les bénéfices de la modification de surface par la voie diazonium combinée à une polymérisation contrôlée**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1459**

**F. Mammeri <sup>1</sup>, J. Teyssandier <sup>1</sup>, E. Le Bourhis <sup>2</sup>, M.M. Chehimi <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>ITODYS / Université Paris Diderot - Paris (France), <sup>2</sup>Institut P' / Université de Poitiers - Poitiers (France).**

Les nanotubes de carbone (NTC) présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles et sont, de ce fait, extrêmement prometteurs pour des applications en science des matériaux et notamment comme renfort de polymères. Néanmoins, leur manipulation reste assez complexe car la nature graphitique et hydrophobe de leur surface les rend difficilement dispersables dans les solvants et monomères organiques courants ou dans des polymères. En revanche, la fonctionnalisation des NTC par modification chimique de leur surface par des groupements fonctionnels (réactifs ou pas) peut permettre de les intégrer dans des systèmes organiques, inorganiques ou biologiques.

Plusieurs nanocomposites constitués de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de nanotubes de carbone ont été préparés ; leurs propriétés mécaniques ainsi que la dispersion des NTC au sein de la matrice polymère ont été étudiées. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur l'influence de la chimie effectuée sur les parois latérales des NTC par une voie de chimie douce basée sur l'utilisation de sels d'aryldiazonium afin de générer des fonctions COOH réactives pour enfin introduire des groupements méthacrylate de taille variable.

Nous avons ainsi greffé soit de simples groupes méthacrylate par le greffage du méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MPTMS) soit des macromolécules, sous la forme de brosses de PMMA générées par polymérisation radicalaire par transfert d'atome directement initiée à partir de la surface des NTC (SI-ATRP). Les nanotubes de carbone, natifs et modifiés ont été caractérisés par spectroscopies XPS et Raman avant d'être introduits dans une matrice de PMMA préalablement synthétisé. Des films minces hybrides ont ensuite été préparés par spin-coating.

La dureté et le module élastique de tous les hybrides ont été mesurés par nanoindentation. Les propriétés mécaniques des hybrides préparés par la combinaison des procédés voie-diazonium / SI-ATRP sont plus élevées que pour les autres hybrides, suggérant une meilleure dispersion des nanocharges carbonées. En effet, les enchevêtrements des brosses de polymères greffées à la surface des NTC avec les macromolécules du PMMA préformé entraînent une diminution du volume libre et par conséquent de la mobilité des chaînes, favorisant ainsi une augmentation des propriétés mécaniques des hybrides.



# CM-04-1469

## Adsorption et réactivité de phosphates et de ribose sur des surfaces minérales – Chimie prébiotique des nucléotides

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

# #CM-04-1469

T. Georgelin <sup>1</sup>, M. Akouche <sup>1</sup>, M. Jaber <sup>1</sup>, M.C. Maurel <sup>2</sup>, Y. Millot <sup>3</sup>, J.F. Lambert <sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Laboratoire de Réactivité de Surface - Ivry-sur-Seine (France), <sup>2</sup>ISyEB - Paris (France), <sup>3</sup>Laboratoire de Réactivité de Surface - Paris (France).

Les nucléotides et plus largement l'ADN et l'ARN, jouent un rôle fondamental dans le métabolisme anabolique et sont considérés comme des molécules de haute énergie libre. Dans l'hypothèse du monde d'ARN, leur synthèse pose un problème majeur de chimie en ce sens que leur formation est thermodynamiquement impossible en solution aqueuse. Même si le modèle du monde d'ARN permet d'expliquer les étapes ultérieures de l'évolution métabolique, il reste à résoudre le problème de l'apparition des nucléosides mais aussi de leur phosphorylation. Depuis les années 1950 et les travaux de Bernal, le rôle des surfaces minérales sur la synthèse prébiotique de biopolymères a été mis en évidence, principalement sur la condensation peptidique [1, 2] ou sur la synthèse de polyphosphates. Au-delà de cette preuve de concept, il reste encore beaucoup de questions à soulever, principalement sur les interactions molécules/surfaces et les mécanismes, à l'échelle moléculaire, de condensation.

Dans ce contexte, notre travail a pour objectif d'identifier l'influence de surfaces minérales (silice, argiles) sur la phosphorylation et la stabilisation de ribofuranose. Nos résultats ont montré que ces différentes surfaces étaient capables de promouvoir et de catalyser très nettement la formation de la liaison phosphate suite à une activation thermique, mimant un processus de déshydratation [3]. En parallèle, l'adsorption de D-ribose, molécule instable en solution, a été réalisée sur différentes surfaces. Nos résultats préliminaires en RMN du solide et en FTIR ont montré une forte stabilisation du ribose, principalement la silice. La réactivité thermique de la molécule adsorbée, la nature des polymorphes immobilisés et la phosphorylation de cette molécule ont été étudiées.

[1] J.-F. Lambert, *Orig. Life and Evol. Biosph.* 38(3), 211-242 (2008).

[2] M. Jaber, J. Spadavecchia, H. Bazzi, T. Georgelin, F. Costa-Torro, J.-F. Lambert, *Amino Acids*, 45(2), 403-406

[3] T. Georgelin, M. Jaber, T. Onfroy, A.A. Hargrove, F. Costa-Torro, J.-F. Lambert, *J. Phys. Chem. C*, 117(24), 12579-12590 (2013)

# CM-04-1515

## Modèle expérimental et théorique de la surface des composites polymères

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1515

T. Duguet, C. Bessagnet, M. Aufray, J. Esvan, C. Charvillat, C. Lacaze-Dufaure.

CIRIMAT, CNRS-Univ. Toulouse - Toulouse (France).

Notre groupe a une activité partenariale importante dans le domaine du traitement de surface de pièces composites pour le spatial. Les traitements confèrent des propriétés fonctionnelles telles que la conductivité électrique, l'écrantage électromagnétique, ou des propriétés de réflectivité optique. La durabilité des pièces (cyclage thermique en orbite, vibrations lors du lancement) est subordonnée à l'adhérence film/substrat, ce qui implique aussi de développer des interfaces robustes.

Nos travaux ont été concrétisés par des brevets et la création d'un laboratoire commun avec une société partenaire. Cependant, notre méthode et les méthodes de traitement de surface disponibles dans la littérature sont issues d'études empiriques, et l'on trouve difficilement un traitement généralisable et/ou transférable. D'un point de vue général, nous devons augmenter notre connaissance de la réactivité chimique de la surface, des réactions chimiques hétérogènes lors du dépôt, de la germination-croissance, ou encore des mécanismes d'adhésion. Dans un premier temps, nous avons l'ambition de développer une méthodologie qui permettra de modéliser la surface des matériaux polymères, et notamment des polymères thermodurcissables de la famille des poly-époxydes.

