

L'absorption X sous rayonnement synchrotron : une technique puissante pour la caractérisation des nanomatériaux

L. KHOUCHAF¹, B. ELOUADI²

1-Centre de Recherche de l'Ecole des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul BP.838 59508 DOUAI- France. (E-mail: khouchaf@ensm-douai.fr).

2-Laboratoire d'Elaboration Analyse Chimique et Ingénierie des Matériaux (LEACIM), Université de La Rochelle, avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle cédex 01, France.

Plan

Introduction

Nanomatériaux : élaboration, analyse et caractérisation

Spectroscopie d'absorption X (XAS) :

- EXAFS et XANES

Applications

1- Nanoclusters de ZnO confinés dans la zéolithe A et sodalite

2- Chaînes de sélénium unidimensionnels confinées dans la Namordénite.

Conclusions et perspectives

L'absorption X sous rayonnement synchrotron : une technique puissante pour la caractérisation des nanomatériaux

L'obtention de nanoparticules, nanoclusters présente un intérêt considérable :

Photocatalyse

Optique

Détecteurs

Santé?

« Workshops on characterization of Nanomaterials for Medical and Health Applications » National Cancer Institute and U.S Food and Drug Administration, **Nevada 2005**

Difficultés d'élaboration

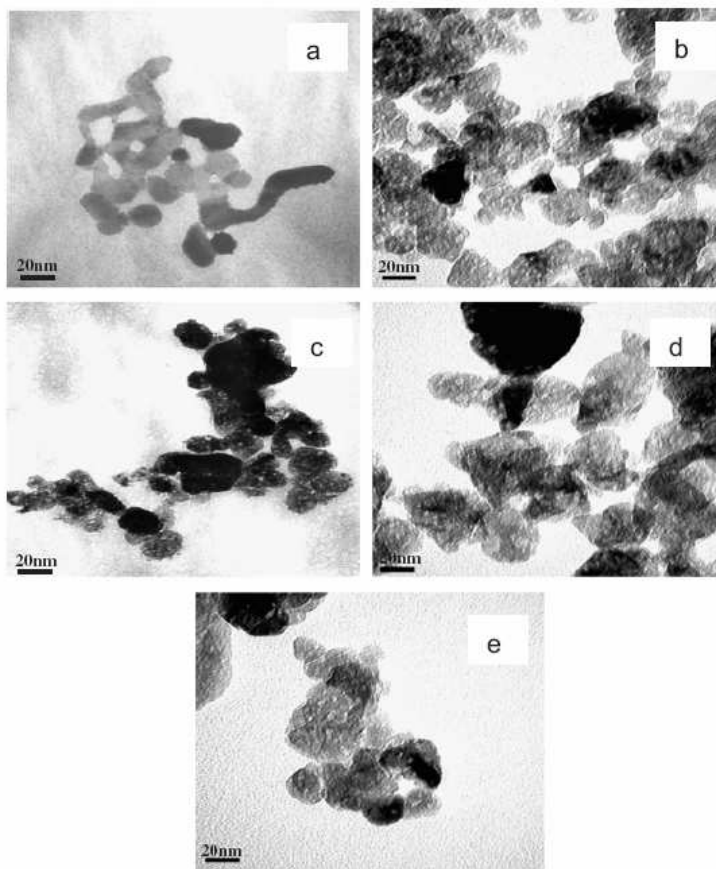
Utilisation et fonctionnalisation

Difficultés d'analyse et de caractérisation

Développement de moyens d'analyse et de caractérisation performants et adaptés

**Méthodes directes ou indirectes
Microscopique- Spectroscopique**

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnO



Passage de 454 nm dans ZnO Massif

28 à 61 nm dans ZnO Nano

Fig. 1. TEM image from four synthesized nano ZnO samples: (a) com-nano ZnO, (b) ZnO synthesized at 50 °C using TEA as surfactant, (c) ZnO synthesized at 50 °C using CTAB as surfactant, (d) ZnO synthesized at room temperature using TEA as surfactant and (e) ZnO synthesized at room temperature using CTAB as surfactant.

Yu-Ling Wei*, Pei-Chi Chang

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnO

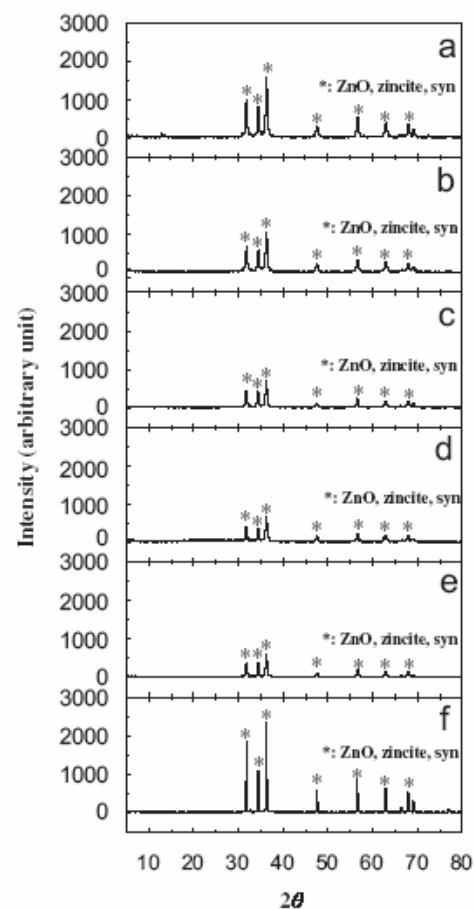


Fig. 2. XRD patterns from various ZnO samples: (a) com-nano ZnO, (b) ZnO synthesized at 50°C using TEA as surfactant, (c) ZnO synthesized at 50°C using CTAB as surfactant, (d) ZnO synthesized at room temperature using TEA as surfactant (e) ZnO synthesized at room temperature using CTAB as surfactant, and (f) bulk ZnO.

Yu-Ling Wei*, Pei-Chi Chang

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnO

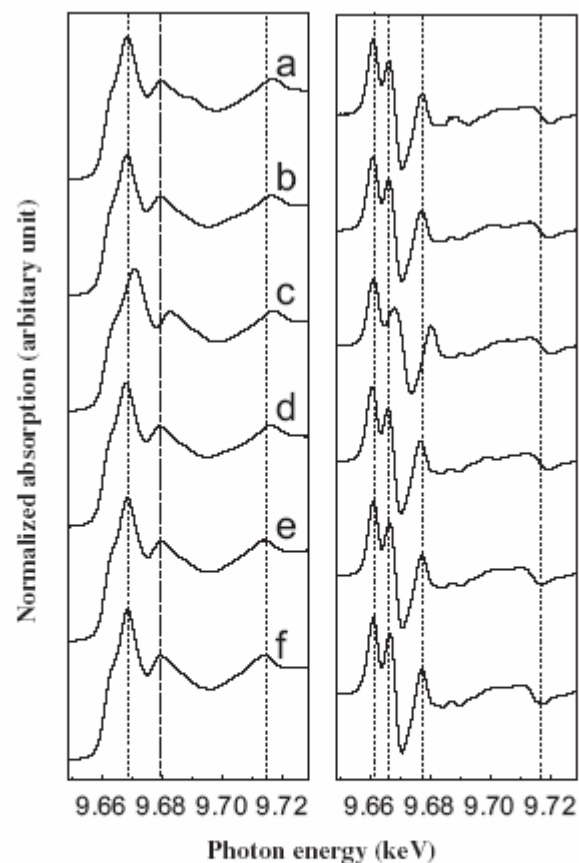


Fig. 3. XANES spectra (left column) and their corresponding first-derivative curves (right column) from various ZnO samples: (a) com-nano ZnO, (b) ZnO synthesized at 50 °C using TEA as surfactant, (c) ZnO synthesized at 50 °C using CTAB as surfactant, (d) ZnO synthesized at room temperature using TEA as surfactant, (e) ZnO synthesized at room temperature using CTAB as surfactant and (f) bulk ZnO.

Déplacement de 3,6 eV de la raie ZnK de l'échantillon obtenu à 50°C avec CTAB

Diffusion multiple différent dans cet échantillon

Structure moléculaire différente

Yu-Ling Wei*, Pei-Chi Chang

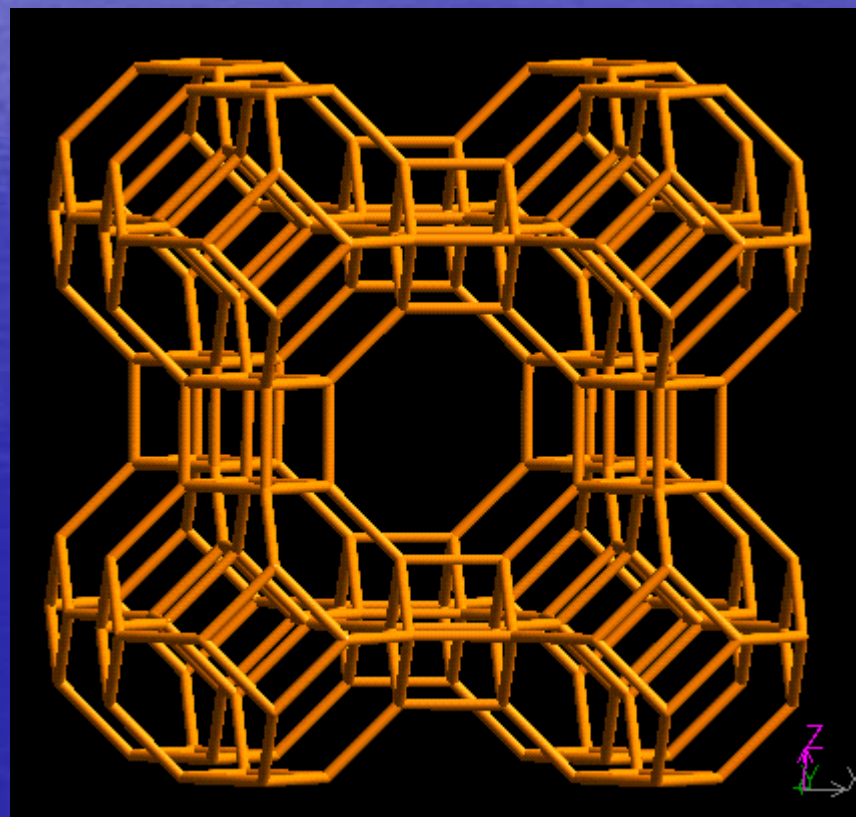
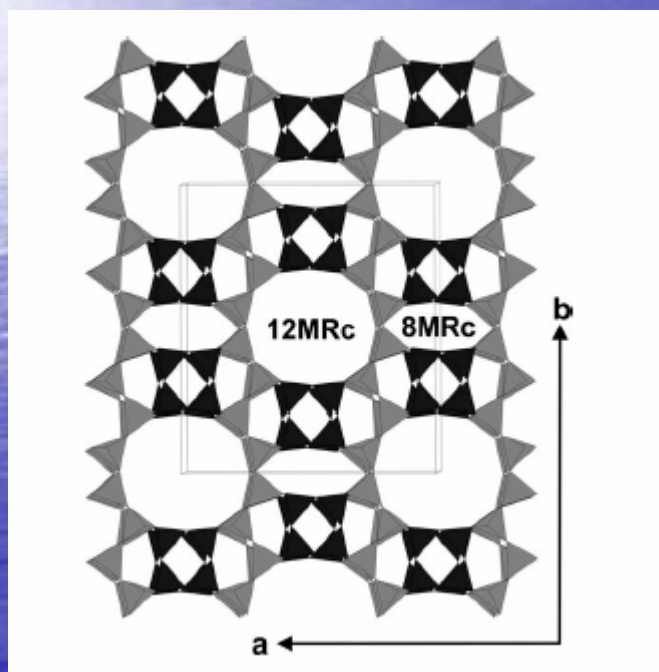
Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ZnO

28 à 61 nm dans ZnO Nano

Comment peut-on assurer une meilleure maîtrise de la taille des nanoparticules?

