



**HAL**  
open science

# Insertion et organisation de nanoparticules à l'intérieur de bicouches de tensioactifs déposées sur substrats solides

Gaëlle Anne Léonie Andreatta

► **To cite this version:**

Gaëlle Anne Léonie Andreatta. Insertion et organisation de nanoparticules à l'intérieur de bicouches de tensioactifs déposées sur substrats solides. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : . tel-00363331

**HAL Id: tel-00363331**

**<https://theses.hal.science/tel-00363331>**

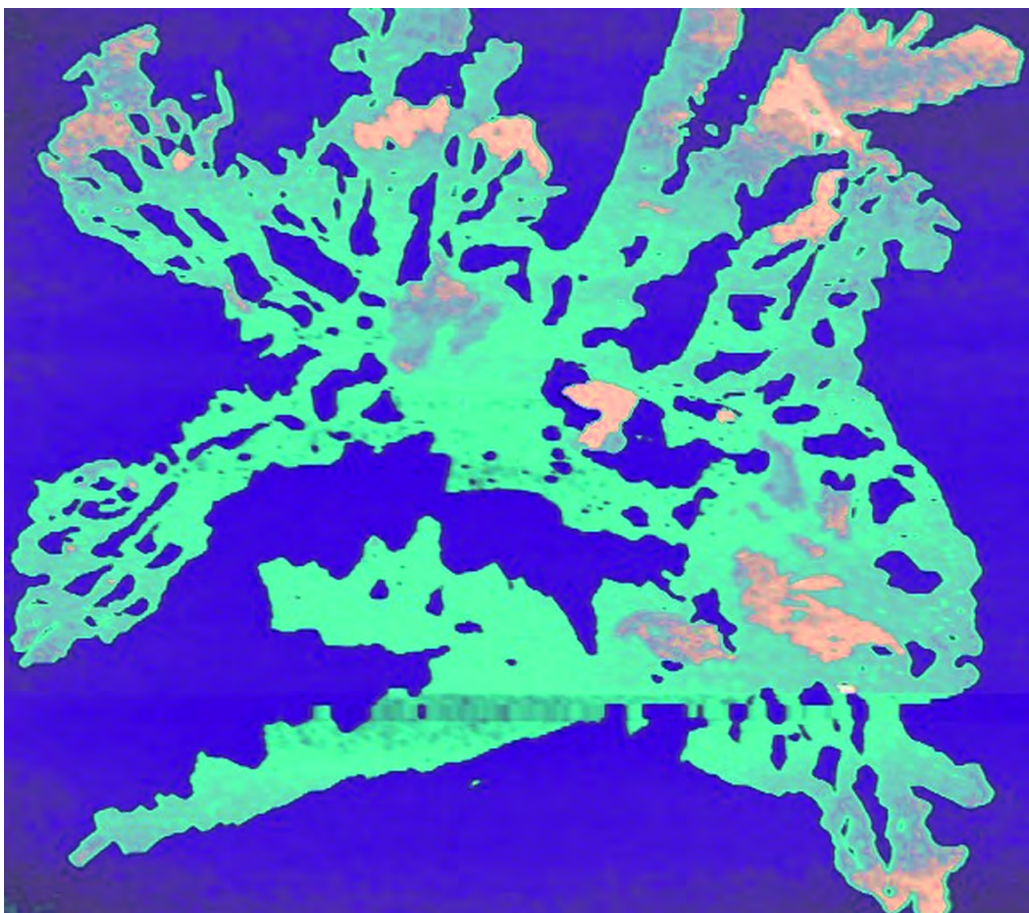
Submitted on 22 Feb 2009

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

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

INSERTION ET ORGANISATION DE NANOPARTICULES  
À L'INTÉRIEUR DE BICOUCHES DE TENSIOACTIFS  
DÉPOSÉES SUR SUBSTRATS SOLIDES

Thèse de doctorat



Gaëlle ANDREATTA

Commissariat à l'Énergie Atomique - Saclay - DSM-IRAMIS-SPEC



**THÈSE DE DOCTORAT  
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

Physique

Présentée par

Gaëlle Anne Léonie ANDREATTA

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

Insertion et organisation de nanoparticules à l'intérieur de bicouches de  
tensioactifs déposées sur substrats solides

soutenue le 26 septembre 2008

devant le jury composé de

M. Jean-Jacques Benattar  
M. Thierry Gacoin  
M. Pascal Viel  
Mme Valérie Cabuil  
M. Jacques Cousty  
M. Jacques Prost

Directeur de thèse  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Président du jury



# Remerciements

En premier lieu, je remercie sincèrement mon directeur de thèse, Jean-Jacques Benattar, pour son accueil au sein de son équipe dans le Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA Saclay. Son soutien m'a été précieux lors des périodes de découragement survenues lors de cette thèse. Je le remercie également pour la confiance et la grande autonomie qu'il m'a toujours accordées. Je suis aussi reconnaissante envers mes collègues du SPEC pour leurs précieux conseils.

Je souhaite remercier vivement Thierry Gacoin et Pascal Viel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse ; ils ont apporté un très grand soin à leurs jugements et je leur en suis reconnaissante. Jacques Prost, directeur de l'ESPCI, m'a fait l'honneur de présider mon jury, et je remercie également Valérie Cabuil ainsi que Jacques Cousty d'avoir accepté d'être examinateurs.

En lisant cette thèse, l'importance des résultats de microscopie en champs proche saute aux yeux. Je tiens donc à souligner la contribution de tous ceux qui m'ont aidé à acquérir une plus grande expérience de la microscopie à force atomique. En tout premier lieu, merci à Olivier Klein pour ses explications sur l'utilisation de l'AFM du SPEC et sa disponibilité lors des nombreuses questions soulevées par mon apprentissage de l'AFM. Merci également à Fuk Kay Lee, un de mes plus remarquables collègues de par son travail et son immense gentillesse, qui m'a accompagné dans mes balbutiements AFMesques. Je souhaite aussi remercier Vincent Derycke pour m'avoir permis d'utiliser l'AFM du LEM à plusieurs reprises, ainsi que Gaël Robert et Miguel Monteverde pour leur aide dans l'interprétation des données (et pour la découverte de WsXM). Je remercie Penger Tong et Jim Yong Jian Wang d'avoir examiné, de nombreuses fois, mes divers échantillons. Leur aide m'a été des plus précieuses et leur travail a été essentiel dans l'aboutissement de cette thèse. Enfin, je suis extrêmement reconnaissante envers Jacques Cousty pour sa patience, sa disponibilité, son expertise scientifique, non seulement dans le domaine de la microscopie en champs proche, mais aussi en physique des surfaces et dans de nombreux autres domaines. Nos discussions et son aide m'ont permis d'aboutir aux résultats que je considère comme étant une de mes plus grandes réussites. Je tiens aussi à remercier Laurent Van Pham et Jérôme Polesel ainsi que Christophe et François pour leurs conseils et leur aide lors de mes fréquents passages au SPCSI.

Cette thèse doit beaucoup à mes nombreuses collaborations. Je citerai une fois de plus Jacques, Penger, Jim qui m'ont tant apporté, d'un point de vue scientifique autant qu'humain. Je remercie également chaleureusement Bernard Pucci et Ange Polidori pour avoir fourni sans faiblir tous les tensioactifs fluorés que je leur demandais, et pour leurs réponses à mes nombreuses questions de chimie organique, ainsi que Lay

Theng Lee pour son aide en physique des polymères et pour nos discussions de physico-chimistes. Je souhaite remercier Cécile Reynaud, chef de service du SPAM, Nathalie Herlin, Martine Mayne, Frédéric Lacour et Célia Castro qui ont rendu mes travaux sur les nanocristaux de silicium d'autant plus agréables par leur disponibilité et leur aide. Merci également à Bruno Gallas et son équipe ; lors de ma visite éclair à Boucicaud, j'ai vraiment apprécié leurs explications concernant les expériences de mesure de photoluminescence. Merci aussi à Sophie Neveu, Vincent Rocher, Hind Mamlouk et Delphine Felder. Faute de temps, nous n'avons pas pu parvenir à poursuivre nos recherches communes, je le regrette.

Sans Bruno Jousset, du SPCSI, je n'aurais jamais pu obtenir de surfaces de silicium parfaites, je le remercie du fond du cœur, son aide fit LA différence en chimie des surfaces. Merci également à Pascale Jégou, également au SPCSI, pour le temps passé sur mes échantillons, pour ses explications et sa compétence ainsi que pour sa gentillesse naturelle.

Je tiens à remercier mes collègues du SPEC Daniel Estève, Denis Vion, Sampo Tukanem et Gaël Robert pour leur aide lors de l'utilisation du microscope électronique à balayage. Merci aussi à Jean-Claude Tack et à tout l'atelier : sans leurs compétences, de nombreuses expériences de cette thèse n'auraient pas été effectuées aussi rapidement. L'efficacité de Jean-Claude m'a toujours agréablement surprise et les pièces fournies étaient toujours impeccables. Merci à Roland pour son aide technique lors de mes petits soucis électroniques et à Claudine pour avoir tenté avec moi d'assurer la sécurité de tous face au redoutable  $\text{NH}_4\text{F}$ . Enfin, un grand merci à Nathalie, Murielle et Sandrine, secrétaires au SPEC, pour leur disponibilité à toute épreuve lors de mes tracassés administratifs, ainsi qu'à Jean-Michel pour son soutien logistique sans faille lors de tous les petits problèmes techniques qui ont pu survenir.

J'ai eu la chance d'encadrer au cours de cette thèse trois stagiaires qui m'ont beaucoup appris : merci à Anne pour son enthousiasme et son énergie ; un grand merci à Carole pour son écoute, ses remarques fines et intelligentes, et sa grande méticulosité dans les expériences, sa persistance lors des difficultés techniques, pouvoir encadrer quelqu'un d'un tel calibre fut un plaisir. Merci enfin à Radka qui m'a appris que l'encadrement demande une grande énergie et une importante motivation à transmettre son savoir.

Je tiens aussi à citer les personnes qui m'ont permis d'envisager la carrière de chercheur. Sans le soutien et la direction de Neil, Oliver et Chris, cette thèse n'aurait probablement pas eu lieu, et je suis heureuse d'avoir bénéficié de leurs conseils et de leur amitié. *Thanks so much!*

Je souhaite également remercier le jury du prix l'Oréal - Unesco - Académie des Sciences "Pour les femmes et pour la science" en 2007. L'attribution de ce prix a eu lieu pendant une de mes (nombreuses) périodes de doutes et de difficultés, et a renforcé ma détermination lors de cette thèse. Je remercie tout particulièrement Janine d'Artois et Geneviève Dupont qui ont mis en place ce prix. Merci également à toutes celles qui le "valaient bien" - mes co-lauréates - Angélique, Marie-Laure, Michela, Cécile, Katharina, Estelle, Marjolaine, Carole et Valentina possédant toutes humour, gentillesse, charme et talent.

Je dois également et surtout cette thèse à tous ceux qui m'ont entourée durant ces

trois années. Merci à ma maman qui a relu avec la plus grande attention et la plus grande diligence ce manuscrit et à toute ma famille pour son soutien moral. Je remercie encore Sophie et Nicolas d'avoir tout fait pour être présents à ma soutenance, cela compte beaucoup pour moi. Et merci à toute la joyeuse équipe des thésards de MAIOT (ou d'ailleurs) pour leur présence, leur soutien moral, leur énergie, et autres qualités qui se révèlent pleinement en présence d'éthanol : Alessandro, Satchin, François, Bertrand, Stéphane(s), Éric, Steve, Mathilde, Mathias, Nicolas, Pietro, Béa, Clémence, Vivien, Célia, Niccolo, Johan, Romain, Camille, Alexandre(s), Magali, Claire, Robin, Fabien, Matthieu et bonne continuation à la relève : Julien, Yohan, Arounie, Alexandre, Johan et les autres ... Enfin, je remercie mes amis, thésards, ex-thésard ou non thésards, qui ont suivi sans faiblir les divers épisodes de cette aventure, donc Dr Alexandre, Dr Vincent, Dr Caro, Dr Xavier, Jérôme, ainsi que mes amis PC1 et PCN (je sais, ces listes se recourent) Anne-Lise, Nicolas, Séb, Siham, Amandine, Gabriel, Noémie, etc... Un merci spécial, et plein, plein d'affection pour mes adorées : Dr Lucie, future Dr Hélène, future Dr et ex-binôme chérie Anne-Carine.

*And, last but not least,* merci à Pierre-Jean pour sa présence attentionnée pendant cette thèse. Tu es ce qui m'est arrivé de plus beau pendant cette thèse, merci infiniment pour ton soutien et ton écoute de mes joies et mes peines, pour la relecture du manuscrit que je t'ai imposée à des cadences infernales, merci de n'avoir jamais douté de moi quand je ne faisais que ça, merci d'être toi et toujours là pour moi.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>5</b>
<b>1 Bulles et films libres de tensioactifs</b>	<b>15</b>
1.1 Films de tensioactifs	17
1.1.1 Terminologie des tensioactifs	17
1.1.2 Le drainage des films de tensio-actifs	17
1.1.3 Les films noirs	19
1.2 Caractérisation des films libres par réflectivité X	22
1.2.1 Film noir de Newton stabilisé par un tensioactif neutre fluoré	23
1.2.2 Films noirs de dodécylbenzène sulfonate de sodium	25
1.2.3 Résumé	28
1.3 Insertion de nano-couches denses dans les films libres	30
1.3.1 Insertion de protéines dans les films noirs	30
1.3.2 Films noirs contenant une couche mince de polymère	32
1.4 Synthèse de nanoparticules dans les films libres	38
1.4.1 Synthèse de nanoparticules dans des mousses de tensioactifs	38
1.4.2 Synthèse photochimique de nanoparticules d'argent dans les films noirs	39
1.4.3 Bilan sur la synthèse de nanoparticules dans les films libres	45
Conclusion	45
<b>2 Transfert des films sur du silicium hydrogéné</b>	<b>47</b>
2.1 Méthode de transfert des films noirs	49
2.1.1 Méthodes existantes de dépôt de films minces organiques	49
2.1.2 Description expérimentale du procédé de transfert des films noirs	52
2.2 Gravure des surfaces de silicium par le fluorure d'ammonium	55
2.2.1 Description du substrat de silicium	55
2.2.2 Gravure des surfaces par HF et NH <sub>4</sub> F	57
2.2.3 Protocoles d'obtention de surfaces de silicium hydrogéné	63
2.2.4 Bilan : obtention de surfaces de silicium atomiquement planes	70
2.3 Caractérisation des films transférés	70
2.3.1 Transfert des films noirs de tensioactif non-ionique C <sub>12</sub> E <sub>6</sub>	70
2.3.2 Étude du transfert des films de C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -SOTHAM	73
2.3.3 Extension au transfert de bicouches de tensioactifs ioniques	79
Conclusion	84

<b>3</b>	<b>Transfert des films sur des substrats silanisés</b>	<b>87</b>
3.1	Silanisation des surfaces . . . . .	89
3.1.1	Monocouches auto-assemblées d'alkylsilanes . . . . .	89
3.1.2	Réaction de silanisation sur les surfaces de silice . . . . .	89
3.1.3	Protocoles expérimentaux . . . . .	91
3.2	Caractérisation des films transférés sur substrats silanisés . . . . .	95
3.2.1	Démouillage des films de tensioactifs alkylés . . . . .	95
3.2.2	Transfert des films de SDBS sur des surfaces silanisées . . . . .	96
3.2.3	Transfert des films de C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -SOTHAM . . . . .	97
3.2.4	Conclusions . . . . .	100
3.3	Perspectives . . . . .	101
3.3.1	Traitement de surface à l'aide de perfluorosilanes . . . . .	101
3.3.2	Autres substrats envisageables pour le transfert de films noirs . . . . .	101
	Conclusion . . . . .	102
<b>4</b>	<b>Dépôts de nanoparticules individuelles</b>	<b>105</b>
4.1	Confinement de nanoparticules dans une bicouche déposée . . . . .	107
4.1.1	Confinement par évaporation ultra-rapide . . . . .	107
4.1.2	Dépôt de nanoparticules d'or . . . . .	107
4.1.3	Conclusions . . . . .	111
4.2	Dépôt de nanocristaux de silicium . . . . .	111
4.2.1	Synthèse et caractéristiques des nanocristaux . . . . .	112
4.2.2	Dispersion et stabilité . . . . .	112
4.2.3	Influence de la concentration en nanocristaux . . . . .	113
4.2.4	Applications . . . . .	115
4.2.5	Bilan . . . . .	117
4.3	Dépôt de nanotubes de carbone . . . . .	118
4.3.1	Dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau . . . . .	118
4.3.2	Dépôt et caractérisation des films déposés . . . . .	120
4.3.3	Densification par ajout de polymère . . . . .	123
4.3.4	Bilan . . . . .	125
	Conclusion . . . . .	126
<b>5</b>	<b>Monocouches denses de nanoparticules</b>	<b>127</b>
5.1	Interactions entre nanoparticules d'or et CTAB . . . . .	130
5.1.1	Les nanoparticules d'or . . . . .	130
5.1.2	Adsorption du CTAB à la surface des nanoparticules d'or . . . . .	134
5.1.3	Préparation des solutions aqueuses de nanoparticules . . . . .	137
5.2	Dépôts de films gris de CTAB et de nanoparticules d'or . . . . .	139
5.2.1	Protocoles de préparation et de transfert des films . . . . .	139
5.2.2	Influence de l'épaisseur du film . . . . .	139
5.2.3	Aspect fractal des agrégats observés . . . . .	140
5.2.4	Effet de l'agrégation limitée par la diffusion . . . . .	142
5.3	Dépôts de films noirs . . . . .	144
5.3.1	Effet du temps de mise à l'équilibre . . . . .	145
5.3.2	Organisation des couches denses selon la normale à la surface . . . . .	147

5.3.3	Organisation bidimensionnelle des particules . . . . .	149
5.4	Conclusion et perspectives . . . . .	153
5.4.1	Perspectives . . . . .	155
5.4.2	Résumé en images . . . . .	158
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>159</b>
<b>A Réflectivité des rayons X</b>		<b>163</b>
A.1	Formalisme nécessaire au calcul de la réflectivité . . . . .	163
A.1.1	Coefficient de réflectivité . . . . .	163
A.1.2	Indice de réfraction de la matière pour les rayons X . . . . .	164
A.1.3	Angle critique et onde évanescente . . . . .	164
A.1.4	Approximation de Born . . . . .	165
A.1.5	Formalisme de L. G. Parratt . . . . .	166
A.1.6	Rugosité interfaciale . . . . .	167
A.2	Montage expérimental . . . . .	168
A.2.1	Alignement de l'échantillon par rapport au faisceau . . . . .	170
A.2.2	Précision des mesures . . . . .	171
A.3	Le logiciel ParrattX . . . . .	172
A.3.1	Page d'accueil . . . . .	172
A.3.2	Paramètres de calcul . . . . .	172
A.3.3	Modèles de calcul . . . . .	172
A.3.4	Ajustement des courbes expérimentales . . . . .	174
<b>B La microscopie à force atomique</b>		<b>177</b>
B.1	Principe et fonctionnement de l'AFM en mode contact . . . . .	177
B.1.1	Obtention d'images en topographie . . . . .	177
B.1.2	Schéma de principe d'un microscope à force atomique . . . . .	178
B.2	Les forces d'interaction entre l'échantillon et la pointe . . . . .	179
B.3	Les modes de fonctionnement de l'AFM . . . . .	180
B.3.1	Mode "contact" . . . . .	180
B.3.2	Modes dynamiques . . . . .	181
B.4	Appareils utilisés . . . . .	182



# Introduction

*In the olden days - a mere 20 years ago - people talked about hard colloidal particles and soft vesicles or micelles, which covered all sizes from the micrometre to the nanometre regime. Now we talk about nanoparticles, nanoscience and nanotechnology. Is this change in terminology scientific or faddish?*

JACOB ISRAELACHVILI *et al.*

Les nanoparticules sont simplement définies comme des objets de taille caractéristique inférieure à une centaine de nanomètres. Certaines d'entre elles sont de taille nanométrique dans trois directions orthogonales, comme les nanosphères ; d'autres possèdent une forte anisotropie et ne présentent une échelle nanométrique que sur deux dimensions, par exemple les nanofils ou les nanotubes. Enfin, certains objets peuvent également être décrits comme nanométriques, bien que le critère de taille ne puisse être appliqué qu'à une seule de leur dimension (par exemple, les membranes biologiques) [Min+08].

Le terme “nano” possède une immense popularité dans la communauté scientifique mais également chez les néophytes. Le développement récent des champs d'études, nommés “nanosciences et nanotechnologies”, est principalement dû aux avancées dans l'imagerie des nano-objets. La compréhension de ce tout petit monde a été grandement facilitée par la mise au point d'outils capables de les caractériser. La réalisation du microscope à effet tunnel (STM) a permis d'observer des surfaces dans l'espace direct avec une résolution atomique. Cette invention et celle subséquente du microscope à force atomique ont ouverts la voie à la maîtrise des nanotechnologies, notamment celle de la synthèse des nanoparticules.

Cet intérêt pour les nanoparticules est justifié par leurs remarquables propriétés. Les propriétés intrinsèques de la plupart des nanoparticules diffèrent significativement de celles des matériaux massifs à plus grande échelle. Par exemple, certaines propriétés des métaux et des semi-conducteurs, comme leur conductivité, leur résistance mécanique, leur température de fusion, leur activité chimique ou encore leurs propriétés optoélectroniques, ne sont pas additives<sup>1</sup> mais dépendent de la taille des objets étudiés

---

<sup>1</sup>Cela signifie que les propriétés des agrégats nanométriques ne sont pas données par la somme des contributions de chaque atome ou molécules. Certains matériaux, comme les atomes des gaz nobles ou les molécules d'alcanes, possèdent en revanche des propriétés additives.

[Min+08].

Selon la nature, la taille et la forme des nanoparticules synthétisées, leurs propriétés optiques, magnétiques, électroniques, catalytiques, mécaniques varient. Ces propriétés peuvent être avantageusement utilisées dans des dispositifs électroniques [FK98 ; SKW00 ; TOP01] ou photovoltaïques [SMG03 ; Ari+03] ou des mémoires magnétiques [Sun+00] ou encore dans les domaines de la synthèse chimique [Bön+96 ; TOP01] et de l'optique [KV95 ; Hu+06 ; SKW00]. Les exemples d'applications sont encore nombreux.

Cependant, la taille même des nano-objets rend toute manipulation directe de ces objets difficile. À cette échelle, les rapports entre les différentes forces d'interactions sont différents des rapports à l'échelle macroscopique. Les forces de surface deviennent prépondérantes face aux forces volumiques. Pour contrôler le maniement des nanoparticules et leur intégration dans des dispositifs, par exemple électroniques ou photovoltaïques, il faut donc tout d'abord comprendre l'amplitude et la portée des diverses forces interparticulaires, puis réussir à les maîtriser afin d'éviter tout problème d'agrégation. La manipulation de nanoparticules individuelles est possible mais délicate, et la manipulation d'un grand nombre d'objets est problématique, sinon impossible selon les applications envisagées.

Des méthodes permettant le contrôle de l'organisation des particules ont donc été développées. Elles utilisent généralement des particules individuellement dispersées et mènent à l'obtention de structures de tailles nanométriques et micrométriques, voire centimétriques. Des lignes, des hexagones, des cercles concentriques d'échelle micrométrique peuvent être ainsi fabriquées sur diverses surfaces [SK01 ; Sha+07 ; XXL07]. Ces méthodes sont généralement qualifiées de "bottom up" (du bas vers le haut). Elles font généralement appel à des forces liées à l'évaporation du solvant [SK01 ; Lin+01 ; NWL04 ; Big+06 ; Sha+07 ; XXL07], au contrôle de l'adhésion sur les substrats, par exemple en jouant sur le mouillage [Hua+05] ou sur le frottement-glisement [Hua+06], ou encore par l'effet de l'environnement, par exemple en emprisonnant les nanoparticules dans des films polymériques [Sch+97 ; Soh+03 ; JMT04 ; Seg05 ; YCL07].

Or les propriétés de la plupart des matériaux sont liées à leur organisation à l'échelle atomique et nanométrique. Organiser les nanoparticules a parfois l'avantage supplémentaire de modifier les propriétés des matériaux par l'apparition d'effets collectifs. L'obtention de super-réseaux de nanoparticules, où l'ordre et la périodicité des nanoparticules sont parfaitement maîtrisés, a permis de mettre en évidence des effets collectifs importants sur les propriétés électroniques, optiques [Whe+99 ; Cou+05 ; Pil06 ; Wor+06] et magnétiques [PKA01]. L'arrangement des nano-objets en lignes [Nog07] ou de façon suffisamment proche les uns des autres [JMT04] peut aussi avoir une influence sur les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Comme les propriétés des nanoparticules dépendent fortement de leur organisation à l'échelle nanométrique, être capable de prédire et de contrôler l'arrangement des nano-objets est d'une importance capitale pour créer de nouvelles possibilités d'applications et accroître les performances des dispositifs existants.

Différentes méthodes connues, permettant l'obtention de films minces, ont alors été appliquées à l'obtention de super-réseaux bidimensionnels, voire tridimensionnels, de différents types de nanoparticules. Parmi ces méthodes, nous citerons plus particulière-

ment les procédés liés à l'évaporation du solvant ("drop casting", "spin coating") et les méthodes de dépôts de Langmuir-Blodgett et de Langmuir-Schaefer.

La simple évaporation d'un solvant plus ou moins volatil lors du dépôt sur substrat solide d'une goutte de dispersion concentrée de nanoparticules ("drop casting") peut mener à l'obtention de monocouches, bicouches ou multicouches de nanoparticules, généralement organisées en réseau hexagonal. Les nanoparticules sont recouvertes de molécules organiques (par exemple, des thiols pour les particules métalliques) les rendant hydrophobes et solubles dans un grand nombre de solvant organiques. Plusieurs équipes se sont attachées à l'élucidation des mécanismes d'organisation et la caractérisation des propriétés collectives, notamment :

- M. P. Pileni et son équipe [Mot+97; Cou+05; Pil06; Wor+06; Pil07]. Ils ont obtenu des réseaux bi- et tridimensionnels de nanoparticules métalliques et de sulfures métalliques et ont caractérisé les effets collectifs dus à l'organisation des nano-objets sur les propriétés optiques et électroniques.
- B. S. Murray *et al.* [Sun+00]. Leurs travaux portent sur les nanoparticules magnétiques et leur organisation dans le but de fabriquer des mémoires magnétiques.
- Fitzmaurice *et al.* [KF98; Kor+98]. Ces chercheurs ont présenté un modèle tentant d'expliquer l'obtention de réseaux ordonnés et basé sur leurs expériences. Ils ont organisé des nanoparticules d'argent recouvertes de dodécane-thiol. Leur modèle souligne l'importance de la présence de cette couche organique pour créer des arrangements ordonnés.

Le premier point soulevé par toutes les études est l'importance d'une faible dispersion en tailles de nanoparticules (le diamètre des nanoparticules doit avoir une variation totale inférieure à 10%). Ces travaux s'accordent par ailleurs sur la nécessité d'un contrôle à la fois des forces interparticulaires (notamment des forces de Van der Waals) et des forces d'attraction entre les particules et le substrat choisi. Il semble que la répulsion entre les particules, créée par les forces stériques dues à la présence de ligands organiques, doit être plus importante que le potentiel d'attraction de Van der Waals entre les nanoparticules, mais que ce dernier soit favorable à une organisation dirigée par l'entropie lorsque la fraction volumique en particules devient importante du fait de l'évaporation du solvant [KF98; Kor+98]. L'équilibre entre les forces d'attraction interparticulaires et entre les particules et le substrat sont à l'origine de l'organisation en monocouches, bicouches ou multicouches des nanoparticules après évaporation [KF98].

Cependant cette méthode ne mène que rarement à la formation d'arrangements ordonnés sur de grandes surfaces avec une organisation et une épaisseur contrôlées; généralement de petits groupes d'arrangements réguliers sont séparés par de larges espaces vides [Sun+02]. Les domaines organisés ont souvent une taille de l'ordre de la centaine de nm.

Une méthode basée sur un meilleur contrôle de l'évaporation du solvant a pu mener à des structures organisées sur de très grandes échelles (millimétriques) [Lin+01; NWL04; Big+06]. Les nanoparticules utilisées sont des nanosphères d'or monodisperses recouvertes de dodécane-thiol dispersées dans du toluène et le substrat choisi est du nitrure de silicium. Dans ces études, l'organisation se produit à l'interface liquide-air : les particules sont attirées à l'interface eau-air par un excès de dodécane-thiol en solution et la morphologie de la monocouche de particules obtenue est contrôlée par la cinétique



de l'évaporation. Dans certaines conditions, des monocouches de nanoparticules d'organisation hexagonale compacte sont formées sur des surfaces macroscopiques (de l'ordre du  $\text{mm}^2$ ). Ces expériences n'ont cependant été réalisées qu'avec des nanoparticules d'or thiolées, ce qui limite leurs applications.

Il est donc difficile d'obtenir des monocouches uniformément organisées sur de longues distances par simple évaporation du solvant d'une goutte déposée sur substrats. Pour créer des réseaux ordonnés sur de plus grandes distances, il est donc nécessaire de "diriger" l'arrangement des particules par la contribution de forces extérieures [Min+08]. Par exemple, les techniques de dépôt de Langmuir-Blodgett ou de Langmuir-Schaefer utilisent une pression extérieure pour densifier des monocouches de particules amphiphiles placées à une interface liquide-air avant de les transférer sur substrats solides. Les nanoparticules sont généralement passivées par une chaîne organique (thiol, acide oléique, par exemple). Cependant ces techniques mènent rarement à un ordre important des nanoparticules sur de grandes distances. Une étude de Heath *et al.* [HKL97] a caractérisé l'influence de la température, de la nature et de la taille des nanocristaux d'or utilisés et du passivant organique choisi. Les domaines organisés des monocouches de nanoparticules déposées sur substrat solide peuvent atteindre de dizaines de  $\mu\text{m}$ . Fried *et al.* [FSM01] se sont penchés sur l'organisation de nanoparticules magnétiques contrôlée par la méthode de Langmuir-Schaefer. Les particules, entourées de molécules d'acide oléique, sont organisées en monocouches denses compactes sur plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}^2$ .

Dans ce contexte, nous souhaitons développer une méthode générique, pouvant être appliquée à différents types de nanoparticules, pour l'insertion et l'organisation de nanoparticules dans des films minces de tensioactifs déposés sur des substrats solides. Nous voulons utiliser les propriétés d'auto-assemblage des tensioactifs stabilisant les parois des films minces pour organiser les nanoparticules. L'épaisseur de ces films est du même ordre de grandeur que la dimension caractéristique des nanoparticules considérées dans cette étude. Cette thèse a donc pour objet la mise au point d'une méthode générale d'organisation de nano-objets par confinement dans des films minces de tensioactifs, ainsi que le transfert de ces films sur substrat solide.

Le premier chapitre est consacré à l'étude des films libres de tensioactifs ainsi que l'insertion de nano-objets en leur sein. La structure, la stabilité et l'épaisseur des films de divers tensioactifs (ioniques et non-ioniques, à chaînes alkylées et fluoroalkylées) sont caractérisées par réflectivité des rayons X. Nous décrivons les connaissances actuelles sur les films noirs de tensioactifs, obtenus au stade de drainage ultime, et les motifs de leurs études, puis les travaux d'insertion des protéines et des polymères dans les films noirs<sup>2</sup>. Enfin, nous détaillons nos essais d'insertion de nanoparticules dans les films libres et l'utilisation de ces derniers comme "moules" pour la synthèse de nanoparticules métalliques.

Le second chapitre est dédié au transfert sur substrat solide des films libres de tensioactifs. Le développement d'une telle méthode de transfert permet de compléter la caractérisation des films de tensioactifs dont la fragilité sous forme libre est connue.

---

<sup>2</sup>Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans *Journal of Physical Chemistry B* [And+06]

Nous voulons préserver l'organisation des molécules de tensioactifs lors du transfert. Pour cela, la surface des substrats a été adaptée pour permettre une adhésion optimale des films. En effet, les films ne peuvent être transférés que sur des surfaces hydrophobes et atomiquement plates. De telles surfaces peuvent être obtenues par gravure chimique en phase humide de plaquettes de silicium orientées (111) par le fluorure d'ammonium. Nous décrivons la mise en place d'un protocole de gravure reproductible. Puis nous effectuons le transfert de films libres stabilisés par différents types de tensioactifs : anioniques, cationiques et non-ioniques, à chaînes hydrophobes alkylées et fluoro-alkylés<sup>3</sup>. Les films déposés sont ensuite caractérisés par réflectivité des rayons X et microscopie à force atomique (AFM). Ces deux techniques sont plus particulièrement décrites en annexe.

Dans le troisième chapitre, nous avons tenté d'étendre cette méthode de transfert de films minces à de nouveaux types de substrats hydrophobes. Nous étudions l'adhésion de différentes sortes de tensioactifs sur les substrats silanisés, c'est-à-dire modifiés par greffage chimique d'une longue chaîne alkyle. Nous caractérisons les substrats hydrophobisés ainsi que les films transférés sur ces substrats par réflectivité des rayons X et AFM<sup>4</sup>.

L'objet du quatrième chapitre est l'insertion de nanoparticules individuelles par confinement lors du dépôt de films minces de tensioactifs. Le confinement de nanoparticules hydrophiles dispersées dans l'eau est tout d'abord envisagé. Des nanoparticules métalliques (or) et des nanocristaux de semiconducteurs (silicium) sont utilisés pour ces recherches. L'emprisonnement de nanoparticules hydrophobes est également étudié ; la dispersion préalable des objets hydrophobes dans l'eau à l'aide de tensioactifs est réalisée puis des films stables sont formés à partir de ces dispersions, transférés sur substrat solide et caractérisés après leur transfert.

Les travaux décrits dans notre cinquième et dernier chapitre portent sur l'obtention de monocouches compactes et organisées de nanoparticules déposées sur substrats solides. Notre étude est motivée par la mise en place d'un système modèle servant de référence pour des études futures sur différents types de nanoparticules. Ce système est composé de nanosphères d'or, monodisperses, interagissant avec un tensioactif cationique. Nous décrivons l'influence de l'épaisseur du film au moment du dépôt, ainsi que les mécanismes impliqués lors du drainage et de l'équilibrage des films libres. Les perspectives ouvertes par cette étude seront également envisagées.

---

<sup>3</sup>Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Colloids and Surface A* [And+08a]

<sup>4</sup>Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal *Langmuir* [And+08b]

Nanoparticles are simply defined as objects of nanometric size. Some structures are nanosized in all three orthogonal directions; others are nanoscaled in only two directions, for example nanorods, nanowires and nanotubes. Then others are also called nanosized but this only applies for one direction (for example, biological membranes) [Min+08].

The prefix “nano” bears a huge popularity in the scientific community as well as in the general audience. The recent development of the fields called “nanosciences and nanotechnologies” owes much to the advances in the imaging of nano-objects. The comprehension of this very small world has been made easier by the invention of techniques able to characterize these objects. The scanning tunnelling microscope (STM) has first allowed the observation of surfaces in the direct space with atomic resolution. This, and the subsequent invention of the atomic force microscope, have been the necessary step to develop nanotechnologies, particularly in the improvement of the synthesis of nanoparticles.

This interest for nanoparticles is justified by their quite exceptional properties. The intrinsic properties of most nanoparticles differ significantly of these from the bulk materials. For example, some properties of metallic or semiconducting materials, such as their conductivity, strength, melting temperature, chemical activities and optoelectronic properties, are not additive<sup>5</sup> but depend on the size of the considered objects [Min+08].

Depending on the nature, the size and the shape of the nanoparticles, their optical, magnetic, electronic, catalytic or mechanical properties may vary. These properties can be advantageously used for many applied electronic [FK98; SKW00; TOP01] or photovoltaic [SMG03; Ari+03] devices, for chemical synthesis [Bön+96; TOP01] or for optical applications [KV95; Hu+06; SKW00]. And these are only a few examples of possible applications.

However, the nanometric size of the objects creates by itself difficulties for the direct handling of the nanoparticles. At this scale, surface forces become predominant. To control the manipulation of the nanoparticles, and their integration into devices, one must understand the strength and range of the diverse interaction forces between the particles, thus enabling their control in order to avoid any aggregation. Handling a single particle is possible but quite delicate, but handling a large number of nano-objects becomes a problem and might even seem impossible for some applications.