Afin de lever le verrou posé par le désordre structural, nous présentons une étude expérimentale et théorique originale. La méthodologie consiste à synthétiser des surfaces propres, homogènes chimiquement, et sans défaut, à l'échelle nanométrique, et à comparer les résultats de caractérisation à ceux de calculs ab initio réalisés sur un réseau de macromolécules modèle. Le protocole de synthèse du poly-époxy modèle est validé par des caractérisations DSC, FTIR, AFM, et XPS, montrant que la rugosité ( $R_a < 1 \text{ nm}$ ) et la densité de défauts ( $0,21 \mu\text{m}^{-2}$ ) sont très

faibles, et que la surface est homogène. Les résultats obtenus par calcul *ab initio* permettent de juger de l'adéquation entre surface modèle et structure déterminée expérimentalement. Cette connaissance approfondie des propriétés de surface du poly-époxyde modèle permettra à terme de générer une surface pour étudier l'adsorption d'espèces atomiques et moléculaires. Nous avons débuté la cartographie de l'énergie d'adsorption d'atomes métalliques, qui devra être comparée à la densité de germination lorsqu'un film mince de métal (< 1 monocouche) est formé.

# **CM-04-1590**

## **Nanotubes de carbone biparois : évaluation quantitative de leur purification, compétition entre purification et dégradation, utilisation du remplissage pour évaluer leur ouverture.**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1590**

**P. Lonchambon, T. Bortolamiol, P. Lukanov, A.M. Galibert, B. Soula, L. Datas, E. Flahaut.**

**Institut Carnot CIRIMAT, UMR CNRS 5085, Université de Toulouse 31062 -  
Toulouse (France).**

Quelle que soit la méthode de synthèse des nanotubes de carbone (NTC), leur pureté initiale est souvent insuffisante et nécessite le plus souvent des traitements ultérieurs afin d'éliminer soit des résidus catalytiques (métaux, support oxyde), soit d'autres impuretés carbonées qui se forment simultanément (carbone désorganisé). Ces traitements sont le plus souvent réalisés en milieu liquide, grâce à des acides oxydants ou des combinaisons d'oxydants en milieu acide. Dans tous les cas, une compétition entre purification et dégradation par oxydation a lieu, conduisant à l'endommagement des extrémités des NTC puis des parois. Dans la plupart des cas, ces traitements génèrent aussi nombre de fragments carbonés carboxylés qui finissent par se redéposer sur les NTC (et qui peuvent être éliminés par un lavage par une solution basique). Cet endommagement conduit généralement à l'ouverture des NTC, surtout lorsque leur nombre de parois est faible. Dans ces travaux, nous présentons une comparaison quantitative de différentes méthodes de purification des NTC, ainsi que leurs effets respectifs sur les résidus catalytiques et / ou les impuretés carbonées. L'effet d'ouverture des NTC est mis en évidence par microscopie électronique à transmission haute résolution mais aussi de manière indirecte par leur remplissage en solution par du nitrate d'uranyle.

Référence : T. Bortolamiol, P. Lukanov, A.-M. Galibert, B. Soula, L. Datas, P. Lonchambon, E. Flahaut, Carbon, soumis

Figure : Observation en MET-HR de NTC biparois remplis en solution par du nitrate d'uranyle.

# **AF-04-1602**

## **Influence de la structure de groupements carboxy greffés à la surface d'électrodes de carbone sérigraphiées sur la détection du plomb**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#AF-04-1602**

**S. Bouden <sup>1</sup>, A. Chausse <sup>1</sup>, N. Bellakhal <sup>2</sup>, C. Vautrin-UI <sup>2</sup>.**

<sup>1</sup>LAMBE - Evry (France), <sup>2</sup>LCAE - Tunis (Tunisie).

Le greffage par réduction de sels de diazonium est une méthode puissante et simple permettant de fonctionnaliser de très nombreuses surfaces conductrices ou semi-conductrices par greffage de nanocouches porteuses d'une grande variété de fonctions organiques [1].

Le choix de sels de diazonium, porteurs de fonctions carboxyliques et présentant ainsi des propriétés complexantes vis-à-vis des cations métalliques permet d'élaborer des électrodes fonctionnalisées qui peuvent être utilisées pour la détection de polluants métalliques à l'état de trace dans l'environnement [2-3].

Afin de permettre l'analyse des cations métalliques toxiques, le choix des électrodes de travail porte sur des électrodes de carbone sérigraphiées permettant ainsi l'obtention d'un grand nombre d'électrodes à faible coût avec une bonne répétabilité et une bonne reproductibilité.

L'objectif de l'étude présentée est de déterminer l'influence de la structure du sel de diazonium précurseur de l'électro-greffage des électrodes de carbone sérigraphiées, sur leurs performances analytiques.

Les groupements carboxyliques, portés par les sels de diazonium, diffèrent par leur nombre, leur caractère aromatique, aliphatique ou oléfinique ou par leur position sur le noyau aromatique.

Lors des travaux présentés, une comparaison de la sensibilité et de la sélectivité des différentes électrodes fonctionnalisées, vis-à-vis de la détection électrochimique de Pb(II), sera effectuée et corrélée à la structure des sels concernés.

[1] A. Chaussé, M. Chehimi, N. Karsi, J. Pinson, F. Podvorica and C. Vautrin-UI, The electrochemical reduction of diazonium salts on iron electrodes: The formation of covalently bonded organic layers and their effect on corrosion. *chem. Mater.* 14 (2002) 392-400.

[2] S. Betelu, C. Vautrin-UI, and A. Chaussé, Novel 4-carboxyphenyl-graphited screen-printed electrode for trace Cu (II) determination. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 383-386.

[3] S. Bouden, A. Chaussé, S. Dorbes, O. El Tall, N. Bellakhal, M. Dachraoui and C. Vautrin-UI, Trace lead analysis based on carbon-screen-printed-electrodes modified via 4-carboxy-phenyl diazonium salt electroreduction. *Talanta*, 106 (2013) 414-421.



# **AF-04-1605**

## **PMMA/PMMA-G-CLOISITE: INTEREST OF MASTERBATCH TECHNIQUE TO ENHANCE THE THERMAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(METHYL METHACRYLATE)**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

**#AF-04-1605**

**D. Lerari <sup>1</sup>, A. Benaboura <sup>2</sup>.**

**<sup>1</sup>CRAPC - Alger (Algérie), <sup>2</sup>USTHB - Alger (Algérie).**

Exfoliated nanocomposites are prepared by dispersion of poly(methyl methacrylate) (PMMA) grafted montmorillonite nanohybrids used as masterbatches in PMMA matrix.

The PMMA-grafted clay nano-hybrids with high inorganic content are synthesized by atom transfer radical polymerization of MMA between silicate layers organomodified by alkylammonium bearing a halide function.