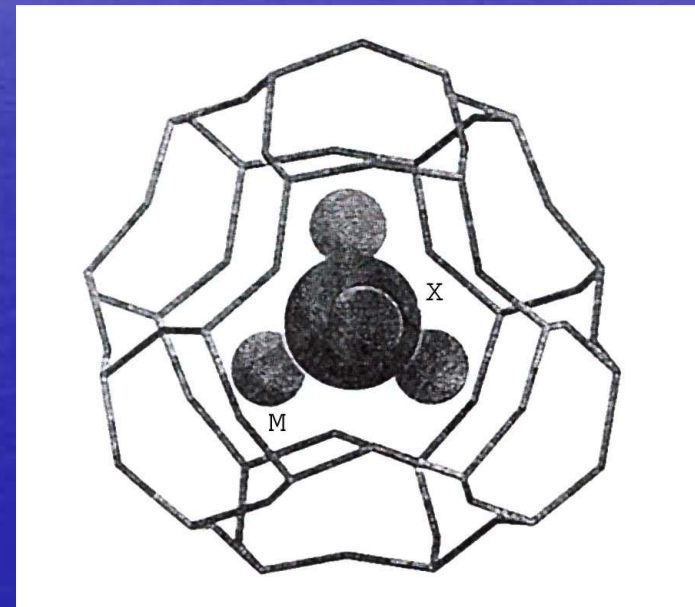
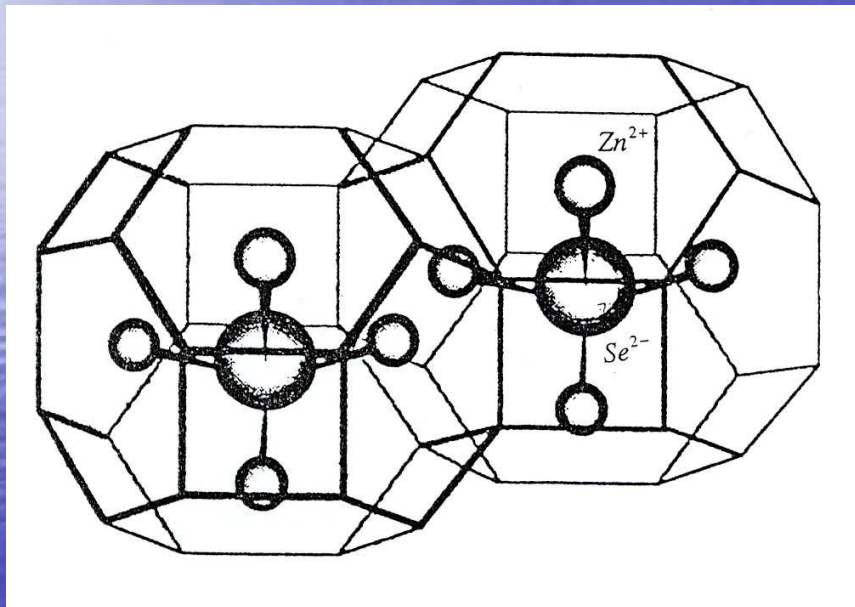
Insertion dans les cages et cavités de matériaux microporeux

Zéolithe
Sodalite



Caractéristiques de la zéolithe et sodalite

Insertion dans les cages et cavités de matériaux microporeux

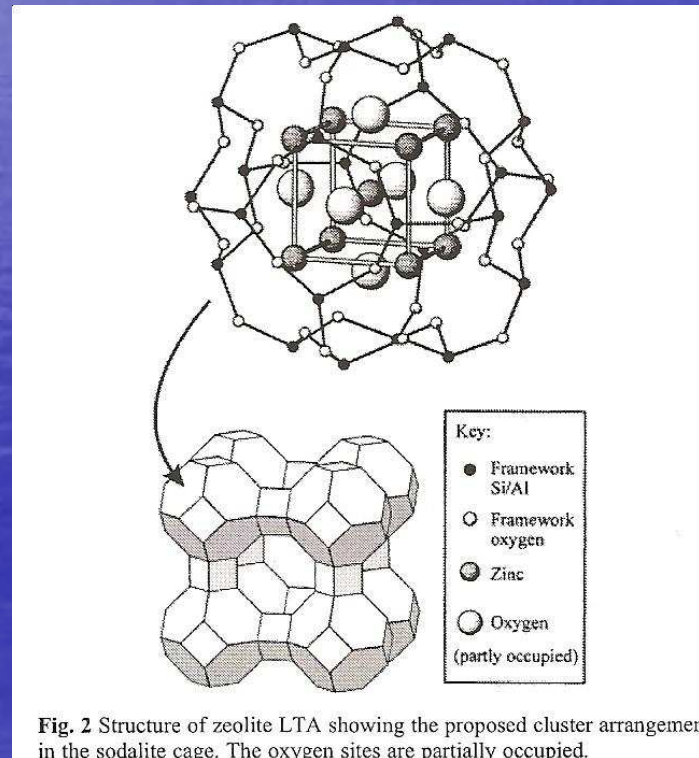


Autres études

J.E. Readman et al, Chem.Commun, 2000,595-596

Elaboration et structure de clusters ZnO insérés dans la zéolite LTA.

Le modèle propose la formation de clusters de ZnO dans la cage sodalite de La zéolithe LTA. Ce modèle est en accord avec notre étude sur l'insertion de clusters de ZnO dans la cage sodalite de la sodalite.



H.B Lee et al. Ont proposé un modèle de formation de nano particules de ZnO à l'intérieur de la α -cages

Characterization of zinc oxide nanoparticles encapsulated into zeolite-Y: An in-situ combined X-ray diffraction, XAFS, and SAXS study

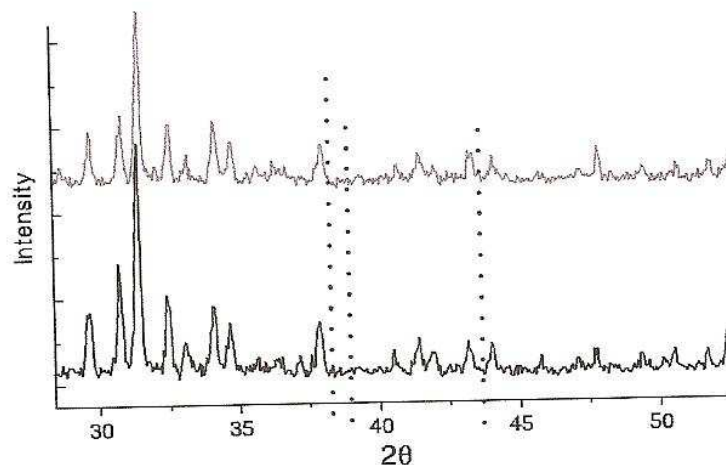


Fig. 1. XRD patterns of Zn zeolite Y treated with NaOH and calcined at 500 °C (above) and of Zn-zeolite Y (below). The vertical lines correspond to reflections expected if large particles of ZnO are present in the material.

- Absence de large particules de ZnO
- Diagramme de DRX caractéristique de la zéolithe Y seule

Mesures UV-vis ont montré un déplacement du spectre d'absorption à 500°C similaire à celui observé dans le cas du confinement de nanoparticules CdO à l'intérieur de la zéolithe Y.

F. Meneau et al (Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 199 (2003) 499–503:

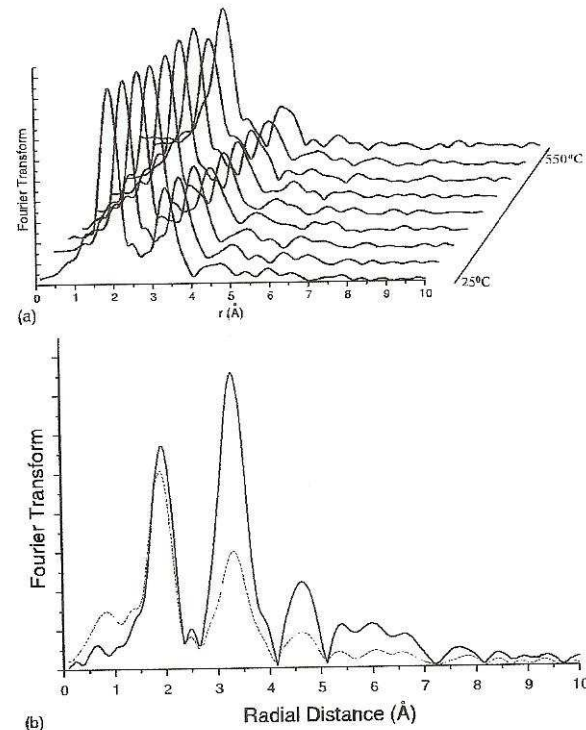


Fig. 4. (a) Stacked FTs of the EXAFS data recorded during the heat treatment of treated Zn-Y. In (b) we compare the FTs of the treated Zn-Y material (dashed line) to 550 °C with bulk ZnO at 550 °C (line).

- Un changement mineur en fonction de la température.
- Diminution de l'amplitude des seconds voisins de la zéolithe au ZnO chauffée à 550°C
 - => attribué à l'existence de nanoparticules de ZnO

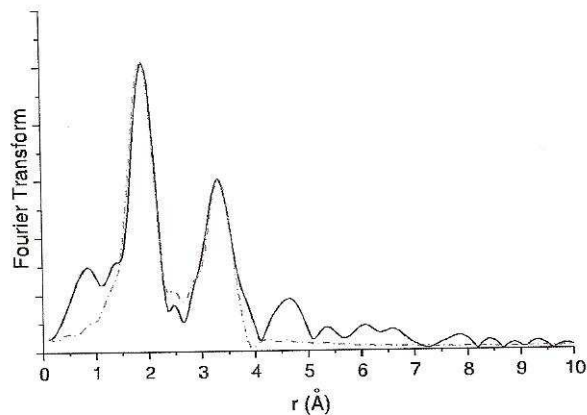


Fig. 5. The best fit between experimental EXAFS data and associated FTs of treated Zn-Y and heated at 500 °C and calculated EXAFS yielding the structural parameters listed in Table 1.