Therefore methods allowing the control of the organization have been developed. They usually consider individually dispersed nanoparticles as building blocks to obtain nano-, micro-, or even centimeter-sized structures. Arrays, hexagons, concentric circles have thus been build on various surfaces [SK01; Sha+07; XXL07]. These methods are generally called bottom-up techniques. They are mostly utilizing forces due to solvent evaporation [SK01; Lin+01; NWL04; Big+06; Sha+07; XXL07], to adhesion on the substrate, for example by adjusting the wetting of the dispersions [Hua+05] or using stick-slip mechanisms [Hua+06], or even by changing the nanoparticles environments, for example by trapping them in polymer films [Soh+03; Seg05; YCL07].

---

<sup>5</sup>This means that the properties of the material are not given by summing the contributions of individual atoms or molecules. Some materials, such as noble gas atoms or alkane molecules, present on the contrary additive properties.

The properties of most materials are intimately connected to the way in which they are ordered on the atomic and nanometer scales. Organizing the nanoparticles presents sometimes the additional advantage of changing the properties of the nanomaterials if collective effects appear. Obtaining superlattices of nanoparticles, where the order and the periodicity of the particles are perfectly determined, has evidenced the importance of collective effects on the electronic and optical properties. Even in arrays or sufficiently close nanoparticles, the organization has been proved to influence the optical properties of metallic particles [JMT04; Nog07]. Since the properties of nanoparticles depend on their arrangement, it is clearly capital to be able to control and predict the organization of nano-objects in order to use them in new applications or to enhance existing devices.

Various known methods of thin film deposition have thus been applied to obtaining bidimensional or even three-dimensional superlattices of different types of nanoparticles. Among them, we will emphasize the use of process linked to the evaporation of the solvent (drop casting and spin coating, for example), and Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer methods.

Simply evaporating volatile solvent of a droplet of concentrated nanoparticle dispersion deposited on a solid substrate (drop casting) can lead to obtaining monolayers, bilayers or even multilayers of particles, usually hexagonally close-packed. Nanoparticles are coated by organic molecules (such as thiols chemisorbed on metallic particles) which stabilize and hydrophobize the particles soluble in organic solvents. Different research groups have studied the organization mechanisms and the collective properties of such assemblies, including :

- M. P. Pileni's group [Mot+97; Cou+05; Pil06; Wor+06; Pil07]. Two and three dimensional superlattices of metallic and metallic sulphur nanoparticles were characterized to determine the influence of the collective effects due to the nanoparticle organization on the electronic and optical properties of the superlattices
- B. S. Murray et al. [Sun+00]. They worked on magnetic nanoparticles and their organization in order to build magnetic storage devices.
- Fitzmaurice et al. [KF98; Kor+98]. They presented a model, based on their experiments, attempting to explain the creation of ordered superlattices. They organized dodecanethiol-coated silver nanoparticles. Their model underlines the importance of the presence of an organic coating layer for obtaining ordered arrays of particles.

All these studies emphasize the importance of having a narrow size-dispersion of the nanoparticles (the diameter of the nanoparticles should have a dispersion coefficient inferior to 10%). They also agree upon the need to control both particle-particle attraction forces (for example, Van der Waals forces) and substrate-particle interactions. It appears that the repulsion between particles, due to the presence of the organic ligands, should be greater than the Van der Waals attraction potential. But Van der Waals attraction between the nanocrystals considerably affects entropically-driven assembly during solvent evaporation, when the volume fraction of particles becomes important [KF98; Kor+98]. Moreover, the balance between the interparticle attraction and the attraction between particles and the substrate (which can be tuned by solvent polarity) determines whether particles form monolayers, bilayers, or multilayers after solvent evaporation [KF98].

However this method rarely yields regular arrays over an extended area with controlled assembly structure and thickness, and generally, various gaps among groups of regular arrays exist [Sun+02]. The organized domains are usually a few hundreds nm-wide.

A method based on a better control of solvent evaporation lead to highly-ordered structures over large surfaces (millimeter-wide) [Lin+01; NWL04; Big+06]. Nanoparticles are monodispersed dodecanethiol-coated gold nanospheres, dispersed in toluene, and the substrate is a silicon nitride. In this case, the organization happens at the liquid-air interface : the particles are attracted to the liquid-air interface by a dodecanethiol excess in the solution. The morphology of the ordered monolayers is controlled by the evaporation kinetics. Under chosen conditions, hexagonal-packed monolayers of particles extend over macroscopic surface (a few mm<sup>2</sup>). These experiments were only achieved with thiolated gold particles, and that limits the applications of this method.

It is thus difficult to obtain uniformly ordered monolayers over large surfaces by simple solvent evaporation by drop casting. In order to get organized arrays of particles over long distances, it is then necessary to “direct” the arrangement of the particles by an external force [Min+08]. For example, the Langmuir-Blodgett ou de Langmuir-Schaefer methods apply an external pressure to obtain dense monolayers of amphiphilic particles at a liquid-air interface before transferring the layers onto solid substrates. Nanoparticles are usually passivated by an organic chain (thiol, oleic acid, for example). However, these techniques rarely lead to highly ordered arrays over large distances. A study by Heath et al. [HKL97] characterized the influence of the temperature, the nature and the size of gold nanocrystals and of the organic ligands. Organized domains of the deposited nanoparticle monolayers can reach up to dozens of  $\mu\text{m}$ . Fried et al. [FSM01] worked on the assembly of magnetic particles by the Langmuir-Schaefer method. The nanoparticles are coated by oleic acid, and can be organized in dense and compact monolayers over dozens of  $\mu\text{m}^2$ .

In this scientific context, we wish to develop a generic method, which could be applied to different types of particles, in order to insert, confine and organize nanoparticles in thin surfactant films deposited onto solid substrates. We want to use the self-assembling properties of the surfactants stabilizing the walls of the thin films to organize nanoparticles. The thickness of the films is on the same order of magnitude than the characteristic dimension of the nanoparticles used in this study. This PhD work aims to develop a generic method of organization of nano-objects by confinement in thin surfactant films, and the transfer of such films onto solid substrates.

The first chapter of this thesis studies freestanding surfactant films and the insertion of nano-objects within their core. The structure, the stability and the thickness of the films of different surfactant kinds (ionici, nonionic, alkylated, fluorinated) are characterized using X-ray reflectivity. We describe the current knowledge of black surfactant films, that are the films obtained after complete drainage, and why we study them. Then we report the insertion of proteins and polymers within black films<sup>6</sup>. Then, we will explain our attempts at inserting nanoparticles in freestanding films and how we used them as templates for metallic particle synthesis.

---

<sup>6</sup>This work was published in *Journal of Physical Chemistry B* [And+06]

The second chapter exposes the transfer of freestanding surfactant films onto solid substrates. Developing such a method allows for a better characterization of the films, which are extremely fragile under their freestanding form. We want to preserve the organization of the surfactant molecules during the transfer. Therefore, the surface of the substrates was treated to allow for an optimal adhesion of the films. Indeed the films can only be transferred onto hydrophobic and atomically flat surfaces. Such surfaces can be obtained by wet chemical etching of (111)-oriented silicon wafers by ammonium fluoride. We describe in this chapter the implementation of reproducible etching process. Then we transfer freestanding films stabilized by different surfactant kinds : anionic, cationic and ionic surfactants, alkylated and fluorinated surfactants<sup>7</sup>. The deposited films are then characterized by X-ray reflectivity and atomic force microscopy (AFM). These two techniques are described in the appendix.

In the third chapter, we try to extend this deposition method onto new kinds of hydrophobic substrates. We study the adhesion of different surfactant types onto silanated substrates, which are chemically-grafted by long alkyl chains. We characterize the hydrophobized substrates as well as transferred films by X-ray reflectivity and AFM<sup>8</sup>.

The aim of the fourth chapter corresponds to the insertion of individual nanoparticles by confinement in transferred thin films of surfactants. The confinement of hydrophilic nanoparticles, well dispersed in water, is described first. Metallic nanoparticles (gold nanospheres) and semiconducting nanocrystals (silicon nanospheres) are the two examples presented in this chapter. The confinement of hydrophobic nanoparticles is also introduced. The hydrophobic particles are first dispersed in water using surfactants, then transferred onto solid substrates and characterized after the transfer.

In our last and fifth chapter, we attempt to get dense and well-ordered monolayers of nanoparticles deposited onto solid substrates. We want to find in this study a model system which could be used as reference for future work on other kinds of particles. This system is made up of monodispersed gold nanospheres interacting with a cationic surfactant. We will describe the influence of the film thickness before deposition, as well as the ordering mechanisms acting during drainage of the freestanding films. The prospects opened up by this work will also be mentioned.

---

<sup>7</sup>This study was published in *Colloids and Surface A* [And+08a]

<sup>8</sup>This work was published in *Langmuir* [And+08b]



# Chapitre 1

## Films libres de tensioactifs comme vecteurs d'organisation

*Le bonheur est une bulle de savon qui change de couleur comme l'iris et qui éclate quand on la touche.*

HONORÉ DE BALZAC

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Films de tensioactifs . . . . .</b>	<b>17</b>
1.1.1	Terminologie des tensioactifs . . . . .	17
1.1.2	Le drainage des films de tensio-actifs . . . . .	17
1.1.3	Les films noirs . . . . .	19
<b>1.2</b>	<b>Caractérisation des films libres par réflectivité X . . . . .</b>	<b>22</b>
1.2.1	Film noir de Newton stabilisé par un tensioactif neutre fluoré . . . . .	23
1.2.2	Films noirs de dodécylbenzène sulfonate de sodium . . . . .	25
1.2.3	Résumé . . . . .	28
<b>1.3</b>	<b>Insertion de nano-couches denses dans les films libres . . . . .</b>	<b>30</b>
1.3.1	Insertion de protéines dans les films noirs . . . . .	30
1.3.2	Films noirs contenant une couche mince de polymère . . . . .	32
<b>1.4</b>	<b>Synthèse de nanoparticules dans les films libres . . . . .</b>	<b>38</b>
1.4.1	Synthèse de nanoparticules dans des mousses de tensioactifs . . . . .	38
1.4.2	Synthèse photochimique de nanoparticules d'argent dans les films noirs . . . . .	39
1.4.3	Bilan sur la synthèse de nanoparticules dans les films libres . . . . .	45
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>45</b>

---

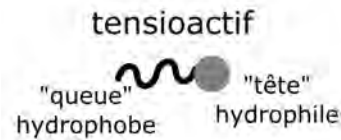


Ce chapitre est consacré à l'étude des films libres stabilisés par des tensioactifs, de leur structure et du confinement de couches denses de nano-objets (protéines, polymères, et nanoparticules) à l'intérieur de ces films. Dans une première section 1.1, nous décrirons la stabilisation des films libres par l'utilisation de molécules tensioactives, leur drainage et la structure des films après drainage (films noirs). Afin de pouvoir étudier ces films par nature fragiles, il est nécessaire d'employer des techniques non intrusives pour leur étude. Ce critère est rempli par la technique de réflectivité des rayons X. Elle permet de déterminer l'épaisseur des films ainsi que leur structure selon la normale à leurs surfaces. Dans la section 1.2, nous décrirons plus particulièrement la caractérisation de films stabilisés par deux tensioactifs différents, l'un étant anionique et l'autre neutre à chaîne fluorée. Enfin, nous détaillerons nos essais d'insertion et d'organisation de couches denses d'épaisseur nanométrique au sein des films de tensioactifs dans les sections 1.3 et 1.4. Les résultats précédemment obtenus sur les couches de protéines seront brièvement décrits ; nous nous attacherons ensuite à l'étude de la formation de films noirs à partir d'un système mixte tensioactif-polymère. Finalement, l'insertion de nanoparticules dans les films libres en employant ces derniers comme moules (ou "templates") pour la synthèse de nanoparticules métalliques sera explorée.

*In this chapter, we will first describe what are freestanding films stabilized by surfactant molecules and what is their structure. We will then study the possibility of confining dense layers of nano-objects such as proteins, polymers and nanoparticles. In the first section 1.1, the stabilization of freestanding films by surfactant, their drainage and the structure of the films at the end of the drainage (so-called black films) will be described. However, the extreme fragility of such freestanding films means that only non-intrusive techniques may be used for their characterization. X-ray reflectivity corresponds to this criterion and allows the determination of the thickness of the films as well as their structure along the normal to their surfaces. In the section 1.2, we will characterize in detail two films stabilized by two different types of surfactants : one of the surfactant is anionic and the other is nonionic with a fluorinated chain. We will then present our work on the insertion and the organization of dense nanometric layers within the surfactant films in the section 1.3. The previous results obtained on proteins layers will be reminded briefly ; we will then study the formation of thin and stable films stabilized synergically by a surfactant and a polymer. Last, the insertion of nanoparticles within freestanding surfactant films used as templates for the synthesis of metallic nanoparticles will be investigated.*

## 1.1 Introduction aux films libres de tensioactifs

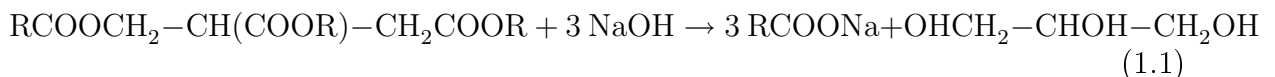
### 1.1.1 Terminologie des tensioactifs



**Fig. 1.1** – Représentation schématique d'un tensioactif.

Par définition, un tensioactif est un composé chimique qui, lorsqu'il est introduit dans un liquide, en abaisse la tension de surface (ou tension superficielle). La traduction anglaise de tensioactif est *surfactant* qui est une contraction de l'expression *surface acting agent*. Le terme surfactant est également couramment employé en français. Les composés tensioactifs sont en général des molécules amphiphiles. Une molécule amphiphile est composée d'une partie hydrophile et d'une partie lipophile solidarisées par une liaison covalente. La nature duale d'un amphiphile le porte à s'adsorber spontanément aux interfaces, en particulier à l'interface eau-air ou à l'interface eau-huile dans une émulsion. Cette propension à l'adsorption aux interfaces explique leur caractère tensioactif. Ces molécules se plaçant préférentiellement aux interfaces, elles favorisent la formation et l'équilibre des films, bulles et mousses. Une représentation usuelle d'une molécule tensioactive est présentée figure 1.1.

Ces molécules sont parfois confondues avec les savons qui ne sont qu'une classe de tensioactifs. Les savons sont des composés chimiques issus de la réaction de saponification entre les groupements esters d'un corps gras et une base, généralement KOH ou NaOH. La réaction de saponification est décrite équation 1.1 pour un triester gras.



où  $R$  est une longue chaîne hydrophobe, par exemple  $\text{C}_8\text{H}_{15}$ .

Les savons sont également tensioactifs du fait de leur nature amphiphile : leur chaîne alkyle est lipophile alors que l'autre extrémité de la molécule est négativement chargée dans l'eau et est donc hydrophile. Cependant, il faut noter que les tensioactifs utilisés dans cette thèse ne sont pas des savons.

### 1.1.2 Le drainage des films de tensio-actifs

Un film ou une bulle de tensioactif est un objet physique apparemment simple à construire mais d'une complexité moléculaire certaine. Ses légèreté et fragilité apparentes ont inspirées peintres et philosophes (1.2). Cet objet physique est en fait un mince film d'eau stabilisé aux interfaces avec l'air par deux parois de molécules tensioactives. Dans un film vertical (présenté figure 1.3), l'eau contenue dans le film draine



**Fig. 1.2** – À gauche, Jean Siméon Chardin, *La bulle de savon*, vers 1734. Peinture à l'huile sur toile, 63 cm × 61 cm, Metropolitan Museum of Art, New York City. À droite, Edouard Manet, *Les bulles de savon*, 1867. Peinture à l'huile sur toile, 100.5 cm × 81.4 cm, Musée Calouste Gulbekian, Lisbonne.

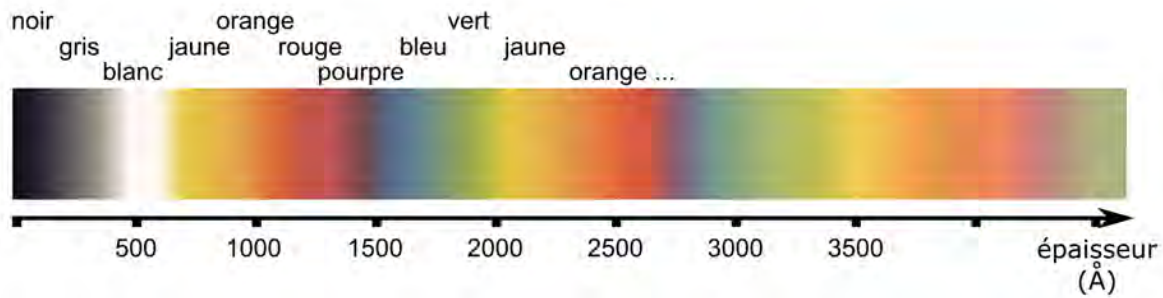


**Fig. 1.3** – Photographie d'un film de savon vertical montrant ses irisations lorsque ses parois réfléchissent la lumière visible.

sous l'effet de la pesanteur et des irisations de couleurs différentes apparaissent le long du film.

Ces irisations sont fonction de l'épaisseur du film. En effet, un film peut se voir comme une lame d'épaisseur  $e$ , composée d'eau et de tensio-actifs. Les faisceaux lumineux réfléchis sur chacune des faces du film interfèrent de façon constructive. Lorsqu'on éclaire un film en lumière blanche, une couleur est plus intensément réfléchi et crée les irisations des films. Newton, l'un des premiers à s'être intéressé à ces films, a établi une relation entre la couleur des irisations et l'épaisseur du film. Par analogie avec les interférences colorées observés sur un coin d'air entre deux plaques de verre, il a créé une échelle de teintes dite de Newton (figure 1.4) [New04]. Cette échelle est d'une grande utilité puisqu'elle permet d'obtenir une approximation de l'épaisseur d'un film coloré.

Considérons le cas simple où l'on éclaire le film en lumière blanche en incidence normale, en supposant que le film est homogène, d'indice de réfraction  $n$  et d'épaisseur constante  $e$ . L'intensité réfléchi pour une longueur d'onde  $\lambda$  s'écrit, en prenant en compte les réflexions multiples [BW80] :



**Fig. 1.4** – Échelle des teintes de Newton : elle fait correspondre l'épaisseur des films à leur irisation.

$$I = I_0 \frac{4r^2 \sin^2(2\pi ne/\lambda)}{(1 - r^2)^2 + 4r^2 \sin^2(2\pi ne/\lambda)} \quad (1.2)$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente et  $r$  le coefficient de Fresnel défini par  $r = \frac{1-n}{1+n}$ .

La couleur du film sera celle dont la longueur d'onde est la plus intensément réfléchie compte-tenu de l'épaisseur du film. Considérons comme exemples différentes épaisseurs de films :

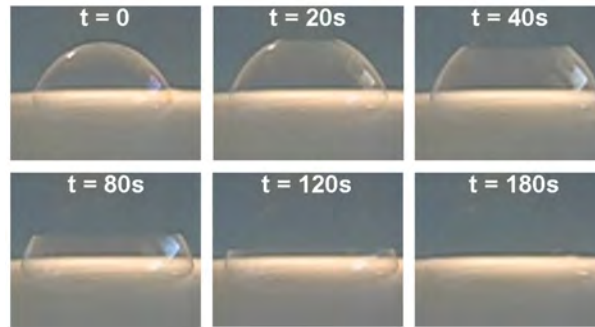
- Un film épais, d'une épaisseur typique de 10000 Å, apparaîtra blanc à l'observateur. En effet, il existe alors plusieurs longueurs d'onde pour lesquelles l'intensité est réfléchie au maximum.
- Un film d'une épaisseur de 3000 Å réfléchit intensément une seule longueur d'onde ( $\lambda = 5500$  Å) et apparaît vert.
- Pour un film mince ( $e \approx 700$  Å), l'intensité réfléchie dépend peu de la longueur d'onde pour le spectre visible ce qui lui confère une apparence blanc-argenté.

Lorsque l'épaisseur du film est inférieure à 200 Å, il est invisible à l'observateur, sa présence est détectée par la présence des ménisques (voir figure 1.5). Les faisceaux réfléchis sur les faces du film interfèrent destructivement. Le film est alors dit "noir" car il ne réémet pas de lumière visible. Cependant il est possible de restaurer des interférences constructives en irradiant les films noirs par un faisceau de longueur d'onde plus petite comme celle des rayons X (voir annexe A).

### 1.1.3 Les films noirs

#### Observation expérimentale des films noirs

Les films noirs de tensio-actifs correspondent donc à des états obtenus après drainage ultime de l'eau contenue dans le film. Ces films ne peuvent être obtenus que dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau afin qu'un équilibre métastable puisse être atteint. La figure 1.5 présente les différents stades de drainage d'une bulle de couleur argentée jusqu'à l'état de bulle noire. Newton fut l'un des premiers à décrire la formation de taches "noires" au sein d'une bulle de savon [New04].

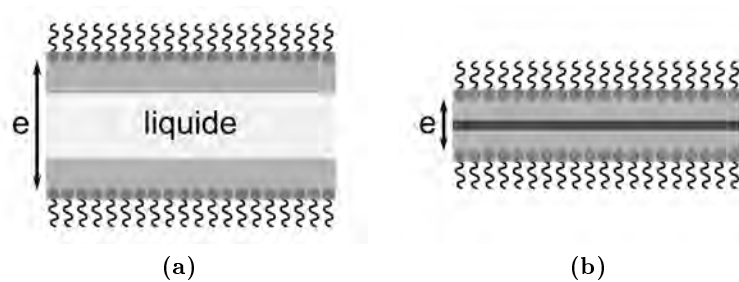


**Fig. 1.5** – Drainage d’une bulle de tensioactif jusqu’au stade de film noir. Le temps noté sur les photographies est indicatif et dépend de la nature du tensioactif et de l’épaisseur initiale de la bulle.

Les films noirs se composent de deux couches de molécules amphiphiles séparées par une mince couche d’eau, dont l’épaisseur n’excède pas une centaine d’angströms. Ce sont des états métastables de la matière et il est possible de les observer sur des périodes allant de quelques secondes à quelques heures selon la nature du tensioactif utilisé, les conditions de préparation de la solution (pH, force ionique, concentration en tensioactif) et l’environnement (température).

### Condition d’équilibre d’un film mince

L’équilibre thermodynamique d’un film noir est réalisé lorsque la pression de disjonction est égale à la pression capillaire dans le ménisque situé sur les bords du film. Lorsque les films sont très minces, les champs de forces (Van der Waals, électrostatiques, stériques, etc.) liés à chaque paroi de tensioactifs se recouvrent et donnent lieu à une pression supplémentaire nommée “pression de disjonction” (voir figure 1.6).



**Fig. 1.6** – Représentation schématique de deux parois de tensioactifs séparées par une couche de liquide d’épaisseur  $e$ . La zone grise associée à chaque paroi indique la portion de l’espace dans laquelle son champ de force s’applique. Dans le cas de la figure (a), les champs de force des deux parois ne se recouvrent pas, la pression dans le film correspond donc à la pression dans le réservoir de liquide au contact. Dans le cas de la figure (b), lorsque le film est plus mince, il y a recouvrement des champs de force, il apparaît alors une surpression liée aux forces de surface appelée pression de disjonction, représentée en gris plus sombre.

La pression de disjonction sera notée  $\Pi$  par la suite et peut être définie par l’équation

suivante :

$$\Pi = P_{atm} - P_{vol} \quad (1.3)$$

où  $\Pi$  est la pression de disjonction,  $P_{atm}$  est la pression atmosphérique et  $P_{vol}$  est la pression dans le ménisque, qui peut être vu comme un réservoir de liquide au contact du film.

La pression de disjonction est généralement décomposée en plusieurs termes relatifs aux forces qui s'exercent sur les surfaces :

$$\Pi = \Pi_{VdW} + \Pi_{elec} + \Pi_{sterique} + \dots \quad (1.4)$$

où  $\Pi_{VdW}$ ,  $\Pi_{elec}$  et  $\Pi_{sterique}$  se rapportent respectivement aux forces de Van der Waals, électrostatiques et stériques. Une expression détaillée des termes de l'équation 1.4 est disponible dans la référence [Isr91].

La pression due aux interactions à longue portée de Van der Waals s'exprime sous la forme :

$$\Pi_{VdW} = -\frac{A}{6\pi e^3} \quad (1.5)$$

où  $A$  est la constante d'Hamaker et  $e$  la distance séparant les deux parois. La pression due aux forces répulsives électrostatiques s'exprime sous la forme :

$$\Pi_{elec} = 64 \times kT \times c_s \gamma^2 e^{-\kappa e} \quad (1.6)$$

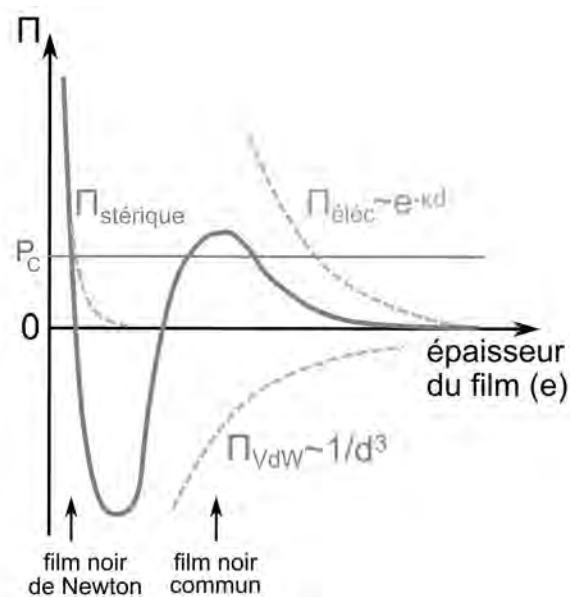
où  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye-Hückel et correspond à la longueur d'écran du potentiel électrostatique. Elle varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration en sel  $c_s$ . Par exemple, pour une concentration en sel monovalent de 0.1 mol/L,  $\kappa^{-1} = 10 \text{ \AA}$ . Les forces à courte portée induisent une pression  $\Pi_{sterique}$ . Elles ne seront pas détaillées ici. Elles interviennent lorsque les parois du film sont au contact et sont généralement modélisées par un modèle de sphère dure.

Une isotherme de pression de disjonction est représentée figure 1.7.

### Films noirs de Newton et films noirs communs

Il existe donc deux états d'équilibre métastable pour les films noirs : le film noir dit "commun", suffisamment épais pour qu'il existe un cœur de liquide présentant un certain désordre moléculaire et le film noir dit "de Newton", ultramince et se distinguant des films noirs communs par l'absence de cœur liquide. La taille du cœur aqueux est déterminée par l'équilibre des forces qui agissent entre les parois amphiphiles et gouvernent la structure du film. Les films noirs communs sont convenablement décrits par le modèle DLVO (établi par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) [Isr91]. Leur équilibre résulte de l'équilibre des pressions liées aux forces de Van der Waals et électrostatiques. Ils possèdent un mince cœur d'eau liquide d'une épaisseur de plusieurs dizaines d'Å.

Dans le cas des films de Newton, il n'y a plus d'eau liquide. Seules quelques molécules d'eau d'hydratation des têtes polaires (et d'eau d'hydratation de contre-ions éventuellement présents) subsistent. La description de ces films, d'une finesse extrême, met en jeu des forces de répulsion à très courte portée, liées à l'hydratation et au confinement entropique des molécules des parois du film.



**Fig. 1.7** – Schéma d'une isotherme de pression de disjonction  $\Pi$  d'un film de tensioactifs ioniques prenant en compte les contributions électrostatiques  $\Pi_{elec}$ , de Van der Waals  $\Pi_{VdW}$  et stérique  $\Pi_{sterique}$ . Un équilibre quasi-statique est atteint lorsque la pression capillaire  $P_C$  est égale à la pression de disjonction du film. Les films noirs communs sont principalement stabilisés par les forces électrostatiques et sont bien décrits par la théorie DLVO [Isr91]. Les forces impliquées dans la stabilisation des films noirs de Newton sont des forces de répulsion de très courte portée liées à l'hydratation et au confinement entropique des molécules des parois des films.

La transition du film commun au film de Newton a été abondamment décrite. Le changement de structure des films a pu être observé expérimentalement soit par des techniques interférométriques [IJ66 ; JMS66], soit par réflectivité des rayons X [BB91 ; BSB92]. Le type d'équilibre obtenu dépend essentiellement des paramètres suivants : la concentration en électrolyte en solution, la température et la concentration surfacique de tensio-actifs adsorbés aux parois du film. Dans le cas d'un film formé à partir de tensioactifs ioniques, la transition du film commun vers le film de Newton s'opère en augmentant progressivement la concentration en électrolytes. Les répulsions électrostatiques s'exerçant entre les parois du film sont ainsi écrantées [Isr91]. Pour les films de tensio-actifs neutres, le film draine totalement et il n'existe plus d'eau liquide au sein du film à la fin du drainage. Généralement, une faible quantité d'électrolytes peut être ajoutée pour stabiliser le film car elle permet d'écranter les interactions électrostatiques résiduelles.

## 1.2 Caractérisation des films noirs de tensioactifs par réflectivité des rayons X

La technique de réflectivité des rayons X est particulièrement adaptée à l'étude des films libres de tensio-actifs lorsque leur épaisseur est inférieure à la centaine de nm. En effet, elle est particulièrement adaptée à l'étude structurale des interfaces et des couches

minces car elle permet d'accéder au profil de densité électronique selon la normale aux interfaces. Pour plus de détails, il est suggéré de se référer à l'annexe A. Cette technique a été utilisée pour déterminer la structure des films noirs de Newton de dodécylsulfate de sodium [BB91] puis a été étendue à de nombreuses molécules tensioactives, par exemple des tensioactifs cationiques [Mil99], fluorés [Bar+00], phospholipides [Cuv+00], certains polymères [Mil99 ; MBP01] et certaines protéines [Sul04 ; Pet+03].

Dans un premier temps, la caractérisation d'un film libre de tensioactifs fluorés neutres par réflectivité des rayons X sera exposée comme exemple. Ensuite, la transition du film noir commun au film noir de Newton sera décrite pour un tensioactif ionique peu étudié en fonction de la concentration en électrolyte. Ce tensioactif est largement utilisé pour solubiliser les nanoparticules carbonées, notamment les nanotubes de carbone, c'est pourquoi il est essentiel de connaître sa capacité à former des films noirs stables et son organisation en film noir de Newton. Enfin, un résumé des caractéristiques structurales des films noirs de Newton de tensioactifs souvent utilisés au cours de cette thèse sera présenté.

### 1.2.1 Structure d'un film noir de Newton stabilisé par un tensioactif neutre fluoré

Les tensioactifs à chaînes fluorocarbonées abaissent considérablement la tension de surface de l'eau. Les films stabilisés par ces tensioactifs sont particulièrement stables et ainsi facilement caractérisables. La figure 1.8 montre une courbe typique obtenue par réflectivité des rayons X sur un film noir de Newton stabilisé par le tensio-actif fluoré de formule chimique  $C_6F_{13}CH_2CH_2-SO-CH_2-CH_2-CO-NH-C(CH_2CH_2OH)_3$  qui sera noté  $C_6F_{13}$ -SOTHAM par la suite<sup>1</sup>. Ce tensio-actif est donc neutre et possède une longue chaîne fluoro-carbonée comme partie hydrophobe. Les films noirs de Newton formés sont d'une grande stabilité puisqu'elle est supérieure à cinq jours.

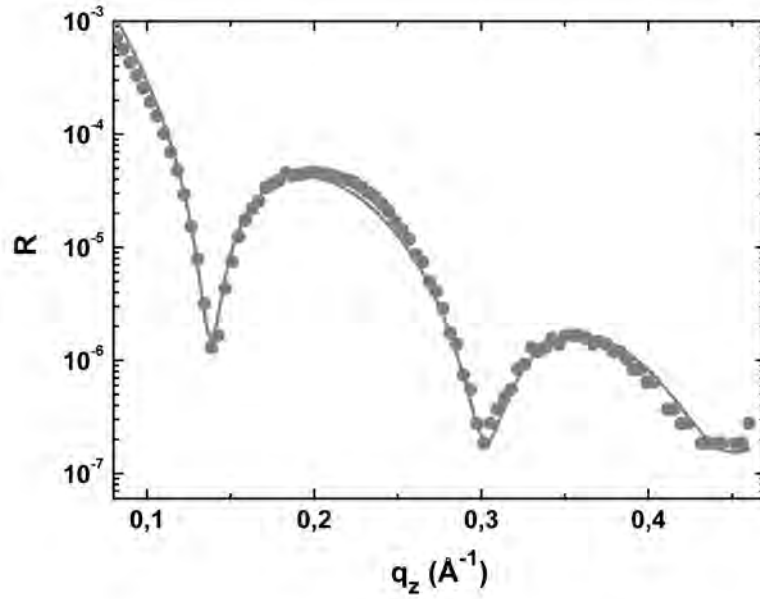
La courbe figure 1.8 présente trois franges d'interférence, dites "franges de Kiessig". L'ajustement théorique établi à l'aide du logiciel Parratt-X (voir annexe A) est tracé en trait continu sur cette figure. Un modèle symétrique à trois couches, rendant compte de la structure physico-chimique du film, a été utilisé et le profil de densité électronique est résumé table 1.8. La couche centrale correspond au cœur hydrophile du film comportant les têtes polaires des tensioactifs ainsi que des molécules d'eau d'hydratation. Les couches adjacentes se rapportent aux queues hydrophobes des molécules.

couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité $\sigma$ (Å)
chaînes fluorées	$12.8 \pm 0.1$	$3.8 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	$2.5 \pm 0.2$
têtes polaires	$16.9 \pm 0.2$	$2.8 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	$2.5 \pm 0.2$

**Tab. 1.1** – Paramètres d'ajustement de la courbe de réflectivité d'un film noir de Newton de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM : épaisseurs, densités électroniques et rugosités interfaciales obtenues en utilisant un modèle symétrique à 3 couches. Les erreurs sont données par une variation du facteur d'ajustement  $\chi^2$  de 10% (voir annexe A).

<sup>1</sup>Les tensioactifs fluorés ont été synthétisés au laboratoire de chimie bio-organique et des systèmes moléculaires vectoriels de la faculté des sciences de l'université d'Avignon dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. B. Pucci et le Dr. A. Polidori





**Fig. 1.8** – Courbe de réflectivité des rayons X d'un film noir de Newton stabilisé par le tensioactif neutre fluoré  $C_6F_{13}$ -SOTHAM. Les points correspondent à la courbe expérimentale, le trait plein au meilleur ajustement théorique à trois couches.

L'épaisseur de chaque strate est obtenue à l'aide de cet ajustement (voir tableau 1.1). Des valeurs présentées dans le tableau 1.1 sont déduites l'angle d'inclinaison des chaînes  $\alpha$ , l'aire par molécule  $A$  et le nombre de molécules d'eau d'hydratation par molécule.

Pour l'angle d'inclinaison, la longueur de la chaîne hydrophobe étendue en configuration *all trans* est donnée par la formule :

$$l_C = 1.3 \times (m + 1) + 1.265 \times n + 2.58 \quad (1.7)$$

où  $m$  est le nombre de groupements  $CF_2$  et  $n$  est le nombre de groupements  $CH_2$  [MMK02; LNC93]. Pour  $n = 2$  et  $m = 5$ , la longueur  $l_C$  est donc  $12.91 \text{ \AA}$ . Donc les chaînes hydrophobes sont peu inclinées dans le film de Newton, l'angle d'inclinaison étant calculé comme étant égal à  $\alpha = \arccos\left(\frac{12.8}{12.91}\right) = 7.5^\circ$ .

L'aire par molécule est déduite des valeurs de la densité électronique et de l'épaisseur de la strate correspondant aux parties hydrophobes. En effet, la densité électronique s'exprime :

$$\rho = \frac{2\pi\delta}{\lambda^2 r_e} \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{N}{Ae} \quad (1.8)$$

où  $\rho$  est la densité électronique moyenne,  $\delta$  la partie réelle de l'indice de réfraction,  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $r_e$  le rayon classique de l'électron,  $N$  le nombre d'électrons,  $A$  l'aire par molécule et  $e$  l'épaisseur de la strate considérée. Dans le cas du  $C_6F_{13}$ -SOTHAM, l'aire par molécule est calculée comme étant égale à  $36.4 \text{ \AA}^2$ .