These highly filled PMMA nano-hybrides (~30wt% in inorganics) are dispersed as masterbatches in commercial PMMA by melt blending (1-3). PMMA nanocomposites-based masterbatch containing 3wt% of inorganics are accordingly prepared. For sake of comparison the direct blend PMMA/organomodified clay is also prepared. The clay dispersion is examined by Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and transmission electron microscopy (TEM). The thermal properties are studied by TGA and discussed both as a function of the clay dispersion and of the matrix /clay interaction (4, 5).

# AF-04-1639

## The electrical and capacitive characterisation of heterojunction of n-ZnO/p-Si deposited by spray pyrolysis and DC reactive sputtering

04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

### #AF-04-1639

N. Zebbar <sup>1</sup>, M.S. Aida <sup>2</sup>, A. Boughelout <sup>3</sup>, M. Kechouane <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Enseignant, chercheur - Alger (Algérie), <sup>2</sup>Enseignant, chercheur - Constantine (Algérie), <sup>3</sup>Etudiant - Alger (Algérie).

The aim of this work is to study the behavior of heterojunction based on n-ZnO/p-Si deposited by chemical and physical techniques of deposition.

The first technique is the spray pyrolysis, we used the non aqueous spray solution of zinc acetate ( $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ ); the molarity and temperature of deposition were fixed at 0.1 M and 350°C respectively. The other heterojunction were elaborated by DC reactive sputtering with the ambient gas (Ar+O<sub>2</sub>) held at a constant total pressure of 0.7 mbar at 100 °C, this samples have undergone the thermal annealing at 300°C for 1 hour under vacuum ( $2 \cdot 10^{-5}$  mbar).

The current-voltage (J-V-T) characteristics of all heterojunction exhibit non linear and rectifying characteristics with relatively small current leakage in the reverse direction. These characteristics revealed that the forward current was limited by a trap assisted multi-step tunneling (MTCE) in lower bias region ( $0.3 < V < 0.5$ ) [1, 2].

The activation energy determined from the saturation current and the junction built-in potential determined from C-V characteristics were respectively 0.22 eV and 1.87 V for samples deposited by spray pyrolysis and they are respectively 0.14 eV and 2.6 V for samples deposited by DC reactive sputtering. This approach results that other teams have found [3, 4].

In the reverse bias and at the lower frequencies, the apparitions of pick of capacitance indicate that the samples elaborated by CVD technique, presented a height density of states at the interface between ZnO and Si substrate.

# **KN-04-1648**

## **Modifications de surfaces de transducteurs électrochimiques à base de carbone nanostructuré : nanotubes et nanowalls**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#KN-04-1648**

**C. Thobie <sup>1</sup>, P.Y. Tessier <sup>2</sup>, C. Delacôte <sup>1</sup>, A. Djouadi <sup>2</sup>, M. Boujtita <sup>1</sup>.**

**<sup>1</sup>CEISAM - Nantes (France), <sup>2</sup>IMN - Nantes (France).**

L'intégration de matériaux à base de carbone nanostructuré est importante pour le développement de nouvelles générations de biocapteurs basés sur des réactions de transfert direct d'électrons (TDE) plus performantes en termes de sensibilité et sélectivité. Dans ce contexte, nous avons exploré la possibilité de combiner des procédés de synthèse par plasmas froids et des procédés de fonctionnalisation de surface par des systèmes de biorecognition. Les objectifs immédiats et intermédiaires sont (i) d'apporter une meilleure compréhension des mécanismes de réaction de TDE entre les nanostructures et les molécules biologiques (ii) d'étendre les résultats à d'autres applications telles que les immunocapteurs et les capteurs d'ADN.

Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des nanotubes de carbone directement sur une couche mince de carbone amorphe par des procédés plasmas froids [1,2]. Le procédé de synthèse développé est compatible avec les techniques de fabrication des composants utilisées en microélectronique et microtechnologie sur substrat silicium ce qui permet d'envisager l'intégration de telles électrodes dans des puces de silicium pour des applications biocapteurs. Le recours à ce procédé d'intégration des nanotubes limite les contaminations parasites possibles lors d'un greffage classique des nanotubes par voie chimique, de plus il est possible d'y contrôler leur densité. La caractérisation électrochimique a montré un bon contact ohmique entre les nanotubes et le film de carbone amorphe, et une bonne réactivité électrochimique. Les résultats obtenus après fonctionnalisation de la surface de l'électrode par une couche de biorecognition, ont montré un établissement d'un mécanisme de transfert direct d'électron avec une augmentation significative de la sensibilité des mesures [3].

- 1- Luais, E., Boujtita, M., Gohier, A., Tailleur, A., Casimirius, S., Djouadi, M.A., Granier, A., Tessier, P.Y.(2009) Applied Physics Letters, 95 (1), art. no. 014104,
- 2- Luais, E., Boujtita, M., Gohier, A., Tailleur, A., Casimirius, S., Djouadi, M.A., Granier, A., Tessier, P.Y.(2008) Nanotechnology, 19 (43), art. no. 435502,
- 3- Luais, E., Thobie-Gautier, C., Tailleur, A., Djouadi, M.-A., Granier, A., Tessier, P.Y., Debarnot, D., Poncin-Epaillard, F., Boujtita, M. (2010) Electrochimica Acta, 55 (27), pp. 7916-7922.

# CM-04-1664

## Importance de la réactivité de surface d'oxydes métalliques en photocatalyse

### 04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique

## #CM-04-1664

**C. Chaneac.**

**UPMC-CNRS - Paris (France).**

F. Dufour, T. Saison, M.A. Lavergne, O. Durupthy, S. Cassaignon, C. Chanéac\*

Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, Collège de France, UMR 7574, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

Par absorption de la lumière solaire ou artificielle, un photocatalyseur peut dégrader des molécules organiques pouvant aller jusqu'à leur minéralisation en dioxyde de carbone et en eau. Ce procédé de dégradation qui s'inscrit dans une démarche de développement durable, a fait naître de nombreuses applications dans les domaines de la dépollution de l'eau et de l'air et également pour l'élaboration de matériaux autonettoyants. Le dioxyde de titane est le photocatalyseur le plus industrialisé de nos jours grâce à son fort pouvoir oxydant sous irradiation, sa stabilité chimique et thermique, sa non toxicité et son faible coût. Cependant  $\text{TiO}_2$  n'absorbe que dans le domaine de l'ultraviolet, ainsi seulement une faible partie du spectre solaire (4%) est exploitée et son utilisation pour des applications en intérieur n'est pas possible.

Parmi les photocatalyseurs actifs dans le domaine du visible, les oxydes mixtes de bismuth occupent une place importante et semblent prometteurs. Toutefois, qu'il s'agisse des oxydes de titane ou de bismuth, la disparité des résultats publiés montre que les mécanismes mis en jeu sont plus complexes qu'ils n'y paraissent. L'efficacité du matériau ne se limite pas à sa structure cristalline et il est nécessaire d'explorer plus finement les propriétés physico-chimiques de surface en lien avec la morphologie du matériau.