- Modélisation des données expérimentales Zn-Y chauffée à 550°C montre une coordination 4 d'oxygène et la présence de 7 atomes Zn comme seconds voisins.

=>

Présence de nanoparticules de ZnO de taille 10–20Å en accord avec les résultats obtenus par SAXS.

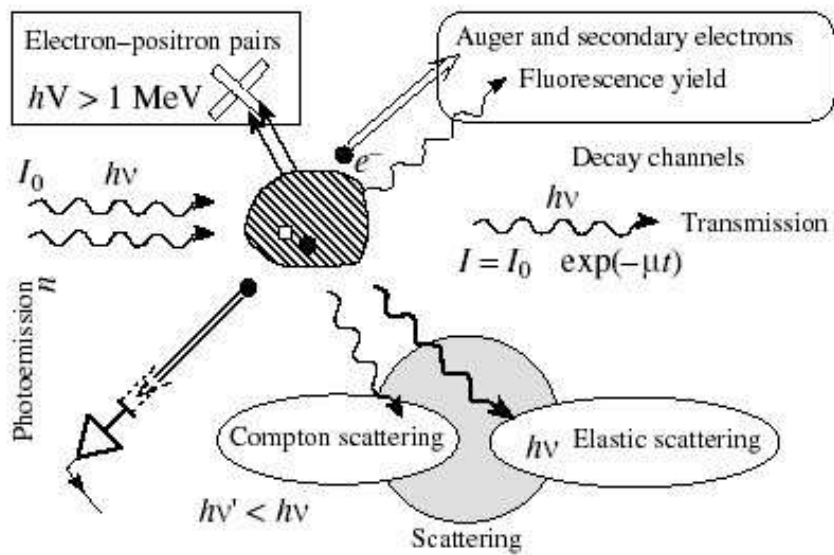
La spectroscopie d'absorption X sous rayonnement synchrotron

Récents développements des centres de rayonnement synchrotron

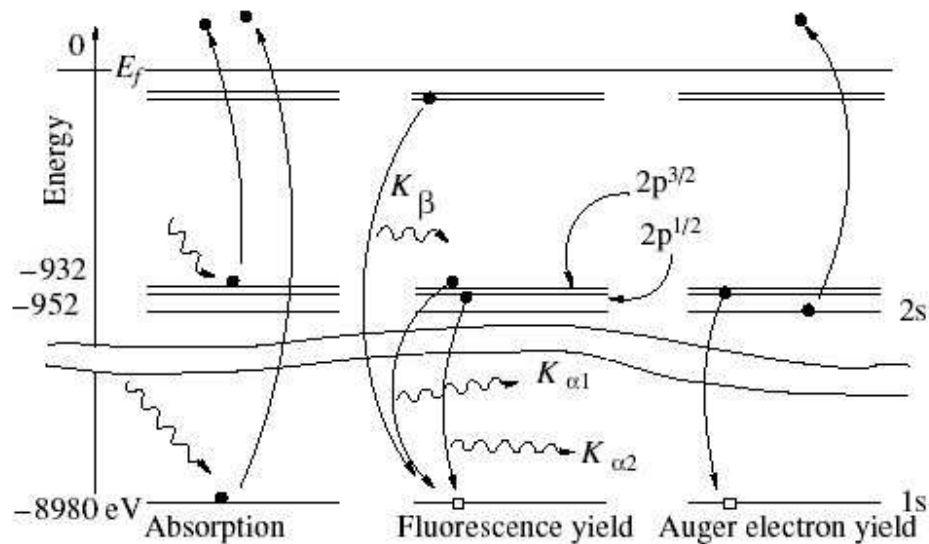
Avancées importantes de la spectroscopie d'Absorption X.

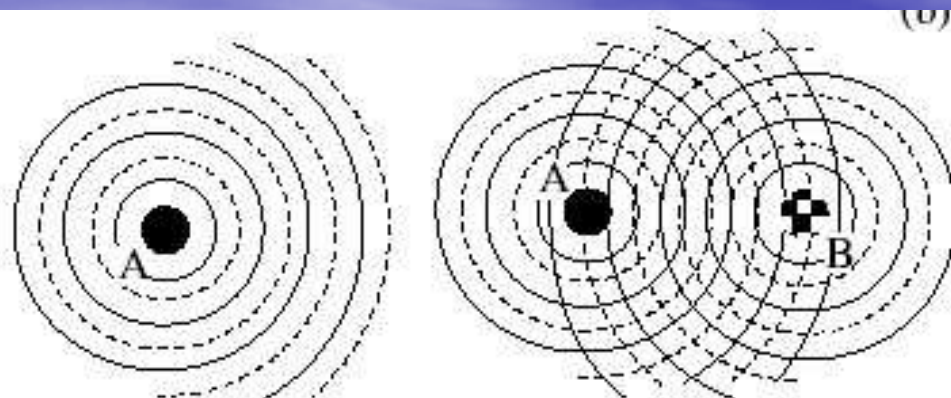
Physique, chimie, science des matériaux, biologie, géologie, environnement,.....

Principes



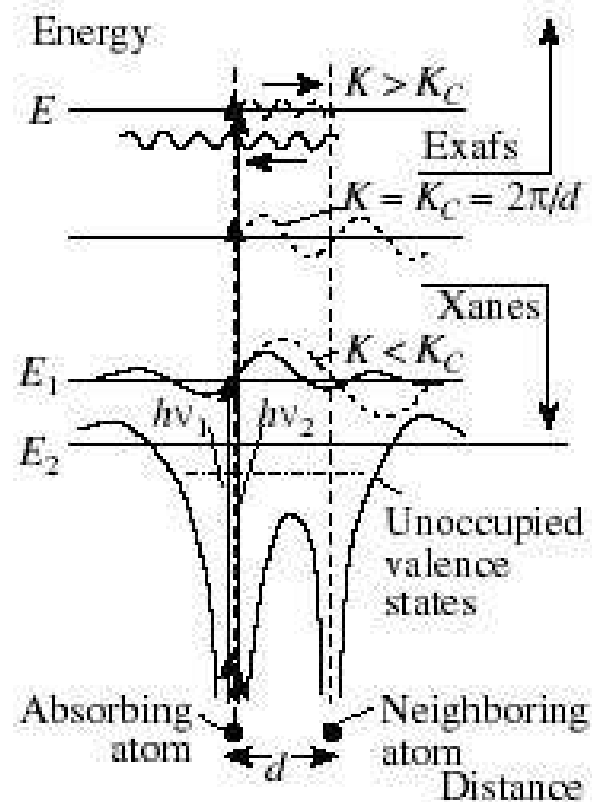
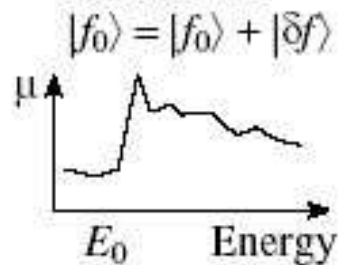
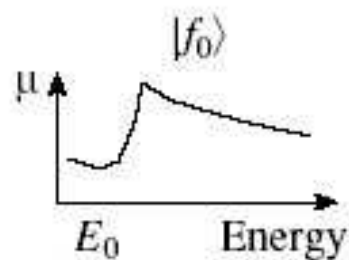
Pour un faisceau à rayons X:
 $h\nu < 100 \text{ keV}$.

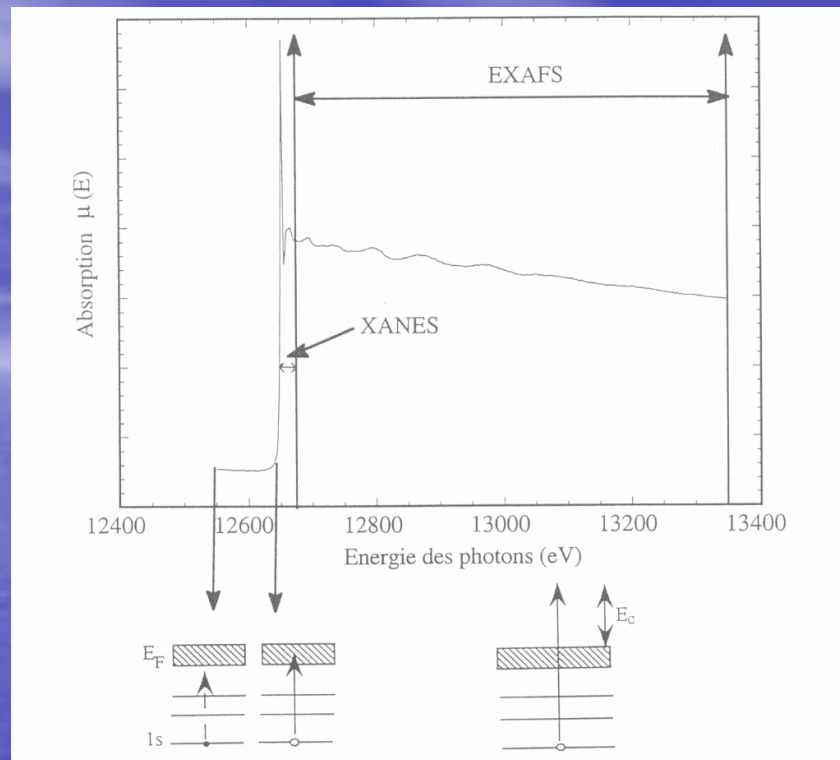




Outgoing wave

Outgoing + backward scattered wave



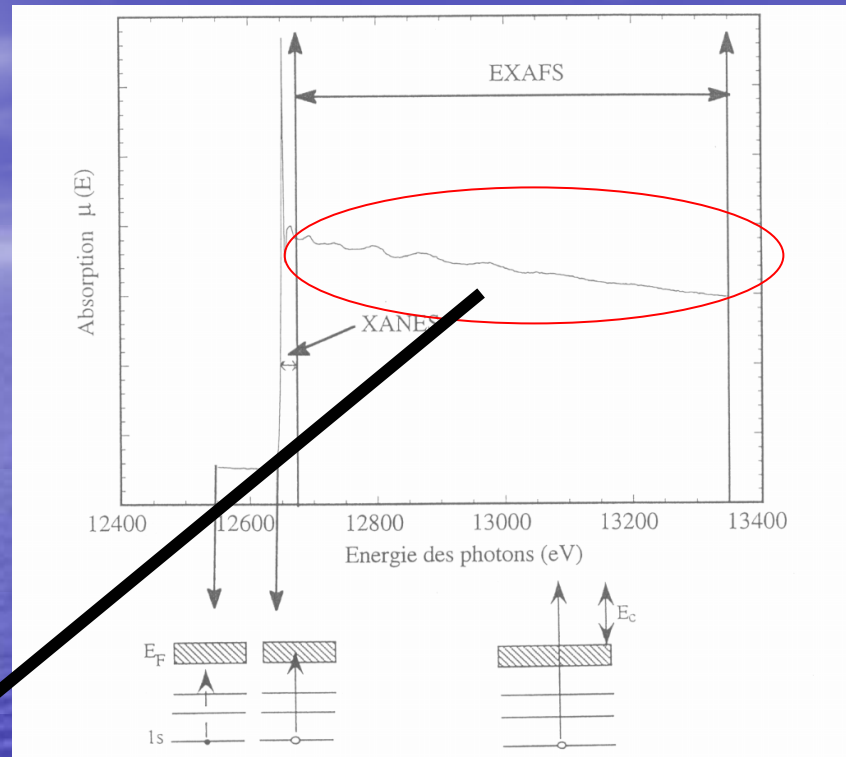


- Deux principales zones sont à considérer :

Région XANES : étendue 50-100 eV au delà du seuil d'absorption. Cette zone est définie par la densité locale des états vides et par le processus de diffusion multiple.