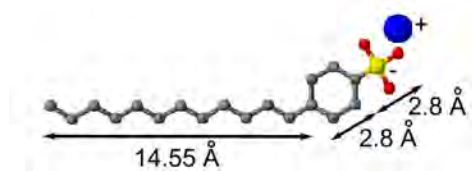
En appliquant cette même équation 1.8 à la couche hydrophile, le nombre de molécules d'eau d'hydratation par tête polaire peut être déduit de la valeur de  $N$ . Pour l'ajustement présenté figure 1.1, il y a donc  $\sim 2$  molécules d'eau d'hydratation par

molécule de tensio-actif. Ces valeurs sont proches de celles calculées dans la référence [Bar+00].

Cet exemple démontre le grand nombre d'informations qu'il est possible de déduire de la courbe de réflectivité d'un film noir de Newton.

### 1.2.2 Description des films noirs de dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS)

L'étude d'un tensio-actif ionique, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), a été menée par réflectivité des rayons X pour caractériser son aptitude à former des films noirs. Ce tensio-actif est souvent utilisé pour solubiliser les nanotubes de carbones dans l'eau. La molécule de SDBS est schématisée figure 1.9.



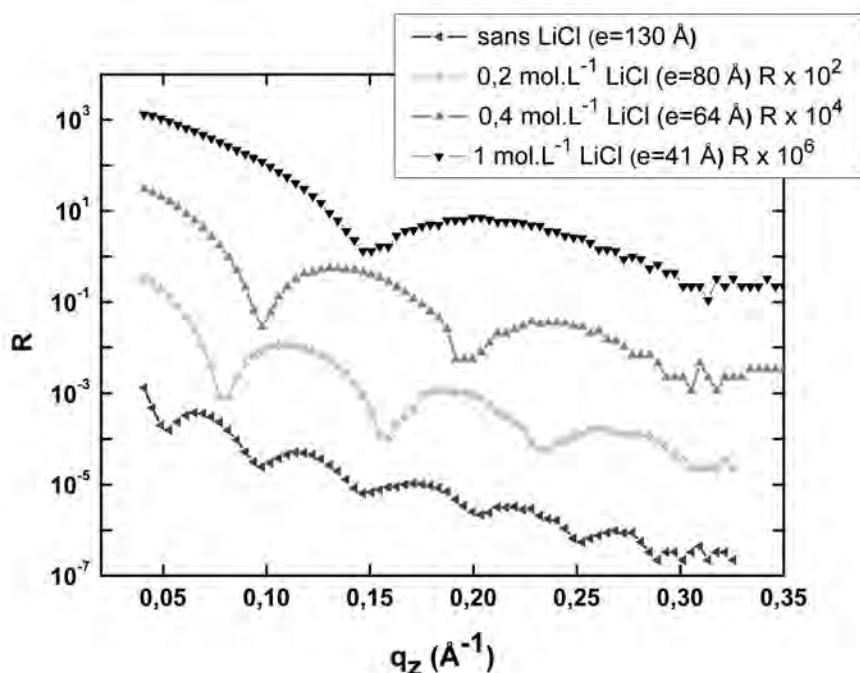
**Fig. 1.9** – Schéma “boules et bâtons” d’une molécule de dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS). Les atomes de carbone sont représentés en gris, ceux d’oxygène en rouge, celui de soufre en jaune et celui de sodium en bleu. Les tailles caractéristiques de la chaîne alkyle, du groupement aromatique et du groupement sulfonate sont indiquées par des flèches.

Une solution de SDBS de concentration égale à 5 CMC<sup>2</sup> forme des films noirs après un court drainage de 10 min environ. Leur stabilité peut dépasser 18 h. L'épaisseur de ces films, mesurée par réflectivité des rayons X, est de 130 Å. Il s'agit donc de films noirs communs, comme cela est usuellement le cas avec des tensioactifs ioniques en l'absence d'électrolyte. En effet, pour diminuer les répulsions électrostatiques entre les parois du film, un électrolyte doit être ajouté. Lors d'un premier essai avec du chlorure de sodium, la solution se trouble et précipite lorsque la concentration ajoutée dépasse 0.05 mol/L. Cependant, lorsque l'électrolyte choisi est le chlorure de lithium, le même phénomène ne se produit qu'à 2 mol/L. Ce sel a donc été choisi ; de plus, il diminue également la tension de surface des solutions aqueuses de SDBS [MM69], et une tension de surface basse est généralement gage d'une bonne stabilité des films libres.

Lorsque la concentration en LiCl augmente, une diminution de l'épaisseur du film est observée. En effet, les franges de Kiessig des courbes de réflectivité se décalent vers les grands vecteurs de diffusion (voir figure 1.10). Lorsque la concentration en LiCl est supérieure ou égale à 1 mol/L, l'épaisseur reste alors constante. Cela signifie que les répulsions électrostatiques sont écrantées au maximum, que l'épaisseur du film est alors minimale et qu'un film noir de Newton est formé. La courbe de réflectivité obtenue dans ces conditions présente deux franges d'interférence distinctes (voir figure 1.11).

Un modèle symétrique à trois couches a été utilisé pour effectuer l'ajustement de la courbe de réflectivité des rayons X (voir figure 1.11) et le profil de densité électronique est résumé table 1.2. L'épaisseur de chacune des couches ainsi que l'angle d'inclinaison

<sup>2</sup>CMC  $\approx$  1.6 mmol/L [MM71]



**Fig. 1.10** – Courbes expérimentales de réflectivité des rayons X de films noirs de SDBS obtenues pour des concentrations croissantes en électrolyte LiCl. Pour une meilleure lisibilité du graphe, certaines courbes ont été décalées verticalement en multipliant le coefficient de réflectivité  $R$  par un facteur indiqué dans la légende.

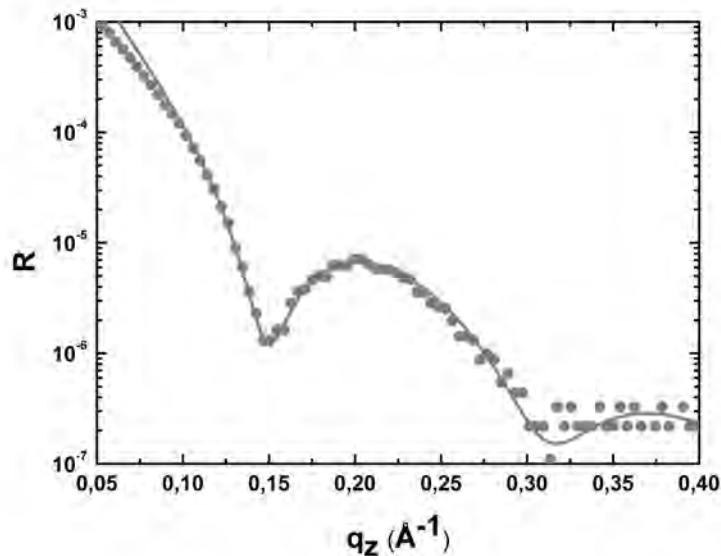
de la chaîne alkyl, l'aire par molécule et le nombre moyen de molécules d'eau d'hydratation par tête polaire sont déterminés à partir de ce profil.

couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité $\sigma$ (Å)
chaînes alkyles	$11.8 \pm 0.2$	$2.04 \pm 0.05 \times 10^{-6}$	$3.5 \pm 0.2$
têtes polaires	$17 \pm 0.3$	$1.65 \pm 0.05 \times 10^{-6}$	$3.5 \pm 0.2$

**Tab. 1.2** – Paramètres d'ajustement de la courbe de réflectivité d'un film noir de Newton de SDBS : épaisseurs, densités électroniques et rugosités interfaciales obtenues en utilisant un modèle symétrique à 3 couches. Les erreurs sont données par une variation du facteur d'ajustement  $\chi^2$  de 10%.

Les molécules sont donc inclinées de  $36^\circ$ . L'aire par molécule est calculée comme étant égale à  $40.3 \text{ \AA}^2$ , le nombre de molécules d'eau d'hydratation par molécule de tensioactif est égal à  $\sim 2.66$ . Un modèle du film basé sur ces données est présenté figure 1.12.

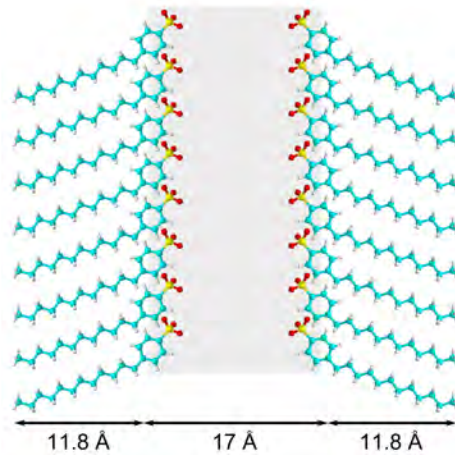
Par rapport à un film noir de Newton d'un tensioactif de structure chimique proche, le dodécylsulfate de sodium (SDS) [BB91], les chaînes aliphatiques sont moins inclinées et l'aire par molécule est plus importante. Ceci s'explique par la présence d'un groupement benzène situé entre le groupe polaire  $\text{SO}_3^-$  et la chaîne apolaire  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ . Ce groupement rigidifie la molécule et rend la tête polaire du tensioactif plus volumineuse. L'empilement des molécules aux interfaces eau-air est alors moins compact. De ce fait,



**Fig. 1.11** – Courbe de réflectivité des rayons X d'un film noir de Newton de SDBS formé en présence de  $[NaCl]=1$  mol/L. Les points expérimentaux correspondent aux points gris, l'ajustement théorique est dessiné en trait plein.

l'aire par molécule augmente et la densité électronique des couches apolaires et polaire est plus faible que dans le cas du SDS. Le volume important des têtes polaires explique également l'épaisseur de 17 Å du cœur aqueux malgré le faible nombre de molécules d'eau d'hydratation par tête polaire.

Le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) forme donc des films noirs stables qui s'amincissent en présence de LiCl. La transition de film noir commun à film noir de Newton de SDBS est effectuée en augmentant la concentration en LiCl jusqu'à 1 mol/L. La structure du film noir de Newton du SDBS est, comparativement au SDS, plus désorganisée car la molécule est rigidifiée par la présence d'un groupement benzène entre la chaîne alkyle et la tête polaire anionique. La tête polaire de la molécule étant de ce fait plus volumineuse, les chaînes s'inclinent à un angle de  $\sim 35^\circ$ . La compacité du film est faible comparativement à celle du SDS. Cependant la structure générale du film est proche de celles des films noirs de tensioactifs ioniques ou neutres précédemment étudiés [Bél91 ; BB91 ; BSB92 ; Sch94 ; MBP99 ; Mil99 ; Cuv+00 ; MBP01 ; Ben+04].



**Fig. 1.12** – Schéma d'un film noir de Newton de SDBS. Les atomes et liaisons covalentes sont dessinés en "boules et bâtons", les atomes de carbone sont représentés en bleu cyan, ceux d'oxygène en rouge, ceux d'hydrogène en blanc, celui de soufre en jaune.

### 1.2.3 Résumé : données structurales des films noirs de Newton de tensioactifs typiques

Les films noirs de Newton sont donc constitués de deux parois de tensioactifs au contact l'une de l'autre. Les expériences de réflectivité des rayons X ont permis de mettre en évidence certaines caractéristiques structurales des films noirs de Newton de SDS qui ont été ensuite retrouvées sur des films stabilisés par d'autres tensioactifs : des tensioactifs non-ioniques [Sch94], des tensioactifs cationiques (bromures d'alkyl ammonium  $C_n$ TAB) [Mil99], géminés (phospholipides) [Mil99 ; Cuv+00], des tensioactifs portant des chaînes fluorées [Bar+00]. Des caractéristiques générales sont dégagées de ces observations. Les films de Newton de tensioactifs sont :

- d'une extrême finesse,
- d'une grande compacité liée à la forte inclinaison des chaînes alkyles. L'angle d'inclinaison est généralement de l'ordre de  $45^\circ$  pour les chaînes alkyles),
- de rugosités interfaciales extrêmement faibles (de l'ordre de  $3 \text{ \AA}$ ) indiquant que les tensioactifs forment des couches adsorbées très organisées.

Un résumé des données structurales correspondant aux films noirs de Newton des tensioactifs utilisés dans la suite de cette thèse est disponible table 1.3. Ces tensioactifs sont :

- le dodécylsulfate de sodium, noté SDS de formule chimique  $C_{12}H_{25}SO_4^-, Na^+$ ,
- le bromure d'héxyltriméthylammonium, noté CTAB, aussi appelé bromure de cetyltriméthylammonium de formule  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+, Br^-$ ,
- le monododecyl ether d'hexaethylene glycol, de formule  $C_{12}H_{25}-(OCH_2CH_2)_6-OH$ , généralement noté  $C_{12}E_6$ ,
- le tensioactif fluoré  $C_6F_{13}$ -SOTHAM étudié au paragraphe 1.2.1,
- le dodécylbenzènesulfonate de sodium, noté SDBS, présenté au paragraphe 1.2.2.

molécule	conditions expérimentales	structure du film noir de Newton					inclinaison $\alpha$	aire par molécule	$H_2O$ <sup>(1)</sup>
		couche	épaisseur	densité $\delta$	rugosité $\sigma$				
SDS [BB91]	[SDS] = 1 g/L, [NaCl] = 0.4 mol/L	chaînes alkyles	12.725 Å	$2.85 \times 10^{-6}$	2.7 Å	31°	33 Å <sup>2</sup>	3	
		$C_{12}H_{25}$							
		têtes polaires	1.875 Å	$5.6 \times 10^{-6}$	2.7 Å				
CTAB [Mil99]	[CTAB]=2 mmol/L [NaBr]=0.4 mol/L	eau	3.7 Å	$3.55 \times 10^{-6}$	2.7 Å	40°	29 Å <sup>2</sup>	0	
		chaînes alkyles	15.5 Å	$3.1 \times 10^{-6}$	3.5 Å				
		$C_{16}H_{33}$							
		$N^+$ et $Br^-$	3 Å	$5 \times 10^{-6}$	3.5 Å				
		methyls	8 Å	$2.5 \times 10^{-6}$	3.5 Å				
$C_{12}E_6$ [Sch94]	[ $C_{12}E_6$ ]=0.5 g/L	chaînes alkyles	9 Å	$2.9 \times 10^{-6}$	3.4 Å	52°	39 Å <sup>2</sup>	2.16	
		$C_{12}H_{25}$							
		têtes polaires ( $OC_2H_4$ ) <sub>6</sub> OH	43.5 Å	$3.5 \times 10^{-6}$	3.4 Å				
$C_6F_{13}^-$ SOTHAM	[ $C_6F_{13}$ -SOTHAM] = 0.5 g/L	chaînes fluorées	12.8 Å	$3.8 \times 10^{-6}$	2.5 Å	7.5°	36.4 Å <sup>2</sup>	2	
		$C_6F_{13}CH_2CH_2$							
		têtes polaires	16.9 Å	$2.8 \times 10^{-6}$	2.5 Å				
SDBS	[SDBS] = 6.88 mmol/L, [NaCl] = 0.4 mol/L	chaînes alkyles	11.8 Å	$2.04 \times 10^{-6}$	3.5 Å	36°	40.3 Å <sup>2</sup>	2.66	
		$C_{12}H_{25}$							
		têtes polaires	17 Å	$1.65 \times 10^{-6}$	3.5 Å				

**Tab. 1.3** – Caractéristiques structurales des films libres caractérisés par réflectivité des rayons X.

(1) Nombre de molécules d'eau d'hydratation par tête polaire.

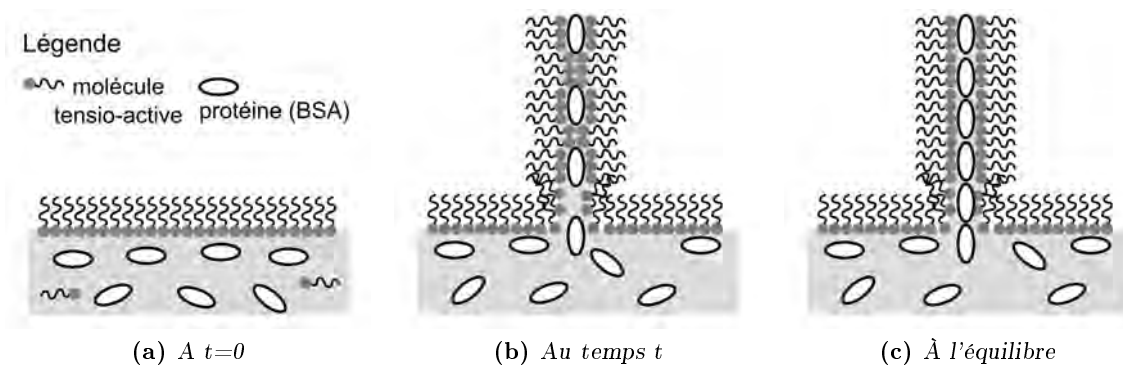
### 1.3 Insertion et confinement de couches denses d'épaisseur nanométrique au cœur des films libres

L'organisation compacte des molécules tensioactives dans les films noirs a conduit à leur utilisation comme vecteur d'assemblage ou de synthèse de nano-objets. En effet, le confinement des nanoparticules dans les films minces conduit à une structuration et une organisation dépendant des forces interparticulaires [WNM05]. Plusieurs exemples de nano-couches denses introduites dans des films noirs seront présentés : des couches denses d'objets biologiques comme les protéines [Ben+99 ; PNB01 ; PBN02 ; Pet+07], des couches minces polymériques [MBP99 ; Mil99 ; MBP01]. Les films minces peuvent aussi être un gabarit ("template") lors de la synthèse de nanoparticules : la combinaison de l'organisation et de la synthèse des nanoparticules *in situ* sera étudiée tant d'un point de vue bibliographique qu'expérimental. Enfin, les effets de la présence des nanoparticules sur le drainage et l'organisation des films seront exposés.

#### 1.3.1 Insertion de couches denses de protéines au sein des films noirs de Newton

##### Insertion par diffusion d'une monocouche dense de protéines

Une protéine modèle, l'albumine provenant du sérum bovin (notée BSA par la suite), a été insérée par un processus physique de diffusion dans des films de Newton de tensioactifs [Ben+99]. Des monocouches denses de protéines sont obtenues de façon contrôlée en ajustant le potentiel chimique des protéines dans la solution de tensioactifs (voir figure 1.13).



**Fig. 1.13** – Schéma montrant la diffusion de protéines à l'intérieur d'un film noir de molécules tensio-actives.

(a) : Au temps  $t=0$ , un film de Langmuir stable est présent à la surface de la solution. Les protéines et les molécules tensio-actives interagissent de façon non-dénaturante entre elles, et la tension de surface est abaissée.

(b) : Un film est tiré, un certain nombre de protéines sont entraînées et le film est localement distendu.

(c) : À l'équilibre, une couche dense et organisée de protéines est insérée dans le film noir de molécules tensio-actives.

Les protéines ont une interaction faible avec les tensioactifs utilisés ( $C_{12}E_6$ ). Lorsque

le film est créé, une faible augmentation de l'épaisseur du film noir ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) confirme l'existence d'interactions entre le tensioactifs et la protéine BSA. Immédiatement après sa formation, le film "gonfle" au cours du temps. Après 45 h, l'épaisseur du film devient constante. La stabilité du film à l'équilibre peut atteindre 30 h. Une fois l'équilibre atteint, l'augmentation de l'épaisseur du film liée à la présence de la BSA est de  $40 \text{ \AA}$ . Cette dimension correspond à la largeur d'une protéine non-dénaturée qui est de  $41 \text{ \AA}$ .

Un modèle simple a été mis en place pour expliquer ce phénomène : la diffusion des protéines dans le film de tensioactifs est expliquée par une différence de potentiels chimiques de la protéine dans le film, à l'interface eau-air et dans la solution. Ce processus est donc parfaitement contrôlable et dépend principalement de la concentration de protéine en solution. De plus, le phénomène est réversible : en diminuant la concentration de protéine dans la solution, un "dégonflage" du film a été observé [PBN02].

Ce phénomène physique a été généralisé à d'autres systèmes, notamment des films de phospholipides contenant des protéines lysozymes [PNB01],[PBN02] et des films de protéines membranaires solubilisées dans l'eau à l'aide d'un tensioactif non-ionique [Pet+07]. Pour former les parois du film de Newton, un tensioactif à chaîne fluorocarbonée ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM) a été utilisé. Ce tensioactif a la particularité d'être peu miscible avec les autres tensioactifs. De plus, il abaisse la tension de surface de l'eau de façon très significative (à  $\sim 35 \text{ mN/m}$ ) et forme des films noirs de Newton dont la stabilité est supérieure à plusieurs jours. Dans ce cas là, les protéines complexées par le tensioactif forment une monocouche dense d'une épaisseur de  $50 \text{ \AA}$  entre les parois formées par le tensioactif  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM. Les interactions faibles permettant l'insertion du complexe sont probablement des liaisons hydrogène se formant entre les résidus extra-membranaires de la protéine et les groupements polaires de type hydroxyle du tensioactif fluorocarboné.

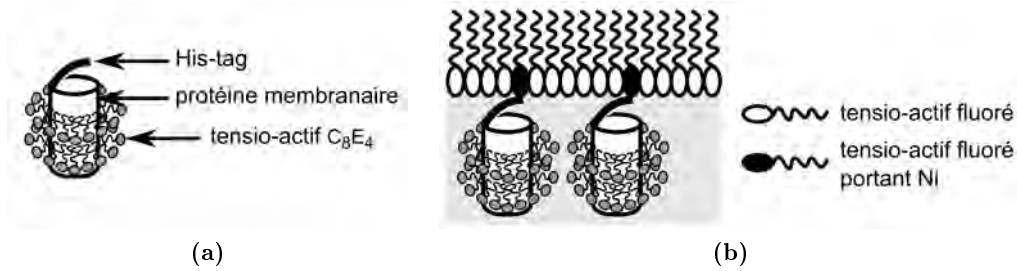
### Insertion de protéines liées à un chélatant métallique

Un autre phénomène faisant intervenir des interactions plus fortes a été utilisé pour confiner des couches denses de protéines à l'intérieur de films de tensioactifs [Pet+07]. La protéine concernée est une protéine membranaire nommée tOmpA. Elle provient de la région transmembranaire de la protéine A de la membrane externe de *Escherichia coli*. Cette protéine, insoluble dans l'eau, peut être solubilisée par le tensioactif tetraéthylenglycol mono-octyl ether  $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{OCH}_2\text{H}_2)_4\text{OH}$  qui sera désigné par  $\text{C}_8\text{E}_4$  par la suite. Ce tensioactif forme une monocouche à la surface de la protéine comme cela est schématisé figure 1.14 a.

La protéine membranaire, solubilisée par un tensioactif non-ionique ( $\text{C}_8\text{E}_4$ ), comporte un récepteur histidine (his-tag). Elle est alors incorporée dans un film mixte stabilisé par deux tensioactifs à chaîne fluoro-carbonées ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM et  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{NTANi}$ ), ce dernier comportant un atome de Nickel complexé. Cet atome va établir une liaison chélatante avec le his-tag de la protéine membranaire solubilisée par le tensioactif non-ionique. Selon les conditions expérimentales, notamment la concentration en protéines dans la solution, le film comporte une ou deux couches denses de protéines en son cœur (figure 1.15).

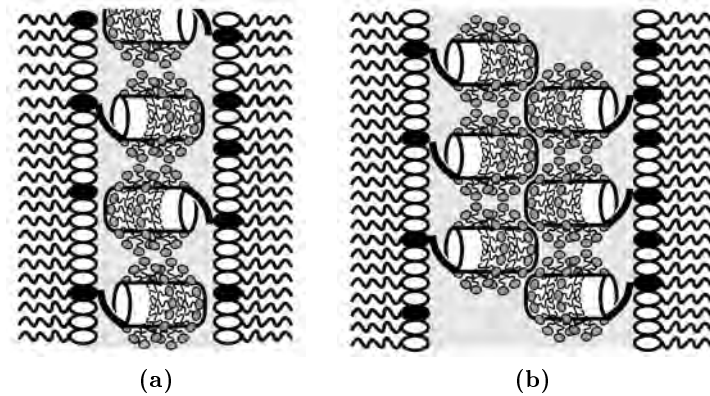
Lorsque le film comporte une couche de protéines, celles-ci sont soit intercalées les unes par rapport aux autres (figure 1.15 a), soit arrangées de façon aléatoire (figure





**Fig. 1.14** – Schémas montrant :

- (a) la solubilisation d'une protéine membranaire comportant un récepteur His-tag par un tensioactif non-ionique ;  
 (b) la formation d'un film de Langmuir de tensioactifs fluorés et de protéines membranaires solubilisées. Les protéines membranaires comportant un récepteur His-tag, elles forment une liaison chélatante avec certains tensioactifs fluorés comportant un atome de nickel (en noir).



**Fig. 1.15** – Schémas représentant l'insertion de protéines membranaires *tOmpA* solubilisées dans un film de tensioactifs fluorés. Selon la concentration de protéines membranaires solubilisées, le cœur aqueux du film noir stabilisé par des tensioactifs fluorés comporte :

- (a) une monocouche mince de protéines membranaires solubilisées  
 (b) deux monocouches denses de protéines membranaires solubilisées.

1.15 b). Lorsque la concentration en protéines est décuplée, les films contiennent deux couches de protéines mais ne sont pas stables et cassent une fois arrivés à l'équilibre.

Ces deux études démontrent que des monocouches denses et probablement organisées de protéines peuvent être insérées dans les films noirs de Newton par deux types de mécanismes de natures différentes : soit par diffusion des protéines de la solution réservoir vers le film, soit par interactions chélatantes entre les tensioactifs stabilisant le film et les protéines.

### 1.3.2 Insertion d'une couche mince de polymère neutre (PNIPAM) dans un film stabilisé par un tensioactif anionique (SDS)

D'autres objets interagissant avec les tensioactifs peuvent être insérés dans le cœur des films noirs. Notamment, les interactions entre un polymère et un tensioactif peuvent

être utilisées pour étudier la structure du film noir lors de l'insertion d'un film mince de polymère. En collaboration avec L. T. Lee<sup>3</sup>, des recherches ont été effectuées sur les interactions polymère-tensioactifs dans les films minces. Les résultats présentés par la suite ont fait l'objet d'une publication [And+06].

Il existe trois grands types de couples polymère-tensioactif interagissant en solution aqueuse : un polymère neutre hydrosoluble interagissant avec un tensioactif ionique, un polyélectrolyte interagissant avec un tensioactif ionique de charge opposée et un polymère associatif (c'est-à-dire modifié hydrophobe) interagissant avec un tensioactif neutre. Dans les deux derniers cas, les forces d'interaction sont respectivement des forces ioniques et des forces hydrophiles-hydrophobes. Dans le premier cas, les forces d'interaction entre le polymère neutre et le tensioactif chargé sont moins évidentes. Les deux systèmes polymères neutre hydrosoluble - tensioactif ionique les plus étudiés sont les systèmes poly(oxyethylene) (POE) - SDS et poly(vinylpyrrolidone) (PVP) - SDS.

Le système choisi ici est un couple entre un homopolymère neutre, le poly(N-isopropyl-acrylamide) (PNIPAM), et un tensioactif anionique, le dodécylsulfate de sodium (SDS). Le polymère est également thermosensible et exceptionnellement tensioactif. En effet, la tension de surface de l'eau en présence de polymère peut être abaissée jusqu'à 42 mN/m à 21 °C. Par ailleurs, cette solution de polymère, lorsqu'elle est chauffée au-delà d'une température critique appelée point de trouble (proche de 32 °C), traverse une transition de phase. Au delà de 32 °C, le polymère précipite. Par la suite, la température sera toujours maintenue à une température inférieure au point de trouble.

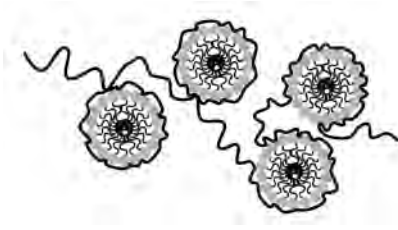
### Interactions homopolymère neutre - tensioactif ionique en volume

En présence de SDS, le PNIPAM interagit avec le tensioactif à partir d'une certaine concentration en tensioactif. En maintenant la concentration fixe en polymère et en augmentant la concentration de tensioactifs, deux concentrations critiques en tensioactifs sont définies. La concentration d'agrégation critique (CAC) est la concentration seuil à partir de laquelle l'interaction entre le polymère et le tensioactif se produit. La deuxième concentration critique,  $x_2$ , est la concentration en tensioactif pour laquelle le polymère est saturé en SDS. La CAC varie peu lorsque la concentration en polymère change, alors que  $x_2$  varie avec la concentration en polymère. À la température choisie (22 °C), et pour une concentration en polymère de 1 g/L,  $x_2$  est égale à 15 mmol/L et la CAC est environ dix fois plus faible que la concentration micellaire critique (CMC) du tensioactif, soit 0.7 mmol/L [Jea00].

La formation coopérative de chaînes de polymère décorées de micelles de tensioactifs (chapelets) explique la faible valeur de la CAC (voir figure 1.16). Le polymère est composé de zones hydrophiles et de parties hydrophobes. La macromolécule étant flexible, elle se place dans une configuration telle qu'il existe une interaction de type ion-dipôle entre la tête ionique du tensioactif inséré dans une micelle et la partie hydrophile de la chaîne de polymère ainsi qu'un contact entre les régions hydrophobes du polymère et l'aire hydrocarbonée de la micelle exposée à l'eau. Cette structure, appelée chapelet, nécessite des chaînes suffisamment longues avec un squelette flexible. La masse molaire du polymère utilisé étant supérieure à 90000 g/mol [And+06], ces deux conditions sont

---

<sup>3</sup>Dr Lay Theng Lee, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay

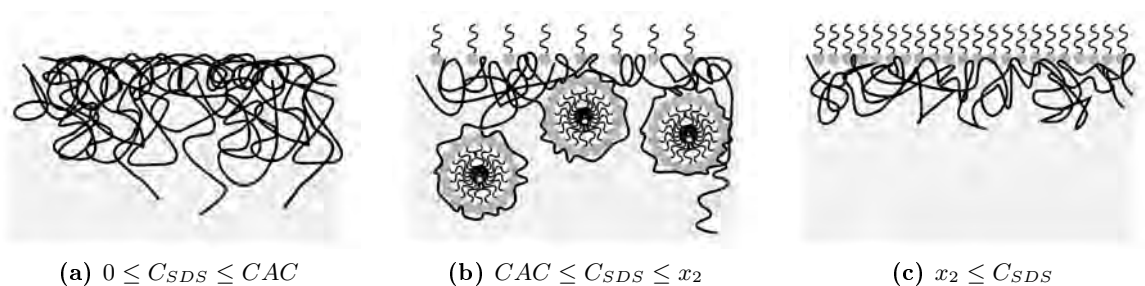


**Fig. 1.16** – Schéma de la structure dite “chapelet”. Le polymère, composé de parties hydrophobes et de régions hydrophiles, est suffisamment flexible pour insérer une zone hydrophile au niveau de la tête ionique du tensioactif et pour créer un contact entre les régions hydrophobes du polymère et l’aire hydrocarbonée de la micelle exposée à l’eau. Ces interactions hydrophiles-hydrophobes expliquent l’obtention de chapelets, ou “colliers de perles”.

remplies.

#### Interactions PNIPAM-SDS à l’interface eau-air

La température choisie reste inférieure au point de trouble. La structure de chapelets n’est que partiellement conservée à l’interface lorsque la concentration en SDS est comprise entre la CAC et  $x_2$ . Du polymère PNIPAM et des molécules de SDS sont conjointement adsorbés à l’interface eau-air pour une large gamme de concentration en SDS (figure 1.17-b). La désorption du polymère n’intervient que lorsque les chaînes de polymères sont quasiment saturées de SDS. Pour des concentrations supérieures à  $x_2$ , la présence de SDS à l’interface est amplifiée en présence de PNIPAM. Quelques macromolécules sont conservées à l’interface et ont pour effet d’augmenter la compacité de la couche de SDS adsorbée (figure 1.17-c). Ce phénomène de rigidification de l’interface peut se révéler intéressant pour améliorer la stabilité des films libres et mousses [Jea00].



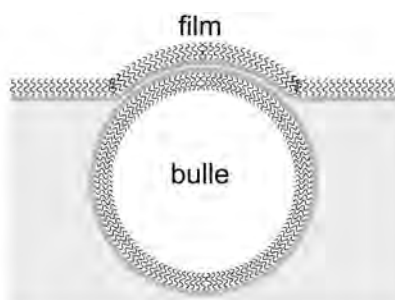
**Fig. 1.17** – Schéma montrant la composition de l’interface d’une solution de polymère PNIPAM à différentes concentrations en tensioactif SDS :

- (a) pour une concentration en tensioactif inférieure à la CAC
- (b) pour une concentration en tensioactif comprise entre la CAC et  $x_2$
- (c) pour une concentration en tensioactif supérieure à  $x_2$ .

### Films libres de PNIPAM et de PNIPAM-SDS

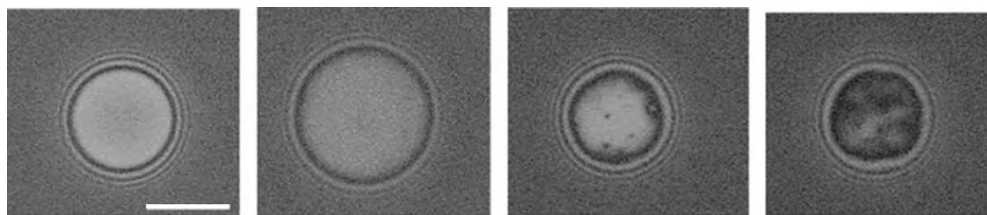
Les films libres étudiés au laboratoire sont formés à partir d'une solution aqueuse de PNIPAM ou une solution aqueuse mixte de PNIPAM - SDS. La concentration en polymère est maintenue constante à 1 mg/mL. Deux types de films sont formés :

- des films horizontaux de petites tailles sont formés en haut d'une bulle millimétrique. Leur surface est généralement comprise entre 200 et 800  $\mu\text{m}^2$ . Une telle bulle stabilisée par des tensioactifs est représentée sur le schéma 1.18. Ces films peuvent être observés à l'aide d'un microscope situé au dessus de la surface et focalisé sur le plan du film.
- des films libres verticaux de surface plus importante (environ 1  $\text{cm}^2$ ) tirés à partir d'une solution de molécules tensio-actives sur un cadre rectangulaire en acier (voir annexe A).



**Fig. 1.18** – Bulle de tensioactifs adsorbée à la surface de la solution. La taille des tensioactifs n'est pas à l'échelle de la taille de la bulle.

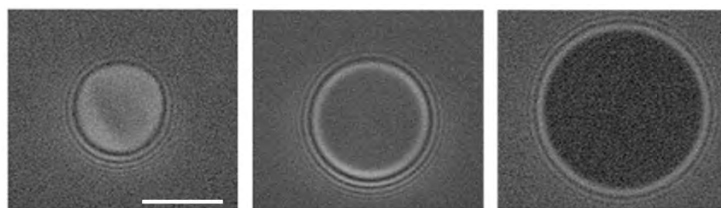
Des petits films minces stabilisés seulement par le polymère PNIPAM peuvent être formés, bien que difficilement. Une fois créées, les bulles sont stables pendant plusieurs heures (voir images 1.19). L'apparence des bulles est très inhomogène et leur épaisseur varie d'une bulle à l'autre ; la diversité de teintes de gris observées en atteste. Les films de plus grandes surfaces, nécessaires à la caractérisation par réflectivité des rayons X, rompent systématiquement avant que le drainage ne soit terminé [And+06].



**Fig. 1.19** – Images microscopiques des films formés en haut d'une bulle stabilisée par le polymère PNIPAM (concentration 1 mg/mL). La barre d'échelle blanche équivaut à 30  $\mu\text{m}$ .