Les travaux que nous avons menés se sont focalisés sur la relation entre l'acidité de surface des matériaux et leurs propriétés photocatalytiques. Les propriétés de surface, discutées en termes d'acidité de Lewis et de Bronsted, de  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  ont été comparées à celles de particules de  $\text{TiO}_2$  de morphologie très différentes. Nous avons également comparé l'efficacité de ces photocatalyseurs et leur aptitude à générer des radicaux hydroxyles et superoxydes. L'ensemble de ce travail a permis de déterminer les potentialités et les limitations de ces photocatalyseurs et de montrer la part très importante du processus de photosensibilisation lors de la dégradation de certains polluants.

Saison T., Gras P., Chemin N., Chanéac C., et al. J. Phys. Chem. C, 2013, 117, 22656-22666

M. Ali Ahmad, B. Prelot, F. Dufour, O. Durupthy, et al., J. Phys. Chem. C, 117 2013 pp 4459–4469

# **CM-04-1669**

## **Reactivity to hydrogen of silicon in silicene sheets**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#CM-04-1669**

**D. Beato-Medina, E. Salomon, G. Le Lay, T. Angot.**

**Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM UMR 7345 - Marseille (France).**

For practical applications, it is important to investigate the reactivity of silicene towards gases, and more specifically hydrogen. Indeed, hydrogenation may lead to Si-H bonds formation and thus modify the properties of silicene. There are actually several theoretical papers dealing with hydrogen interaction but no experimental study [1-4]. Depending on the degree of hydrogenation of silicene, it was calculated that the gap could be modified and controlled. In addition, hydrogenating silicene offers the possibility of synthesizing silicane, the silicon analog of graphane, a new material that might overcome some limitations of silicon for optoelectronic applications [2,5]. Within this context, we have examined the interaction between silicene and atomic hydrogen by high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), low-energy electron diffraction (LEED) and scanning tunneling microscopy (STM). In this way, we have studied in detail the hydrogen chemisorption and conformation on silicene at room temperature, from the very first steps of adsorption up to hydrogen saturation. From these observations, we will discuss on the possible mechanisms that would lead to a silicene to silicane transformation.

[1]: L. C. Lew Yan Voon et al., Appl. Phys. Lett. 97,163114 (2010)

[2]: M. Houssa et al., Appl. Phys. Lett. 98, 223107 (2011)

[3]: J. C. Garcia et al., J. Phys. Chem. C 115, 13242 (2011)

[4]: Y. Ding et al., Appl. Phys. Lett. 100, 083102 (2012)

[5]: L. B. Drissi et al., J. Phys. : Condens. Matter 24, 485502 (2012)



# **AF-04-1676**

## **EFFECT OF TEMPERATURE ON TERPENIC COMPOUNDS RETENTION IN CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation  
physicochimique**

**#AF-04-1676**

**A. Touabet, S. Bouzouane.**

**USTHB-Fac. Chimie - Alger (Algérie).**

The use of capillary gas chromatography as a powerful separation technique in the analysis of complex mixtures such as natural products, both from a qualitative and quantitative standpoint, has proved to be unvaluable. However, in spite of the high resolution capability of fused silica capillary columns, the analysis of essential oils often shows coelution of some terpenic compounds which share certain similarities, regardless of their structural diversity.

This work describes the retention behaviour on two fused silica capillary columns of two series of common monoterpenic components, the first one including fourteen aliphatic and cyclic hydrocarbons and the second fifteen oxygenated terpenoids. Retention indices of the studied solutes were calculated using a numerical interpolation method in isothermal conditions in the range 60°-120°C for the first series and 90°-160°C for the second one. Most solutes show regular slightly increasing curves with different slopes, which means that the elution order depends on the experimental temperature programme. On the other hand, retention indices greatly depend on the molecular structure as they increase in the order tricyclic, bicyclic, monocyclic and aliphatic skeleton, but also on the position of unsaturated bonds.

In the case of oxygenated compounds, a similar correlation is observed between retention index increments and molecular structure, the influence of functional groups being less important. For all the studied solutes, retention indices are higher on the polar column which allowed a better separation. Nevertheless, for some interesting couples, a higher resolution is obtained on the non-polar column over all the studied

temperature range. The elution order of the studied terpenic components was compared to that observed for some essential oils separated in programmed temperature conditions.

# **KN-04-1745**

## **Variété d'applications des films de type a-SiC(NO):H élaborés par PACVD d'organosiliciés**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#KN-04-1745**

**L. Thomas.**

**PROMES/CNRS-UPVD - Perpignan (France).**

Les films minces de la famille a-SiC(NO):H déposés par PACVD à partir d'organosiliciés sont depuis quelques années utilisés par la communauté pour de très nombreuses applications. Elaborés par couplage entre des excitations plasma allant des basses (qq kHz) aux très hautes fréquences (microondes), et des organosiliciés à liaisons fonctionnelles variées (TMS, TEOS, HMDSO, HMDSN.... dilués ou non dans des gaz réactifs), leur compositions peut varier de structures oxydes (SiO(C):H), à carbures (SiC:H), à nitrures (SiN:H-like), à carbonitrures (a-SiCN:H).

Selon les conditions d'élaboration, on peut leur conférer : i) des faibles ou de hauts indices optiques, ii) des propriétés d'isolation électriques pour la microélectronique, iii) une excellente tenue thermomécanique sous fortes charges, iv) des propriétés tribologiques pour l'économie d'énergie dans l'automobile ou l'aéronautique, v) des propriétés antireflet et de passivation pour le photovoltaïque à base de silicium cristallin, vi) ou plus récemment des caractéristiques de sélectivité spectrale pour la conversion thermodynamique de l'énergie solaire lorsque utilisés comme matrice dans des systèmes céramiques/métaux.

Nous illustrerons, aux travers de quelques exemples marquant, justifiés à partir de corrélations entre plasma/composition des films/propriétés fonctionnelles, le potentiel de cette famille de matériaux en couches minces dont la croissance, contrôlée par les paramètres plasma (mode d'excitation du plasma, chimie des espèces neutres créés dans la décharge, effet du bombardement ionique [structuration, sélectivité de pulvérisation], température de surface), donne lieu à une grande adaptabilité des fonctions.

# **KN-04-1746**

## **Caractérisation structurale et microstructurale de matériaux mal cristallisés par analyse de la fonction de distribution de paires.**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#KN-04-1746**

**C. Taviot-Guého.**

**UMR 6296 - Aubière (France).**

L'étude de la structure locale des matériaux est importante pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques car celles-ci sont très souvent directement liées à des interactions à courte ou moyenne distance. Des mesures en diffraction et diffusion des rayons X haute résolution, enregistrées à grand Q, permettent d'aborder de manière précise la description structurale et la microstructure de matériaux mal cristallisés notamment via l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF).