Région EXAFS : étendue à 400-2000 eV au delà du seuil d'absorption. Cette zone est définie par l'ordre local autour de l'atome central et dominée par le processus de diffusion simple.

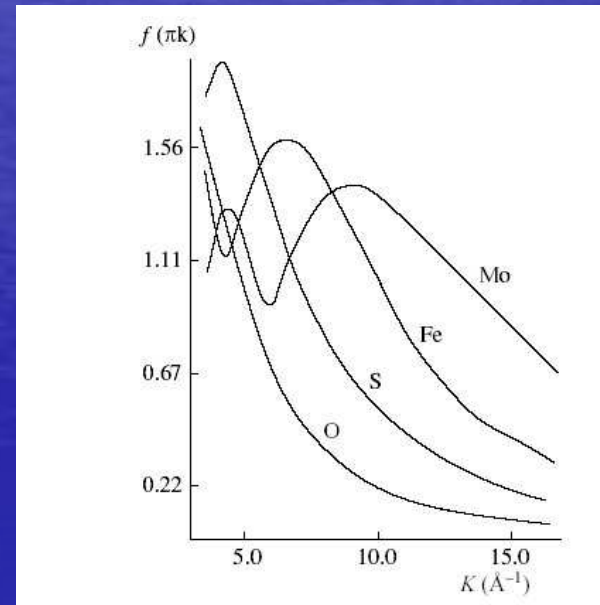
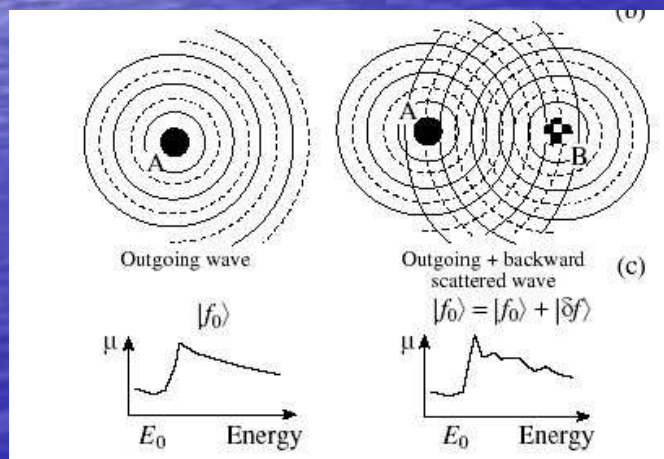
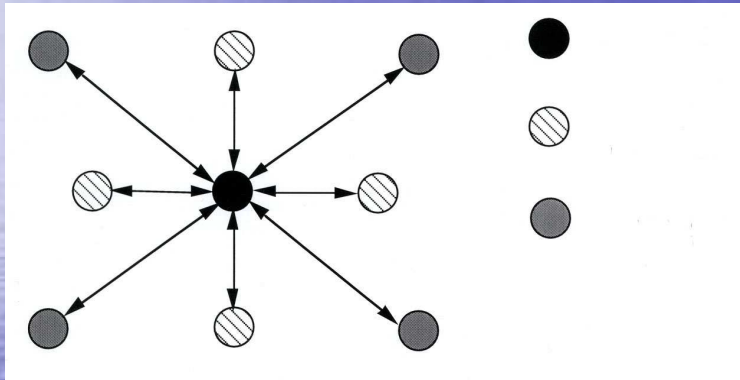
Théorie



$$\chi(\mathbf{k}) = -S_0^2 \sum_i N_i [|f_i(\pi, \mathbf{k})| / k r_i^2] \cdot \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \cdot \exp(-2r_i / \lambda(\mathbf{k})) \sin(2k r_i + 2\delta_i + \phi_i(\pi, \mathbf{k}))$$

EXAFS

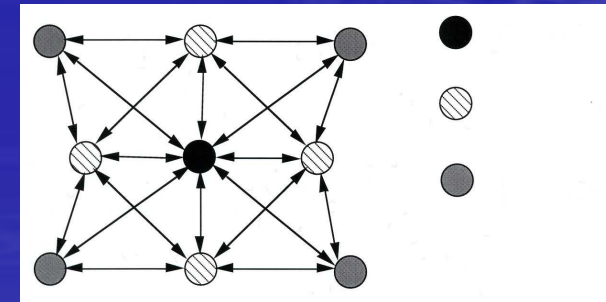
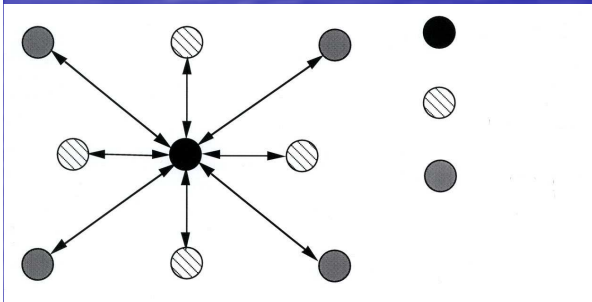
$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_i N_i \left[\frac{f_i(\pi, k)}{k r_i^2} \right] \cdot \exp(-2k^2 \sigma_i^2) \cdot \exp(-2r_i / \lambda(k)) \sin(2kr_i + 2\delta_i + \phi_i(\pi, k))$$



Informations obtenues par EXAFS

- Distance inter atomique
- Type de voisins de l'atome central
- Nombre de voisins autour de l'atome central
- Evaluation de l'ordre et le désordre

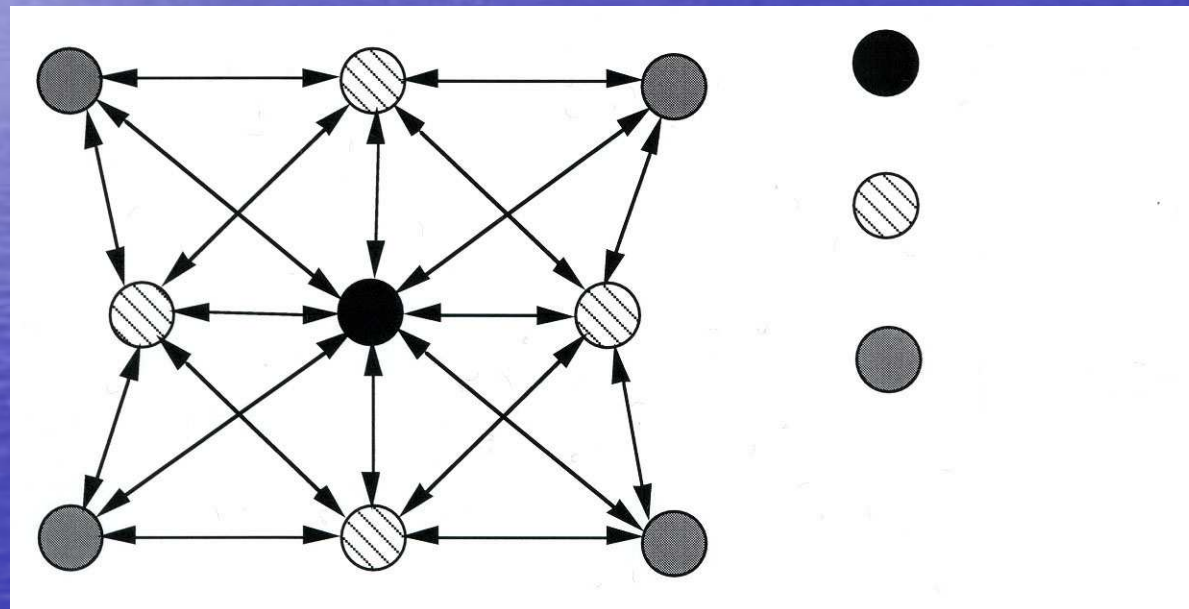
Quelque soit le type du matériau : cristallin, désordonné, amorphe, liquide...



XANES

Région XANES renseigne sur l'ordre à moyenne distance 20 Å.

Possibilité : Diffusion multiple de l'électron entre les atomes voisins



Informations obtenues par XANES

- Structure électronique de l'atome absorbeur
- Symétrie
- Valence de l'atome absorbeur
- Ordre structural à moyenne distance (MRO) autour de l'atome absorbeur

**Quelque soit le type du matériau : cristallin,
désordonné, amorphe, liquide...**

Les premiers sources de rayonnement synchrotron : VEPP-3, Russia 1971, ADONE Italy 1979, ACO France 1970
SPEAR, Stanford University, California, USA 1973
Sources de 3^{ème} generation : ESRF (France), SLS (Suisse), ELETTRA (Italie), SPRING8 (Japan), SOLEIL (France)
....avec une brillance qui dépasse 10^{19} photons