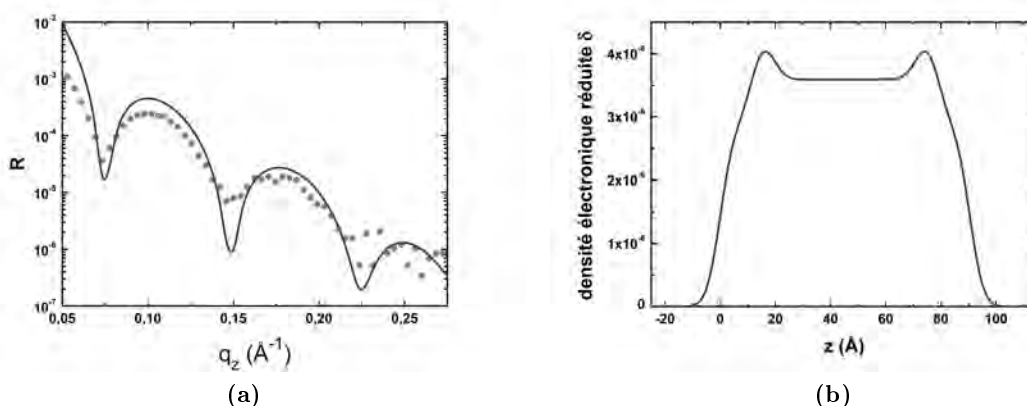
L'ajout de sel (NaCl) ou de SDS stabilise les bulles et les rend plus homogènes (voir images 1.20). Tous les films stabilisés par le SDS et le PNIPAM sont homogènes avec des couleurs variant du blanc argenté (épaisseur de l'ordre de 700  $\text{\AA}$ ) au gris foncé (épaisseur de l'ordre de 300  $\text{\AA}$ ) lorsque la concentration en SDS augmente.

En présence de 0.1 mol/L NaCl, les films deviennent noirs. Dans ces conditions, des films noirs de suffisamment grandes tailles peuvent être formés. Après environ 15 min de



**Fig. 1.20** – Images microscopiques des films stabilisés par le PNIPAM (concentration 1 mg/mL) et : à gauche,  $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol/L}$ ; au centre,  $[\text{SDS}] = 3.46 \text{ mmol/L}$ ; à droite,  $[\text{SDS}] = 3.46 \text{ mmol/L}$  et  $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol/L}$ . La barre d'échelle blanche équivaut à  $30 \mu\text{m}$ .

drainage, un film noir avec de fines lignes verticales de couleur blanche est obtenu. Ces lignes indiquent un drainage inhomogène dû à la présence de polymère. Le film est stable pendant environ 300 min. Il est caractérisé par réflectivité des rayons X. La courbe obtenue est montrée figure 1.21-a. La courbure aux bords du film explique un coefficient de réflectivité inférieur à celui attendu, particulièrement aux petits angles. De plus, l'inhomogénéité du film explique la faible qualité de l'ajustement théorique. Néanmoins, l'épaisseur peut être mesurée avec précision à partir des trois franges distinctes sur la courbe de réflectivité. Elle est déterminée comme étant égale à  $90.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$ . Le profil de densité obtenu est présenté figure 1.21-b.



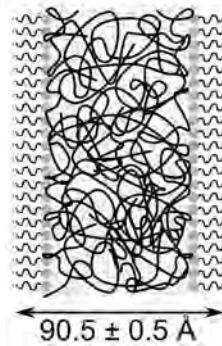
**Fig. 1.21** – (a) Courbe de réflectivité d'un film vertical stabilisé par le polymère PNIPAM et le tensioactif SDS.  $[\text{PNIPAM}] = 1 \text{ mg/mL}$ ,  $[\text{SDS}] = 1 \text{ mmol/L}$ ,  $[\text{NaCl}] = 0.1 \text{ mol/L}$ . La courbe en trait plein est le meilleur ajustement obtenu en utilisant un modèle à cinq couches. (b) Profil de densité  $\delta(z)$  obtenu par ajustement théorique de la courbe de réflectivité.

Un modèle symétrique à cinq couches a été choisi, car il permet un meilleur ajustement qu'un modèle symétrique à une ou trois couches. Les paramètres obtenus sont présentés table 1.4. La meilleure description du film correspond donc à deux couches externes correspondant aux chaînes aliphatiques d'épaisseurs égales à  $12 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , deux couches intermédiaires correspondant aux groupements polaires du polymère et du tensioactif d'épaisseurs égales à  $6.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$  chacune et un cœur aqueux au centre d'une épaisseur de  $54.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ . L'épaisseur totale du film augmente donc de  $36.1 \text{ \AA}$  par rapport à l'épaisseur d'un film de tensioactif réalisé dans les mêmes conditions

( $[SDS] = 1 \text{ mmol/L}$ ,  $[NaCl] = 0.1 \text{ mol/L}$  à  $22 \text{ °C}$  [BB91]). Cette augmentation est principalement due au gonflement du cœur aqueux lié à la présence de polymère et à son hydratation. Une légère augmentation de l'épaisseur de la couche polaire intermédiaire est également décelée (environ  $4 \text{ \AA}$ ) et expliquée par la présence de polymère. Un schéma du film vertical déduit de ce modèle contenant une couche mince de polymère est donc proposé figure 1.22.

couches	épaisseur ( $\text{\AA}$ )	densité électronique $\delta$
chaînes aliphatiques	$12 \pm 0.1$	$2.86 \pm 0.03 \times 10^{-6}$
couche polaire intermédiaire	$6.1 \pm 0.1$	$4.56 \pm 0.11 \times 10^{-6}$
cœur aqueux (polymère + eau)	$54.3 \pm 0.1$	$3.59 \pm 0.03 \times 10^{-6}$

**Tab. 1.4** – Paramètres de l'ajustement théorique de la courbe de réflectivité du film noir mixte de PNIPAM et SDS en présence de  $0.1 \text{ mol/L NaCl}$ . La courbe de réflectivité est présentée figure 1.21 a.



**Fig. 1.22** – Schéma du film mince de SDS et de PNIPAM, en présence de  $NaCl$ . Le film est stabilisé par deux couches minces de tensioactifs interagissant avec les chaînes de polymère situées dans le cœur aqueux du film. L'épaisseur totale du film est égale à  $90.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$

Cet ajustement offre d'autres informations. Notamment, la différence entre la valeur de la densité électronique de la couche polaire intermédiaire et la densité électronique théorique des têtes polaires du SDS ( $\delta = 5.2 \times 10^{-6}$ ) peut également être attribuée aux interactions polymères-tensioactifs. En revanche, la composition du cœur aqueux du film ne peut pas être déterminée car les densités électroniques de l'eau ( $\delta = 3.56 \times 10^{-6}$ ) et du polymère ( $\delta = 3.79 \times 10^{-6}$ ) sont similaires.

À notre connaissance, des couches polymériques d'épaisseurs égales à quelques nanomètres, confinées dans une bicouche de tensioactifs, n'ont jamais été observées auparavant. Les films libres stabilisés par une coadsorption de polymère chargé et de tensioactifs de charge opposée à l'interface forment des gels, ce qui conduit à une épaisseur plus importante [Mon+04], [BLA96]. Les films libres stabilisés uniquement par des polymères associatifs ont une épaisseur proche de  $400 \text{ \AA}$  [Mil99].

L'insertion de couches denses de taille nanométrique contenant des protéines ou des polymères peut donc être effectuée au cœur des films noirs. Il est pour cela nécessaire d'établir des interactions entre les objets introduits et les parois de tensioactifs. Dans le cas des protéines, il s'agit soit d'interactions faibles de type liaisons H qui encourageaient la diffusion des protéines de la solution vers le film, soit d'interactions fortes sous forme

de liaisons chélatantes. Dans le cas du couple polymère-tensioactif choisi, les interactions sont de type hydrophile-hydrophobe.

L'introduction de nanoparticules dans le film de tensioactifs peut alors être envisagée par les mécanismes exposés pour les protéines ou pour les polymères. Par ailleurs, des films mixtes de polymère et de tensioactifs peuvent être utilisés pour piéger des nanoparticules dans le cœur gélifié des films. De plus, l'emploi de la structure auto-assemblée des films comme moule (ou "template") permettrait à la fois la synthèse et l'organisation des nanoparticules.

## 1.4 Films et mousses de tensioactifs utilisés comme moule, ou "template", pour la synthèse de nanoparticules

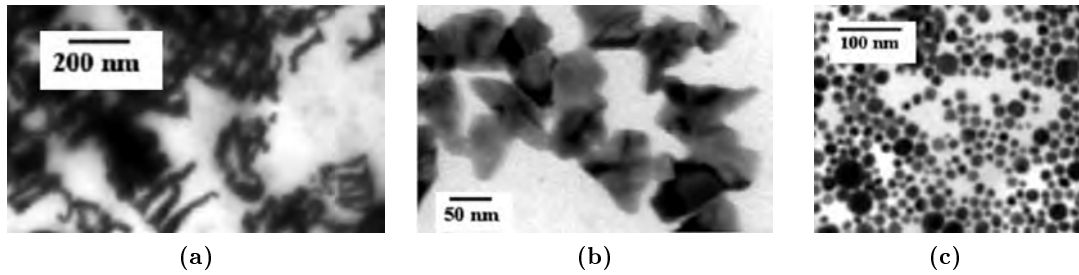
La synthèse de nanoparticules utilisant les structures auto-organisées des tensioactifs (micelles sphériques, cylindriques, films de Langmuir, vésicules etc.) est une méthode largement répandue pour l'obtention de toutes tailles et formes de nanoparticules. La méthode consiste à réduire des ions métalliques soit en présence d'un agent réducteur chimique (hydrazine, borohydrure de sodium  $\text{NaBH}_4$ ), soit par irradiation (rayonnement ultraviolet, rayons-X). Les structures telles que les micelles formées dans les microémulsions [APP05; BK00], les films de Langmuir [Mul+04; Bui+01], les micelles cylindriques [EMT95; Lee+02] ou encore les vésicules [FDN03]. Selon les cas, les tensioactifs sont utilisés comme agents réducteurs ou bien un autre agent réducteur est introduit. Il arrive que l'utilisation de tensioactifs permette d'obtenir à la fois un moule ("template") lors de la synthèse et une stabilisation des nanoparticules une fois synthétisées.

### 1.4.1 Synthèse de nanoparticules dans des mousses de tensioactifs

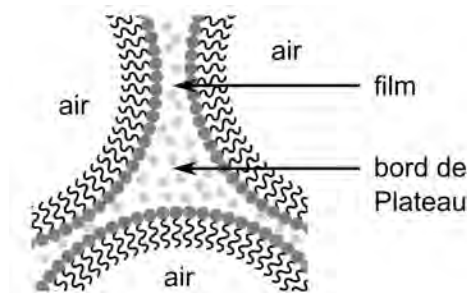
Deux groupes se sont intéressés à la synthèse de nanoparticules en utilisant des mousses de tensioactifs comme "moule". Sastry *et al.* ont synthétisé des nanoparticules par réduction des ions métalliques contenus dans les mousses à l'aide de vapeurs ou de vaporisateurs ("sprays") contenant de forts agents réducteurs (par exemple, l'hydrazine ou  $\text{NaBH}_4$ ). Ils ont également démontré l'importante polyvalence de cette méthode en l'appliquant à un grand nombre de métaux (cobalt [Bal+04], argent [Man+05], or [Man+04]), à des oxydes métalliques [Sha+04] et à des alliages [Bal+05].

Cependant, cette méthode produit des particules polydisperses et de forme très variable. En effet, dans les mousses, la synthèse peut s'effectuer soit au niveau des films minces formés entre les bulles de gaz soit dans les bords de Plateau lorsque les films se rencontrent (figure 1.24). La synthèse s'effectue d'ailleurs essentiellement dans les bords de Plateau [Sha+04]. Ceci explique l'inhomogénéité des nanoparticules obtenues 1.23.

Guo, Li *et al.* [Guo+07; Li+07] se sont attachés à la synthèse d'alliages métalliques (ZnS) et de particules de  $\text{CaCO}_3$ . La synthèse se produit en mettant en contact deux mousses. Une des mousses contient des cations (par exemple,  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) et est stabilisée par un tensioactif anionique, l'autre mousse est formée à partir d'un tensioactif cationique en présence d'anions (par exemple,  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ ). Les mousses au contact



**Fig. 1.23** – Images de microscopie électronique en transmission (MET) de nanoparticules d’or synthétisées dans des mousses de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) par réduction d’ions or par des vapeurs d’hydrazine. L’image (a) correspond aux particules synthétisées dans la mousse sans centrifugation ; après centrifugation, le liquide surnageant contient essentiellement à des flocons d’or plats (image (b)) et le centrifugat des nanoparticules sphériques (image (c)). Images tirées de [Man+04]



**Fig. 1.24** – Bord de Plateau à la jonction de trois films dans une mousse aqueuse. La synthèse des nanoparticules peut donc s’effectuer soit dans les films soit dans les bords de Plateau.

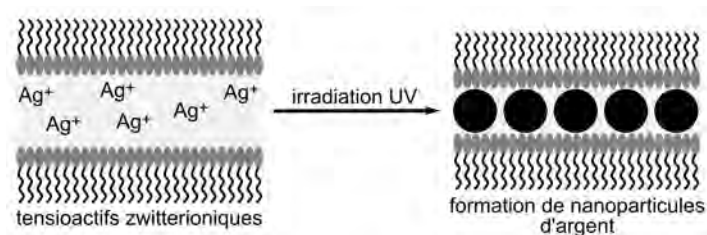
produisent des nanoparticules de  $\text{CaCO}_3$  ou de  $\text{ZnS}$ . La taille des nanoparticules varie selon les tensioactifs utilisés, cependant le contrôle de la synthèse reste assez faible. De même, du fait de la présence des bords de Plateau dans les mousses, les particules obtenues sont fortement polydisperses.

#### 1.4.2 Synthèse photochimique de nanoparticules d’argent dans les films noirs

Afin de mieux contrôler la synthèse des nanoparticules et leur dispersité, on a choisi d’utiliser des films de tensioactifs, et non des mousses, comme moule ou “template”. La réaction de synthèse sélectionnée est la réduction photochimique de sels d’argent dans les films noirs. Cette réaction  $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$  est induite par irradiation UV (voie photochimique) [Hua+96 ; Kék+00 ; CTC03]. Le contrôle de la taille, de la stabilisation et de l’organisation des nanoparticules dépend du milieu organisé dans lequel la synthèse se produit : micelles de tensioactifs [Man+02 ; EMT95], de polymères [EWT96 ; WRC02 ; CA97 ; MWS06], ou autres fluides plus complexes (phase lamellaire [Fir+01], cristaux liquides lamellaires [QGM99], phase hexagonale formée par des tensioactifs [Lee+02], hydrogels [Zha+06a] ne sont quelques exemples des moules possibles.

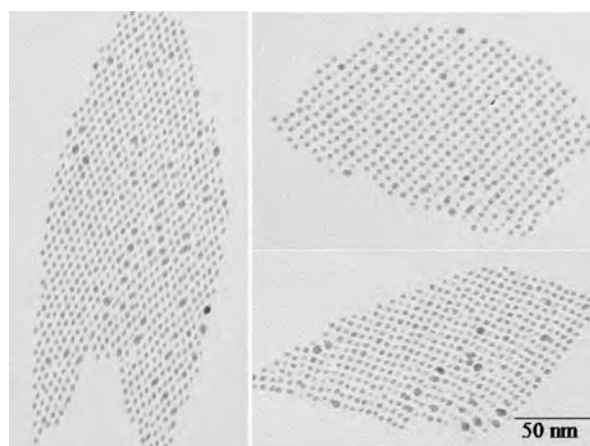


Lors d'une collaboration avec l'équipe du Pr. Izumi Ichinose<sup>4</sup>, des films contenant des arrangements de nanoparticules ont été obtenus par irradiation UV d'un film de tensioactifs contenant des ions argent. La méthode utilisée consiste à former des films sur des micropores ou des microgrilles [JHI05] à partir d'une solution aqueuse de tensioactifs et de nitrure d'argent  $\text{AgNO}_3$ . Le tensioactif choisi est la dodécylphosphocholine de formule chimique  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PO}_4^- \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , noté  $\text{C}_{12}\text{PC}$  par la suite. Ce tensioactif est zwitterionique et forme aisément des films microscopiques par la méthode décrite dans [JHI05].



**Fig. 1.25** – Schéma du mécanisme de synthèse photochimique des nanoparticules d'argent dans un film mince de tensioactifs zwitterioniques.

Ces grilles ou substrats poreux sont ensuite irradiés par une lampe UV puis séchés à l'air jusqu'à obtenir des films noirs. L'irradiation permet de catalyser la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  en solution et de synthétiser des nanoparticules d'argent. Le film sert de "template" pour la formation des nanoparticules (voir figure 1.25). La caractérisation est effectuée par microscopie électronique en transmission (TEM). Les résultats obtenus sont présentés figure 1.26.



**Fig. 1.26** – Formation de nanoparticules d'argent organisées en lignes dans des films micrométriques de tensioactifs. Images de microscopie électronique en transmission (TEM) de notre collaboratrice, le Dr Jian Jin du National Institute of Material Science, Tsukuba, Japon.

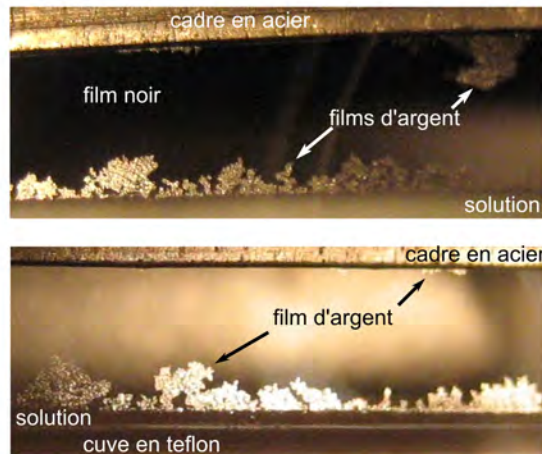
Le diamètre moyen des particules formées est  $2.47 \pm 0.32$  nm. Les particules sont arrangées en lignes, ce qui est probablement lié à l'organisation des tensioactifs au

<sup>4</sup>Collaboration avec le Pr. Izumi Ichinose et le Dr. Jian Jin du *National Institute of Material Science*, Tsukuba, Japon

cours de la synthèse. Cependant, la structure des films au moment de la synthèse est inconnue : le  $C_{12}PC$  formant des films gris dans une cellule saturée en humidité, il a été impossible de caractériser la structure des films humides par réflectivité des rayons X. L'addition d'électrolyte  $NaCl$  déstabilise les films et ne permet donc pas d'obtenir des films noirs.

La reproduction des expériences à plus grande échelle, permettant le suivi de la réaction par réflectivité des rayons X, n'est donc pas possible en utilisant le tensioactif  $C_{12}PC$ . Dans un premier temps, ce tensioactif a été remplacé par un phospholipide formant des films noirs stables, la dimyristoyl phosphatidylcholine [Cuv+00]. Cependant, les films formés avec des ions argent ne sont pas stables sous irradiation UV.

Un autre tensioactif formant des films noirs extrêmement stables a donc été choisi : le  $C_6F_{13}$ -SOTHAM caractérisé au paragraphe 1.2.1. Il est stable sous irradiation UV en présence d'ions argent. La concentration en ions argent varie entre 0.1 et 2 équivalent molaire de la concentration en tensioactif (4.2 mmol/L soit environ 10 CMC). Aucune variation sensible de la courbe de réflectivité des rayons X n'est mesurée lors de l'irradiation des films noirs. La réaction se produit pourtant dans la solution en dessous du film puisqu'elle jaunit puis brunit au fur et à mesure de l'irradiation UV. Cependant, des films d'argent ont été observés au cours d'une expérience (voir photographies 1.27). La synthèse de ce film se produit essentiellement aux abords des ménisques. Mais cette expérience n'a pas pu être reproduite. Il est probable que les films cassent avant l'obtention de films d'argent.

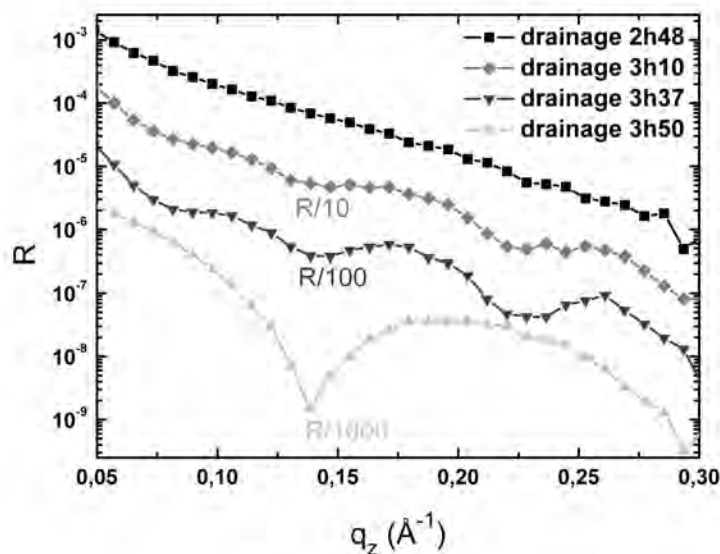


**Fig. 1.27** – Photographies prises à différents angles d'un film noir de Newton de tensioactif  $C_6F_{13}$ -SOTHAM comportant des films continus d'argent à ses ménisques après une demi-heure d'irradiation UV. La concentration en tensioactif est égale à  $C_s = 4.2$  mmol/L soit environ 10 CMC, la concentration en argent est égale à 1.26 mmol/L soit 0.3 équivalent molaire de  $C_s$ .

La synthèse dans les films verticaux de nanoparticules d'argent est difficile car il est probable que les particules ne sont pas suffisamment retenues dans le film. La synthèse de particules dans les films verticaux suivie par réflectivité des rayons X ne produit donc pas les résultats escomptés. Les particules synthétisées sont soit trop petites pour être observées soit "tombent" dans le ménisque par gravité.

### Drainage par étape des films contenant des nanoparticules

Le drainage des films contenant des particules d'argent déjà formées (lorsque la solution dans la cuve a déjà un peu changé de couleur) est plus lent que le drainage des films de tensioactifs seuls et se fait par à-coups mais le film obtenu à la fin du drainage est un film noir de Newton de tensio-actif pur. La figure 1.28 montre les courbes de réflectivité des rayons X observées à différents temps de drainage d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et de particules d'argent formées lors de l'irradiation d'une solution de  $[C_6F_{13} - SOTHAM] = 4.2$  mmol/L soit  $\approx 10$  CMC et de  $[AgNO_3] = 2.1$  mmol/L soit un demi équivalent molaire en tensioactif. La couleur de la solution dans la cuve au moment de la formation du film est jaune pâle ce qui indique la présence de particules. Une fois le film formé, le drainage est singulièrement lent. Quarante minute après sa formation, le film est d'apparence jaune donc d'épaisseur comprise entre 700 et 1000 Å. Des franges sont observées sur les courbes de réflectivité obtenues après plus de 3 h de drainage (voir figure 1.28) et elles sont de plus en plus marquées au fur et à mesure du drainage. A la fin du drainage, la courbe de réflectivité présente deux franges de Kiessig et cette courbe correspond exactement à la courbe de réflectivité d'un film noir de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM. Il n'y a donc plus aucune particule dans le film libre.



**Fig. 1.28** – Courbes de réflectivité des rayons X obtenues à différents temps de drainage d'un film stabilisé par le tensioactif  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et contenant des particules d'argent polydisperses. Pour clarifier cette figure, les valeurs de la réflectivité ont été divisées par 10, 100 et 1000 lorsque le temps de drainage est de 3h10, 3h37 et 3h50 respectivement.

Par contre, ces résultats ne sont pas parfaitement reproductibles. En effet, la taille des nanoparticules d'argent obtenue lors de la réduction photochimique est inconnue et ces particules sont certainement très polydisperses. Cette polydispersité ne permet pas d'interpréter finement les données et explique probablement la faible reproductibilité des résultats obtenus.

Pour améliorer la présence d'argent dans les films sans les déstabiliser, un tensioactif anionique fluoré de formule chimique  $C_6F_{13}CH_2CH_2COO^-, Na^+$  a été ajouté au mélange de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et  $AgNO_3$ . De même que pour les films stabilisés par le tensioactif  $C_6F_{13}$ -SOTHAM, en présence de particules dans la solution, un drainage par étapes est observé mais les particules sont repoussées à l'extérieur du film en fin de drainage. Notamment, le comportement inhabituel des films peut être observé à l'œil nu. Lors du drainage, les films peuvent présenter des zones noires et des zones colorées conjointement. Le comportement des films colorés contenant des parties noires est décrit figure 1.29. Le drainage n'est donc pas homogène comme dans le cas de films de tensioactifs (figure 1.3). Dans ce dernier cas, des franges horizontales de différentes couleurs défilent verticalement sur le film.



**Fig. 1.29** – Schémas du drainage observé d'un film vertical de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM,  $C_6F_{13}CH_2CH_2COO^-, Na^+$  et  $AgNO_3$  tiré sur un cadre en acier. La solution utilisée pour former le film comporte à la fois des ions  $Ag^+$  et des nanoparticules d'argent. Les inhomogénéités observées lors du drainage sont expliquées par la présence de nanoparticules.

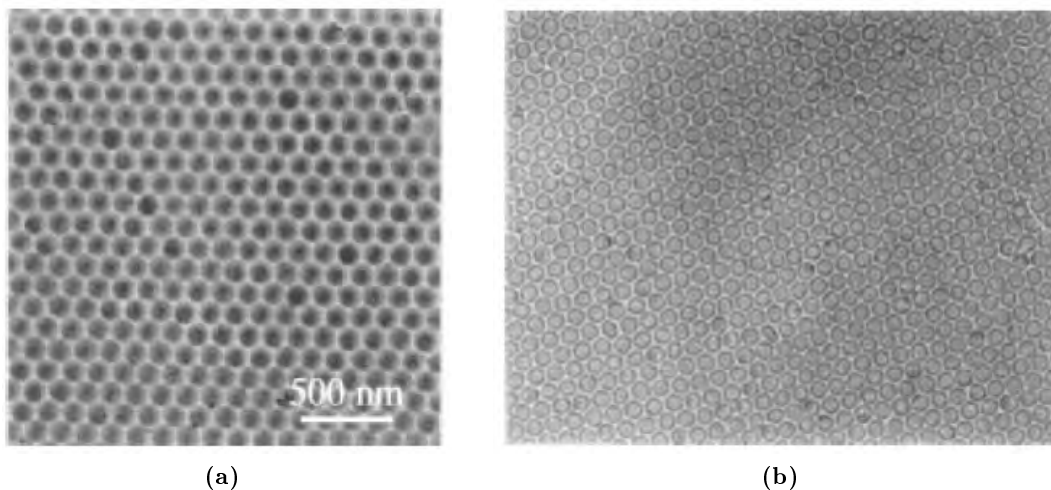
#### Parallèle avec le phénomène de stratification des films libres de nanoparticules

Ce phénomène correspondant à un amincissement par étape des films peut être mis en parallèle d'un phénomène physique appelé stratification. La stratification a été observée auparavant sur des films minces horizontaux contenant des particules solides ou des vésicules [Bas+91; Set+02; Set+04; SNW01; VDV98; Den+96]. Une explication de l'amincissement par étapes du film est l'existence d'une structuration cristalline des nanoparticules confinées dans le film. Lorsque les films s'amincissent, le confinement géométrique des particules les conduit à s'organiser en couches puis au stade ultime de drainage, en monocouche de nanoparticules possédant une structuration de type "hexagonale compacte" en monocouches [WNM05]. Les forces structurales jouent un rôle important dans la stabilisation ou déstabilisation et l'organisation des films. Ces forces ne sont pas prises en compte dans le modèle de Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeck (DLVO) [Isr91]. Elles proviennent d'effets stériques et de la densification de la distribution en particules dans les monocouches.

Les travaux de Wasan, Nikolov *et al.* ont porté sur des films horizontaux [Set+02; Set+04; SNW01; WN08] et verticaux [Bas+91] stabilisés par des nanoparticules. Les films horizontaux sont formés en introduisant une bulle d'air à la surface d'une solution de tensioactifs et de nanoparticules (voir figure 1.18). Le diamètre des films est de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ , la pression capillaire est maintenue constante. L'évolution de la couleur des films est mesurée par microscopie optique et l'épaisseur des films est calculée par une technique de mesure interférométrique. Les effets de la taille des films, de la concentration en nanoparticule et de la polydispersité de la taille des nanoparticules sur l'amincissement des films et leur stratification ont été déterminés à la fois expérimentalement et théoriquement. Leurs principales conclusions sont :

1. la polydispersité des particules mène à une moindre stabilité du fait d'une moindre organisation des particules lors de l'amincissement des films ;
2. il existe une taille de film critique en deçà de laquelle au moins une couche de particules demeure toujours dans le film et le film est stable ;
3. la taille critique des films augmente de façon exponentielle avec la concentration en particules.

Denkov *et al.*[Den+96] ont préparé des films dits vitrifiés organisés par cette méthode. En formant un film de diamètre  $\approx 100 \mu\text{m}$ , et en mesurant l'épaisseur du film par interférométrie optique, ils ont pu déterminer le moment où l'épaisseur du film est égale à la taille des nano-objets (vésicules d'objets biologiques, micelles de tensioactifs ou encore nanoparticules particules de latex). A cet instant, le film est plongé dans un liquide à  $-190 \text{ }^\circ\text{C}$  (mélange 1 pour 1 d'éthane et de propane). Les observations au microscope électronique à balayage démontrent que le film vitrifié est organisé en arrangement cristallin de type hexagonal compact (voir figure 1.30).



**Fig. 1.30** – Monocouches organisées

(a) de particules de latex de 144 nm de diamètre

(b) et de vésicules de bactériorhodopsine obtenues par vitrification d'un film libre.

Images tirées de [Den+96].

### 1.4.3 Bilan sur l'utilisation de films libres verticaux comme gabarits lors de la synthèse photochimique de nanoparticules d'argent

L'utilisation de films libres verticaux de tensioactifs comme moules lors de la synthèse photochimique des nanoparticules d'argent n'a donc abouti qu'à des résultats peu reproductibles et difficiles à observer. Il est possible que les particules ne restent pas dans les films et tombent sous l'effet de la gravité ou bien soient trop peu nombreuses et trop polydispersées pour être observées par réflectivité des rayons X. De plus, il apparaît que la synthèse dans les films se produit essentiellement aux abords des ménisques donc que la présence d'eau liquide dans le film est probablement nécessaire.

Lorsque le film est formé à partir d'une solution contenant déjà des nanoparticules, le drainage est plus lent et diffère sensiblement du drainage des films de tensioactifs seuls. Il s'agit donc d'une indication de la présence initiale de particules dans le film et éventuellement d'une certaine organisation des particules par un mécanisme semblable à celui de la "stratification" des films horizontaux de nanoparticules. Cependant, à la fin du drainage, il nous a été impossible d'observer la présence de nanoparticules dans les films libres verticaux de grande taille (supérieure à  $1 \text{ cm}^2$ ). Les résultats sont peu reproductibles et la présence des particules est difficilement détectable par réflectivité des rayons X. C'est en effet une technique adaptée aux mesures sur des couches homogènes, donc la présence d'une couche peu dense et inhomogène de particules polydispersées peut passer inaperçue.

## Conclusion

La structure des films noirs de Newton de tensioactifs est depuis longtemps établie [BB91] à l'aide de la technique de réflectivité des rayons X. Lors de cette thèse, cette structure a été confirmée pour les films noirs stabilisés par deux tensioactifs, l'un fluoré ( $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM et l'autre anionique (SDBS). Les films noirs de Newton sont donc stabilisés par deux parois de tensioactifs extrêmement organisées. Ces propriétés d'auto-organisation nous ont permis d'insérer des objets de taille nanométrique dans le cœur hydrophile des films. Des travaux dans notre laboratoire, antérieures à cette thèse, ont permis l'organisation de protéines en monocouches denses dans les films noirs de Newton de tensioactifs. Au cours de cette thèse, nous nous sommes attachés à obtenir une couche mince de polymère (PNIPAM) confinée entre les parois de tensioactifs (SDS) du film grâce aux interactions hydrophiles et hydrophobes entre le PNIPAM et le SDS. Le film obtenu est extrêmement mince puisque l'épaisseur de la couche polymérique est de seulement  $54 \text{ \AA}$ . En revanche, les essais d'insertion et d'organisation de nanoparticules d'argent dans les films noirs de tensioactifs par synthèse photochimique *in situ* se sont révélés peu reproductibles et très difficiles à caractériser. C'est pourquoi nous nous intéresserons par la suite au transfert des films libres sur substrat solide. Cela nous permettra d'étendre les caractérisations possibles des films une fois transférés à des techniques de microscopies comme par exemple la microscopie à force atomique (AFM).

*The structure of Newton black films was first established in 1991 using X-ray reflectivity [BB91]. During this thesis work, the same structure was obtained with two different surfactants, one being a fluorinated surfactant  $C_6F_{13}$ -SOTHAM and the other an anionic surfactant SDBS. Newton black films are well stabilized by two walls of surfactants which are extremely organized. These self-assembling properties allow us to insert nanometric objects within the hydrophilic core of the films. Previous studies in our lab have proved that proteins can be organized in dense monolayers within surfactant black films. We have shown that a thin polymeric layer (PNIPAM) can also be confined within Newton black films (of SDS) by using hydrophobic-hydrophilic interactions between the surfactants stabilizing the film and the polymer. Such films are extremely thin since the thickness of the polymeric layer is only 54 Å. When studying the insertion of nanoparticles, we tried to obtain dense and organized layers of particles by synthesizing the silver nanoparticles in situ by photochemical reduction. But such tryouts were not very reproducible and also very difficult to characterize by means of X-ray reflectivity. Therefore we will work in the next chapters on the transfer of freestanding films onto solid substrates. This will allow the use a wider range of techniques of characterization on the transferred films, for example, atomic force microscopy.*

## Chapitre 2

# Transfert des films de tensioactifs sur des surfaces de silicium hydrogéné

*Elle fait des bulles de savon  
Qui viennent se poser doucement,  
Des bribes de bonheur en ballon...*

ALDEBERT, *Les paradis disponibles*

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Méthode de transfert des films noirs . . . . .</b>	<b>49</b>
2.1.1	Méthodes existantes de dépôt de films minces organiques . . . . .	49
2.1.2	Description expérimentale du procédé de transfert des films noirs . .	52
<b>2.2</b>	<b>Gravure des surfaces de silicium par le fluorure d'ammonium . .</b>	<b>55</b>
2.2.1	Description du substrat de silicium . . . . .	55
2.2.2	Gravure des surfaces par HF et NH <sub>4</sub> F . . . . .	57
2.2.3	Protocoles d'obtention de surfaces de silicium hydrogéné . . . . .	63
2.2.4	Bilan : obtention de surfaces de silicium atomiquement planes . . . .	70
<b>2.3</b>	<b>Caractérisation des films transférés . . . . .</b>	<b>70</b>
2.3.1	Transfert des films noirs de tensioactif non-ionique C <sub>12</sub> E <sub>6</sub> . . . . .	70
2.3.2	Étude du transfert des films de C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -SOTHAM . . . . .	73
2.3.3	Extension au transfert de bicouches de tensioactifs ioniques . . . . .	79
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>84</b>

---



L'objectif de ce chapitre est le développement d'une méthode de transfert des films minces de tensioactifs sur un substrat solide. Ce procédé de dépôt et ses modifications sont exposés dans la section 2.1. Pour assurer l'adhésion des films, les substrats doivent nécessairement être hydrophobes, c'est-à-dire présenter un angle de contact avec l'eau proche de  $90^\circ$ . De plus, dans le but de préserver l'organisation moléculaire des films, l'utilisation de surfaces atomiquement planes est recommandée. Les substrats choisis sont des plaquettes de silicium qui seront traitées par une solution de fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$ . Le traitement des substrats est décrit dans la section 2.2. Pour démontrer l'universalité de cette méthode, des bicouches de différents types de tensioactifs (neutres, ioniques, comportant des chaînes fluoroalkyles ou des chaînes alkyles) sont transférées sur les plaquettes traitées. Une fois le transfert effectué, les bicouches déposées sont caractérisées par réflectivité des rayons X et par microscopie à force atomique (AFM). Les caractérisations sont présentés dans la section 2.3.