Historiquement, l'analyse de la fonction de distribution de paires a été utilisée pour caractériser l'ordre local dans les composés amorphes à partir de données de diffraction aux grands angles. Dans les années 1990, des applications ont commencé à apparaître pour les solides cristallisés pour lesquels une structure locale différente de la structure moyenne joue un rôle important pour la compréhension des propriétés physiques. Plus récemment, l'analyse PDF a connu de nouveau développement grâce à l'intérêt qu'elle présente pour l'étude des nano-composés, également parce qu'il est possible de mener ces mesures en laboratoire sur des diffractomètre équipés de détecteurs qui concilient haute énergie et haute résolution.

La fonction de distribution de paires représente en quelque sorte un histogramme des distances interatomiques dans un composé, indépendamment de son état cristallin ou amorphe et ceci dans une grande gamme d'échelles allant de l'ordre local (quelques Å) à la structure à moyenne portée (quelques dizaines de nm).

Dans cet exposé, seront passés en revue des résultats obtenus récemment sur la caractérisation structurale et microstructurale de matériaux mal cristallisés par analyse de la fonction de distribution de paires.

# **KN-04-1748**

## **Contribution de l'analyse ToF-SIMS à l'étude à haute sensibilité du transfert contenant vers contenu pour des emballages plastiques dans le domaine pharmaceutique**

### **04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

## **#KN-04-1748**

**C. Pouech, C. Bordes, P. Lantéri, C. Cren, D. Léonard.**

**UMR 5280 ISA - Villeurbanne (France).**

Un intérêt croissant pour les matières plastiques a été constaté au cours de ces dernières années. Cet engouement peut notamment s'expliquer par le fait que les matériaux polymères sont considérés comme étant solides, légers, malléables, recyclables et transformables. Ces remarquables propriétés sont en particulier dues à la présence d'additifs dans la matrice polymérique. Aussi, les matières plastiques sont employées dans de nombreux domaines d'applications dont le domaine du conditionnement.

Toutefois, l'inertie d'un emballage est rarement totale. Le phénomène de migration des additifs du contenant vers le contenu doit notamment être appréhendé car la qualité, l'efficacité et la sûreté du contenu peuvent être remises en cause. Les réglementations imposent alors le nombre, la nature, et les quantités maximales des additifs à incorporer dans le matériau polymère utilisé. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés aux additifs autorisés par la Pharmacopée Européenne dans la formulation des contenants en matériaux polymères, à quelques additifs couramment employés dans d'autres domaines d'applications, et à certains produits de dégradation des additifs les plus couramment utilisés.

La technique de spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) a alors été mise en œuvre afin d'identifier, parmi les 25 molécules étudiées, les additifs présents en extrême surface des matériaux polymères. La démarche d'identification des additifs à la surface des polymères a alors consisté à attribuer à

chaque molécule de l'étude, grâce à l'utilisation d'outils statistiques et d'outil d'aide à la décision, une empreinte moléculaire qui lui est caractéristique. Cette démarche d'identification a alors été appliquée à 6 contenants en matériaux polymères, et a permis d'identifier différents additifs à la surface de chaque matériau. Aussi, afin de répondre au challenge analytique d'identification des transferts entre contenant et contenu de manière optimale, nous avons également comparé les additifs identifiés à la surface des 6 matériaux polymères par la technique ToF-SIMS avec ceux qui ont été détectés dans les solutions aqueuses ayant été mises en contact dans différentes conditions avec les matériaux polymères (solutions analysées par SPE-UHPLC-MS/MS). Finalement, nous avons été en mesure de mettre en évidence, pour chaque matériau polymère étudié, le phénomène de migration des additifs depuis la surface des matériaux polymères vers les solutions aqueuses.

# **AF-04-1783**

## **STUDY OF THE FORMATION AND STABILITY OF A MODEL CATALYST ON MgO**

**04 - Surfaces fonctionnalisation et caractérisation physicochimique**

**#AF-04-1783**

**F. Baara, A. Chemam.**

**Département de physique - Annaba (Algérie).**

STUDY OF THE FORMATION AND STABILITY OF A MODEL CATALYST ON MgO

F.Baara<sup>1</sup> , A.Chemam<sup>2\*</sup>

1 Badji Mokhtar Annaba University, Faculty of Sciences, LESIMS, BP 12-23000-Annaba-Algeria.

2 Preparatory School for Science and technology ,BP 218 -23000-Annaba-Algeria

\*corresponding author: a.chemam@epst-annaba.dz

**Abstract:** We performed the calculations and recounts the various parameters related to the first quantitative study on the nucleation and growth of a model catalyst dispersed Pd / MgO (100).

The formation of small particles of palladium by vacuum deposition of epitaxial layers of MgO, prepared in situ, has been studied by transmission electron microscopy and electron diffraction at high energy.

The experimental results are interpreted according to the theory of random nucleation.



From this theory, the experimenters get the energy of adsorption and diffusion of palladium on MgO (100). In this study, we were able to vary the average size  $D$  of particles 8-35 Å , density  $n$  of 0.6 to 3.1012 cm<sup>-2</sup> and the covered area  $A$  of the substrate surface of 0.4 to 15 percent.

Keywords: Model Catalyst, Palladium, MgO, Random Nucleation.

**MATÉRIAUX**

**2014**

24-28 nov.

Montpellier

# Index des auteurs

# Index des auteurs :

## A

Abdmeziem K. [00279](#) | AF-04-279  
Abusleme J. [00616](#) | AF-04-616  
Agboton A. [00945](#) | CM-04-945  
Ahmad A. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368  
Aida M.S. [00165](#) | AF-04-165, [01639](#) | AF-04-1639  
Ait Aissa K. [00945](#) | CM-04-945  
Akouche M. [01469](#) | CM-04-1469  
Alaterre J. [01391](#) | CM-04-1391  
Alauzun J. [01010](#) | CM-04-1010  
Allaoui O. [00010](#) | CM-04-10  
Altuntas P. [00945](#) | CM-04-945  
Alvarez L. [01339](#) | CM-04-1339  
Amara M. [01344](#) | AF-04-1344  
Ammar M.R. [00965](#) | AF-04-965  
Andrieux M. [00485](#) | AF-04-485  
Anglaret E. [00069](#) | AF-04-69  
Angot T. [01669](#) | CM-04-1669  
Ansart F. [00051](#) | CM-04-51  
Arenal R. [01339](#) | CM-04-1339  
Arous O. [01344](#) | AF-04-1344  
Atli A. [01248](#) | CM-04-1248  
Aubry P. [00102](#) | CM-04-102  
Audin C. [01216](#) | CM-04-1216  
Aufay M. [01515](#) | CM-04-1515  
Auroux A. [00890](#) | AF-04-890  
Ausset P. [01324](#) | AF-04-1324  
Azdad Z. [00765](#) | CM-04-765  
Azouigui S. [00064](#) | AF-04-64