National Synchrotron Radiation Center (NSCR)-Nakhon Ratchasima- Thailand

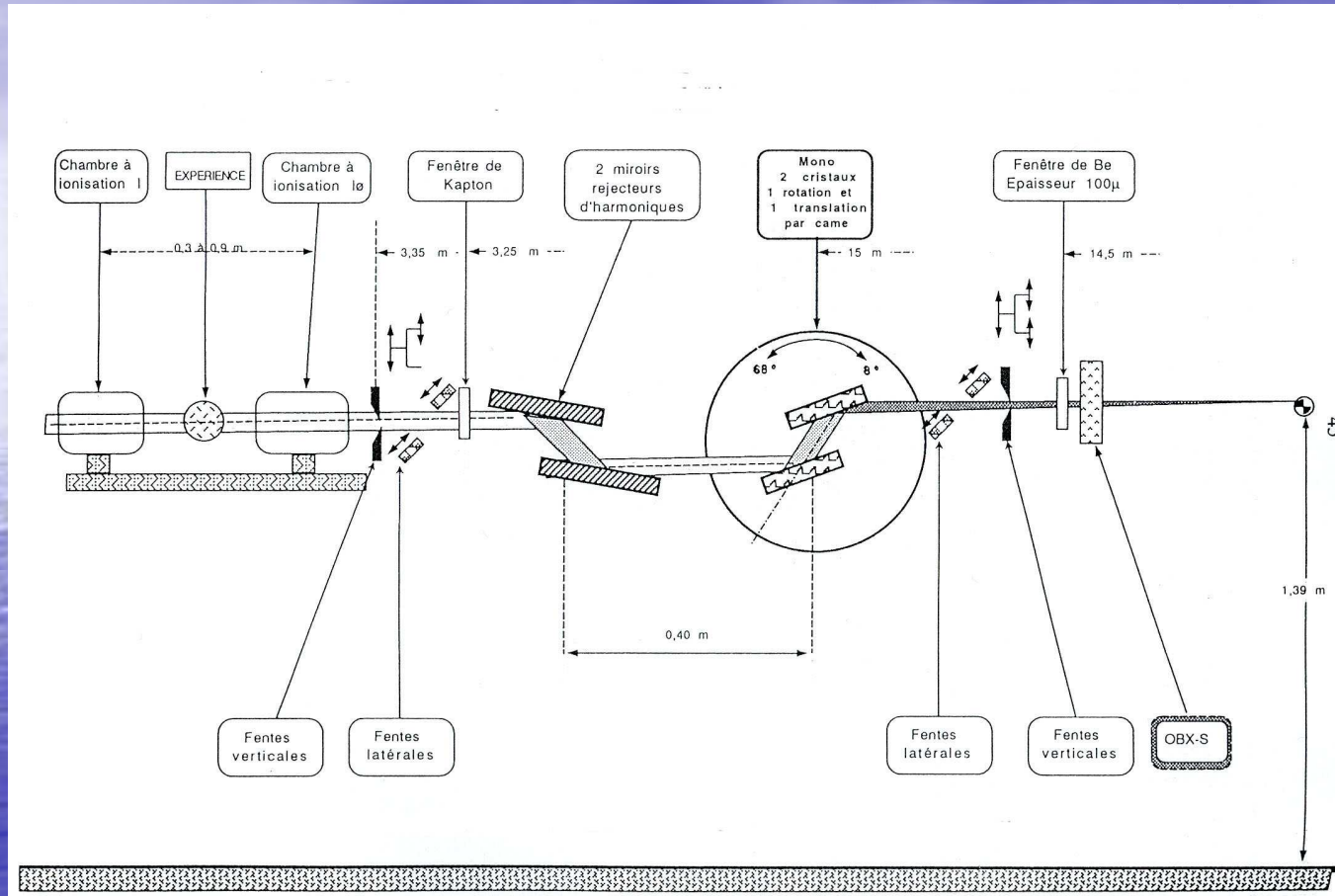
Plus que 50 sources sont actuellement en opération dans le monde.

Trois modes pour mesurer le coefficient d'absorption X

Transmission (volume)
Fluorescence (surface)

Détection des électrons (extrême surface)

Ligne de lumière Synchrotron et mesure coefficient d'absorption



$$I = I_0 \exp(-\mu(E) \cdot x)$$

$$\mu = \frac{1}{\rho \cdot x} \text{Log} \frac{I}{I_0}$$

Avantages

- 1- Sensibilité à la densité des états vides proches du niveau de Fermi
- 2- Sélectivité
- 3- Rapidité de détection (entre ms au 10 secondes), faible limite de détection
- 4- Faible quantité de matière (moins que 30 mg/cm²)

XAS est attractive

- Verre, amorphe, polymère, liquide,....
- Etude *in situ* de processus en dynamique (transitions de phases, réaction chimiques)

Difficultés

- Les expériences ne sont pas certaines :

Soumission de projets

Durée de traitement des données

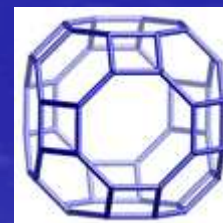
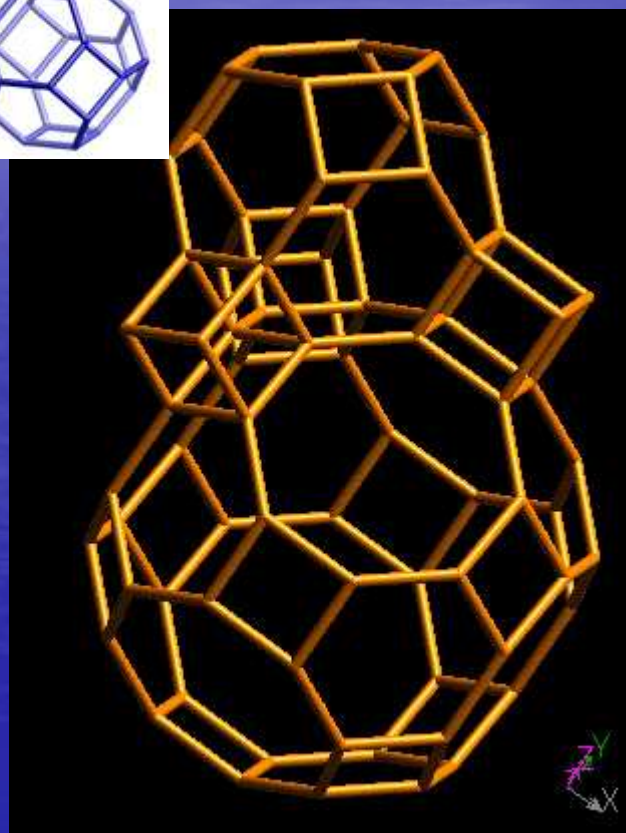
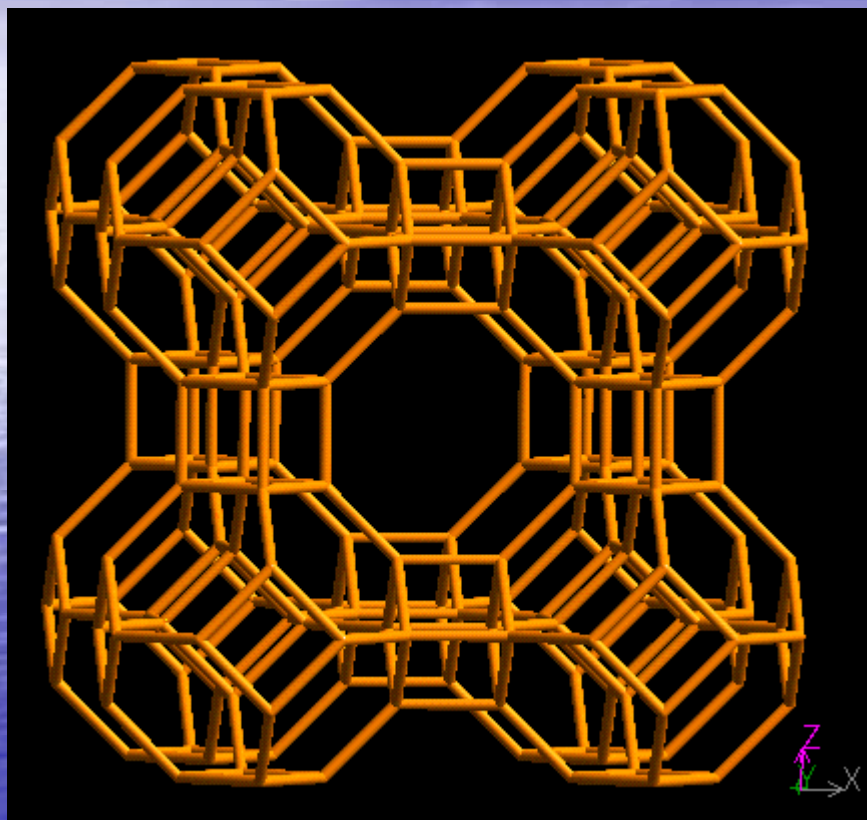
L'absorption X sous rayonnement synchrotron : une technique puissante pour la caractérisation des nanomatériaux

Applications

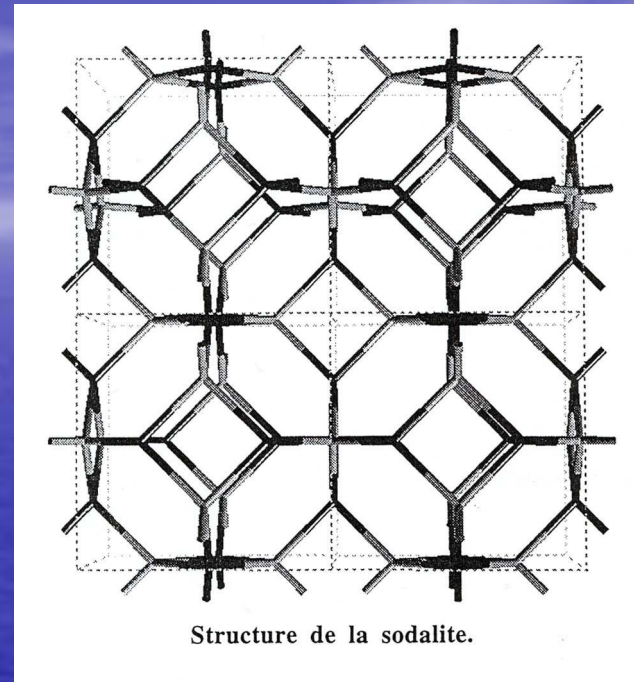
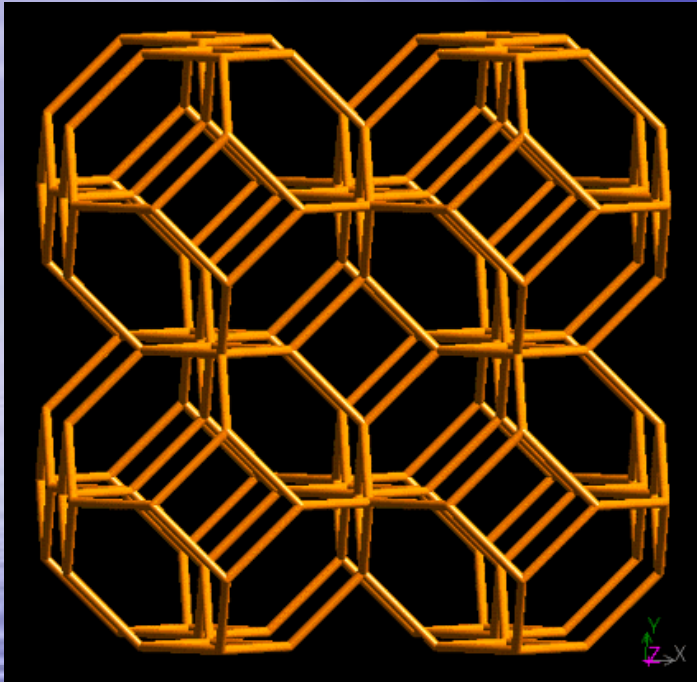
1- Nanoclusters de ZnO confinés dans la zéolithe A et sodalite

2- Chaînes de sélénium unidimensionnels confinées dans la Na-mordénite.