*The main goal of this chapter is the development of a new method for transferring thin films of surfactants onto solid substrates. This deposition process and its subsequent modifications are described in section 2.1. In order to guarantee the adhesion of the films onto the substrates, the surface of the substrate must be hydrophobic with a high contact angle with water ( $\geq 90^\circ$ ). Moreover, in order to preserve the molecular organization of the thin films, the surface of the substrate should be atomically flat. Therefore the chosen substrates are silicon wafers which will be etched in an ammonium fluoride solution. The substrate treatment is described in section 2.2. Then, to prove the versatility of this method, bilayers of different kinds of surfactant (ionic, nonionic, with fluorinated or alkyl tails) are transferred onto the etched silicon wafers. Once the transfer is achieved, the deposited bilayers are then characterized by X-Ray reflectivity and by atomic force microscopy (AFM). Characterizations are shown in section 2.3.*

## 2.1 Présentation d'une méthode de transfert des films noirs de tensioactifs

Le dépôt des films noirs a pour objectif d'étendre les possibilités de caractérisation et les champs d'application de ces films d'épaisseurs nanométriques. En effet, les films noirs sous forme libre sont extrêmement fragiles, ils ne peuvent être étudiés que par des techniques non-intrusives, notamment la réflectivité des rayons X [BB91 ; BSB92 ; Cuv+00 ; Bar+00 ; MBP01 ; Ben+04]. Cette technique est décrite dans l'annexe A. Certaines informations ne sont pas accessibles ou seulement partiellement, en particulier l'organisation latérale des tensioactifs. Les films une fois transférés, il devient donc possible de les caractériser finement, par exemple par des techniques de microscopie à sondes locales comme la microscopie à force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM), la microscopie électronique à balayage ou encore la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X. Cette méthode originale est distincte des méthodes de dépôts existantes puisqu'elle a pour but le transfert direct d'une bicouche de tensioactifs hautement organisée sur substrat solide. Les techniques existantes seront présentées dans un premier temps, puis la méthode développée au laboratoire sera introduite dans un second temps.

### 2.1.1 Description des méthodes existantes pour le dépôt de films minces organiques sur des supports solides

De nombreuses méthodes sont actuellement utilisées pour déposer des films minces sur des substrats solides. Elles mettent en jeu des phénomènes d'adsorption de molécules sur diverses surfaces.

#### Physisorption et chimisorption

Il existe deux types d'adsorption :

- l'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes. Dans les processus de chimisorption, les molécules sont liées à la surface par des interactions fortes. Il peut s'agir de liaisons covalentes, par exemple lors de la chimisorption de trichlorosilanes sur les surfaces d'oxydes [Sil+91 ; Hil+98 ; Bal+03 ; WL03 ; Kul+05], ou de liaisons homolytiques, par exemple lors de la chimisorption des thiols sur les surfaces d'or [Ulm96 ; Poi97]. Très souvent, les monocouches ainsi formées sont auto-assemblées sur les surfaces planes, le terme "SAM" ("self-assembled monolayers") est employé pour décrire ces dépôts.
- l'adsorption physique ou physisorption met en jeu des interactions faibles comme les forces de Van der Waals. Comme aucune liaison chimique forte n'est créée dans ce processus, la molécule conserve son intégrité structurale lorsqu'elle est adsorbée. Au cours d'un tel phénomène, les énergies d'interaction entre la surface et les molécules sont comparables à celles entre les molécules elles-mêmes.

### Méthodes de dépôt de couches minces de tensioactifs

Les phénomènes de chimisorption ne concernent que rarement les films minces de tensioactifs. La plupart des méthodes de dépôts de tensioactifs existantes utilisent des phénomènes de physisorption à l'interface solide-liquide. Concernant les molécules de tensioactifs, leur adsorption à une interface solide-liquide peut être considérée comme un partage d'espèces entre l'interface et le volume, et elle se produit si les interactions tensioactifs - surface solide sont énergétiquement plus favorables que dans le volume. Les mécanismes d'adsorption de tensioactifs aux interfaces font intervenir différentes forces [ZS06] :

- les forces électrostatiques lorsque les tensioactifs et la surface solide sont chargés.
- les interactions chimiques se produisant lors de la chimisorption, c'est-à-dire lorsqu'il est possible que des liaisons covalentes s'établissent entre les tensioactifs et la surface solide considérée.
- les interactions hydrophobes, soit entre tensioactifs adsorbés (interactions hydrophobes latérales) soit entre les chaînes hydrophobes du tensioactif et les sites hydrophobes pouvant être situés sur la surface solide
- les forces dues aux liaisons hydrogènes pouvant s'établir entre certains tensioactifs, par exemple ceux possédant des groupements hydroxyle, amine, acide, et la surface solide
- la désolvatation des molécules pouvant intervenir au cours du processus d'adsorption est un mécanisme défavorable.

Une des méthodes de dépôt de tensioactifs consiste simplement à laisser s'évaporer des solutions de tensioactifs déposées sur des substrats solides soit sous forme de goutte déposée sur le substrat (dépôt par étalement) soit par immersion d'un substrat dans la solution (en anglais, "dip coating" parfois traduit par "trempage"). L'adsorption obtenue par "dip-coating" n'entraîne que rarement la formation de monocouches auto-assemblées de tensioactifs [ZS06]. Dans certains cas, pour des molécules organiques formant une monocouche auto-assemblée (ou "self-assembled monolayer" SAM), il faut cependant que la couche soit maintenue à l'équilibre avec une solution concentrée de tensioactifs [ISN07].

Cependant, l'utilisation de grilles micrométriques immergées dans des solutions de tensioactifs mène à une auto-organisation des molécules sous forme de bicouches stables dans l'air [JHI05 ; BJI08]. La faible taille des bicouches obtenues explique cette stabilité mais en limite l'étude et les applications. Seules des techniques peu intrusives et très localisées, par exemple la microscopie électronique en transmission (TEM), permettent de caractériser ce type de films.

Pour déposer des films de tensioactifs organisés, les méthodes dites de Langmuir-Blodgett et de Langmuir-Schaefer ont été largement décrites [Ulm91 ; BSC91]. Pour ces deux méthodes, la première étape consiste à adsorber une monocouche de tensioactifs à l'interface eau-air (figure 2.1-a) et à la densifier et l'auto-organiser par compression (figure 2.1-b). Les molécules amphiphiles présentes à l'interface eau-air sont ensuite transférées sur le substrat qui est soit introduit perpendiculairement à l'interface (méthode de Langmuir-Blodgett figure 2.1-c) soit approché parallèlement à l'interface (méthode de Langmuir-Schaefer figure 2.1-d). En répétant ces opérations, il est possible de déposer des multicouches sur le substrat.



**Fig. 2.1** – Principes des méthodes de dépôts de Langmuir-Blodgett et Langmuir Schaefer :  
 (a) formation d'un film de Langmuir à partir de molécules tensioactives  
 (b) compression du film de Langmuir  
 c dépôt du film de Langmuir sur substrat solide par la méthode de Langmuir-Blodgett  
 d dépôt du film de Langmuir sur substrat solide par la méthode de Langmuir-Schaefer.

Selon les molécules choisies, des monocouches moléculaires auto-assemblées peuvent être transférées sur de grandes surfaces [Gia+96 ; BSC91]. La stabilité en température des films déposés par les méthodes de Langmuir-Blodgett ou de Langmuir-Schaefer est cependant faible (au plus, stable jusqu'à 100°). Leur résistance mécanique l'est également, ce qui rend leur utilisation très délicate.

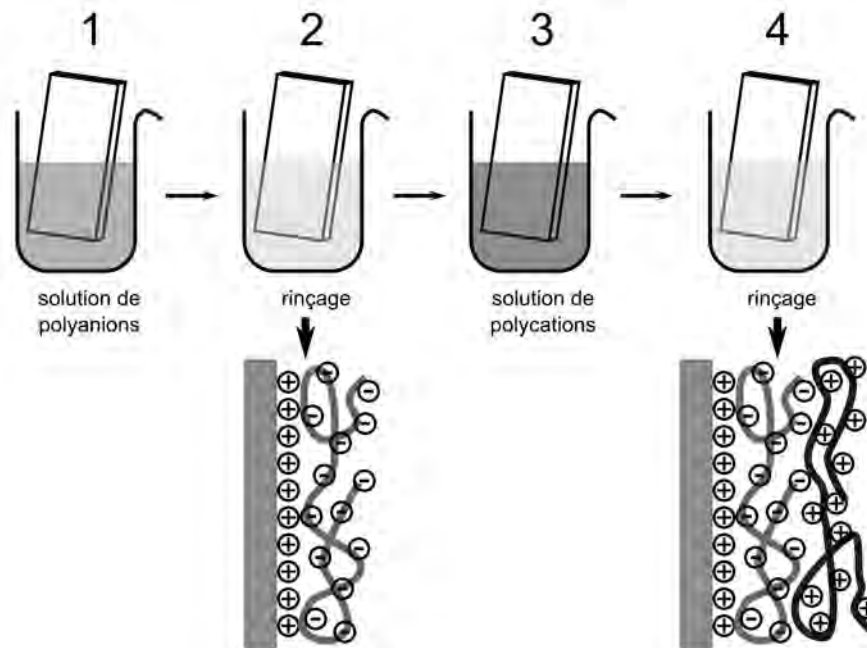
### Méthodes de dépôts de couches minces de polymères et de cristaux liquides

De même que pour les tensioactifs, la physisorption des polymères sur un solide peut être effectuée par les méthodes présentées ci-dessus. D'autres méthodes ont également été développées. Une méthode dérivée des dépôts par immersion ou évaporation, appelé "dépôt à la tournette" (traduite "spin-coating" en anglais), permet de recouvrir les substrats par un film mince uniforme. Un excès de solution de polymère est déposé sur le substrat placé sur un plateau tournant à vitesse élevée. À l'aide de la force centrifuge, la solution est mieux étalée lors de l'évaporation du solvant et le dépôt plus uniforme. Ce type de dépôt est généralement utilisé pour le dépôt de films d'épaisseur variant de la dizaine à la centaine de nm. En deçà de ces épaisseurs, des problèmes de démouillage apparaissent [Fla+84 ; Pet02].

Pour les polymères chargés, ou polyélectrolytes, la méthode couche-par-couche (traduction de "layer by layer" notée LBL), mise au point par Gero Decher [Dec97], permet de déposer sur un support solide chargé, une succession de couches de polyélectrolytes. Chacune de ces couches forme un film mince d'épaisseur bien maîtrisée et de rugosité faible. Cette méthode repose sur les interactions électrostatiques entre les couches de polycations et les couches de polyanions. Un schéma représentant le processus de dépôt est dessiné figure 2.2.

En réitérant les étapes décrites figure 2.2 et en alternant la charge des couches déposées, le dépôt de multicouches a été étudié. Cette méthode est cependant limitée au dépôt de molécules ou de macromolécules chargées.

G. Decher *et al.* ont également travaillé sur une méthode permettant le dépôt de films libres de cristaux liquides sur substrat solide [MDS91 ; Dec+92]. Le transfert est effectué en plusieurs étapes : tout d'abord, un film libre de cristaux liquides est formé sur un support circulaire de diamètre variant entre 3 et 15 mm. Une surpression est



**Fig. 2.2** – Schéma du procédé de dépôt couche-par-couche (LBL) sur un substrat solide chargé positivement. Les étapes 1 et 3 représentent respectivement l'adsorption du polyanion et du polycation, les étapes 2 et 4 sont des étapes de rinçage. La deuxième ligne correspond à des schémas moléculaires simplifiés des films déposés après les étapes d'adsorption des polyélectrolytes et de rinçage lorsqu'un substrat chargé positivement est utilisé. D'après [Dec97].

alors introduite pour courber le film vers un substrat solide hydrophobe. Au contact, le film libre mouille le support et le transfert se produit rapidement à partir du point de contact vers les bords du substrat. En augmentant la surpression, une plus grande surface peut être recouverte jusqu'à ce que le film libre restant se casse. Les films ainsi transférés sont comparés avec des films déposés par la méthode de Langmuir-Blodgett. Contrairement à ces derniers, aucune réorganisation structurale n'est observée durant le transfert et les propriétés des films transférés sont proches de celles des films libres. Mais il faut cependant que les films libres soient souples pour être transférés par cette technique. C'est pourquoi seul le transfert de films épais de cristaux liquides stables à l'air a été étudié.

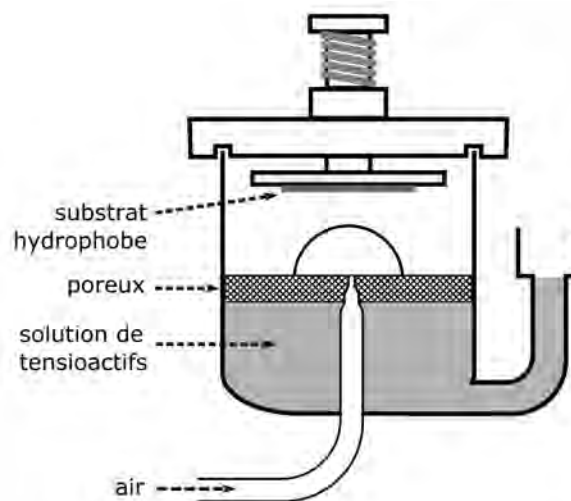
### 2.1.2 Description expérimentale du procédé de transfert des films noirs de tensioactifs

Une méthode originale, développée au laboratoire [Ben+06 ; And+08a ; And+08b], est utilisée pour transférer directement des bicouches organisées de tensioactifs (films noirs) sur des supports solides avec l'ambition de préserver leur structure moléculaire. Les films noirs n'étant stables que dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau, des cellules de dépôts étanches ont été mises en place pour permettre la formation des films.

### Cellule initiale de transfert

Le transfert est initialement réalisé dans une cellule contenant un verre poreux mis en contact avec un volume de solution (compris entre 15 et 40 mL selon la taille de la cellule). Le schéma de la cellule est présenté figure 2.3. Cette cellule est constituée d'une partie en verre contenant un poreux de silice et elle est surmontée d'un couvercle en téflon. Ce couvercle assure l'étanchéité de la cellule et est également muni d'un support mobile sur lequel est monté un substrat solide à l'aide de vis millimétriques. Il est nécessaire que le substrat soit hydrophobe pour que le film de tensioactifs adhère et atomiquement plat afin de ne pas déranger l'organisation des molécules, il est de plus souhaitable que le substrat soit plan pour faciliter les caractérisations. Un traitement utilisé pour obtenir de tels substrats est décrit section 2.2.

Un tuyau en verre d'un diamètre de 1 cm est connecté à la cellule en verre et permet de mettre en contact le verre poreux avec un réservoir de solution. Au centre du poreux est percé un trou connecté à un mince tuyau de verre (diamètre de 2 mm) permettant l'introduction d'air ou de gaz. L'injection d'air permet la création de bulles hémisphériques de tensioactifs. Le poreux, mouillé par une solution de surfactant, permet de contrôler le drainage des bulles. En haut de la cellule est disposé le substrat monté sur un support pouvant se déplacer verticalement. Le contrôle du déplacement est manuel.



**Fig. 2.3** – Schéma présentant la cellule de dépôt de films de tensioactifs sur substrats solides.

Une bulle hémisphérique est tout d'abord créée par injection d'air ; l'eau draine de la bulle jusqu'à ce que la bulle devienne "noire". Une fois que la bulle est "noire", le substrat est approché jusqu'à entrer en contact avec la bulle. Le film adhère sur le substrat instantanément, la bulle casse en (maximum) quelques secondes, car elle est noire et donc très fragile. La taille de la bulle et donc du dépôt peut être ajustée en injectant plus ou moins d'air au travers du poreux. On peut arriver à déposer de larges surfaces, jusqu'à plusieurs  $\text{cm}^2$ .

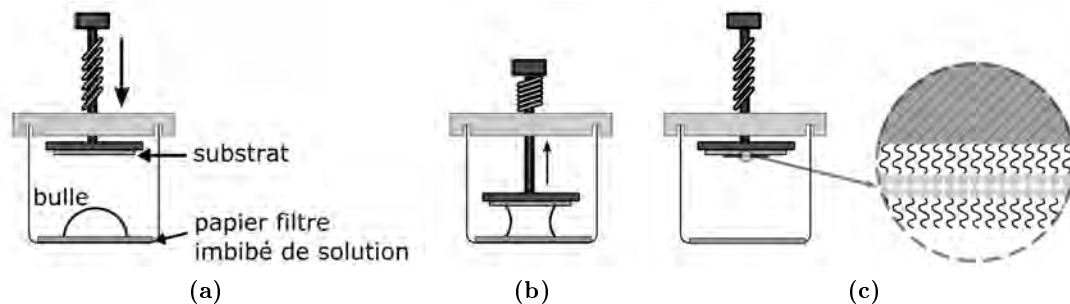
Cette cellule a l'avantage de permettre la maîtrise de nombreux paramètres tels que l'injection d'air et l'humidification du poreux. Mais le nettoyage est long et délicat.

Or il faut s'assurer avant chaque expérience de la parfaite propreté de la cellule pour éviter toute contamination, par exemple par un autre tensioactif utilisé au cours d'une expérience précédente.

### Modification du support poreux

Pour éviter ce désagrément, une cellule similaire a été fabriquée avec l'aide du verrier de l'atelier du CEA-Saclay, M. B. Coltrinari. Au lieu d'utiliser un support poreux, un support de type "entonnoir Büchner" est utilisé. Le support Büchner est surmonté d'un papier filtre préalablement nettoyé à l'eau ultrapure bouillante (dix minutes et ce trois fois de suite en renouvelant l'eau ultrapure) et séché. Un trou central du Büchner est choisi pour introduire le capillaire contrôlant l'injection d'air pour former la bulle. La solution est alors introduite dans la cellule et le papier filtre est humidifié par celle-ci. Une bulle est formée et drainée de la même façon que décrit plus haut. Bien qu'ayant l'avantage de se nettoyer plus facilement que la cellule muni du poreux, cette cellule est de fabrication complexe et le nettoyage reste très délicat à effectuer du fait de la présence de fins tubes de verre cassant facilement.

### Mise en place d'une cellule de dépôt simplifiée



**Fig. 2.4** – Schéma de la cellule de dépôt simplifiée.

(a) Un disque de papier filtre soigneusement nettoyé est imbibé de solution de tensioactifs et placé dans une cellule en verre fermée de façon étanche par un couvercle de téflon. Le couvercle possède un support mobile sur lequel est fixé le substrat solide traité hydrophobiquement. Une bulle est formée à l'aide d'une pipette en plastique munie d'un faible volume de solution (de l'ordre de 50  $\mu\text{L}$ ), puis délicatement déposée sur le papier filtre de façon à permettre le drainage de l'eau de la bulle.

(b) Une fois que la bulle est noire, le support mobile est abaissé jusqu'à ce que le substrat hydrophobe entre en contact avec la bulle. L'adhésion du film sur le substrat mène à la création d'un cylindre qui éclate rapidement.

(c) Une bicouche de tensioactifs est déposée à la surface du substrat et peut être caractérisée.

Une cellule plus aisément manipulable a donc été développée au cours de cette thèse. Elle est présentée figure 2.4. Il s'agit simplement d'un récipient cylindrique en verre d'un diamètre de 7 cm au fond duquel un papier filtre abondamment imbibé de solution a été placé. Le papier filtre a préalablement été nettoyé à l'eau ultrapure bouillante (dix

minutes et ce trois fois de suite en renouvelant l'eau), puis séché. Il est imbibé par environ 0.5 mL de solution de tensioactif.

Un couvercle adapté en téflon assure l'étanchéité de la cellule et permet également l'approche du substrat sur le même principe que la cellule originelle. Une bulle est fabriquée avec un peu de solution (de l'ordre de 50  $\mu\text{L}$ ) à l'aide d'une pipette stérile en plastique. Cette bulle est ensuite déposée sur le papier filtre. Le drainage de l'eau s'effectue alors jusqu'au stade de "bulle noire". Le substrat est ensuite amené au contact, un "cylindre" se forme au moment du contact puis la bulle se rompt. Le film déposé sur le substrat peut enfin être caractérisé.

Outre sa facilité de mise en œuvre, cette méthode de dépôt a de multiples avantages : la cellule de verre est interchangeable et facilement nettoyable, elle est disponible commercialement à faible coût, les papiers filtres sont jetables et le nettoyage est grandement facilité. De plus, les problèmes de contamination entre deux dépôts sont ainsi évités puisqu'à chaque solution et à chaque dépôt correspond un papier filtre.

### **Autres géométries possibles**

Les processus présentés précédemment utilisaient une géométrie sphère-plan au moment de l'approche du substrat. Il est possible d'effectuer le dépôt avec d'autres géométries. Une géométrie de type plan-plan a par exemple été mise en œuvre de la façon suivante : un film plan est fabriqué sur un cadre en acier. Il est possible de faire des films verticaux ou horizontaux, selon les applications souhaitables. Pour un film vertical, le drainage de l'eau s'effectue par gravité, alors que pour un film horizontal, il est effectué par séchage à l'aide d'une lampe à infrarouge. Cela permet de faire évaporer l'eau contenue dans le film. Cependant, l'approche est très délicate et seule une tentative de transfert sur quatre aboutit au dépôt d'un film sur le substrat.

## **2.2 Gravure des surfaces de silicium par des solutions de fluorure d'ammonium**

Afin de permettre la meilleure adhésion possible du film sur le substrat, les surfaces utilisées pour le dépôt des films doivent impérativement être hydrophobes, d'un angle de contact avec l'eau supérieur ou égal à  $90^\circ$ . De plus, pour préserver le mieux possible l'organisation des bicouches de surfactants, il est nécessaire que les substrats soient également atomiquement plats après traitement. La méthode choisie en premier lieu a été la gravure chimique en phase aqueuse de surfaces de silicium par une solution aqueuse de fluorure d'ammonium (ou "wet chemical etching").

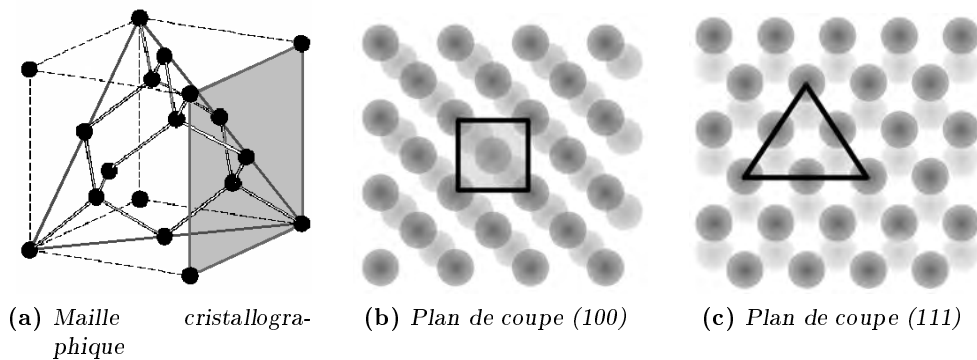
### **2.2.1 Description du substrat de silicium**

#### **Plans de coupe du silicium cristallin**

Le silicium, sous forme de silice  $\text{SiO}_2$  est l'un des matériaux les plus abondants sur terre. Il est purifié par le procédé de purification Siemens et le processus de tirage Czochralski permet d'obtenir une purification supplémentaire à plus de 99,99999 %. Ses propriétés physiques, essentiellement en tant que semiconducteur, en ont fait un



élément de base pour l'industrie électronique, micro-électronique et photo-voltaïque. Le silicium cristallin possède une maille cubique faces centrées identique à celle du diamant (figure 2.5) dont le paramètre de maille est de  $5.43 \text{ \AA}$  à température ambiante. Les deux plans de coupe du cristal les plus utilisés d'un point de vue pratique sont les plans (100) et (111). Ils sont représentés sur la figure 2.5. À la surface du cristal, certains atomes de silicium ont des orbitales dites "pendantes" dans le vide. Ce sont des orbitales  $sp^3$  avec un seul électron qui sont hautement réactives. Afin de minimiser son énergie, la surface se réorganise en diminuant le nombre de liaisons pendantes.



**Fig. 2.5** – Maille cristallographique du silicium. Les points noirs représentent les atomes de silicium, les traits doubles gris les liaisons. Les plans de coupe (100) et (111) sont représentés sur les figures (b) et (c). Les atomes représentés en gris foncé correspondent à une hauteur de  $z = 0$  et les atomes représentés en gris clair correspondent à une hauteur de  $z = -1/4$ .

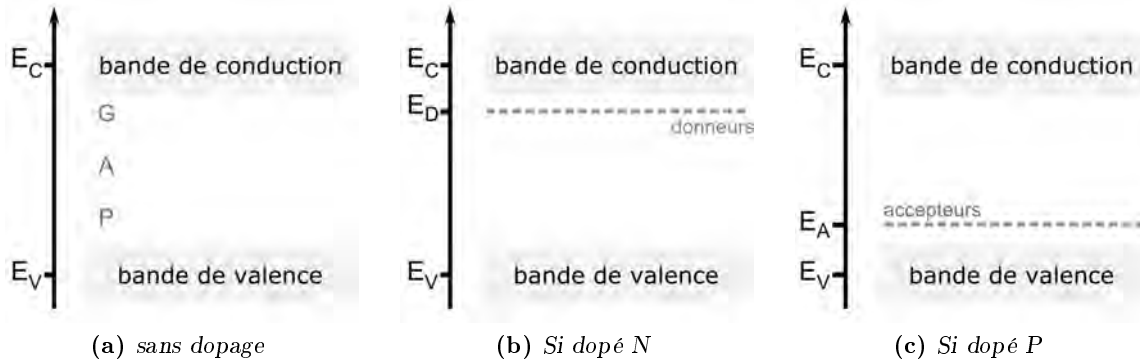
Les plaquettes de silicium (100) constituent le substrat de prédilection de l'industrie de la microélectronique pour la facilité de leur découpe ; celles de silicium (111) sont également technologiquement précieuses pour obtenir des surfaces planes.

Sur une surface d'orientation (100) (figure 2.5-(b)), chaque atome de surface est lié à deux autres atomes de Si et possède deux liaisons pendantes. Sur une surface d'orientation (111) (figure 2.5-(c)), chaque atome de surface est lié à trois autres atomes de Si et ne présente qu'une seule liaison pendante orientée perpendiculairement à la surface. Cette configuration explique la grande stabilité physique et chimique de la surface de Si(111). Son énergie de surface est de  $0.09 \text{ eV/\AA}^2$  soit  $1.44 \text{ N/m}$  alors que celle du Si(100) est de  $0.15 \text{ eV/\AA}^2$  soit  $2.4 \text{ N/m}$  [Pal03].

### Propriétés semi-conductrices du silicium et dopage

Le silicium cristallin est un semi-conducteur. À  $T = 0 \text{ K}$ , sa bande de valence est complètement occupée alors que sa bande de conduction est vide. La largeur de la bande interdite (ou *gap*),  $E_g$ , vaut  $1.12 \text{ eV}$  à température ambiante. L'introduction d'impuretés, appelées dopants, permet la création d'états électroniques accessibles supplémentaires dans la bande interdite. La formation des bandes interdites étant due à la régularité de la structure cristalline, toute perturbation de celle-ci, qu'elle soit causée par un défaut dans la structure du cristal ou par une impureté chimique réduit  $E_g$  en y créant des états accessibles (voir figure 2.6). Le dopage de type N introduit un niveau d'énergie vide proche de la bande de conduction ; le dopant est alors un donneur, par

exemple le phosphore. Le dopage de type P permet de créer un niveau d'énergie vide près de la bande de valence ; le dopant est alors un accepteur, par exemple le bore.



**Fig. 2.6** – Schéma de la structure électronique de bandes du silicium (a) sans dopage et (b) et (c) avec dopage.

Les phénomènes de conduction dans le silicium peuvent donc faire intervenir des transferts de porteurs de charge entre la bande de valence et la bande de conduction (conduction intrinsèque) ou des transferts de porteurs de charges entre l'un des deux niveaux d'énergie et une impureté ou un défaut du cristal (conduction extrinsèque). Dans un semi-conducteur extrinsèque, le dopant fait apparaître des niveaux d'énergie discrets dans la bande interdite.

### Présence d'une couche de silice native en surface

Les surfaces de silicium après production sont en général contaminées chimiquement et inégalement planes à l'échelle nanométrique. De plus, l'air et l'humidité ambiants réagissent avec les surfaces de silicium et créent une mince couche d'oxyde appelée "oxyde natif" qui est habituellement irrégulière et comporte de nombreux défauts. De nombreux contaminants sont adsorbés à la surface, par exemple de petites molécules organiques et des poussières microscopiques. Avant tout traitement, il faut donc nettoyer les plaquettes de silicium et la silice native. Afin d'obtenir des surfaces hydrophobes, il est nécessaire d'ôter la couche de silice native des échantillons.

### 2.2.2 Gravure des surfaces par l'acide fluorhydrique HF et son dérivé le fluorure d'ammonium NH<sub>4</sub>F

#### Traitement de surface par l'acide fluorhydrique

Pour ôter la couche de silice, qui est hydrophile, les substrats de silicium sont classiquement traités avec de l'acide fluorhydrique HF. Plonger rapidement le substrat de silicium, préalablement nettoyé, dans une solution diluée de HF permet d'ôter entièrement la couche de silice native. Le mécanisme de dissolution de la silice a été expliqué par H. Nielsen et D. Hackleman [NH83] ; l'importance de l'eau dans ce mécanisme a été précisée par J. K. Kang et C. B. Musgrave [KM02]. Leur mécanisme est présenté figure

2.7. La dissolution des ponts siloxanes par l'acide fluorhydrique [NH83] est présentée figure 2.8.

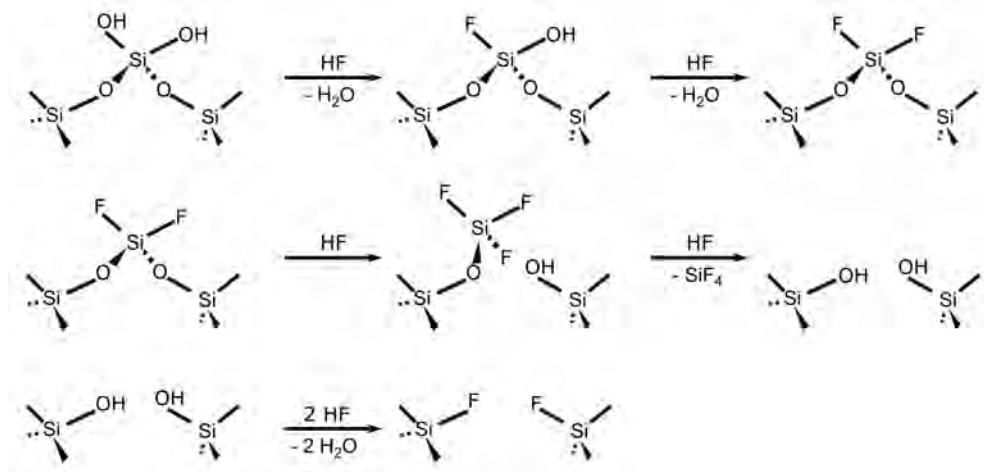


Fig. 2.7 – Mécanisme de gravure coopératif de la silice dans  $HF-H_2O$ , tiré de [NH83]

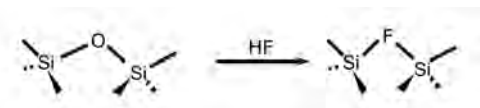
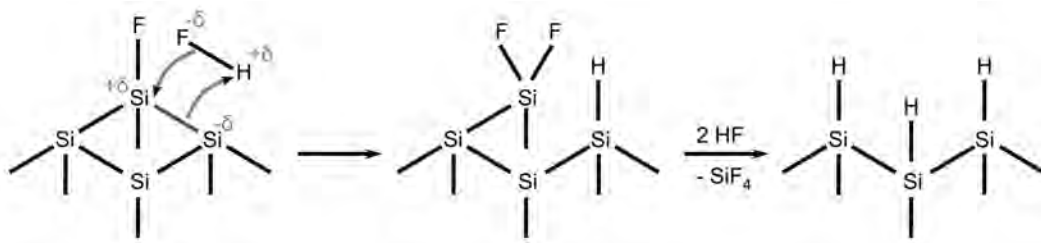


Fig. 2.8 – Mécanisme de coupure des ponts siloxanes par l'acide fluorhydrique, tiré de [NH83]

Une fois que l'oxyde de silice est entièrement dissout, les surfaces sont dans un premier temps terminées par des liaisons Si-F. Ceci a été déduit d'observations expérimentales indiquant la présence de composées Si-F dans la solution de gravure [Tru+90]. Mais les observations des surfaces à la fin du traitement montrent que les surfaces sont alors terminées par des liaisons Si-H [Bur+88 ; Tru+90]. Un premier mécanisme expliquant la présence des liaisons pendantes Si-H a été proposé par Trucks *et al.* [Tru+90]. Comme la surface initialement débarrassée de son oxyde est constituée de liaisons pendantes silicium-fluor, la liaison silicium-silicium adjacente est polarisée. Une molécule d'acide fluorhydrique peut alors s'insérer dans cette liaison. Une liaison Si-H et une autre liaison Si-F sont produites par cette réaction. Le processus se répète jusqu'à l'élimination d'une molécule de SiF<sub>4</sub>, ce qui produit trois liaisons Si-H à la surface. Le mécanisme est dessiné figure 2.9.

En raison de la faible polarisation des liaisons Si-H, la surface recouverte d'hydrure est stable pendant des heures, voire des jours, et est protégée la contamination.

Il a souvent été supposé que ce rapide décapage n'affectait pas la morphologie de la surface du substrat de silicium qui correspondait alors à celle de l'interface Si-SiO<sub>2</sub>. Cependant, un bain prolongé dans une solution diluée de HF a pour résultat une augmentation de la rugosité de la surface [Pie+92]. Dans les solutions concentrées en HF, en revanche, la silice est décapée sans que le silicium à l'interface ne soit attaqué. La rugosité obtenue lors de la gravure par des solutions diluées de HF est donc intrinsèquement liée au mécanisme de gravure et ne représente pas la morphologie initiale de

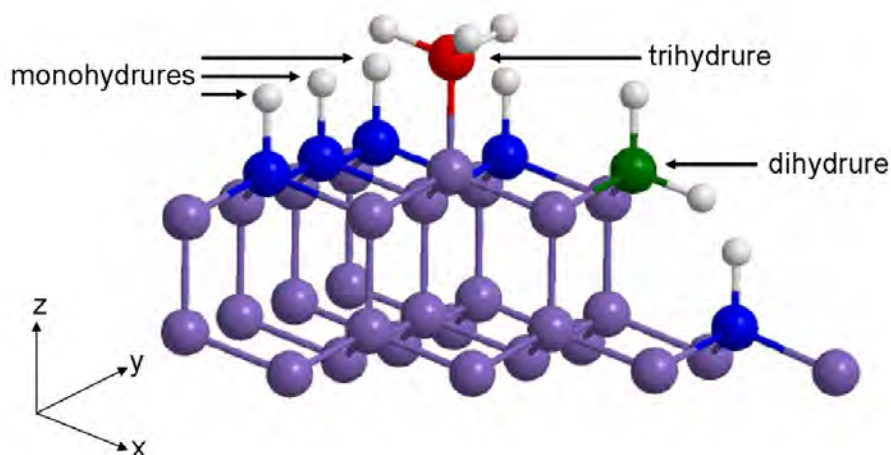


**Fig. 2.9** – Mécanisme proposé par Trucks et al. [Tru+90] expliquant la terminaison hydrogène des surfaces de silicium traitées par l'acide fluorhydrique.

l'interface Si-SiO<sub>2</sub> [Hig+91]. Cela s'explique par le fait qu'à très bas pH (inférieur à 2), toutes les réactions attaquant le silicium s'effectuent extrêmement lentement.

### Traitement par fluorure d'ammonium NH<sub>4</sub>F

L'influence du pH de la solution de gravure sur la topographie de la surface obtenue est encore plus spectaculaire lorsque des solutions de pH élevé, par exemple des solutions tampons de fluorure d'ammonium, sont utilisées. Higashi *et al.* [Hig+90 ; Hig+91] ont montré les premiers que le pH de la solution de gravure influe sur la structure de la surface de silicium. Plusieurs types d'hydrures sont généralement présents à la surface (figure 2.10) mais lorsque le pH est ramené dans le domaine basique jusqu'à l'obtention d'une solution tampon de fluorure d'ammonium de pH  $\sim$  9-10, les dihydrures et trihydrures disparaissent au profit de terminaisons monohydrures. De plus, la terminaison des surfaces lors de la gravure par fluorure d'ammonium étant plus homogène que lorsque HF est utilisé, la surface est mieux passivée chimiquement. Les niveaux de contaminations en oxygène et en carbone diminuent sensiblement. Cette contamination est en effet estimée comme étant plus faible qu'une couverture égale à 1 % de monocouche [HM95].