## B

Baara F. [01783](#) | AF-04-1783  
Babonneau F. [00938](#) | CM-04-938  
Baccile N. [00938](#) | CM-04-938  
Bacharouche J. [00463](#) | CM-04-463  
Bagtache R. [00279](#) | AF-04-279  
Bantignies J.L. [01339](#) | CM-04-1339  
Barnabé A. [00656](#) | AF-04-656  
Baron S. [00370](#) | CM-04-370  
Bassi M. [00616](#) | AF-04-616  
Bazinette R. [00620](#) | CM-04-620  
Beato-Medina D. [01669](#) | CM-04-1669  
Bellakhal N. [01602](#) | AF-04-1602  
Bellot-Gurlet L. [01384](#) | CM-04-1384  
Belmahi M. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368  
Benaboura A. [01605](#) | AF-04-1605  
Benayoun S. [00170](#) | AF-04-170, [00573](#) | CM-04-573  
Benoit R. [00295](#) | CM-04-295  
Bensaadi S. [01344](#) | AF-04-1344  
Bensalem S. [00945](#) | CM-04-945  
Bernard C. [00765](#) | CM-04-765  
Bertagna V. [00295](#) | CM-04-295  
Berthier S. [00508](#) | CM-04-508  
Besana G. [00616](#) | AF-04-616  
Bessaguet C. [01515](#) | CM-04-1515  
Beyou E. [01059](#) | CM-04-1059  
Bidoret J.S. [00370](#) | CM-04-370  
Blanc C. [00102](#) | CM-04-102,  
Blanc J.L. [01112](#) | CM-04-1112  
Bordes C. [01748](#) | KN-04-1748  
Bortolamiol T. [01590](#) | CM-04-1590

Bouarour B. [00010](#) | CM-04-10  
Bouden S. [01602](#) | AF-04-1602  
Boughelout A. [01639](#) | AF-04-1639  
Bouhouche S. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166  
Bouhtiyya S. [00064](#) | AF-04-64  
Boujtita M. [01648](#) | KN-04-1648  
Boukerma K. [00586](#) | CM-04-586  
Boulc'h F. [01048](#) | AF-04-1048  
Boulmer-Leborgne C. [00965](#) | AF-04-965  
Bouloufa A. [00972](#) | CM-04-972  
Bourgeois S. [00815](#) | CM-04-815  
Bousquet I. [00293](#) | CM-04-293  
Bousquet A. [00752](#) | AF-04-752, [00765](#) | CM-04-765, [00767](#) | AF-04-767  
Bousta F. [00938](#) | CM-04-938  
Bouzouane S. [01676](#) | AF-04-1676  
Brasme C. [01074](#) | CM-04-1074  
Brightet A. [00060](#) | AF-04-60  
Brulez A.C. [00170](#) | AF-04-170  
Brusseau S. [00616](#) | AF-04-616  
Budinská Z. [00829](#) | CM-04-829  
Burr A. [01391](#) | CM-04-1391

## C

Cagnon B. [00295](#) | CM-04-295  
Campidelli S. [01339](#) | CM-04-1339  
Camus J. [00945](#) | CM-04-945  
Canizares A. [00856](#) | CM-04-856  
Canizarès A. [00965](#) | AF-04-965  
Caron N. [00102](#) | CM-04-102,  
Carré M. [01112](#) | CM-04-1112  
Carrier X. [01112](#) | CM-04-1112  
Cassagnau P. [01059](#) | CM-04-1059  
Castillo M.R. [00287](#) | CM-04-287  
Causat B. [01074](#) | CM-04-1074  
Cellier J. [00752](#) | AF-04-752, [00765](#) | CM-04-765, [00767](#) | AF-04-767  
Chabanae Sari S.M. [00019](#) | AF-04-19  
Chala A. [01138](#) | CM-04-1138  
Chaneac C. [01664](#) | CM-04-1664  
Charlot A. [00254](#) | CM-04-254  
Charrière R. [01357](#) | CM-04-1357  
Charvillat C. [01515](#) | CM-04-1515  
Chausse A. [01602](#) | AF-04-1602  
Chaze A.M. [01391](#) | CM-04-1391  
Chegroune R. [00010](#) | CM-04-10  
Chehimi M.M. [01459](#) | CM-04-1459  
Chemam A. [01783](#) | AF-04-1783  
Chenot S. [00945](#) | CM-04-945  
Chmielowska M. [00945](#) | CM-04-945  
Clément S. [00287](#) | CM-04-287  
Coig M. [00091](#) | CM-04-91  
Colomban P. [01330](#) | CM-04-1330  
Compere C. [00586](#) | CM-04-586  
Contraires E. [00170](#) | AF-04-170  
Cordier Y. [00945](#) | CM-04-945  
Cotrebil Y. [01324](#) | AF-04-1324  
Cren C. [01748](#) | KN-04-1748  
Crisenza T. [00616](#) | AF-04-616  
Cutivet A. [00945](#) | CM-04-945  
Czerwiec T. [00838](#) | CM-04-838

## D

Daher C. [01384](#) | CM-04-1384  
Dal M. [00102](#) | CM-04-102  
Danoix R. [00838](#) | CM-04-838  
Danoix F. [00838](#) | CM-04-838  
Darmanin T. [00754](#) | CM-04-754  
Darque-Ceretti E. [01303](#) | KN-04-1303, [01391](#) | CM-04-1391  
Datas L. [01590](#) | CM-04-1590  
De Fornel F. [00318](#) | AF-04-318  
De Jaeger J.C. [00945](#) | CM-04-945  
De Poucques L. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368  
De Sousa Meneses D. [00856](#) | CM-04-856  
De Viguerie L. [00870](#) | CM-04-870  
Defrance N. [00945](#) | CM-04-945  
Del Campo L. [00856](#) | CM-04-856  
Delacôte C. [01648](#) | KN-04-1648  
Delafosse D. [01357](#) | CM-04-1357  
Demoulin A. [01048](#) | AF-04-1048  
Devers T. [01138](#) | CM-04-1138  
Deydier E. [01216](#) | CM-04-1216  
Di Giacomo L. [00664](#) | CM-04-664  
Djessas K. [00972](#) | CM-04-972  
Djouadi M.A. [00945](#) | CM-04-945  
Djouadi A. [01648](#) | KN-04-1648  
Domenichini B. [00815](#) | CM-04-815  
Donner C. [00069](#) | AF-04-69  
Drouet M. [00838](#) | CM-04-838  
Drouet C. [00288](#) | CM-04-288  
Duarte A. [00586](#) | CM-04-586  
Dubois M. [00448](#) | CM-04-448  
Ducouret G. [00870](#) | CM-04-870  
Ducroquetz C. [00065](#) | CM-04-65, [00066](#) | CM-04-66, [00067](#) | CM-04-67  
Duguet T. [01515](#) | CM-04-1515  
Dupont O. [00065](#) | CM-04-65, [00066](#) | CM-04-66, [00067](#) | CM-04-67  
Dupont C. [00790](#) | AF-04-790, [00815](#) | CM-04-815