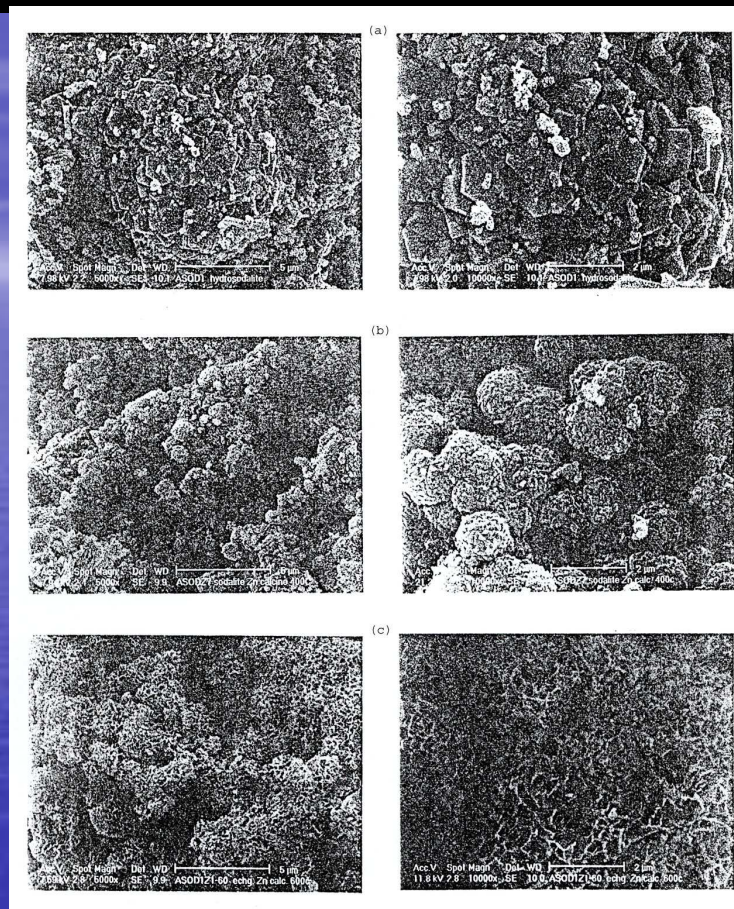
Nanoclusters de ZnO confinés dans la zéolithe A et sodalite



Sodalite



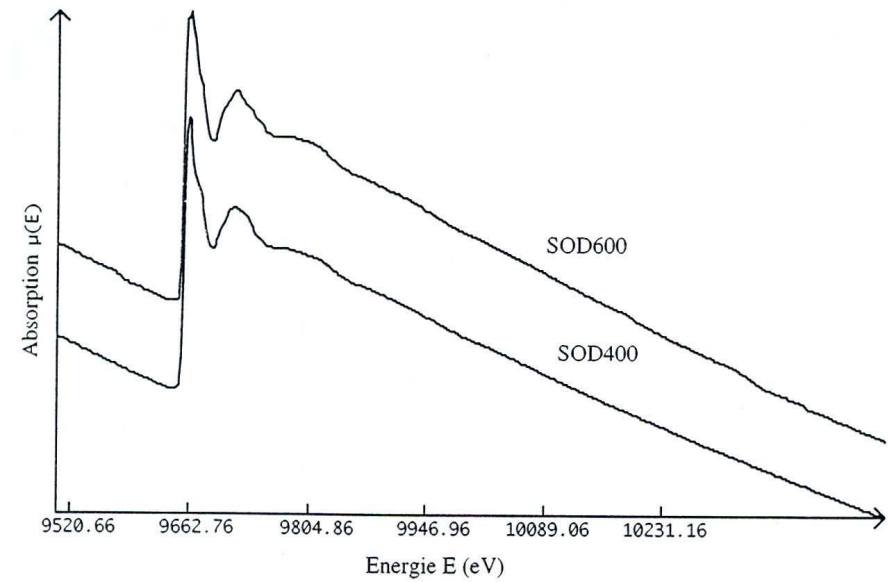
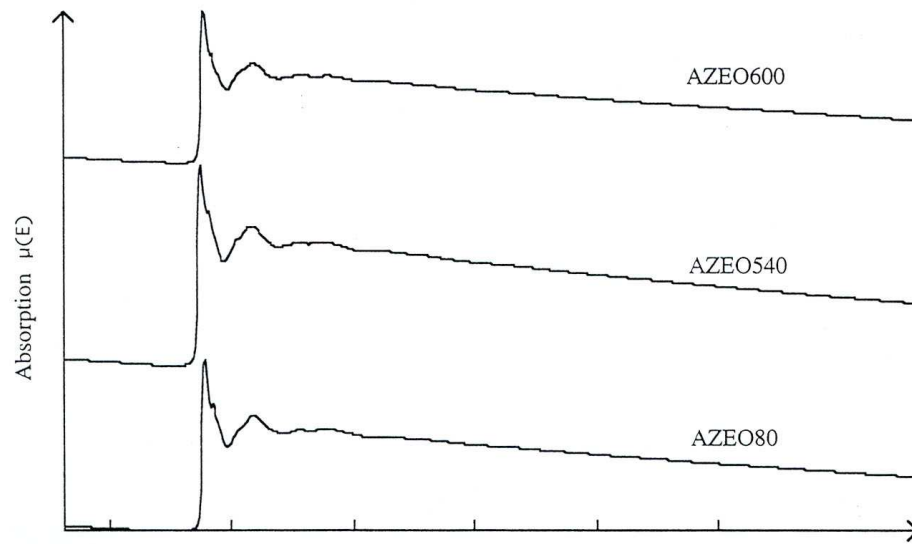
Insertion de ZnO



Préparation par échange d'ions

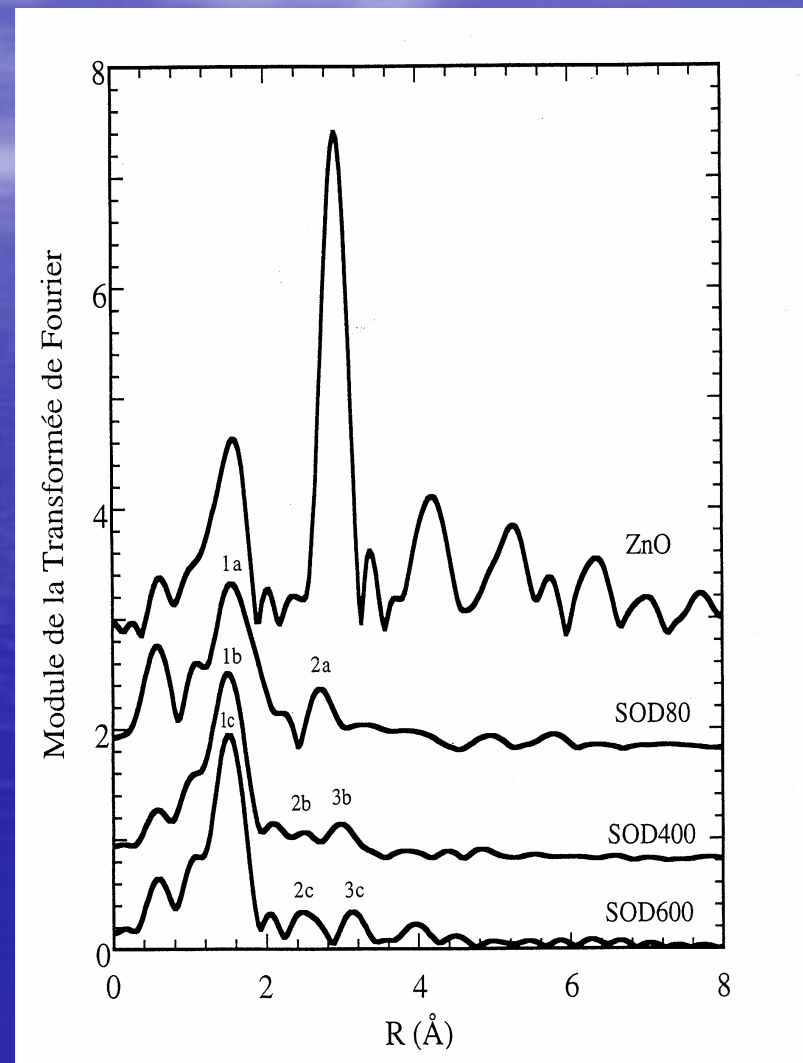
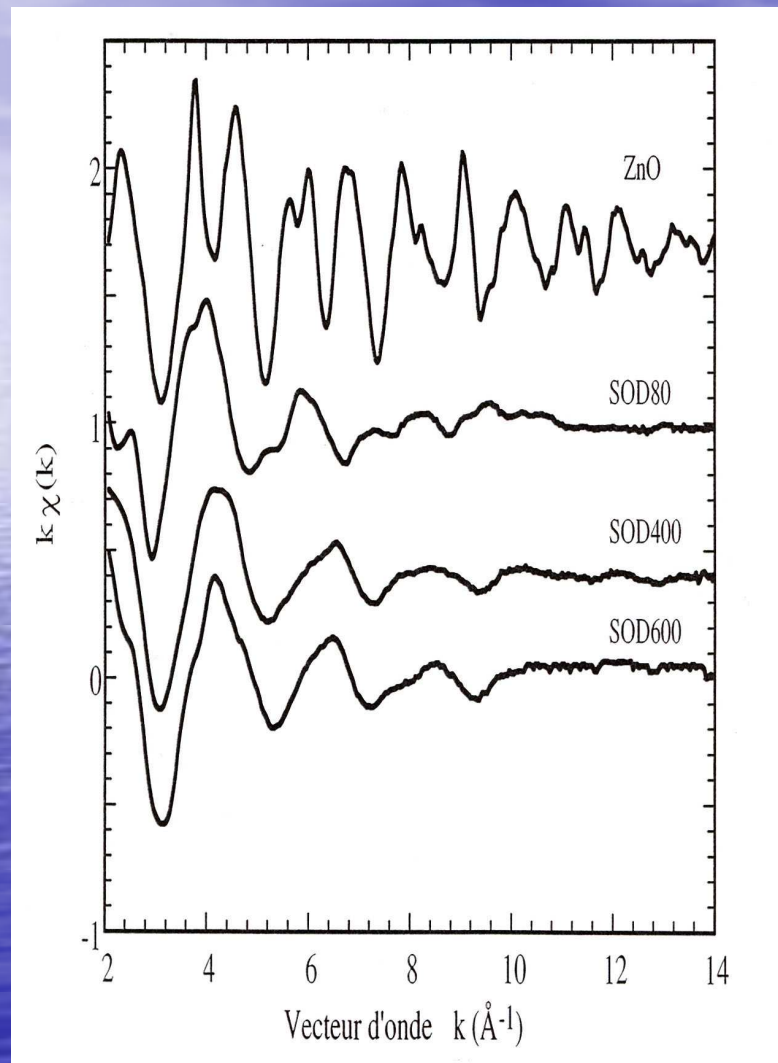
- Echange des ions Na^+ par les ions Zn^{2+} , 0,05M ZnCl_2 , T ambiante, 4h,
- pH>5,8 pour éviter la précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
- $\text{Na}_{4.2} \text{Zn}_{0.9} \text{Si}_6 \text{Al}_6 \text{O}_{24} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- Calcination 80°C , 400°C , 600°C