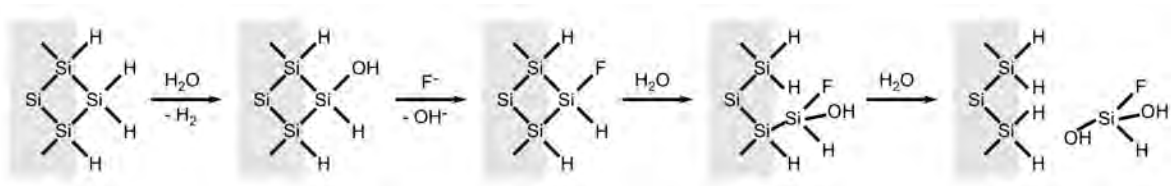
**Fig. 2.10** – Les différents types d'hydrures d'une surface de silicium hydrogénée orientée (111).

Une reconstruction de la surface se fait en présence de fluorure d'ammonium. Elle dépend de l'orientation de la surface. Sur les surfaces de Si(111), des terrasses atomiquement planes de largeurs pouvant atteindre quelques centaines de nm sont obtenues après plusieurs minutes de gravure par une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  alors que sur les surfaces de Si(100), des terrasses d'orientation (100) ainsi que des "pics" de hauteur de 1 à 2 nm sont obtenues. Les terrasses ont des largeurs de l'ordre de la dizaine de nm ; les protrusions bordant les terrasses sont identifiées comme étant des pyramides de base carrée dont les côtés sont formés par des facettes (111) inclinées de  $54.7^\circ$  par rapport au plan de base (100) [Neu+93 ; HM95]. Cette différence de topographie est causé par les terminaisons hydrures prévalent sur les facettes (100) et (111). Alors qu'une surface de Si(111) hydrogénée est idéalement terminée uniquement par des monohydrures, les dihydrures correspondent à la terminaison prédominante de la surface de Si(100) hydrogénée.

Les observations précédentes prouvent que la réaction de gravure est fortement anisotrope. Le mécanisme de gravure présenté figure 2.9 ne prend pas en compte la reconstruction de la surface et doit donc être reconsidéré.

### Mécanisme chimique de reconstruction des surfaces

Le mécanisme permettant de prendre en compte l'anisotropie du procédé de gravure par  $\text{NH}_4\text{F}$  est développé figure 2.11.



**Fig. 2.11** – Mécanisme chimique de gravure du silicium par  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les réactifs sont indiqués au dessus des flèches, les produits de réaction en dessous.

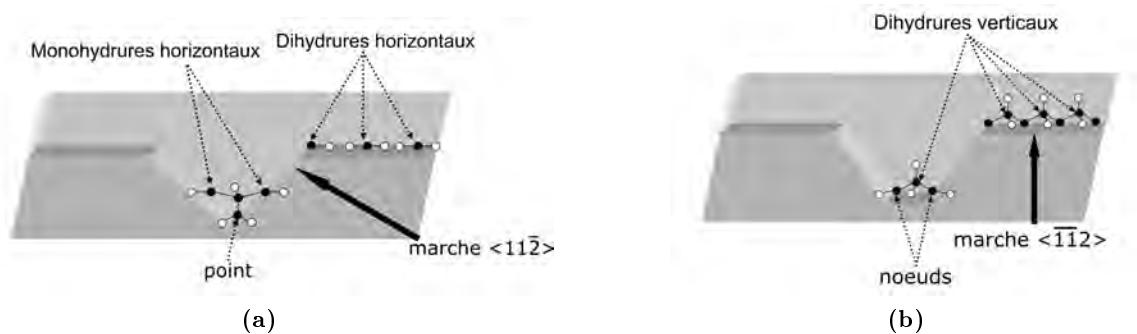
Le mécanisme décrit plusieurs étapes :

1. Les liaisons pendantes Si–H sont tout d'abord substituées par des liaisons Si–F ou Si–OH, ce qui crée une charge partielle sur l'atome de silicium en surface et polarise les liaisons Si-Si adjacentes.
2. Ces liaisons polarisées sont alors plus facilement attaquées par les ions fluorures ou l'eau.
3. Après la rupture d'une liaison Si–Si, une molécule de  $\text{SiF(OH)}_2$  se détache, laissant alors une surface de nouveau terminée Si–H.
4. Les étapes précédentes se reproduisent.

La cinétique de l'étape limitante d'oxydation (première étape figure 2.11) est déterminée par l'attaque des différents sites par l'ion hydroxyle. On peut distinguer sept types de sites différents à la surface du silicium (111) : Si sur une terrasse, dihydrure vertical, monohydrure horizontal, noeud (monohydrure en bout de marche  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ ),

dihydrure horizontal, point (monohydrure en bout de marche  $\langle 11\bar{2} \rangle$ ), tridydrure. Ces différents sites sont décrits figure 2.12. Ainsi des simulations de Monte Carlo [FHH99] ont démontré que la réactivité relative des différents sites à l'attaque d' $\text{OH}^-$  était la suivante :

*trihydrure*  $\gg$  *noeud*  $>$  *point*  $>$  *dihydrure vertical*  $>$  *monohydrure horizontal*  $\gg$  *terrasse*.



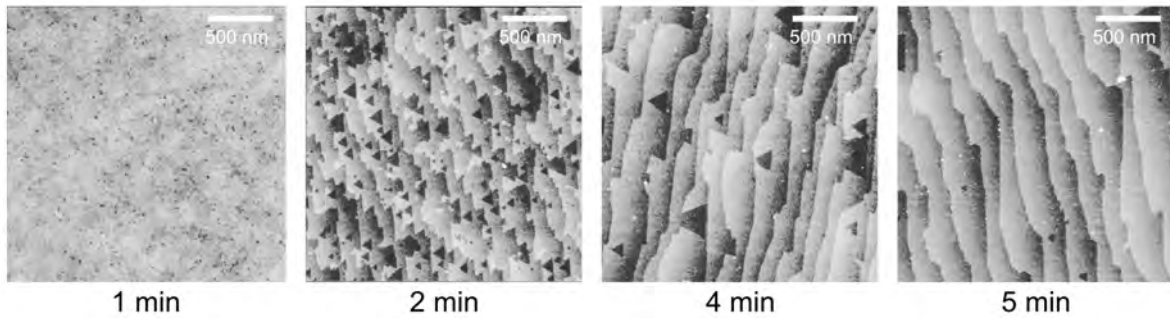
**Fig. 2.12** – Structure atomique d'une surface de silicium(111) gravé dans une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les boules sombres représentent les atomes de silicium notables, les boules blanches les atomes d'hydrogène qui leur sont liés. Figures adaptées de Flidr et al.[FHH99].

De plus, il existe une anisotropie entre les différents types de marches : les marches  $\langle 11\bar{2} \rangle$ , composées de dihydrures verticaux, sont dissoutes beaucoup plus rapidement que les marches  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ , stabilisées par la présence de dihydrures verticaux. La cinétique de l'étape initiale est de fait limitée stériquement par l'emplacement de l'hydrure attaqué.

En imageant les surfaces de silicium (111) par microscopie à force atomique (AFM) à différents temps de gravure, Fu *et al.*[Fu+03] ont démontré que la gravure du silicium s'effectue par la dissolution des défauts de la surface, puis par croissance par dissolution dans la direction  $\langle 11\bar{2} \rangle$ . Des puits de gravure triangulaires d'une profondeur correspondant à une hauteur de marche se forment, puis coalescent avec des bords de marche pour finalement créer de larges terrasses, terminées par des monohydrures verticaux et séparées par des marches d'orientation  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ . Un temps de gravure prolongé peut cependant mener à une plus grande rugosité de la surface en raison de la formation de puits de gravure triangulaires d'une profondeur correspondant à plusieurs hauteurs de marche [Fu+03] (voir figure 2.13).

### Existence d'un mécanisme parallèle de gravure électrochimique

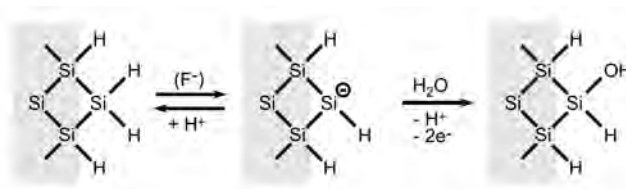
Mais ce mécanisme de gravure ne suffit pas à expliquer toutes les observations expérimentales. En effet, Dumas *et al.*[RDS98] ont observé que le dopage du substrat influe également sur la topographie de la surface obtenue par gravure avec une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{F}$  à 40%. Ainsi un silicium fortement dopé P+ présentera une rugosité bien supérieure à celle d'un silicium dopé N ou d'un silicium faiblement dopé P. La rugosité moyenne mesurée sur les images AFM ( $\text{RMS}^2$ ) est égale à  $1.5 \text{ nm}^2$  pour un silicium dopé P+ et elle est de l'ordre de  $1 \text{ \AA}^2$  pour un silicium dopé N. De plus,



**Fig. 2.13** – Série d'images AFM de la topographie d'une surface de silicium (111) gravée par une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  en fonction du temps de gravure. Images tirées de Fu et al. [Fu+03].

la morphologie des siliciums dopés P+ apparaît aléatoire, sans trace des triangles de gravure ou des terrasses de Si(111) présents sur les siliciums dopés N.

Cela sous-entend que le mécanisme de gravure n'est pas purement chimique et que la réaction chimique entre en compétition avec une réaction de gravure électrochimique à courant nul capable de dissoudre le silicium. La présence d'impuretés dopantes seule n'explique pas la différence de topographies obtenue. Ce mécanisme électrochimique est de plus isotrope et responsable des défauts de la surface obtenue après gravure. Il implique un transfert d'électrons des atomes de surface à la bande de valence ou de conduction du cristal, selon le type de dopage du silicium. Ce mécanisme a été étudié en présence d'un potentiel électrique mais se produit également lorsqu'aucun potentiel électrique externe n'est appliqué au silicium.



**Fig. 2.14** – Etape d'oxydation du mécanisme électrochimique en compétition avec le mécanisme de gravure du silicium par le fluorure d'ammonium.

A courant nul, lorsqu'aucun potentiel extérieur n'est appliqué, les premières étapes de ce mécanisme électrochimique sont décrites figure 2.14. La première étape, réversible, peut être vue comme une dissociation acido-basique avec les ions  $\text{F}^-$  présents en solution. La formation d'un groupe  $\text{Si}-\text{OH}$  suit cette étape, puis la réaction se poursuit comme cela est décrit dans le mécanisme chimique sur la figure 2.11. Contrairement au mécanisme chimique, la formation d'un groupement  $\text{Si}-\text{OH}$  par le mécanisme électrochimique ne subit pas de gêne stérique et elle est donc isotrope.

Par ailleurs, l'utilisation d'une plaquette comportant une face dépolie améliore la qualité de la surface terminée hydrogène sur la face polie. En effet, le potentiel de circuit ouvert d'une surface rugueuse, comportant de nombreux nœuds, est plus anodique que celui d'une surface de silicium polie. Il en découle une protection cathodique de la surface polie par la surface rugueuse [All+00].

De fait, l'importance relative des composantes chimique et électrochimique du mé-

canisme de gravure dépend fortement du pH de la solution [AKG95]. A pH inférieur à 4, le mécanisme électrochimique est prédominant et lorsque le pH est augmenté jusqu'à 8, le mécanisme chimique devient prépondérant.

### Présence d'oxygène dans la solution de gravure

La dépendance du mécanisme de gravure en fonction du pH est également marquée par des fluctuations locales du pH. En effet, la présence d'oxygène dans la solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  peut induire des augmentations locales du pH. Les observations expérimentales montrent que la présence d'oxygène dans la solution de gravure favorise la formation de puits de gravure à la surface du silicium [All+00]. Lorsque les solutions de fluorure d'ammonium sont désoxygénées par barbotage à l'argon ou à l'azote, la gravure de surface de silicium(111) croît en reproductibilité et conduit à de larges terrasses monoatomiques. Ceci est expliqué par l'existence d'une réaction de réduction électrochimique de l'oxygène (voir équations 2.1 et 2.2). Le mécanisme de réduction électrochimique de l'oxygène moléculaire met en jeu des électrons pris à la bande de conduction du silicium [All+00]. La production d'ions hydroxyles par cette réaction électrochimique induit une augmentation locale du pH. Celle-ci accélère la gravure et conduit à la formation de puits triangulaires de gravure là où la réduction électrochimique de l'oxygène a lieu.



### Résumé

Les mécanismes expliquant la dissolution du silicium dans une solution de fluorure d'ammonium ne sont pas à ce jour entièrement compris mais il est acquis que la réaction résulte de la compétition entre deux mécanismes principaux. L'un est un mécanisme chimique, anisotrope et produit des surfaces principalement terminées par des monohydrides. Lorsqu'il s'agit de surface de Si(111), ce mécanisme conduit à de larges terrasses séparées par des marches monoatomiques. L'autre est un mécanisme électrochimique à courant nul, isotrope et responsable des défauts de la surface. Ces deux mécanismes sont décrits de manière simplifiée sur la figure 2.15.

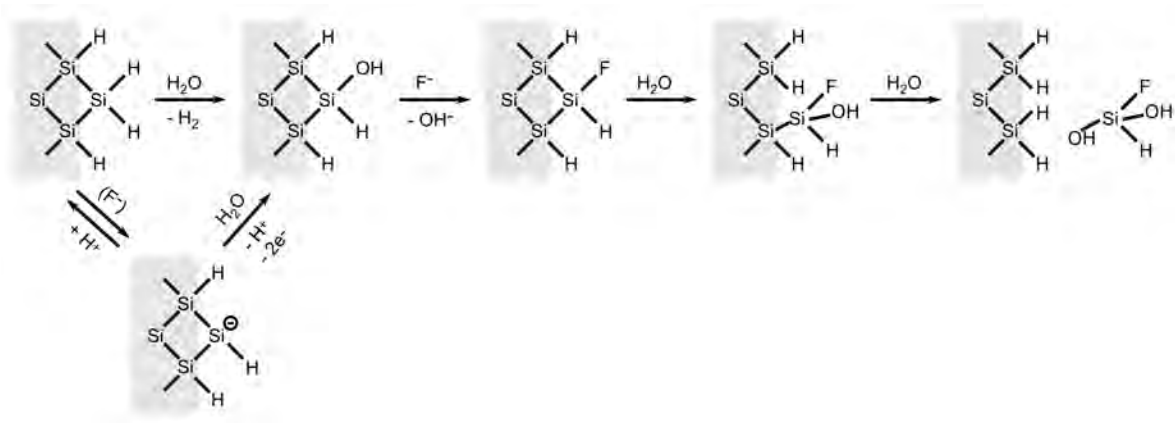
### 2.2.3 Protocoles d'obtention de surfaces de silicium hydrogéné

Afin d'obtenir des surfaces atomiquement plates, il est donc nécessaire de prendre en compte tous les paramètres mis en évidence concernant tant les substrats de silicium (orientation, dopage, polissage) que la solution de gravure (solution de fluorure d'ammonium concentrée, exempte d'oxygène dissous).

#### Protocole initial

Les substrats choisis sont donc des plaquettes de silicium, d'orientation (111), de type n peu dopé au phosphore ( $1\text{-}20 \Omega\text{cm}$ ), d'épaisseur  $280 \pm 25 \mu\text{m}$ , comportant une

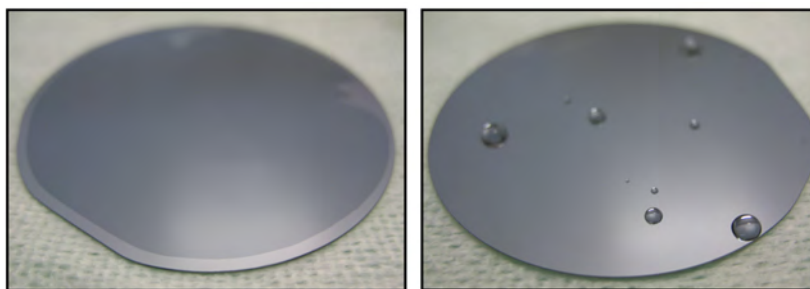




**Fig. 2.15** – Schéma simplifié du mécanisme de gravure du silicium par le fluorure d'ammonium menant à une surface terminée hydrogène.

face polie et une face dépolie. Elles sont commandées chez Neyco, et proviennent de l'«Institute of electronic materials technology». Leur angle de désorientation varie légèrement selon les plaquettes, de  $\pm 0.25^\circ$  d'après le fabricant.

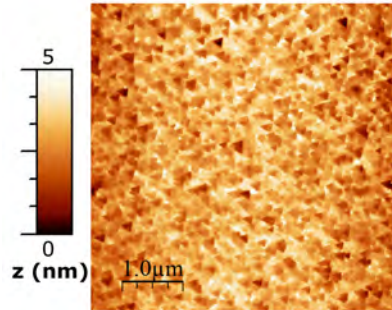
Dans un premier temps, les cristaux de silicium sont nettoyés et dégraissés par des solvants organiques (éthanol, acétone de qualité GC), chaque nettoyage étant suivi d'un rinçage abondant à l'eau ultrapure (milliQ, 18.2 M $\Omega$ ). La surface est alors hydrophile car recouverte de silice native. L'angle de contact avec l'eau est proche de  $0^\circ$ . Ils sont ensuite nettoyés pendant 30 min dans un mélange, dit «piranha», composé d'un volume d'eau oxygénée à 33 % et de trois volumes d'acide sulfurique. Pendant le nettoyage, le mélange est maintenu à chaud ( $T=70^\circ C$ ). Après son nettoyage, le cristal de silicium est abondamment rincé à l'eau ultrapure. A ce stade de nettoyage, la silice est propre et l'angle de contact avec l'eau est égal à  $0^\circ$ , la surface est superhydrophile (voir la photo à gauche sur la figure 2.16).



**Fig. 2.16** – Photographies montrant l'angle de contact de la surface avec l'eau : à gauche, avant décapage dans la solution de  $NH_4F$ , l'angle de contact est proche de  $0^\circ$  ; à droite, après gravure dans la solution de  $NH_4F$ , l'angle de contact est proche de  $90^\circ$ .

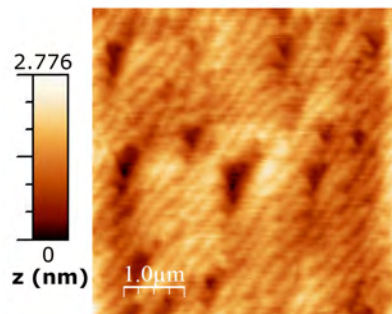
Le cristal est ensuite plongé dans une solution de fluorure d'ammonium pour une durée de 20 min. La solution de gravure est une solution commerciale à 40 % en fluorure d'ammonium fournie par Fluka. Elle est dégazée à l'argon par barbotage intense d'au moins 30 min. Lorsque le débit d'argon est trop faible (non mesuré), des puits de gravure

apparaissent sur les surfaces de silicium (111) (voir les images AFM en topographie sur la figure 2.17).



**Fig. 2.17** – Image topographique d'AFM en mode contact d'une surface de silicium orientée (111) gravée par une solution de gravure  $\text{NH}_4\text{F}$  40%. Le barbotage d'argon est insuffisant car le débit était trop faible. Des puits de gravure triangulaires sont présents sur la surface.

En revanche, lorsque la solution de gravure est exempte d'oxygène moléculaire dissous, la surface présente des terrasses de largeurs variables (entre 50 et 200 nm) séparées par des marches monoatomiques (hauteur théorique 3.1 Å). La figure 2.18 est représentative de l'ensemble des échantillons obtenus par cette méthode.



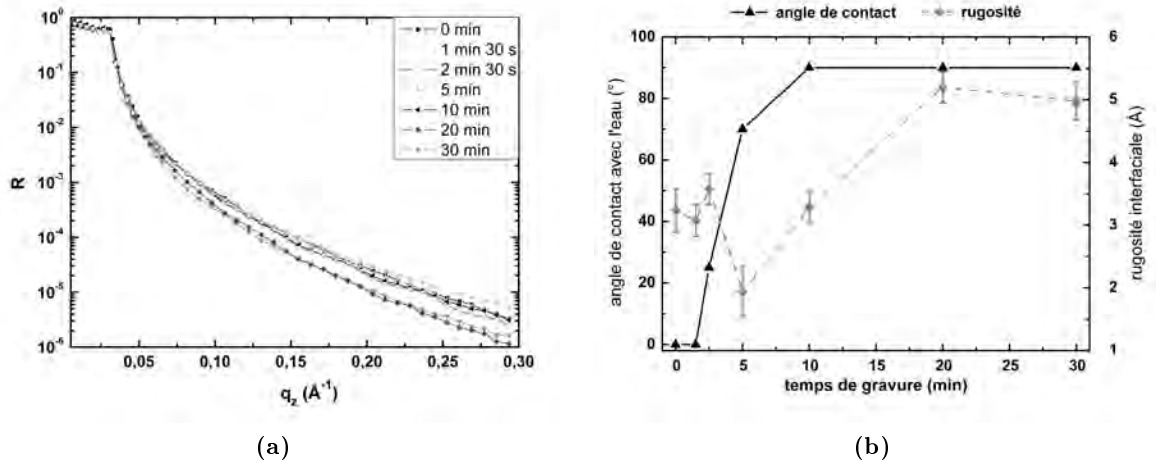
**Fig. 2.18** – Image topographique d'AFM d'une surface de silicium orientée (111) présentant des terrasses monoatomiques de largeurs comprises entre 50 et 200 nm.

La surface est alors hydrophobe, l'angle de contact avec l'eau est proche de  $90^\circ$  comme cela est présenté sur la figure 2.16.

### Caractérisation des surfaces gravées par réflectivité des rayons X

Afin de compléter les caractérisations AFM, les surfaces gravées par le fluorure d'ammonium sont caractérisées par réflectivité des rayons X (voir annexe A). Ces mesures donnent accès à la rugosité interfaciale et à la densité électronique sur une surface importante de l'échantillon ( $\sim 3 \times 20 \text{ mm}^2$ ). Les observations sont faites à différents temps de gravure d'échantillons de silicium (111). Les courbes de réflectivité des rayons X sur les surfaces avant et après gravure sont présentées figure 2.19-a. La densité électronique réduite du silicium gravé varie peu au cours des observations et reste égale à  $\delta = 7.3 \pm 0.1 \times 10^{-6}$  au cours de la gravure. En revanche, la rugosité interfaciale,

déduite des courbes de rugosité, varie ainsi que l'angle de contact de l'eau observé à l'œil nu. L'erreur sur l'angle de contact est donc de l'ordre de 5 à 10°. Ces données sont présentées figure 2.19-b.



**Fig. 2.19** – (a) Courbes de réflectivité des rayons X mesurées à différents temps de gravure d'un échantillon de Si (111) par du fluorure d'ammonium. Préalablement à la gravure, l'échantillon a été nettoyé par des solvants puis par un mélange piranha. (b) Rugosité interfaciale et angle de contact avec l'eau en fonction du temps de gravure d'un échantillon de Si(111). Les valeurs de rugosité interfaciale ont été déduites des courbes de réflectivité des rayons X présentées figure (a).

Ces observations ont été reproduites sur un autre échantillon. La rugosité varie peu dans un premier temps (entre 0 et 2.5 min de gravure), puisque la silice puis l'interface silice-silicium sont attaquées. L'angle de contact est alors proche de 0°. Ensuite, entre 2.5 et 5 min, la rugosité interfaciale diminue car la surface de silicium est attaquée anisotropiquement par le  $\text{NH}_4\text{F}$  et s'aplanit. A ce stade, la surface est hydrophobe car l'angle de contact est supérieur à 70°. Puis, lorsque l'on augmente le temps de gravure (entre 20 et 30 min), la rugosité interfaciale augmente de nouveau, ce qui peut s'expliquer par l'existence de terrasses et de points plus nombreux dus à une gravure plus longue comme observé figure 2.18. Il apparaît donc que la surface présente une rugosité plus importante à des temps de gravure supérieurs à 10 min. Ceci a conduit à une modification du protocole pour obtenir des surfaces moins rugueuses.

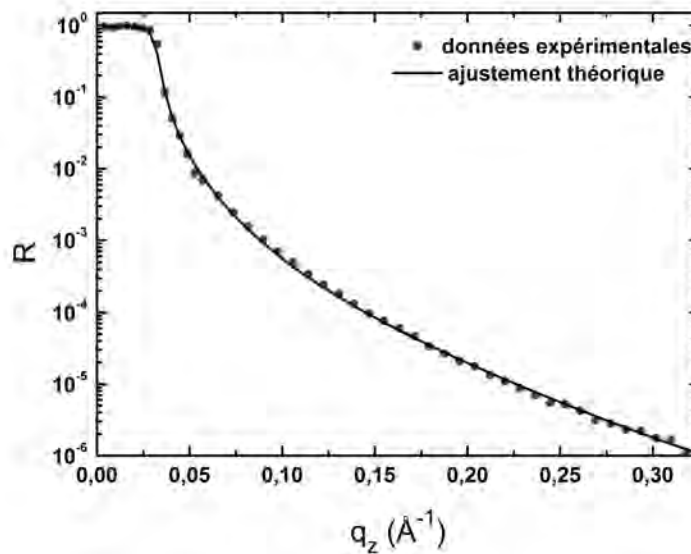
### Protocole modifié

La surface présente certains défauts comme des triangles de gravure, des points et des nœuds. Pour améliorer l'état de surface, le protocole de gravure a été modifié. Afin d'obtenir une couche de silice en surface maîtrisée, la silice native est dissoute par un bain dans  $\text{NH}_4\text{F}$  puis la surface est réoxydée par une solution de piranha. La silice ainsi créée puis le silicium sont de nouveau dissouts par un bain dans  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Le protocole est donc modifié de la façon suivante : après le dégraissage et le nettoyage de la surface par solvants organiques, puis mélange piranha, le cristal est plongé dans la solution de gravure de fluorure d'ammonium à 40 % préalablement désoxygénée

par un barbotage intense à l'argon pendant au moins 30 min. Après 5 min de gravure, le substrat de silicium est abondamment rincé à l'eau ultrapure puis plongé dans un mélange piranha fraîchement préparé (1 volume d'eau oxygénée à 33 % et 3 volumes d'acide sulfurique concentré) pendant 10 min. Après cette étape de réoxydation de la surface, le cristal est rincé abondamment à l'eau ultrapure puis de nouveau plongé dans la solution de gravure de fluorure d'ammonium à 40 % préalablement désoxygénée.

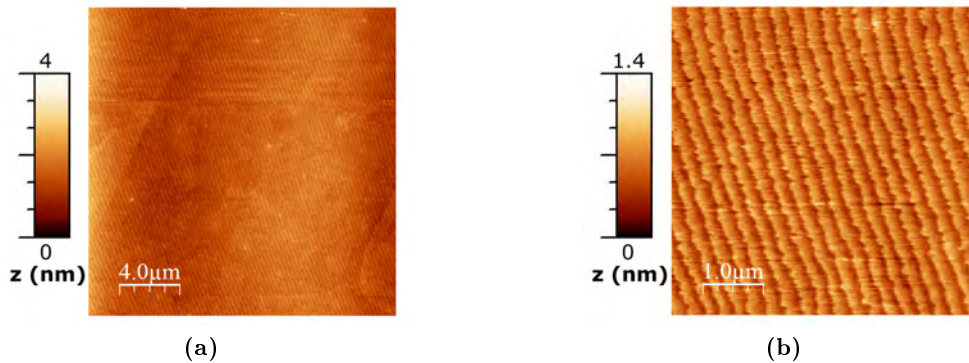
La ré-oxydation de la surface permet d'obtenir une couche de silice nette et maîtrisée. En effet, la première gravure par  $\text{NH}_4\text{F}$  permet d'enlever totalement la couche d'oxyde natif d'épaisseur et de nature non-contrôlées. Après avoir dissous la silice native, l'échantillon est plongé dans une solution fortement oxydante, le mélange  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ . L'oxydation est rapide et exempte de toute contamination. L'étape de gravure suivante permet alors d'obtenir des terrasses de largeur uniforme, distribuées de façon homogène et séparées par des marches monoatomiques parallèles entre elles. Ces surfaces ont été caractérisées par réflectivité des rayons X et par AFM (voir figure 2.21). Une courbe de réflectivité typique est présentée figure 2.20 ainsi que l'ajustement théorique de cette courbe expérimentale. La densité électronique réduite déduite de cet ajustement est  $\delta = 7.3 \times 10^{-6}$  et la rugosité interfaciale est  $\sigma = 4.1 \text{ \AA}$ . Ces valeurs sont proches des valeurs de rugosité et de densité obtenues sur des échantillons gravés pendant 20 min dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  (protocole initial)<sup>1</sup>.



**Fig. 2.20** – Courbe de réflectivité des rayons X (points gris) et ajustement théorique (trait plein) d'une surface de silicium d'orientation (111) traitée pendant 5 min par une solution désoxygénée de  $\text{NH}_4\text{F}$  puis réoxydée et traitée de nouveau pendant 5 min par une solution désoxygénée de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les paramètres d'ajustement correspondant à la courbe théorique sont  $\delta = 7.3 \times 10^{-6}$  et  $\sigma = 4.1 \text{ \AA}$ .

Comme cela est observé par AFM, ce protocole permet d'obtenir de façon reproductible des terrasses monoatomiques, de largeurs égales et avec très peu de défauts.

<sup>1</sup>Pour plus de précisions, se référer à [And+08b]



**Fig. 2.21** – Images d'AFM (figure (a)  $20 \times 20 \mu\text{m}$ , figure (b)  $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) de la topographie d'une surface de silicium orientée (111) présentant des terrasses monoatomiques de largeurs identiques séparées par des marches monoatomiques parallèles entre elles. Cette surface est obtenue par gravure du silicium dans une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$  à 40 % pendant 5 min, puis ré-oxydée, puis de nouveau gravée par la même solution.

Les marches monoatomiques séparant les terrasses sont de plus parallèles<sup>2</sup>. La largeur des terrasses obtenues dépend de l'angle de désorientation de la surface. Par exemple, un angle de désorientation de  $0.2^\circ$  produit des surfaces de largeur de l'ordre de 100 nm [RDS98]. Les terrasses étant uniformes, la largeur des terrasses peut être déterminée par la formule suivante (équation 2.3) :

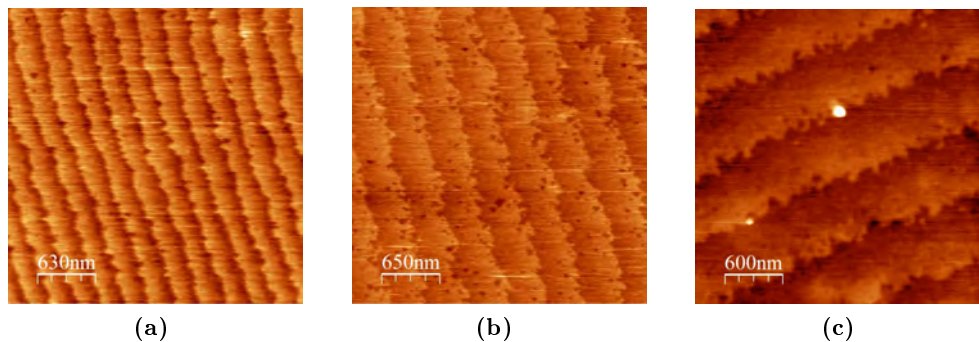
$$l = \frac{h}{\sin(\alpha)} \quad (2.3)$$

où  $h$  est la hauteur de la marche, c'est-à-dire  $3.1 \text{ \AA}$  pour une marche monoatomique,  $l$  est la largeur de la terrasse et  $\alpha$  l'angle de désorientation. Pour un angle de désorientation de  $0.2^\circ$ , la largeur des terrasses déterminée par cette formule est 88.8 nm. La figure 2.22 présente des terrasses de différentes largeurs (250, 400 et 625 nm) obtenues à partir de plaquettes dont les angles de désorientation varient entre  $0.028^\circ$  et  $0.07^\circ$ .

### Réoxydation de la surface gravée

Les surfaces doivent être utilisées le plus rapidement possible après gravure pour éviter une réoxydation dans l'atmosphère humide de la cellule de dépôt. D'après les mesures de spectroscopie infrarouge de L. Baraton [Bar04], la réoxydation à l'air des surfaces gravées pendant 20 min dans le  $\text{NH}_4\text{F}$  est rapide car le temps de demi-vie de la surface terminée hydrogène, c'est-à-dire le moment où le nombre de liaisons Si–H est diminué de moitié, est inférieure à 4h. Lorsque les surfaces sont gravées dans le  $\text{NH}_4\text{F}$  en deux étapes, comme c'est le cas dans le protocole final, la stabilité des surfaces est

<sup>2</sup>Lors de la caractérisation par réflectivité des rayons X, il est cependant souhaitable que l'orientation des marches après traitement soit, autant que faire se peut, parallèle à celle du faisceau X pour obtenir une faible rugosité lors de l'ajustement. Lorsque cette orientation est très différente de l'orientation des marches du Si(111), des irrégularités apparaissent sur la courbe de réflectivité. Ces irrégularités (franges, rugosité importante) sont dues à une variation non négligeable de la densité électronique sur la surface touchée par le faisceau X.



**Fig. 2.22** – Images topographiques d'AFM de surfaces de silicium orientée (111) présentant des terrasses monoatomiques de largeurs uniformes séparées par des marches monoatomiques parallèles entre elles. Les variations de largeurs des terrasses entre les surfaces présentées sont dues à de faibles variations de l'angle de désorientation de la surface. Les points blancs sur l'image (c) sont dus à une contamination de la surface exposée à l'air.

largement supérieure : d'après nos mesures d'AFM, les terrasses observées demeurent inchangées pendant des jours, voire une à deux semaines. Aucune surface d'oxyde n'est détectée. Cela signifie que la stabilité à l'air de ces surfaces hydrogénées est de plusieurs semaines.

Il est probable qu'en atmosphère saturée en eau, comme c'est le cas dans la cellule de dépôt, le temps de demi-vie soit plus court. En effet, au bout de 2 h30 min à 3 h, les surfaces sont modifiées car l'angle de contact de la surface avec l'eau devient largement inférieur à  $90^\circ$ .

### Précautions expérimentales

Des précautions importantes doivent être prises lors de la manipulation des dérivés de l'acide fluorhydrique, ainsi que lors la préparation du mélange acide sulfurique - eau oxygénée, dit mélange piranha. En effet, le mélange d'acide sulfurique concentré (97%) et d'eau oxygénée (30%) est fortement exothermique et potentiellement explosif. Il est nécessaire de se protéger en manipulant sous hotte avec port d'une blouse, de gants épais protégeant des acides, et de lunettes de protection.

L'acide fluorhydrique et ses dérivés ont des effets fortement nocifs. Le produit utilisé ici, une solution aqueuse de fluorure d'ammonium à 40 %, est un produit très toxique. Le port de gants nitriles, d'une blouse de sécurité très couvrante et d'un masque, ainsi que la manipulation sous hotte dédiée à vitre baissée, sont nécessaires. Les contenants (en plastique ou en téflon) sont uniquement dédiés à l'utilisation du  $\text{NH}_4\text{F}$ . De plus, il faut optimiser les quantités de solution utilisées pour minimiser les risques lors des manipulations. Il convient par ailleurs d'avoir lu attentivement les feuilles de sécurité (FDS) des produits manipulés afin de connaître les comportements à adopter en cas d'accident.

### 2.2.4 Bilan : obtention de surfaces de silicium atomiquement planes

Des surfaces hydrophobes et atomiquement planes sur des distances supérieures à la centaine de nm ont été obtenues par gravure de plaquettes de silicium d'orientation (111) en utilisant une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{F}$  à 40%. La gravure chimique par HF et  $\text{NH}_4\text{F}$  recouvre un ensemble de réactions complexes. Les phénomènes chimiques et électrochimiques en compétition peuvent mener soit à des surfaces quasi-idéales, composées de larges terrasses séparées par des marches monoatomiques, très stables chimiquement, soit à des surfaces très rugueuses et peu stables.