## E

Eastoe J. [00754](#) | CM-04-754  
Echegut P. [00856](#) | CM-04-856  
El Maiss J. [00754](#) | CM-04-754  
Espargilliere H. [00856](#) | CM-04-856  
Esvan J. [01515](#) | CM-04-1515  
Etchepare P.L. [01074](#) | CM-04-1074  
Eterradossi O. [00370](#) | CM-04-370, [01303](#) | KN-04-1303

## F

Fassier M. [00065](#) | CM-04-65, [00066](#) | CM-04-66, [00067](#) | CM-04-67  
Faucheu J. [01357](#) | CM-04-1357  
Favier V. [00102](#) | CM-04-102  
Feder M. [01444](#) | CM-04-1444  
Ferrier C. [00333](#) | CM-04-333  
Flahaut E. [01590](#) | CM-04-1590  
Foucault M. [00102](#) | CM-04-102  
Fourmentin A. [00254](#) | CM-04-254  
Frayssinet E. [00945](#) | CM-04-945  
Fréty N. [00069](#) | AF-04-69  
Fricsh B. [00463](#) | CM-04-463

## G

Gaillard M. [00965](#) | AF-04-965

Galibert A.M. [01590](#) | CM-04-1590  
Galy J. [00254](#) | CM-04-254  
Garay H. [00651](#) | CM-04-651  
Garrelie F. [00270](#) | CM-04-270  
Gaye M. [00485](#) | AF-04-485  
Geissler A. [00463](#) | CM-04-463  
Gelsomino M. [00370](#) | CM-04-370  
Genève D. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368  
Genix A.C. [01010](#) | CM-04-1010  
Georgelin T. [01469](#) | CM-04-1469  
Gérard J.F. [00254](#) | CM-04-254  
Giraudet M. [00815](#) | CM-04-815  
Giulieri F. [01391](#) | CM-04-1391  
Gouton L. [00102](#) | CM-04-102  
Gressier M. [00586](#) | CM-04-586  
Grunenwald A. [00288](#) | CM-04-288  
Guerrero G. [01010](#) | CM-04-1010  
Guillot I. [01324](#) | AF-04-1324  
Guimbretière G. [00965](#) | AF-04-965  
Guimont A. [01059](#) | CM-04-1059  
Guittard F. [00754](#) | CM-04-754

## H

Hamrit S. [00972](#) | CM-04-972  
Hemmerlé J. [00463](#) | CM-04-463  
Henry A. [00435](#) | CM-04-435  
Hernandez E. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664  
Horgnies M. [01391](#) | CM-04-1391  
Hornebecq V. [00297](#) | CM-04-297  
Hugon R. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368  
Humblot V. [00938](#) | CM-04-938

## J

Jaber M. [01469](#) | CM-04-1469  
Job N. [01199](#) | CM-04-1199  
Jullien M. [01287](#) | AF-04-1287

## K

Kechouane M. [01639](#) | AF-04-1639  
Keddam M. [00010](#) | CM-04-10  
Kerdjoudj H. [01344](#) | AF-04-1344  
Kereun M. [00815](#) | CM-04-815  
Keyser C. [00288](#) | CM-04-288  
Konik S. [00333](#) | CM-04-333  
Kovacevic E. [00965](#) | AF-04-965  
Kovalev A. [00064](#) | AF-04-64  
Krüger P. [00790](#) | AF-04-790

## L

Labbaye T. [00965](#) | AF-04-965  
Lacaille G. [01357](#) | CM-04-1357  
Lacaze-Dufaure C. [01515](#) | CM-04-1515  
Lafait J. [00508](#) | CM-04-508  
Lafon-Pham D. [00333](#) | CM-04-333, [00651](#) | CM-04-651  
Lambert J.F. [01469](#) | CM-04-1469  
Lantéri P. [01748](#) | KN-04-1748  
Larochette M. [00170](#) | AF-04-170  
Laurencin D. [00287](#) | CM-04-287  
Laurent-Brocq M. [01199](#) | CM-04-1199  
Laux C. [00620](#) | CM-04-620  
Le Bourhis E. [01459](#) | CM-04-1459  
Le Lay G. [01669](#) | CM-04-1669  
Le Parc R. [01339](#) | CM-04-1339  
Lebouin C. [01048](#) | AF-04-1048

Lecas T. [00965](#) | AF-04-965  
Lenormand P. [00051](#) | CM-04-51  
Léonard D. [01748](#) | KN-04-1748  
Lerari D. [01605](#) | AF-04-1605  
Leseq M. [00945](#) | CM-04-945  
Lonchambon P. [01590](#) | CM-04-1590  
Lourdin P. [01248](#) | CM-04-1248  
Lukanov P. [01590](#) | CM-04-1590

## M

Maache M. [01138](#) | CM-04-1138  
Mammeri F. [01459](#) | CM-04-1459  
Mancaux J.M. [00856](#) | CM-04-856  
Mangin S. [01287](#) | AF-04-1287  
Manoury E. [01216](#) | CM-04-1216  
Marceau E. [01112](#) | CM-04-1112  
Marcus P. [00829](#) | CM-04-829  
Mariño M. [00270](#) | CM-04-270  
Martin G. [01059](#) | CM-04-1059  
Martinavicius A. [00838](#) | CM-04-838  
Massines F. [00620](#) | CM-04-620  
Mauline L. [00586](#) | CM-04-586  
Maurel M.C. [01469](#) | CM-04-1469  
Maurice V. [00829](#) | CM-04-829  
Mazeas F. [00586](#) | CM-04-586  
Mazen F. [00091](#) | CM-04-91  
Medjnoun K. [00972](#) | CM-04-972  
Menu M.J. [00586](#) | CM-04-586  
Méthivier C. [01112](#) | CM-04-1112  
Meziani D. [00279](#) | AF-04-279  
Michelot A. [01216](#) | CM-04-1216  
Milesi F. [00091](#) | CM-04-91  
Millot Y. [01469](#) | CM-04-1469  
Miloudi H. [01134](#) | CM-04-1134  
Mirela Simona V. [01126](#) | KN-04-1126  
Mirenda M. [00616](#) | AF-04-616  
Miserque F. [00102](#) | CM-04-102  
Miska P. [01367](#) | AF-04-1367  
Mokhtari M. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166, [00181](#) | AF-04-181  
Mollicone J. [00051](#) | CM-04-51  
Monasse B. [01303](#) | KN-04-1303, [01391](#) | CM-04-1391  
Monnard A. [00651](#) | CM-04-651  
Mosbah A. [00181](#) | AF-04-181  
Mosbah S. [00349](#) | AF-04-349  
Mutin H. [01010](#) | CM-04-1010