Nano clusters de ZnO



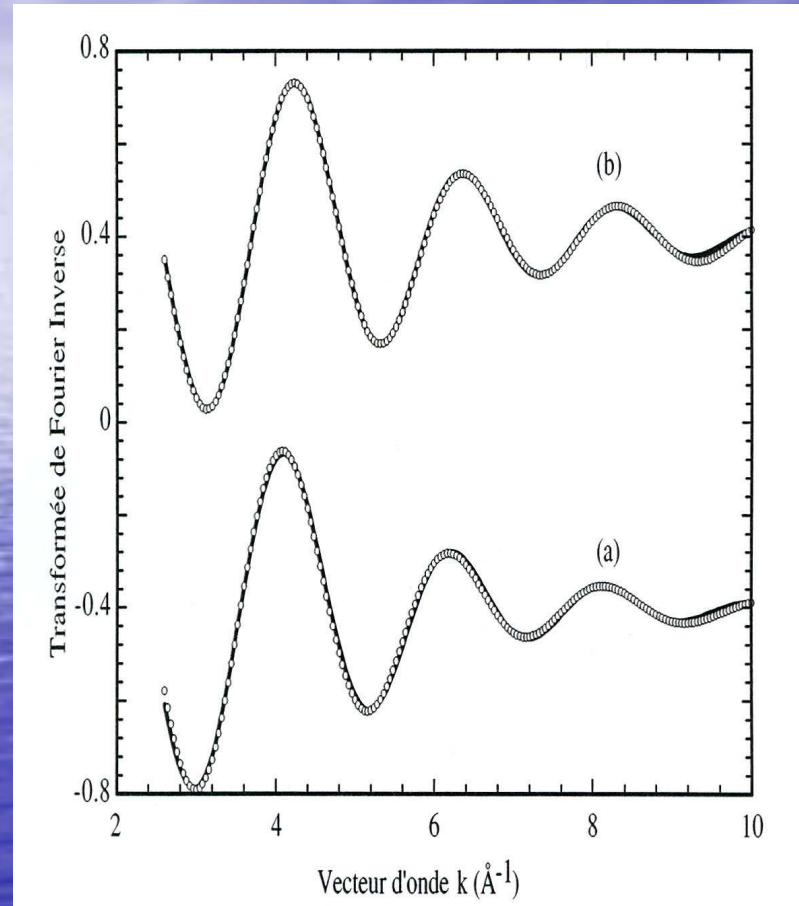
Spectres d'absorption X au seuil du Zn K

Nano clusters de ZnO



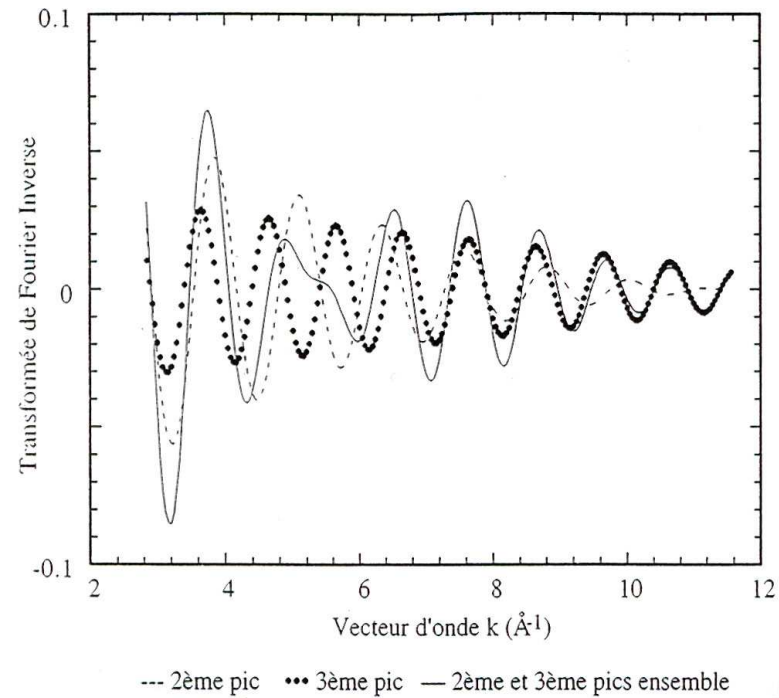
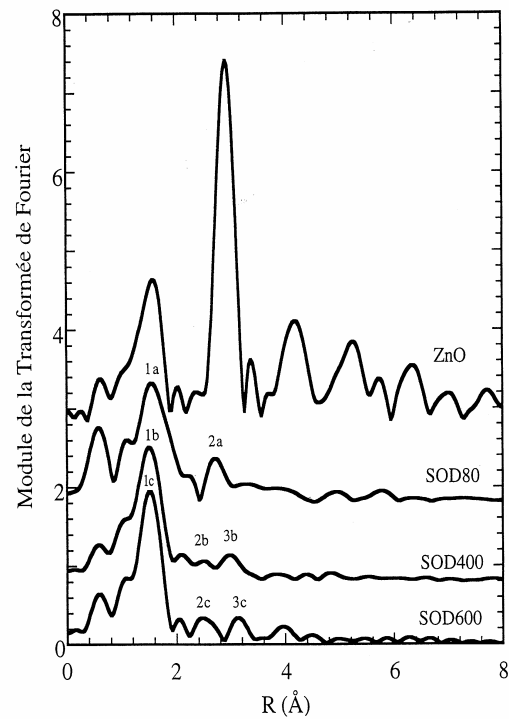
Nano clusters de ZnO

Simulation des premiers voisins oxygène



Environnement tétra d'oxygène
N = 4,1
Zn-O = 1,96 ± 0,02 Å.

Nano clusters de ZnO



Transformées de Fourier inverses

in Phys. Res. B 199 (2003) 499-503

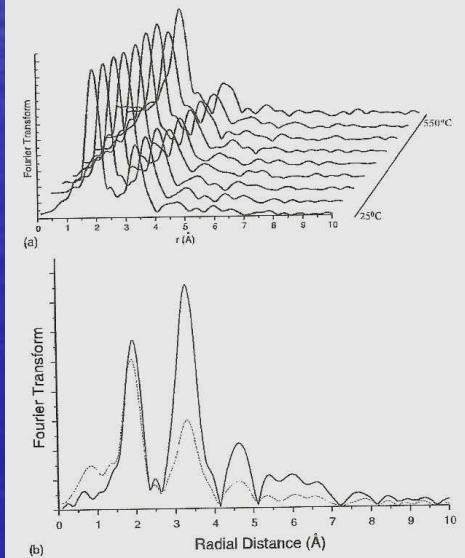
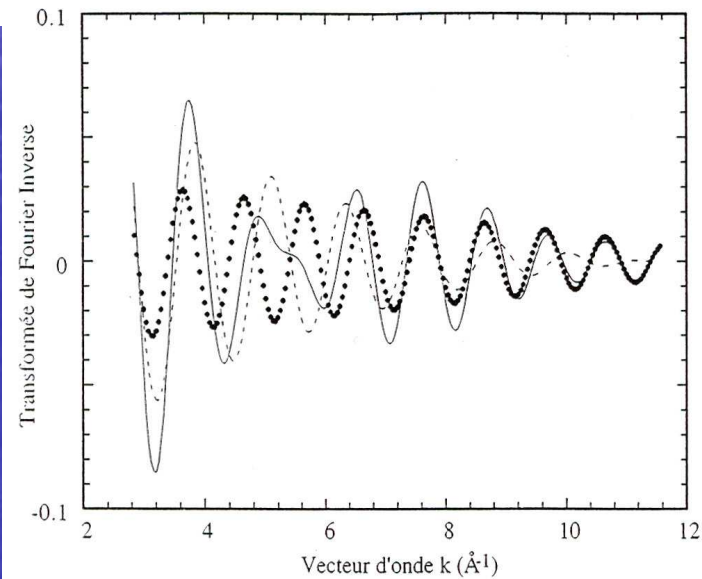
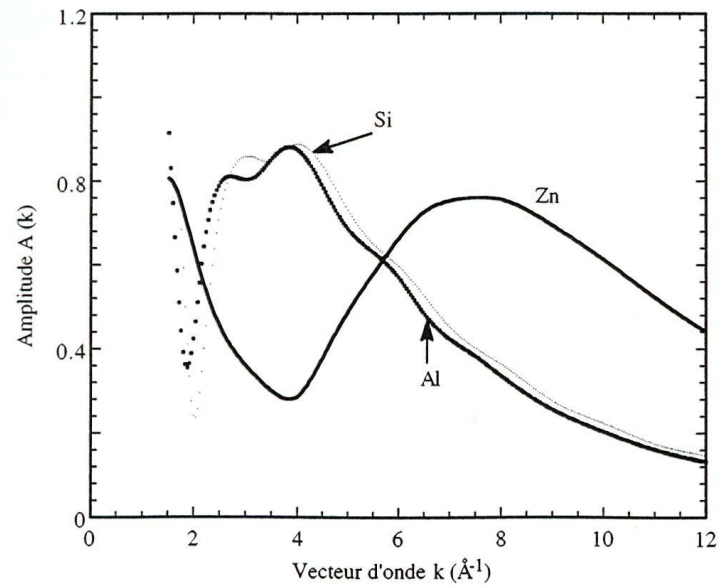
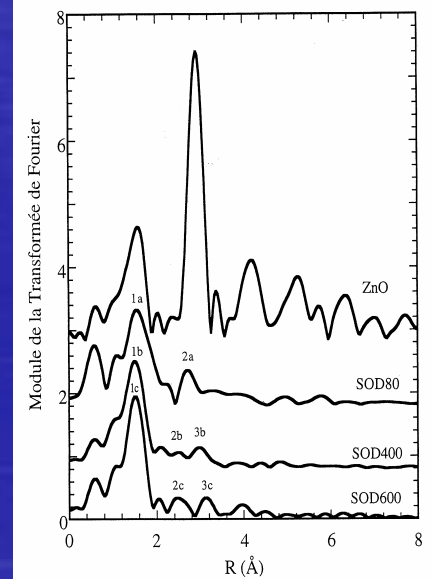


Fig. 4. (a) Stacked FTs of the EXAFS data recorded during the heat treatment of treated Zn-Y. In (b) we compare the FTs of the treated Zn-Y material (dashed line) to 550 °C with bulk ZnO at 550 °C (line).