Cependant, en choisissant des substrats peu dopés au phosphore, avec un faible angle de désorientation de la surface (111), dont une face est polie et l'autre dépolie, ainsi qu'une solution de gravure dépourvue d'oxygène, le protocole expérimental mis en place permet d'obtenir de façon reproductible des substrats terminés hydrogènes de bonne qualité, manipulable à l'air, et dont la surface se compose de terrasses atomiquement planes de largeur supérieure à 100 nm séparées par des marches monoatomiques. De tels substrats sont donc idéaux pour le dépôt de films minces de tensioactifs.

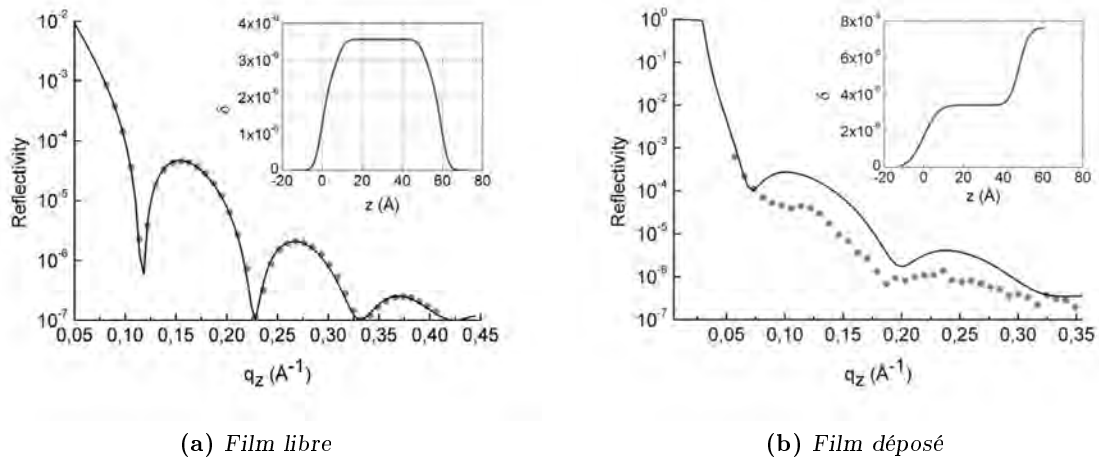
## 2.3 Caractérisation des films de tensioactifs déposés sur silicium hydrogéné

Les surfaces obtenues permettent le transfert de films libres de tensioactif tout en préservant leur organisation moléculaire. En mettant au contact cette surface avec une bulle noire, le film est transféré sur des aires de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Une fois les films déposés sur le substrat, leur caractérisation est effectuée par réflectivité des rayons X et microscopie à force atomique (AFM). La technique de réflectivité des rayons X permet d'obtenir l'épaisseur du film déposé, sa structure chimique et la rugosité à partir du profil de densité électronique selon la normale au film (pour plus de précisions, voir annexe A). Les images AFM complètent cette étude (pour une description de cette technique de caractérisation, voir l'annexe B).

### 2.3.1 Transfert des films noirs d'un tensioactif non-ionique monododecyl ether d'hexaethylene glycol $\text{C}_{12}\text{E}_6$

Lors de travaux effectués au laboratoire mais antérieurs à cette thèse, le transfert et la caractérisation d'un film noir de Newton de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  a été effectué par réflectivité des rayons X et par microscopie à force atomique [Ben+06]. Un film noir de Newton stabilisé par le tensioactif  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  a été déposé sur un substrat solide de Si(111) gravé par  $\text{NH}_4\text{F}$  en utilisant la cellule de transfert figure 2.3. La caractérisation par réflectivité des rayons X d'un film libre et d'un film déposé est présentée figure 2.23.

La figure 2.23-a, correspondant au film libre de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ , présente trois franges d'interférences bien distinctes. Cette courbe a été ajustée par le formalisme de Parratt (voir annexe A). Le film est supposé être composé de trois couches symétriques, le modèle a été décrit précédemment [Sch94]. L'épaisseur totale du film est de 60 Å ce qui est cohérent avec les valeurs précédemment calculées dans [Ben+04; Ben+99; Sch94]. La figure 2.23-b présente la courbe de réflectivité d'un film transféré sur substrat. Malgré un



**Fig. 2.23** – Courbes de réflectivité des rayons X : (a) d'un film libre noir de Newton de  $C_{12}E_6$  ; (b) d'un film noir de Newton déposé sur un substrat de silicium (111) gravé par  $NH_4F$ . Sur les images (a) et (b), les points gris correspondent aux données expérimentales, les courbes en trait plein noir aux ajustements et les inserts aux profils de densité électronique déduits de ces ajustements.

contraste faible, deux franges d'interférence sont observées sur cette figure. L'épaisseur du film, obtenue par un ajustement théorique (voir annexe A), est de 48 Å. L'ajustement obtenu est présenté dans le tableau 2.1, cependant la précision des paramètres obtenus est faible en raison des franges peu marquées et mal définies de la courbe de réflectivité.

couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité (Å)
film déposé	48	$3.4 \times 10^{-6}$	6
substrat (Si)		$7.4 \times 10^{-6}$	4

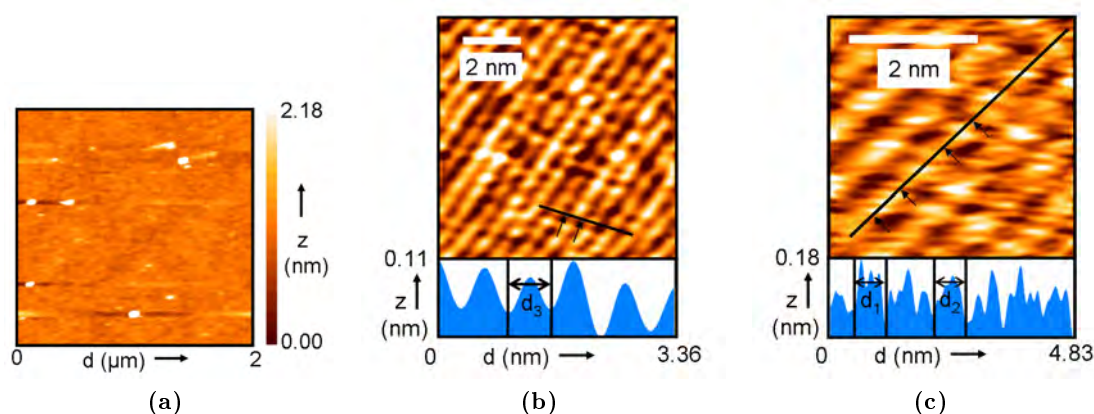
**Tab. 2.1** – Paramètres obtenu par un ajustement théorique de la courbe de réflectivité du film déposé de  $C_{12}E_6$ . La courbe de réflectivité est présentée figure 2.23 b .

En comparant avec l'épaisseur du film libre, l'épaisseur totale est donc réduite de 13.5 Å lors du transfert. Cette variation suggère un changement morphologique du film lors du transfert. Mais l'épaisseur obtenue par réflectivité des rayons X est une valeur moyenne sur la surface analysée par les rayons X incidents. C'est pourquoi la réduction de l'épaisseur totale du film, ainsi que le contraste plus faible des franges, suggèrent qu'il y a génération d'inhomogénéités lors du dépôt. Il est probable que des parties de la bicouche soient "déchirées" ou adhèrent mal lors du transfert. Cette variation de l'épaisseur totale peut aussi être partiellement expliquée par une variation de l'angle d'inclinaison des chaînes des molécules.

Les mesures de réflectivité des rayons X donnent seulement accès à des informations sur la densité électronique moyenne selon la normale au substrat. Les mesures de microscopie à force atomique (AFM, voir annexe B) apportent des informations complémentaires sur la topographie à la surface du film, c'est-à-dire sur sa structure



bidimensionnelle à l'interface film-air. Elles permettent également d'accéder localement aux détails des inhomogénéités. Elles sont cependant limitées à des mesures microscopiques ; la plus grande taille d'images accessible par AFM est généralement de l'ordre de  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ . La figure 2.24 montre les images en topographie d'un film noir de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  déposé à différentes échelles.



**Fig. 2.24** – Images d'AFM de la topographie d'une surface d'un film de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  déposé sur un substrat de silicium (111) gravé par  $\text{NH}_4\text{F}$  à différentes échelles (a)  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , (b)  $8 \times 8 \text{nm}^2$ , (c)  $4 \times 4 \text{nm}^2$ . Sur l'image (a), la surface observée est lisse et ne présente aucune agrégation. Les points blancs sont probablement des particules provenant de l'air. Le bruit haute fréquence dans les images (b) et (c) a été ôté par un filtre de Fourier. Les profils sous les images (a) et (b) ont été choisis arbitrairement et sont tracés en noir sur les images correspondantes. Les distances  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $d_3$ , délimitées par des flèches sur les images AFM, valent respectivement 0.6, 0.62 et 0.61 nm. Images obtenues à partir des données de [Ben+06].

Sur une échelle de  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , la surface du film observée est assez homogène sans agrégation notable. À de plus petites échelles ( $8 \times 8 \text{nm}^2$ ,  $4 \times 4 \text{nm}^2$ ), une structuration de la surface est remarquablement distincte. Des chaînes de molécules de périodicité  $6 \text{Å}$  peuvent être observées sur chacune des figures 2.24 b et c. Cette périodicité est proche de la plus petite distance entre molécules voisines mesurée sur les films de Langmuir de  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  [McD+92]. De plus, l'aire par molécule dans le film déposé ( $36 \text{Å}^2$ ) est proche de celle calculée dans les films libres ( $39 \text{Å}^2$ ).

À partir de ces données AFM, la réduction de l'épaisseur totale du film est donc déduite comme provenant essentiellement d'une inclinaison des molécules sur la surface. La structure du film noir de Newton est donc préservée lors du transfert. En effet, les résultats de réflectivité des rayons X démontrent qu'une bicouche est effectivement déposée sur le substrat solide, et les résultats d'AFM permettent pour la première fois l'observation directe d'une organisation bidimensionnelle des molécules de tensioactifs.

### 2.3.2 Étude du transfert des films stabilisé par un tensioactif neutre fluoré $C_6F_{13}$ -SOTHAM sur une surface de Si(111) traitée au fluorure d'ammonium

Cette méthode de dépôt a donc été validée lors du transfert d'un film noir de Newton de tensioactif neutre  $C_{12}E_6$ . Cependant, il est souhaitable de démontrer l'universalité de cette technique en caractérisant le transfert d'autres types de tensioactifs. Dans un premier temps, le transfert de films du tensioactif neutre fluoré  $C_6F_{13}$ -SOTHAM sur les substrats de Si(111) gravé a été étudié. Les résultats présentés par la suite ont fait l'objet de deux publications (voir références [And+08b] et [And+08a]).

Les tensioactifs fluorés, aussi appelés "fluorosurfactant" forment une classe de tensioactif à part. Leur chaîne fluorocarbonée leur confère un comportement distinct des tensioactifs à chaîne carbonée. Leurs inerties chimique, thermique et biologique ainsi que leur activité de surface sont supérieures à celles des tensioactifs carbonés [Roj+02]. De plus, leur chaîne est la fois hydrophobe et lipophobe. Ils ne sont donc pas miscibles avec les composés carbonés, notamment les tensioactifs carbonés. De nombreuses applications sont donc basées sur ces composés chimiques : adjuvants pour fluides extincteurs, produits pour cuirs, produits cosmétiques, peintures... De plus, ces tensioactifs n'ont aucune action détergente sur les protéines ou les membranes cellulaires, ce qui les rend particulièrement adaptés à des applications en biologie et biomédecine.

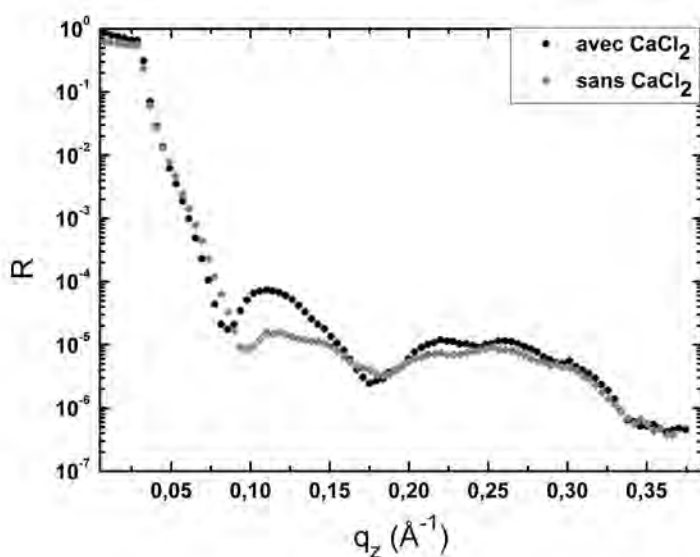
Les films libres stabilisés par le tensioactif fluoré  $C_6F_{13}$ -SOTHAM sont particulièrement stables et ont été largement étudiés [Bar+00 ; Pet+07]. La structure du film libre de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM caractérisée par réflectivité des rayons X est présentée dans le paragraphe 1.2.1 du chapitre 1. Lors du transfert, l'adhésion du film noir de Newton est aisée et se caractérise par la formation d'un cylindre stable, comme cela est présenté figure 2.4. La caractérisation de ce film après transfert est effectuée systématiquement par réflectivité des rayons X et est complétée ensuite par AFM.

#### Effet de la présence d'ions calcium sur le transfert de films noirs de Newton

Lors du dépôt de films noirs de Newton sur les surfaces de silicium gravées, les caractérisations par réflectivité des rayons X et par AFM montrent que la qualité du transfert est faible et que le taux de couverture de la surface est bas. En effet, la courbe de réflectivité correspondante de la figure 2.25 présente des franges mal définies et peu contrastées. Ces franges ne sont pas équidistantes comme cela est attendu pour un transfert réussi mais espacées de façon inégale. Cela s'explique par une inhomogénéité du transfert. La caractérisation par AFM confirme cette analyse. Trois images AFM, mesurées à différentes échelles latérales, de la topographie d'un film noir de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM déposé sur un substrat de Si(111) gravé sont présentées figure 2.26. Le taux de couverture de la surface est mesuré comme étant proche de 37% sur la figure 2.26 a<sup>3</sup>. La bicouche adhère donc mal à la surface de Si gravée. Cela est probablement lié à une énergie d'adhésion faible entre les chaînes fluoroalkyles et la surface terminée Si-H.

Sur la figure 2.26-a et -b, des "îlots" de tensioactifs de hauteur constante sont observés. Pour mesurer exactement la hauteur des marches, nous utilisons le calibre interne constitué par les marches monoatomiques du substrat de Si(111) observées 2.26-a. La

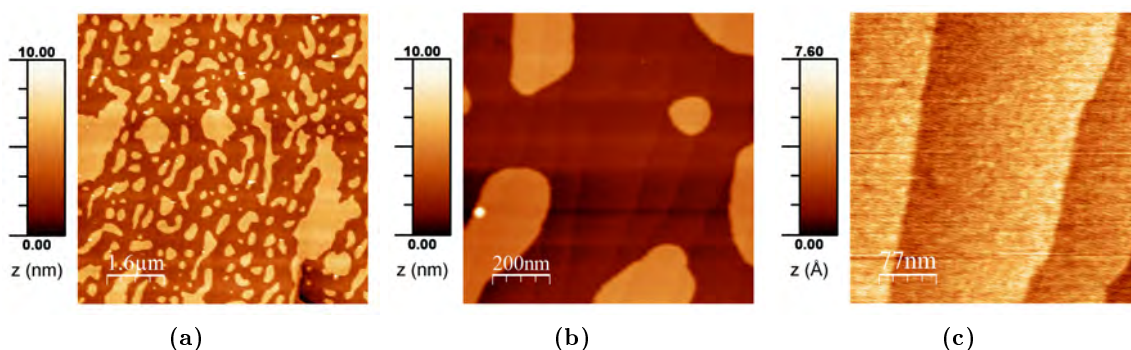
<sup>3</sup>Mesure effectuée à l'aide du logiciel de traitement d'images ImageJ



**Fig. 2.25** – Courbes de réflectivité des rayons X de deux films noirs de Newton de  $C_6F_{13}$  transférés sur des substrats de  $Si(111)$  gravés par  $NH_4F$ .

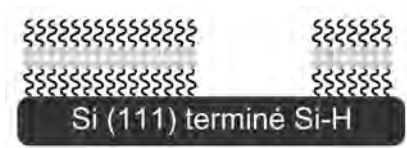
hauteur des marches est connue et égale à  $3.1 \text{ \AA}$ . En utilisant ce calibre, la hauteur des bicouches est calculée comme étant égale à  $45.5 \pm 2.5 \text{ \AA}$  en moyennant dix profils de surface différents tracés en travers des îlots. Cette hauteur correspond à l'épaisseur d'une bicouche de tensioactifs comme cela a été déterminé par réflectivité des rayons X sur les films libres.

L'image AFM 2.26-c est un grossissement des images 2.26 a et b effectué sur une bicouche de tensioactifs déposée sur le substrat. Des terrasses et des marches sont apparentes sur la surface après le transfert. Cela signifie que la bicouche transférée copie exactement la surface du silicium gravé. C'est pourquoi cette méthode pourrait être appliquée à des substrats comportant des motifs dans le futur.



**Fig. 2.26** – Images AFM de (a)  $8 \times 8 \mu m^2$ , (b)  $1 \times 1 \mu m^2$  et (c)  $385 \times 385 nm^2$  obtenues en mode vibrant ("tapping") de la topographie de la surface d'un film noir de Newton de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM transféré sur substrat solide.

Un schéma de la bicouche transférée déduit de ces données est présenté figure 2.27.



**Fig. 2.27** – Schéma d'une bicouche transférée de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM sur silicium  $Si(111)$  gravé par  $NH_4F$ . Cette bicouche comporte un "trou" correspondant à une partie de la bicouche qui n'a pas adhéré lors du transfert.

Pour améliorer la couverture de surface de la bicouche déposée, des ions calcium sont ajoutés à la solution de tensioactifs. En effet, les ions  $Ca^{2+}$  ont une action pontante sur les molécules de tensioactifs adsorbées aux interfaces, ce qui rigidifie les parois du film. La concentration en chlorure de calcium a été choisie comme étant égale à un équivalent molaire de la concentration en tensioactif ( $[CaCl_2] = C_S = 8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ).

Les courbes de réflectivité présentées figure 2.25 comparent deux transferts de films noirs de Newton avec et sans addition de chlorure de calcium à la solution de tensioactifs. En présence d'ions calcium, les franges de Kiessig sont mieux définies et ont un meilleur contraste. Cela indique une meilleure homogénéité du film transféré.

Une meilleure qualité de transfert est donc observée en présence d'ions calcium; cela est attribué au pontage de molécules voisines de tensioactifs par la complexation d'ions calcium. Les ions  $Ca^{2+}$  se positionnent probablement entre les têtes polaires des tensioactifs. Les groupes pontés sont supposés être les groupes amides ou tris.

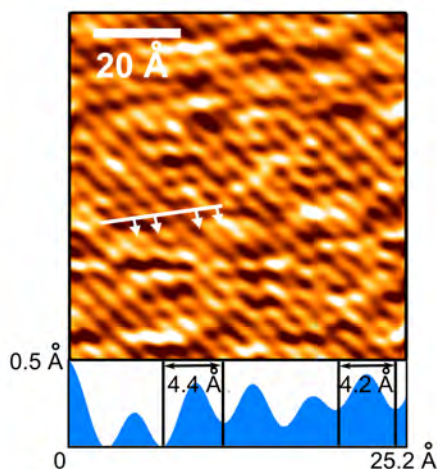
### Structure moléculaire du film déposé

L'organisation bidimensionnelle de la bicouche transférée est examinée à l'AFM, en mode contact. Les résultats sont présentés figure 2.28.

Cette image montre une structure compacte des molécules de tensioactifs avec une périodicité d'approximativement  $4.4 \text{ \AA}$ . Le film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM déposé est donc organisé à l'échelle moléculaire. De même que dans le cas d'une bicouche de  $C_{12}E_6$  [Ben+06], cette technique de transfert préserve l'arrangement des molécules de tensioactifs. La périodicité des chaînes fluoroalkyles est faible, en particulier lorsqu'elle est comparée à celle des chaînes alkyles du  $C_{12}E_6$  ( $6 \text{ \AA}$  [Ben+06]). Une plus haute compacité des molécules est alors observée sur le film déposé (aire par molécule de  $19.4 \text{ \AA}^2$ ) que sur le film libre (aire par molécule de  $36.4 \text{ \AA}^2$ ). Les molécules sont donc comprimées lors du transfert.

### Effet du calcium sur le transfert de films gris

Cependant, que ce soit en présence de calcium ou non, le transfert des films noirs de Newton de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM demeure incomplet. Pour améliorer le transfert, des films contenant encore un peu d'eau liquide sont alors déposés sur des substrats identiques. Ces films ont une certaine souplesse, permettant aux molécules de se réarranger légèrement au moment du transfert. La couleur de ces films est grise sur l'échelle des teintes de Newton (figure 1.4). Lorsque des films plus épais sont déposés (couleur jaune ou



**Fig. 2.28** – Image topographique de  $7 \times 7 \text{ nm}^2$  de la surface obtenue par AFM en mode contact (force appliquée  $\approx 50 \text{ pN}$ ). Le profil obtenu selon la ligne tracée en blanc sur l'image AFM est dessiné en dessous de cette image. Les distances entre les flèches sont  $4.4 \text{ \AA}$  et  $4.2 \text{ \AA}$ . Le bruit haute fréquence a été filtré à l'aide d'une transformée de Fourier.

rose), seule une monocouche de tensioactifs est déposée. Mais les films gris permettent de déposer une bicouche car le cœur aqueux du film n'est pas suffisamment épais pour écranter les interactions entre les parois du film.

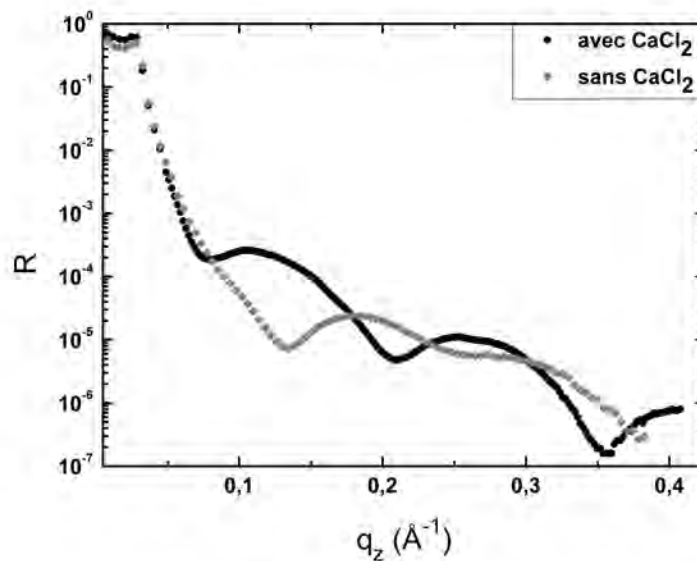
Comme dans le cas des films noirs, deux transferts de films noirs de Newton sont comparés avec et sans addition de chlorure de calcium à la solution de tensioactifs. La figure 2.29 montre les deux courbes de réflectivité des rayons X correspondantes.

La différence entre les deux courbes est flagrante. En présence d'ions calcium, les franges sont régulièrement espacées et ont un meilleur contraste. Cela indique une meilleure homogénéité du film transféré en présence de  $\text{Ca}^{2+}$ . Le film est plus épais et son épaisseur totale correspond à celle du film libre. Dans ces conditions, un ajustement numérique peut être effectué. Les paramètres d'ajustement de la courbe de réflectivité des rayons X obtenue sur la bicouche déposée en présence d'ions calcium sont présentés table 2.2. Un modèle à quatre couches est utilisé pour l'ajustement des données expérimentales, et les résultats de l'ajustement mènent à une structure proche de celle des films libres.

couches	épaisseur ( $\text{\AA}$ )	densité électronique $\delta$	rugosité $\sigma$ ( $\text{\AA}$ )
chaînes fluoroalkyles	$12.9 \pm 0.3$	$3.8 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	$2.4 \pm 0.2$
têtes polaires	$19.8 \pm 0.3$	$2.2 \pm 0.2 \times 10^{-6}$	$1.3 \pm 0.9$
chaînes fluoroalkyles	$12.9 \pm 0.2$	$4 \pm 0.2 \times 10^{-6}$	$5.9 \pm 0.9$
Si(111) gravé		$7.4 \pm 0.1 \times 10^{-6}$	3

**Tab. 2.2** – Paramètres d'ajustement de la courbe de réflectivité d'un film de  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM transféré en présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  : épaisseurs, densités électroniques et rugosités interfaciales obtenues en utilisant un modèle à 4 couches. Les erreurs sont données par une variation du facteur d'ajustement  $\chi^2$  de 10%.

L'épaisseur totale du film déposé est de  $45.6 \pm 0.8 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire seulement  $3.1 \text{ \AA}$



**Fig. 2.29** – Courbes de réflectivité des rayons X de deux films gris de  $C_6F_{13}$  transférés sur des substrats de  $Si(111)$  gravés par  $NH_4F$ .

plus grande que l'épaisseur du film libre. Cette augmentation de l'épaisseur du film au cours du transfert est attribuée à un changement du cœur hydrophile du film résultant d'un environnement différent. En effet, l'hydratation du cœur polaire est modifiée par le transfert, l'eau contenue dans le film s'évapore rapidement. D'après l'ajustement théorique (table 2.2), l'épaisseur de la couche hydrophile passe de 16.8 à 19.8 Å. La rugosité interfaciale augmente également, probablement à cause de la présence de quelques défauts dans la bicouche transférée.

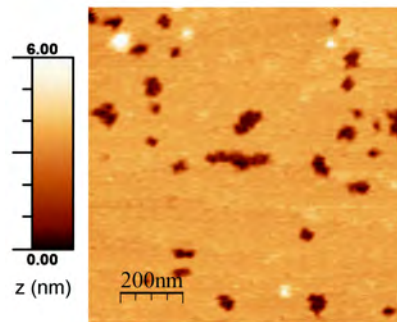
La caractérisation de ce dépôt par AFM (figure 2.30) montre qu'en présence d'ions calcium, une bicouche de tensioactifs est effectivement transférée avec peu de défaut. La couverture de surface<sup>4</sup> est d'environ 94%. L'effet du calcium est de même expliqué par son effet pontant qui crée une rigidification des parois du film. Dans le cas des films gris, cette rigidification permet un transfert plus complet des films.

Pour transférer des bicouches de tensioactifs  $C_6F_{13}$ -SOTHAM contenant peu de défauts, il est donc conseillé d'effectuer le transfert du film lorsque le film est gris et en présence d'ions calcium (en général, 1 équivalent molaire de  $Ca^{2+}$  est préconisé).

### Transferts successifs de bicouches de tensioactifs

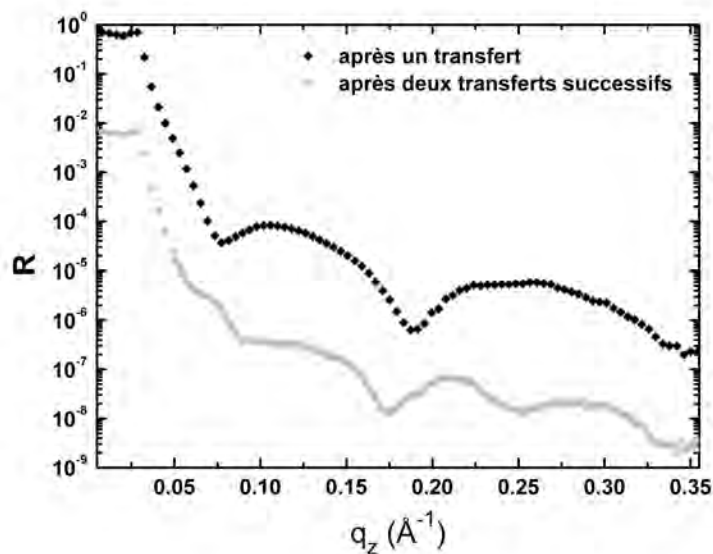
Les méthodes de dépôts existantes comme les méthodes de Langmuir-Blodgett, de Langmuir-Schaefer ou de LbL (présentées au paragraphe 2.1.1) permettent de déposer des multicouches. Nous avons donc souhaité démontrer que notre méthode de dépôt peut également être utilisée pour transférer des couches successives. Une solution de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM contenant des ions calcium a été utilisée, puisque cela diminue le nombre de défauts créés lors du transfert et entraîne une plus grande couverture de

<sup>4</sup>La couverture de surface est calculée à l'aide du logiciel imageJ.



**Fig. 2.30** – Image AFM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  obtenue en mode vibrant (“tapping”) montrant la topographie de la surface d’un film gris de  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-SOTHAM}$  et de  $\text{CaCl}_2$  transféré sur substrat solide.

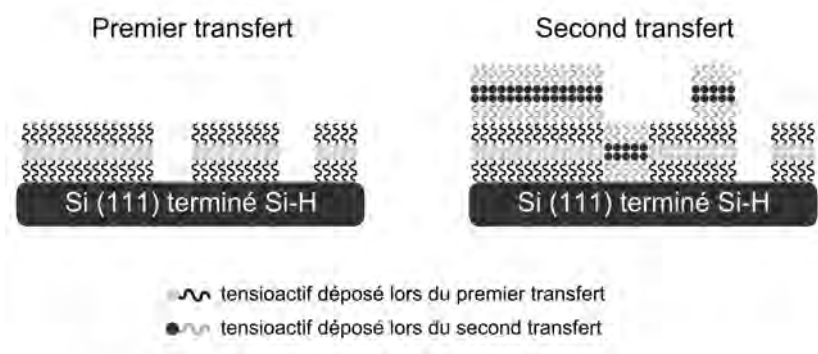
surface. Tout d’abord, une bulle a été créée puis transférée après son drainage jusqu’au stade “gris” sur un substrat de silicium gravé. Des mesures de réflectivité des rayons X sont ensuite effectuées sur cet échantillon. Ensuite une deuxième bicouche de tensioactifs est transférée au dessus de la première couche et caractérisée également par réflectivité des rayons X. Les résultats expérimentaux sont présentés figure 2.31.



**Fig. 2.31** – Courbes de réflectivité des rayons X de deux transferts successifs de bicouches de tensioactifs  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-SOTHAM}$ . La courbe supérieure correspond aux données expérimentales après le premier transfert et la courbe inférieure aux données expérimentales après le deuxième transfert. Par souci de clarté, les valeurs du coefficient de réflectivité de la courbe inférieure ont été divisées par 100, comme cela est indiqué sur la figure.

La reproductibilité du transfert est démontrée par les courbes figures 2.29 et 2.31. D’après ces données, l’épaisseur totale du premier film déposé est égale à  $45.9 \text{ \AA}$ . Après le deuxième transfert, la courbe de réflectivité présente cinq franges d’interférences avec un contraste réduit. Cette perte de contraste est expliquée par l’augmentation du

nombre de défauts après deux transferts successifs. Le schéma 2.32 montre comment du désordre est créé lorsque plusieurs transferts sont réalisés successivement. C'est pourquoi une plus grande rugosité interfaciale ainsi qu'un plus faible contraste sont observés sur la courbe de réflectivité des rayons X. Du fait de ces défauts, un ajustement numérique convenable de la courbe ne peut pas être réalisé. Seule l'épaisseur totale des deux dépôts peut être déduite de la courbe expérimentale. De cette valeur, l'épaisseur du second dépôt est déduite comme étant égale à 40.2 Å, inférieure de quelques angströms seulement à la valeur attendue de 45.6 Å. Cette diminution de l'épaisseur est attribuée au plus grand nombre de défauts présents dans les bicouches lors de deux transferts successifs.



**Fig. 2.32** – Schémas représentant deux transferts successifs. La bicouche transférée en premier (en couleurs claires) peut comporter quelques défauts (trous). Durant le deuxième transfert, certains de ces défauts seront corrigés, d'autres peuvent rester et de nouveaux défauts peuvent être créés dans cette nouvelle bicouche transférée.

### 2.3.3 Extension de la méthode au transfert de bicouches de tensioactifs ioniques

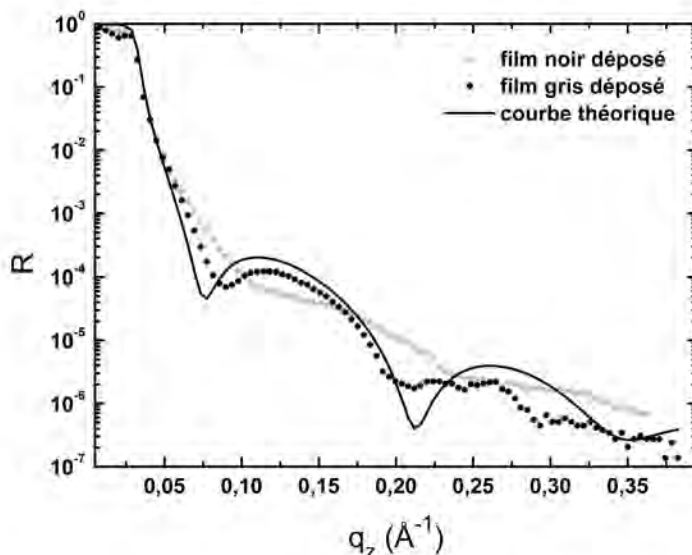
Pour l'instant, deux films de tensioactifs neutres, l'un étant fluoré et l'autre carboné, ont été déposés et caractérisés par cette méthode de transfert. Pour compléter cette étude, d'autres types de tensioactifs ont été étudiés pour généraliser cette méthode au transfert de films noirs de tensioactifs ioniques : un tensioactif cationique (CTAB) et deux tensioactifs anioniques. Une partie des résultats présentés par la suite a fait l'objet d'une publication (voir référence [And+08a]).

#### Transfert du tensioactif cationique CTAB

Le tensioactif CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) est un des tensioactifs cationiques les plus couramment utilisés. Comme cela a été décrit dans [Mil99], le CTAB seul forme des films noirs communs. En présence de sel (0.4 mol/L NaBr), des films noirs de Newton sont produits. Cependant, le transfert des films de CTAB seul ou en présence de NaBr n'est pas homogène et s'effectue difficilement. Le CTAB déposé avec  $\text{CaCl}_2$  forme des films qui se déposent plus uniformément. De la même manière



que pour le  $C_6F_{13}$ -SOTHAM, la bicouche déposée est plus uniforme lorsque le film est transféré au stade gris.



**Fig. 2.33** – Courbes de réflectivité d'un film noir (points gris) et d'un film gris (points noirs) transférés sur substrat solide. Ils ont été formés à partir d'une solution de CTAB et de  $CaCl_2$  aux concentrations toutes deux égales à 5 mmol/L. La courbe en trait plein correspond au modèle théorique obtenu sans aucun ajustement à partir du film noir de Newton transféré sur substrat solide.

La figure 2.33 présente deux courbes de réflectivité correspondant à deux stades différents de drainage. Lorsque le film est déposé au stade noir, les franges de Kiessig observées sur la courbe de réflectivité sont mal définies, avec un faible contraste. Lorsque le film transféré est gris au moment du dépôt, les franges de Kiessig sont bien définies. Une légère diminution du contraste aux grands angles ( $q_z \geq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ ) est probablement due à la création de défauts au moment du transfert.

Ces courbes sont comparées à la courbe de réflectivité théorique obtenue sans modification à partir du modèle à 5 couches du film noir de Newton 1.3, sans aucun ajustement. Le tableau 2.3 résume les paramètres du modèle théorique du film de CTAB déposé sur silicium traité.

En confrontant la courbe de réflectivité calculée à partir de ce modèle et la courbe de réflectivité expérimentale obtenue après le dépôt d'un film gris de CTAB en présence d'ions calcium, la similitude est frappante. Les différences observées entre les deux courbes s'expliquent par la présence de défauts créés lors du transfert dans la bicouche déposée. Cependant, le dépôt d'une bicouche de CTAB de structure proche de celle d'un film libre est possible lorsque le transfert est effectué au moment où le film est gris et en présence d'ions calcium.