## N

Na Y. [00767](#) | AF-04-767  
Nasrallah N. [01344](#) | AF-04-1344  
Nemoz M. [00945](#) | CM-04-945  
Ngongang R. [01112](#) | CM-04-1112  
Nicole L. [00508](#) | CM-04-508  
Niépce J.C. [00815](#) | CM-04-815  
Nowak S. [01324](#) | AF-04-1324

## O

Oberdisse J. [01010](#) | CM-04-1010  
Olives R. [00856](#) | CM-04-856

## P

Pacquentin W. [00102](#) | CM-04-102, Paillol J. [00620](#) | CM-04-620  
Pally D. [00295](#) | CM-04-295  
Paris C. [01384](#) | CM-04-1384  
Passaro C. [00370](#) | CM-04-370

Payen N. [00091](#) | CM-04-91  
Pedefferri M.P. [01357](#) | CM-04-1357  
Pelzer K. [01048](#) | AF-04-1048  
Perrière L. [01199](#) | CM-04-1199  
Petit M. [00318](#) | AF-04-318  
Petitmangin A. [01324](#) | AF-04-1324  
Petukhov M. [00790](#) | AF-04-790  
Peyre P. [00102](#) | CM-04-102  
Peyroux J. [00448](#) | CM-04-448  
Phan T. [00297](#) | CM-04-297  
Piegas Luce F. [00091](#) | CM-04-91  
Pierre D. [01287](#) | AF-04-1287  
Pinot P. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318  
Pireaux J.J. [01199](#) | CM-04-1199  
Pires R. [01324](#) | AF-04-1324  
Plimmer M. [00318](#) | AF-04-318  
Plujat B. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664  
Poli R. [01216](#) | CM-04-1216  
Pouech C. [01748](#) | KN-04-1748  
Poulain C. [00829](#) | CM-04-829  
Pradier C.M. [00938](#) | CM-04-938, [01112](#) | CM-04-1112  
Prud'homme N. [00485](#) | AF-04-485  
Py X. [00856](#) | CM-04-856

## Q

Quoizola S. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664

## R

Rac V. [00890](#) | AF-04-890  
Raimboux N. [00965](#) | AF-04-965  
Rakic V. [00890](#) | AF-04-890  
Rakovic J. [00890](#) | AF-04-890  
Rapegno R. [00765](#) | CM-04-765  
Reboh S. [00091](#) | CM-04-91  
Redjaïmia A. [00838](#) | CM-04-838  
Rey C. [01216](#) | CM-04-1216  
Ribot P. [00485](#) | AF-04-485  
Richard D. [00485](#) | AF-04-485  
Rieu M. [00270](#) | CM-04-270  
Rodriguez J. [00297](#) | CM-04-297  
Roucoules V. [00463](#) | CM-04-463  
Roumila Y. [00279](#) | AF-04-279  
Rousseau B. [00051](#) | CM-04-51

## S

Sagisaka M. [00754](#) | CM-04-754  
Saker A.H. [00181](#) | AF-04-181  
Salomon E. [01669](#) | CM-04-1669  
Samélor D. [01074](#) | CM-04-1074  
Sarda S. [01216](#) | CM-04-1216  
Sautereau A.M. [00288](#) | CM-04-288  
Sauvage T. [00752](#) | AF-04-752  
Schaaf P. [00463](#) | CM-04-463  
Schmitt C. [01010](#) | CM-04-1010  
Scudeller Y. [00945](#) | CM-04-945  
Sébastien R. [00287](#) | CM-04-287  
Senoudi A.R. [00019](#) | AF-04-19  
Shang C. [00656](#) | AF-04-656  
Silva J.A. [00293](#) | CM-04-293  
Silvestri Z. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318  
Simon S. [01248](#) | CM-04-1248  
Simon Q. [00945](#) | CM-04-945  
Simon P. [00965](#) | AF-04-965  
Sonntag P. [01059](#) | CM-04-1059  
Soula B. [01590](#) | CM-04-1590  
Soum-Glaude A. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664  
Spaltmann D. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318

Stamp L. [00069](#) | AF-04-69  
Steinhäuser E. [00069](#) | AF-04-69  
Stosic D. [00890](#) | AF-04-890

## T

Tabarant M. [00102](#) | CM-04-102,  
Taffin De Givenchy E. [00754](#) | CM-04-754  
Taviot-Gueho C. [00752](#) | AF-04-752  
Taviot-Guého C. [01746](#) | KN-04-1746  
Tayeb-Chandoul F. [00064](#) | AF-04-64  
Tessier P.Y. [01648](#) | KN-04-1648  
Teyssandier J. [01459](#) | CM-04-1459  
Thimont Y. [00656](#) | AF-04-656  
Thobie C. [01648](#) | KN-04-1648  
Thomas L. [00293](#) | CM-04-293, [00664](#) | CM-04-664,  
[01745](#) | KN-04-1745  
Thomé M. [00508](#) | CM-04-508  
Thouvenin A. [01367](#) | AF-04-1367, [01368](#) | CM-04-1368  
Tielens F. [00287](#) | CM-04-287  
Tomasella E. [00448](#) | CM-04-448, [00752](#) | AF-04-752,  
[00765](#) | CM-04-765, [00767](#) | AF-04-767  
Touabet A. [01676](#) | AF-04-1676  
Trari M. [01344](#) | AF-04-1344

## V

Vahlas C. [01074](#) | CM-04-1074  
Valette S. [00573](#) | CM-04-573  
Vallat M.F. [00463](#) | CM-04-463  
Valotteau C. [00938](#) | CM-04-938

Van Der Lee A. [00287](#) | CM-04-287  
Vautrin-UI C. [00295](#) | CM-04-295, [01602](#) | AF-04-1602  
Vennéguès P. [00945](#) | CM-04-945  
Vera J. [00170](#) | AF-04-170  
Vergnes H. [01074](#) | CM-04-1074  
Vicente J. [00051](#) | CM-04-51  
Viel S. [00297](#) | CM-04-297  
Viricelle J.P. [00270](#) | CM-04-270  
Volle N. [01391](#) | CM-04-1391

## W

Walter P. [00870](#) | CM-04-870  
Wan X. [00790](#) | AF-04-790  
Wang C. [00767](#) | AF-04-767  
Wasner P.A. [00069](#) | AF-04-69  
Wiame F. [00829](#) | CM-04-829  
Woydt M. [00064](#) | AF-04-64, [00318](#) | AF-04-318

## Y

Yannick G. [00287](#) | CM-04-287

## Z

Zebbar N. [01639](#) | AF-04-1639  
Zergou S. [00019](#) | AF-04-19  
Zergoug M. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166  
Zerrouki C. [00318](#) | AF-04-318  
Ziarelli F. [00297](#) | CM-04-297  
Ziouche A. [00165](#) | AF-04-165, [00166](#) | AF-04-166  
Zoubian F. [00752](#) | AF-04-752