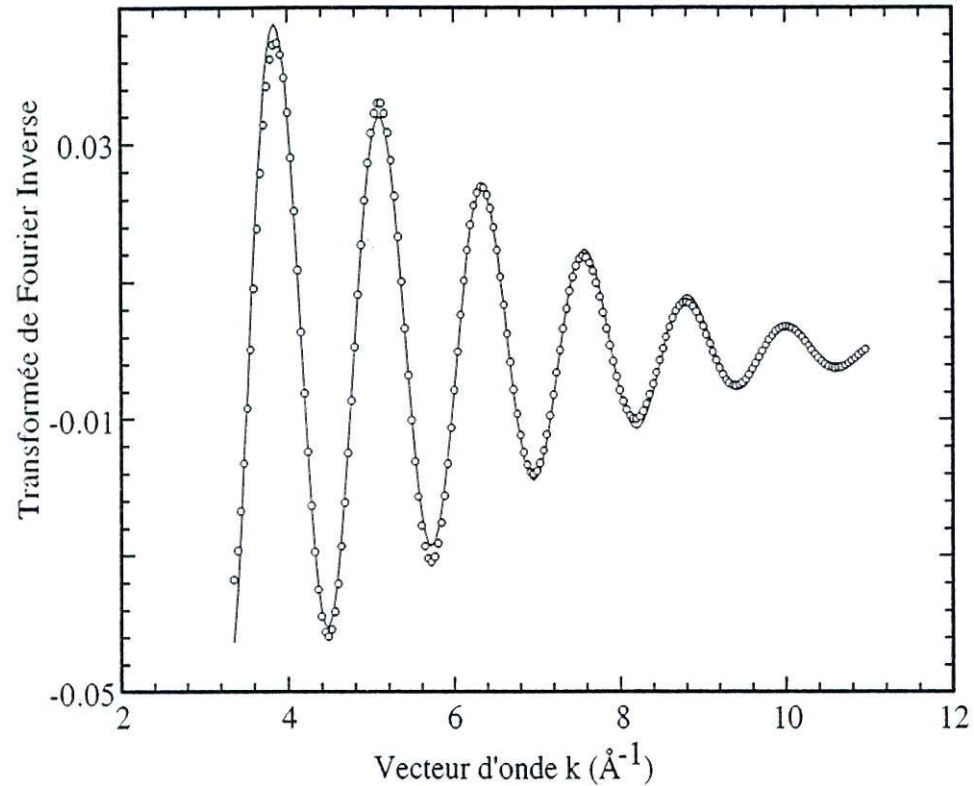
Nano clusters de ZnO



--- 2ème pic ••• 3ème pic — 2ème et 3ème pics ensemble



Nano clusters de ZnO dans la sodalite 600 °C



Environnement seconds voisins **aluminium**

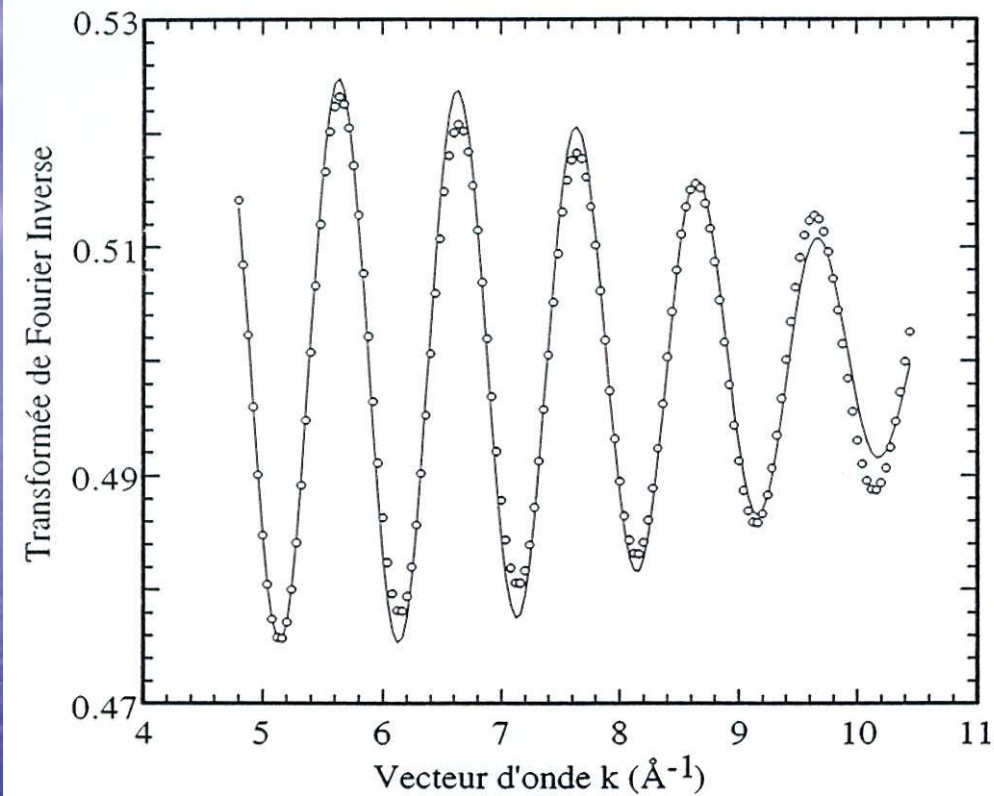
$$\text{Zn-Al} = 2,86 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

$$N = 2 \pm 0,4$$

$$\sigma = 0,1 \text{ \AA}$$

Interaction entre les nano-clusters
et la charpente zéolithique

Nano clusters de ZnO dans la sodalite 600 °C



Environnement troisièmes voisins **zinc**

$$\text{Zn-Zn} = 3,39 \pm 0,02 \text{ \AA.}$$

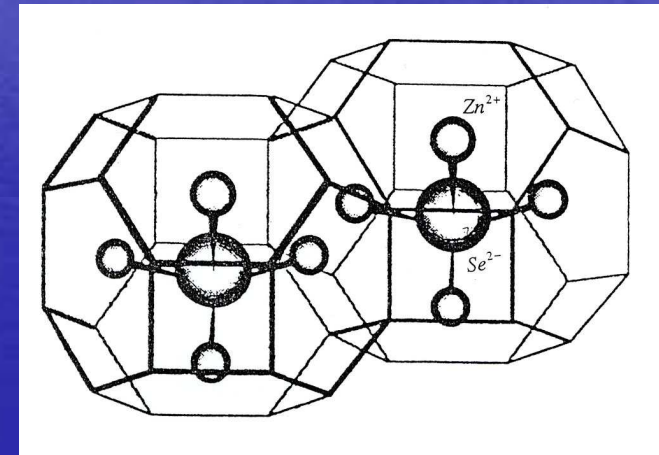
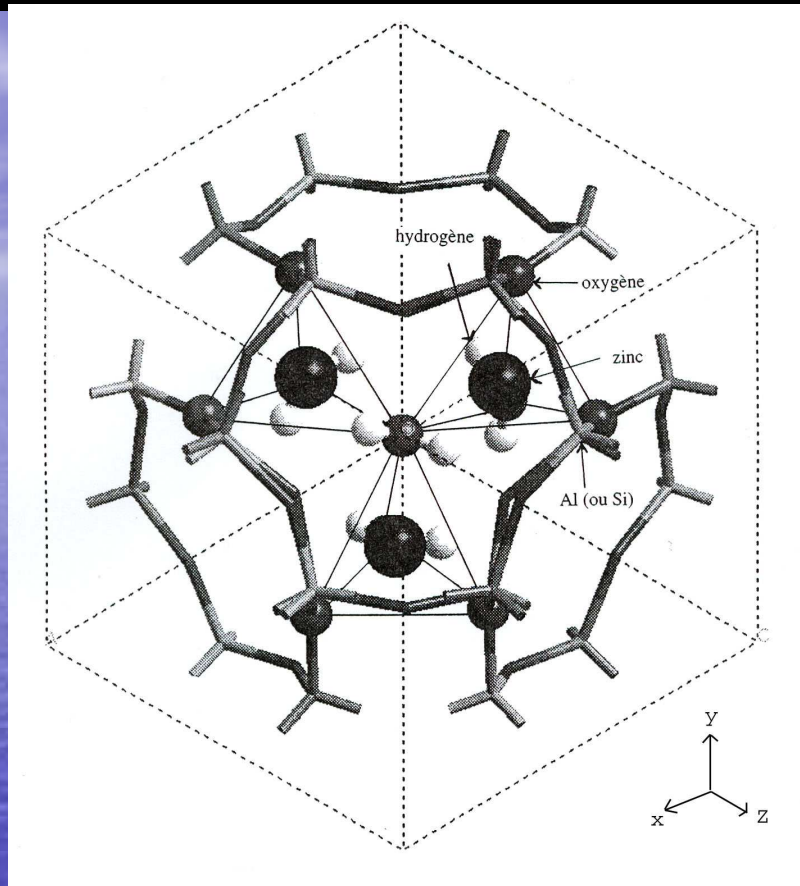
$$N = 1,3 \pm 0,3$$

$$\sigma = 0,05 \text{ \AA}$$

Nano clusters de ZnO

| Composés | Pair | R (Å) | N | σ (Å) |
|----------------------------------|-------|-----------------|---------------|-----------------|
| ZnO | Zn-Zn | $3,24 \pm 0,01$ | 12 ± 1 | 0,00 |
| ZnAl ₂ O ₄ | Zn-Al | $3,35 \pm 0,02$ | 12 ± 3 | 0,00 |
| | Zn-Zn | $3,52 \pm 0,02$ | $4,0 \pm 1$ | 0,00 |
| AZEO80 | Zn-Zn | $3,31 \pm 0,02$ | $2,0 \pm 0,3$ | $0,05 \pm 0,02$ |
| AZEO540 | Zn-Zn | $3,31 \pm 0,02$ | $2,1 \pm 0,3$ | $0,07 \pm 0,02$ |
| AZEO600 | Zn-Zn | $3,30 \pm 0,02$ | $2,0 \pm 0,3$ | $0,07 \pm 0,02$ |
| SOD80 | Zn-Zn | $3,09 \pm 0,02$ | $1,4 \pm 0,3$ | $0,02 \pm 0,02$ |
| SOD400 | Zn-Zn | $3,30 \pm 0,02$ | $1,3 \pm 0,3$ | $0,06 \pm 0,02$ |
| SOD600 | Zn-Al | $2,86 \pm 0,02$ | $2,0 \pm 0,4$ | $0,10 \pm 0,02$ |
| | Zn-Zn | $3,39 \pm 0,02$ | $1,3 \pm 0,3$ | $0,05 \pm 0,02$ |

Modèle



- Présence de zinc proche de la surface interne de la cage sodalite en forte interaction avec l'aluminium : distance courte avec l'oxygène et l'aluminium
- Les troisièmes voisins est du zinc à situé à 2.39Å au lieu de 3,24Å.
- Les résultats sont consistants avec l'adsorption de clusters de ZnO incluant 3 zinc appartenant à la même cage où à trois cages adjacents.

Conclusions et perspectives

- Présence de zinc proche de la surface interne de la cage sodalite en forte interaction avec l'aluminium : distance courte avec l'oxygène et l'aluminium;
- Les troisièmes voisins est du zinc à situé à 2.39Å au lieu de 3,24Å.
- Les résultats sont consistants avec l'adsorption de clusters de ZnO incluant 3 zinc appartenant à la même cage où à trois cages adjacents.

**Interaction entre les nano-clusters
et la charpente zéolithique**

Interaction utilisé pour la fonctionnalisation des nanomatériaux

- Elaboration, analyse et caractérisation des nano matériaux sont étroitement liées.
- Les zéolithes et sodalites sont de bons candidats pour l'obtention de nano particules avec des tailles bien définies.
- La spectroscopie d'absorption X : EXAFS et XANES est une méthode de choix pour la caractérisation fine des nano matériaux.

Perspectives

Les zéolithes et sodalites sont de bons candidats pour l'obtention de nano particules avec des tailles bien définies.

Extension à l'étude de l'interaction entre les nano particules insérées dans des matrices polymères