L'effet de l'électrolyte  $CaCl_2$  sur les parois de tensioactifs chargés est multiple : d'une part, il permet l'écrantage des répulsions électrostatiques existant entre les parois chargées de tensioactifs. De plus, les ions divalents comme le calcium  $Ca^{2+}$  sont plus hydratés et perturbent la structure de l'eau. Ils augmentent également les attrac-

couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité (Å)
chaînes alkyles	15.5	$3.1 \times 10^{-6}$	3.5
N <sup>+</sup> et Br <sup>-</sup>	3	$5 \times 10^{-6}$	3.5
groupements méthyles	8	$2.5 \times 10^{-6}$	3.5
N <sup>+</sup> et Br <sup>-</sup>	3	$5 \times 10^{-6}$	3.5
chaînes alkyles	15.5	$3.1 \times 10^{-6}$	3.5
substrat (Si)		$7.3 \times 10^{-6}$	4.1

**Tab. 2.3** – *Modèle théorique à 6 couches d'un film déposé de CTAB. Ces paramètres sont tirés du modèle à 5 couches de [Mil99] pour les films noirs de Newton. La sixième couche, d'épaisseur supposée infinie, correspond au substrat solide.*

tions hydrophobes. De plus, en présence d'ions divalents, les forces de courte portée deviennent également plus attractives (voir p. 237, 257 et 397 de la référence [Isr91]). Cependant, aucune étude portant spécifiquement sur l'effet de l'ion divalent Ca<sup>2+</sup> sur l'auto-assemblage des tensioactifs CTAB n'a été publiée à notre connaissance. Il semble toutefois que ces cations aient un rôle important lors du transfert des films minces de tensioactifs cationiques puisqu'ils améliorent notablement la qualité du transfert.

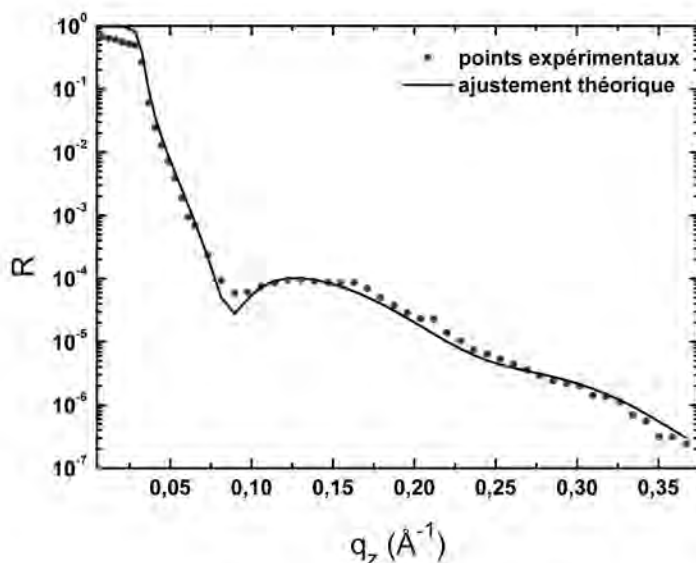
### Tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques choisis sont le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Le SDS est un des tensioactifs les plus étudiés et il est couramment utilisé. Le SDBS, moins courant que le SDS, comporte un groupement aromatique entre la chaîne aliphatique et le groupement polaire. Cela lui confère l'avantage de bien solubiliser les particules carbonées (fullerènes, nanotubes) dans l'eau, ce qui est particulièrement intéressant pour des applications en nanoscience. De plus, les structures des films noirs de Newton de ces deux tensioactifs ont été étudiés auparavant par réflectivité des rayons X (voir le tableau 1.3 et [BB91]).

Dans un premier temps, le transfert de films de SDS a été examiné. Les films noirs de SDS, qu'ils soient communs ou de Newton, n'adhèrent pas sur le silicium traité. Ils se cassent systématiquement au moment de l'approche du substrat. Cependant, lorsque des films gris sont déposés, l'adhésion sur le substrat est possible. La caractérisation du dépôt par réflectivité des rayons X est présentée figure 2.34.

Sur la courbe expérimentale de réflectivité des rayons X de la figure 2.34, deux franges de Kiessig assez mal définies sont distinguables. D'après la position des minima des franges de Kiessig, l'épaisseur totale du film déposé ( $\approx 37$  Å) est légèrement supérieure à l'épaisseur d'un film noir de Newton de SDS (33 Å). Cette augmentation est attribuée à un changement de l'inclinaison de chaînes alkyles. En effet, les chaînes hydrophobes sont inclinées de 30° dans le film libre et ne sont pas inclinées dans le film déposé, mais perpendiculaires à la surface du substrat. Le tableau 2.4 indique les paramètres structuraux du film déposé de SDS obtenu par l'ajustement théorique. La structure globale de la bicouche est peu modifiée, les valeurs importantes des rugosités interfaciales dénotent cependant la présence d'inhomogénéités dans la bicouche transférée.

Il est possible que l'ajout d'électrolyte, en particulier de CaCl<sub>2</sub> améliore le transfert,



**Fig. 2.34** – Courbe de réflectivité des rayons X (points gris) d'une bicouche de SDS transférée sur substrat solide (silicium(111) traité  $\text{NH}_4\text{F}$ ). L'ajustement théorique de cette courbe est tracé en trait plein.

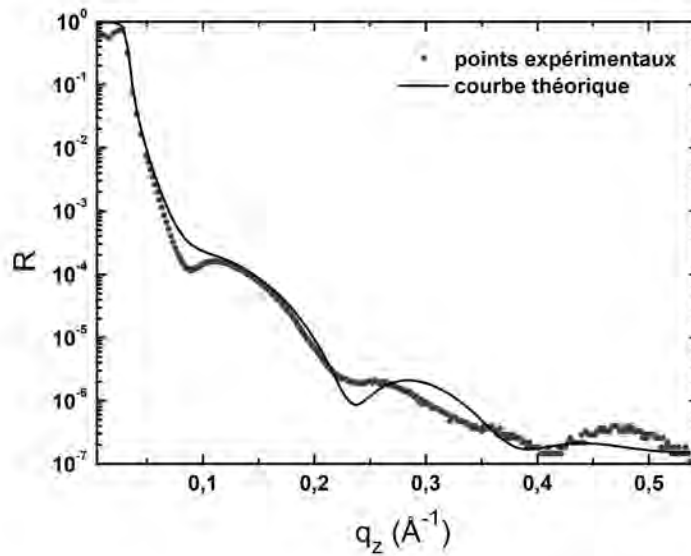
couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité $\sigma$ (Å)
chaînes alkyles	14.9	$2.4 \times 10^{-6}$	4.5
têtes polaires	9	$4.7 \times 10^{-6}$	4.5
chaînes alkyles	14.9	$2.4 \times 10^{-6}$	4.5
Si(111) gravé		$7.3 \times 10^{-6}$	4.1

**Tab. 2.4** – Paramètres d'ajustement de la courbe de réflectivité d'un film de SDS transféré sur silicium gravé : épaisseurs, densités électroniques et rugosités interfaciales obtenues en utilisant un modèle à 4 couches.

cependant le dépôt de bicouches en présence d'ions  $\text{Ca}_2^+$  n'a pas été étudié pour ce tensioactif.

Le deuxième tensioactif anionique choisi est le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS). Les films libres de SDBS ont été étudiés section 1.2.2, chapitre 1 p. 25. De même que pour les tensioactifs  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-SOTHAM}$ , CTAB et SDS, le transfert de films gris de SDBS permet une bonne adhésion sur le substrat. La concentration choisie pour le transfert est supérieure ou égale à 5 CMC (soit 6.88 mmol/L). La figure 2.35 montre la courbe expérimentale de réflectivité des rayons X mesurée sur le dépôt d'un film gris de SDBS sur un substrat de Si(111) gravé par  $\text{NH}_4\text{F}$ , ainsi que la courbe théorique calculée à partir des paramètres structuraux des films libres (voir tableau 1.3). Le modèle utilisé est également résumé tableau 2.5.

Sur la courbe expérimentale, trois franges de Kiessig assez bien définies sont observées. Les franges perdent en contraste pour des vecteurs de diffusion  $q_z \geq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ . La courbe théorique, également tracé sur la figure 2.35 est obtenue en calculant le coefficient de réflectivité  $R$  directement à partir du modèle calculé pour le film noir de



**Fig. 2.35** – Courbe de réflectivité d'un film gris de SDBS (points gris) transféré sur substrat solide. La courbe en trait plein correspond au modèle théorique obtenu sans aucun ajustement à partir du film noir de Newton transféré sur substrat solide.

Newton sur un substrat de Si(111) traité par  $\text{NH}_4\text{F}$ . Aucun ajustement de la courbe théorique n'est effectué. Les paramètres structuraux du modèle sont définis dans le tableau 2.5

couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité $\sigma$ (Å)
chaînes alkyles	11.8	$2.04 \times 10^{-6}$	3.5
têtes polaires	17	$1.65 \times 10^{-6}$	3.5
chaînes alkyles	11.8	$2.04 \times 10^{-6}$	3.5
Si(111) gravé		$7.3 \times 10^{-6}$	4.1

**Tab. 2.5** – Paramètres structuraux du modèle théorique permettant le calcul de la réflectivité d'un film de SDBS transféré sur silicium gravé. Le modèle est déterminé par un calcul effectué comme si un film noir de SDBS (dont les paramètres d'ajustement sous forme libre sont connus) déposé directement sur un substrat solide Si(111) traité par  $\text{NH}_4\text{F}$  (id.).

L'accord entre la courbe théorique (sans ajustement) et les points expérimentaux étant clairement établi aux vecteurs de diffusion  $q_z \geq 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ , la structure du film n'est donc pas modifiée lors du transfert. Les pertes de contrastes et les variations entre la courbe théorique et les données expérimentales s'expliquent également par la présence d'inhomogénéités dans la bicouche déposée. En effet, certaines parties de la bicouche peuvent être "déchirées" lors du transfert ou peuvent démouiller légèrement sur des zones comportant des poussières. Pour améliorer encore le dépôt, il peut être envisageable de manipuler en salle blanche ou de rajouter du chlorure de calcium dans les solutions de tensioactifs. Cette dernière possibilité n'a pas été étudiée dans le cas des films de SDBS.

Cette méthode de dépôt conduit donc au transfert de bicouches de tensioactifs organisées sur la surface du silicium hydrogénée et ce pour différents types de tensioactifs : des tensioactifs anioniques (SDS, SDBS), un tensioactif cationique (CTAB), un tensioactif neutre ( $C_{12}E_6$ ) et un tensioactif neutre fluoré ( $C_6F_{13}$ -SOTHAM). L'ajout de chlorure de calcium aux solutions utilisées pour former les films est généralement recommandé pour éviter au maximum l'apparition de défauts au cours du transfert.

## Conclusion

Une méthode unique permettant de transférer les films noirs de Newton sur substrat solide a été développée au laboratoire dans le but d'accroître les possibilités de caractérisation et d'application de ces structures auto-assemblées. Le processus est effectué en plusieurs étapes : tout d'abord, des films minces de tensioactifs d'apparence gris-argent ou noire sont créés sous forme de bulle hémisphérique dans une cellule hermétique sur un substrat poreux (typiquement, de la silice poreuse ou un papier filtre) saturé en solution de tensioactifs. Un substrat hydrophobe et atomiquement plat est ensuite approché verticalement de la bulle ; le film adhère au moment du contact sur la surface du substrat. Le substrat choisi est une plaquette de silicium d'orientation (111) traitée par gravure avec du fluorure d'ammonium ( $NH_4F$ ). Un protocole de traitement a été mis en place au cours de cette thèse ; il permet d'obtenir de façon reproductible une surface hydrophobe terminée par des monohydrures Si-H (l'angle de contact avec l'eau est supérieur ou égal à  $90^\circ$ ). La caractérisation AFM de ces surfaces montre qu'elles sont composées de terrasses de largeurs identiques, parallèles entre elles et séparées par des marches monoatomiques. Une fois le traitement effectué, des bicouches de différents types de tensioactifs (ioniques et non-ioniques, à chaînes alkyles ou fluoroalkyles) ont été transférées sur ces surfaces. D'après la caractérisation par réflectivité des rayons X, les transferts les plus homogènes sont obtenus pour des films transférés au stade gris. L'addition de chlorure de calcium aux solutions de tensioactifs utilisées pour créer les bulles permet également d'améliorer le transfert. Une caractérisation complémentaire par AFM a confirmé ces résultats concernant l'homogénéité de la surface des bicouches de  $C_{12}E_6$  et de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM transférées. Des mesures d'AFM à haute résolution ont permis d'imager la structure moléculaire de ces dépôts. Il en est conclu que cette méthode de dépôt permet de transférer des films minces de tensioactifs sur des substrats de silicium terminés Si-H tout en préservant leur organisation moléculaire.

*A unique method for transferring freestanding Newton black films onto solid substrates has been developed in the laboratory in order to achieve further characterization and enable applications of such self-assembled structures. The process is done in several steps : first, the thin freestanding films of silver-gray or black appearance are formed in an air-tight cell on top of a porous support, usually porous silica or filter paper, which has been soaked in surfactant solution. Second, a hydrophobic and atomically flat substrate is approached vertically towards the freestanding film; adhesion ensues when contact is created. The substrate is a silicon wafer of (111) orientation which has been etched by a solution of ammonium fluoride ( $\text{NH}_4\text{F}$ ). A protocol for the treatment of the substrates was set up during this PhD. It produces hydrophobic Si-H terminated surfaces (the water contact angle is superior or equal to  $90^\circ$ ) with high reproducibility. AFM characterization shows that parallel Si(111) terraces of fixed width and separated by monoatomic steps are created by the etching process. Once the substrates are etched, bilayers of different types of surfactant (ionic and nonionic, with alkyl or fluoroalkyl tails) have been transferred on their surfaces. According to X-Ray reflectivity measurements, transfers are more homogeneous when gray-colored films are deposited. Adding  $\text{CaCl}_2$  salts in the surfactant solution used to form the films also helps. Complementary characterizations with AFM confirm these results for  $\text{C}_{12}\text{E}_6$  and  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM surfactants. High-resolution AFM measurements have determined the molecular structure of the transferred bilayers. Therefore it is now proven that this method of deposition allows the transfer of thin surfactant films onto solid Si-H terminated silicon wafers while preserving their molecular organization.*



## Chapitre 3

# Transfert de films de tensioactifs sur des substrats silanisés

*And that same dew, which sometime on the buds  
Was wont to swell like round and orient pearls  
Stood now within the pretty flow'rets eyes  
Like tears that did their own disgrace bewail*

WILLIAM SHAKESPEARE, *A Midsummer Night's Dream*

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Silanisation des surfaces . . . . .</b>	<b>89</b>
3.1.1	Monocouches auto-assemblées d'alkylsilanes . . . . .	89
3.1.2	Réaction de silanisation sur les surfaces de silice . . . . .	89
3.1.3	Protocoles expérimentaux . . . . .	91
<b>3.2</b>	<b>Caractérisation des films transférés sur substrats silanisés . . . . .</b>	<b>95</b>
3.2.1	Démouillage des films de tensioactifs alkylés . . . . .	95
3.2.2	Transfert des films de SDBS sur des surfaces silanisées . . . . .	96
3.2.3	Transfert des films de C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -SOTHAM . . . . .	97
3.2.4	Conclusions . . . . .	100
<b>3.3</b>	<b>Perspectives . . . . .</b>	<b>101</b>
3.3.1	Traitement de surface à l'aide de perfluorosilanes . . . . .	101
3.3.2	Autres substrats envisageables pour le transfert de films noirs . . . . .	101
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>102</b>

---



Ce chapitre a pour objectif l'extension du transfert de films minces de tensioactifs à de nouveaux types de substrats hydrophobes. Pour cela, nous avons tout d'abord choisi de tester les possibilités de transferts sur des substrats traités par silanisation. La silanisation est un traitement de surface qui peut être utilisé sur différents oxydes et permet d'obtenir des surfaces hydrophobes et peu rugueuses. Dans un premier temps, ce traitement sera effectué sur des surfaces de silice (silice native de plaquettes de silicium et verre) puis caractérisé par réflectivité des rayons X et microscopie à force atomique (AFM). Dans un deuxième temps, les films de tensioactifs présentés dans les chapitres précédents (1 et 2) seront déposés sur ces surfaces silanisées puis caractérisés. Enfin, dans un troisième temps, les applications de ces échantillons et d'autres substrats seront envisagés pour de futurs essais.

*In this chapter, our purpose is to widen the range of possible substrates for the transfer of thin surfactant films. In the previous chapter, it was proved that it is possible to transfer thin surfactant films onto etched silicon substrates while keeping their organization. In order to obtain other hydrophobic and atomically flat substrates, we have chosen to use the silanisation treatment on solid substrates. This treatment can be used on oxides surfaces and grant smooth and hydrophobic substrates. First, this treatment will be tried out on silica surfaces such as native silica on silicon wafers and glass slides. It will be characterised by X-ray reflectivity and atomic force microscopy (AFM). Second, the surfactant films which were introduced in the previous chapters will be transferred onto these silanized substrates and characterized. Then, the third part of this chapter will deal with perspectives and applications of such samples; we will also consider other possible substrates which could be used in the future.*

## 3.1 Silanisation de la surface des substrats

La silanisation (ou silanation) est une réaction chimique consistant à greffer des monocouches auto-assemblées (SAMs de “Self-Assembled Monolayers”) d’alkylsilanes sur des surfaces d’oxydes.

### 3.1.1 Le greffage de monocouches auto-assemblées d’alkylsilanes ou silanisation

Les monocouches auto-assemblées (SAM) ont fait l’objet d’une grande attention dans le domaine de la science des matériaux car elles peuvent être utilisées pour adapter les propriétés de diverses surfaces comme leur mouillage, leur corrosion et leur biocompatibilité [Bal+03]. Une revue des diverses SAM a été produite par A. Ulman [Ulm96]. Nous nous intéressons à la réaction des alkylsilanes sur des surfaces d’oxyde [Sil+91 ; MKT94 ; BBAR94 ; Dav+96 ; KSM97 ; Ulm91 ; Hil+98 ; Bal+03 ; WL03 ; Gla+04 ; Kul+05]. Cette méthode peut être appliquée à divers types de surfaces : silice native des plaquettes de silicium [Sil+91 ; BBAR94], verre [MKT94], oxyde de chrome [Hil+98], oxyde d’aluminium, de germanium, séléniure de zinc, mica et quartz [Ulm96].

De plus, les molécules greffables sont d’une grande diversité. La synthèse de trialkoxysilanes ou alkyltrichlorosilanes fonctionnalisés accroît le nombre d’applications possibles : par exemple, des surfaces biocompatibles [LL98 ; Ger+01], des couches photoréactives [Lex+08], des motifs nanométriques [Pal+04] peuvent être créés à l’aide de la réaction de silanisation.

### 3.1.2 Réaction de silanisation sur les surfaces de silice

Un exemple de silanisation typique, la réaction de l’octadécyltrichlorosilane (OTS) sur la couche de silice native d’un substrat de silicium, est présenté figure 3.1. Le substrat de silicium est tout d’abord nettoyé à l’aide de solvants ou de solution d’acides. La présence de groupements hydroxyles ( $-OH$ ) sur la silice, très hydrophile, explique la présence d’une mince couche d’eau d’épaisseur proche de la dizaine de Å à sa surface (figure 3.1-a). Le substrat est alors plongé dans une solution organique de concentration millimolaire en octadécyltrichlorosilane (OTS). La tête hydrophile  $SiCl_3$  de la molécule d’OTS vient naturellement se placer dans la couche d’eau tandis que la chaîne alkyle reste dans la solution organique (figure 3.1-a). Dès que le groupement  $SiCl_3$  entre en contact avec l’eau, il est aussitôt hydrolysé pour former une tête trihydroxysilane, très polaire (figure 3.1-c). Cette étape s’accompagne d’un dégagement de HCl. La mobilité dans la couche d’eau permet des réactions de condensation entre molécules voisines. Il y a ainsi formation de liaisons  $Si-O-Si$  et d’eau comme sous-produit de la réaction. Un “tapis” moléculaire bidimensionnel est donc créé à la surface de l’eau (figure 3.1-d). La même réaction de condensation a lieu à la surface du substrat solide. Il y a également formation d’eau. La couche est ainsi greffée sur le substrat, des défauts de structure peuvent cependant être présents au niveau de la surface solide (figure 3.1-e).

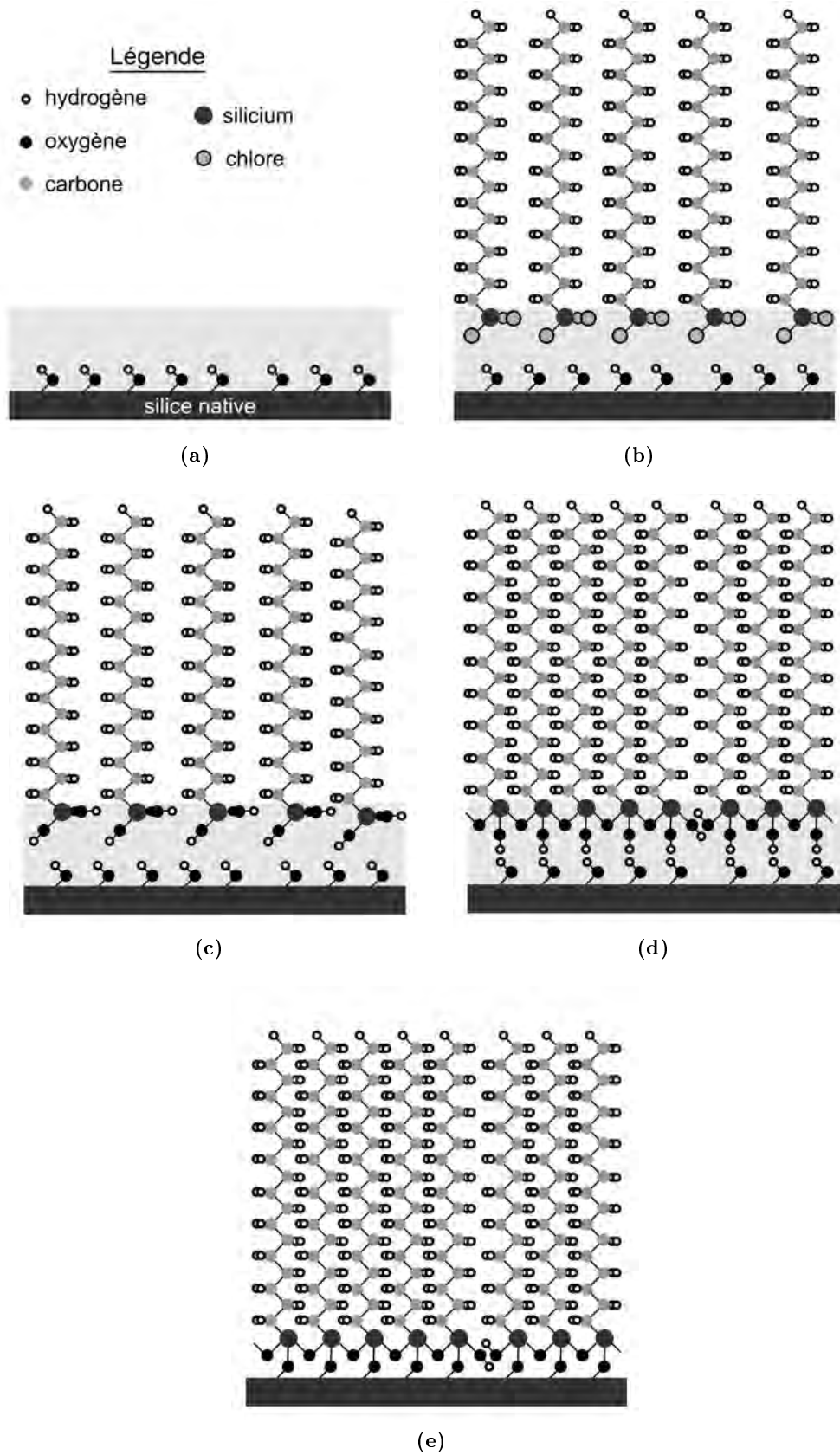


Fig. 3.1 – Étapes de la réaction de silanisation sur une surface de silice native d'une plaquette de silicium.

### 3.1.3 Protocoles expérimentaux

La réaction de silanisation choisie ici est celle de l'OTS sur deux surfaces de silice différentes : d'une part, la silice native présente à la surface des plaquettes de silicium et d'autre part la silice formant des plaques de verre. L'OTS nous a été fourni par Sigma-Aldrich.

#### Silanisation des plaquettes de silicium

Les expériences ont été effectuées indifféremment sur des plaquettes de silicium d'orientation (100) ou (111), polies sur une face. Les plaquettes ont une épaisseur de  $280 \pm 25 \mu\text{m}$ .

Dans un premier temps, les plaquettes sont dégraissées à l'acétone (qualité GC) dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes, puis rincées soigneusement à l'eau ultrapure. Elles sont ensuite nettoyées pendant 30 minutes dans un mélange d'acide sulfurique concentré et d'eau oxygénée à 33 % d'un rapport 3 pour 1 en volume (mélange dit "piranha") maintenu à une température de 70 °C. Après avoir été rincés à l'eau ultrapure, puis séchés à l'azote, les monocristaux de silicium sont immergés dans une solution fraîchement préparée d'OTS à 5 mmol/L dissous dans un mélange de solvants composé de 70 % en volume de chloroforme et de 30 % en volume d'hexadécane. Ces deux solvants sont de qualité GC. Toute la verrerie utilisée a été silanisée avant toute réaction. Le bécher contenant le substrat et la solution d'OTS est placé dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 6 minutes, au terme desquelles l'échantillon est retiré du bécher, rincé abondamment au chloroforme, puis à l'éthanol (qualité GC) et séché à l'azote.

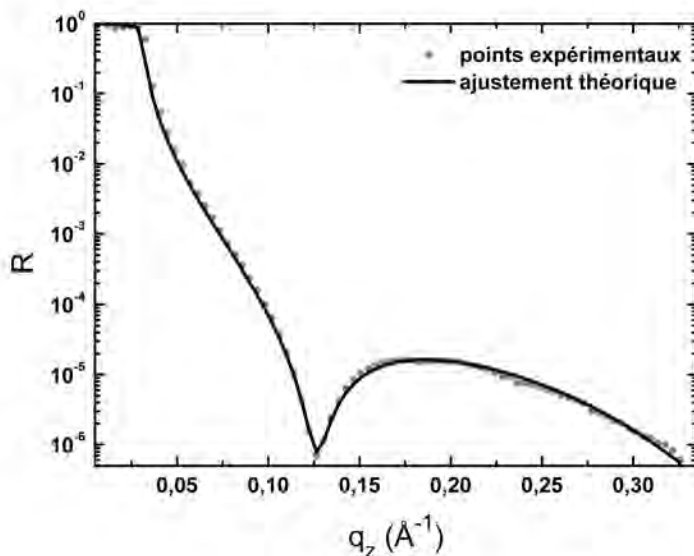
Les substrats ainsi traités sont superhydrophobes puisque l'angle de contact avec l'eau est proche de 110° comme cela est observé sur la photographie 3.2.



**Fig. 3.2** – Photographie d'une gouttelette d'eau sur une surface de silicium silanisée par l'OTS. L'angle de contact de l'eau avec la surface est proche de 110°.

Les monocouches obtenues sont systématiquement caractérisées par réflectivité des rayons X (voir annexe A). Une courbe expérimentale typique ainsi que son ajustement théorique sont présentés figure 3.3. Les paramètres structuraux de la monocouche auto-assemblée, moyennés sur plusieurs échantillons, sont donnés dans le tableau 3.1.

L'accord entre les valeurs obtenues par ajustement théorique et celles de la référence [Sil+91] est remarquable. De plus, ce traitement est parfaitement reproductible. La couche greffée d'alkylsilane est chimiquement stable à l'air au moins une année [Sil+91]. Lors de nos expériences, les courbes de réflectivité des rayons X d'un même échantillon



**Fig. 3.3** – Courbes de réflectivité des rayons X mesurée sur une monocouche auto-assemblée d’OTS sur la couche de silice native d’une plaquette de silicium

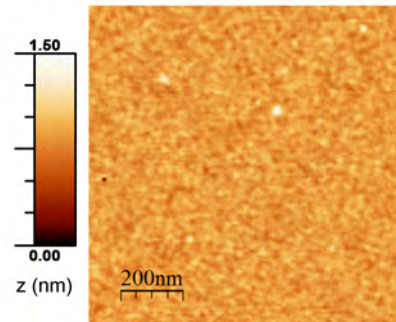
couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité (Å)
OTS	$24.8 \pm 1.2$	$3.5 \times 10^{-6}$	$3.6 \pm 0.3$
substrat (Si)		$7.3 \times 10^{-6}$	$3.6 \pm 0.5$

**Tab. 3.1** – Valeurs de l’épaisseur, des densités électroniques et des rugosités interfaciales obtenues par ajustement théorique de courbes de réflectivité des rayons X mesurées sur des échantillons différents de silicium silanisés par OTS. Les valeurs sont moyennées sur 4 échantillons différents, les barres d’erreurs correspondent aux variations observées sur ces valeurs.

mesurées à 11 mois d’intervalle sont absolument identiques et présentent le même angle de contact avec l’eau.

La surface silanisée a également été caractérisée par AFM. Pour plus de précision sur cette technique de caractérisation, se référer à l’annexe B. La topographie mesurée sur une surface de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  est représentée figure 3.4. La surface est très homogène et très lisse. La rugosité efficace (“root-mean-square roughness”, aussi notée “rms”) est de  $0.75 \text{ \AA}$ . La différence entre les rugosités calculées sur les mesures de réflectivité des rayons X et d’AFM s’explique par la différence entre les méthodes de calcul et surtout entre les surfaces d’intégration. En effet, la surface couverte par le faisceau de rayons X est de plusieurs  $\text{cm}^2$  alors que la surface observée par AFM est micrométrique.

Grâce à la réaction de silanisation sur la silice native de plaques de silicium, des substrats homogènes, remarquablement lisses et très hydrophobes sont fabriqués. Ils remplissent donc toutes les conditions nécessaires au dépôt de films minces de tensio-actifs.



**Fig. 3.4** – Image AFM en topographie d'une surface de silicium silanisée par l'aklylsilane OTS

### Silanisation de lames de verre

La réaction de silanisation peut également être appliquée à de nombreux autres substrats [Ulm96]. Notamment, le verre présente de multiples avantages par rapport aux plaquettes de silicium : il est transparent et peut donc être utilisé pour des applications en optique, il est également moins onéreux et les échantillons utilisés sont très plans. Les échantillons de verre fournis par F.L.D. (France) ont une épaisseur de 1.1 mm ; leurs dimensions latérales sont  $26 \times 76 \text{ mm}^2$ . Ils sont généralement coupés avec une pointe de diamant à des tailles de  $26 \times 26 \text{ mm}^2$ , ce qui simplifie les procédures de silanisation et de caractérisation.

La surface du verre est aisément silanisable par l'OTS. Le protocole de silanisation présenté au paragraphe ci-dessus a cependant subi plusieurs modifications pour être adapté aux surfaces du verre :

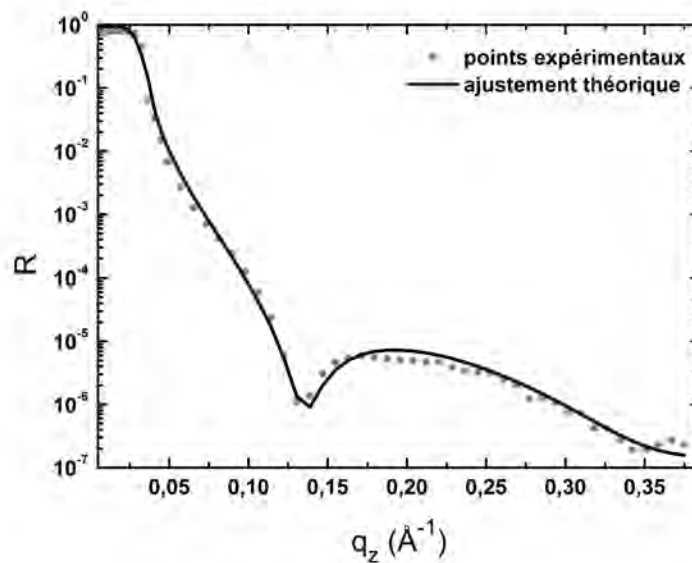
1. le nettoyage de la surface effectué dans une solution de piranha (mélange d'acide sulfurique concentré et d'eau oxygénée à 33 % d'un rapport 3 pour 1 en volume) est prolongé à une durée de 1 h et la solution de piranha est maintenue à une température de 70 °C pendant cette étape de nettoyage. En effet, les plaquettes de verre sont probablement moins propres que les plaquettes de silicium et exigent donc un nettoyage plus long.
2. le mélange de solvants utilisé pour la dissolution de l'OTS a été changé. Un mélange de solvants composé de 70 % en volume de chloroforme et de 30 % en volume de toluène est préparé pour dissoudre l'OTS à une concentration égale à 5 mmol/L. Cette modification a été basée sur les recherches de McGovern *et al.*[MKT94]. Leurs mesures d'angle de contact et de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) démontrent que l'emploi de toluène ou de benzène comme solvant permet d'obtenir les meilleurs résultats de silanisation. Le toluène a été choisi car il est moins dangereux pour l'utilisateur que le benzène.
3. le temps de réaction de la silanisation a été prolongé, passant de 6 min à 10 min. Il a été observé expérimentalement, par réflectivité des rayons X, que l'allongement du temps de réaction permet de produire des surfaces plus homogènes et moins rugueuses.

Au terme de ce traitement, l'angle de contact de l'eau avec la surface de verre silanisée est proche de  $110^\circ$  comme cela est observable sur la photographie 3.5.



**Fig. 3.5** – Photographie d'une gouttelette d'eau sur une surface de verre silanisée par l'OTS. L'angle de contact de l'eau avec la surface est proche de  $110^\circ$ .

La surface silanisée a ensuite été caractérisée par réflectivité des rayons X et AFM. La courbe expérimentale de réflectivité des rayons X ainsi que son ajustement théorique sont présentés figure 3.6. Les paramètres structuraux de la monocouche greffée, moyennés sur quatre échantillons différents, sont exposés dans le tableau 3.1.



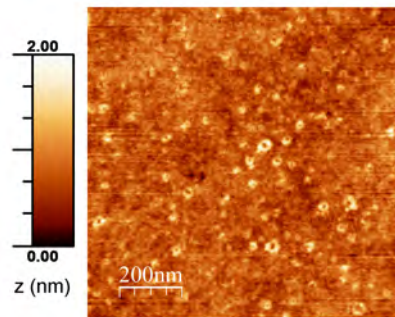
**Fig. 3.6** – Courbes de réflectivité des rayons X mesurée sur une monocouche auto-assemblée d'OTS sur une surface de verre.

Une image de la topographie de la surface déterminée par AFM est montrée figure 3.7. Les anneaux jaunes visibles sur cette image sont probablement des défauts initialement présents sur la surface du verre et reproduits par la monocouche auto-assemblée d'OTS. La surface est donc moins lisse que celle d'un échantillon de silicium silanisé. La rugosité efficace calculée sur cette image de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  est de  $2 \text{ \AA}$ . De même que pour les rugosités calculées sur le silicium silanisé, la différence entre les rugosités obtenues à partir des mesures de réflectivité des rayons X et d'AFM s'explique par la différence entre les méthodes de calcul et surtout entre les surfaces d'intégration utilisées lors du

couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité (Å)
OTS	$24.1 \pm 0.6$	$3.5 \times 10^{-6}$	$4.8 \pm 0.3$
substrat (verre)		$6.5 \times 10^{-6}$	$4 \pm 0.5$

**Tab. 3.2** – Valeurs de l'épaisseur, des densités électroniques et des rugosités interfaciales obtenues par ajustement théoriques de courbes de réflectivité des rayons X mesurées sur des échantillons différents de verre silanisé par OTS. Les valeurs sont moyennées sur 4 échantillons différents, les barres d'erreurs correspondent aux variations observées sur ces valeurs.

calcul des rugosités. Pour la rugosité mesurée par AFM, ces surfaces correspondent à la taille d'une image, c'est-à-dire  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Pour la rugosité mesurée par réflectivité des rayons X, la surface d'intégration est de l'ordre de 1 à 2  $\text{cm}^2$ .



**Fig. 3.7** – Image AFM de la topographie d'une surface de verre silanisée par l'alkylsilane OTS. Les anneaux jaunes visibles sur cette image sont probablement des défauts initialement présents sur la surface du verre et reproduits par la monocouche auto-assemblée d'OTS.

## 3.2 Caractérisation des films minces de tensioactifs déposés sur substrats silanisés

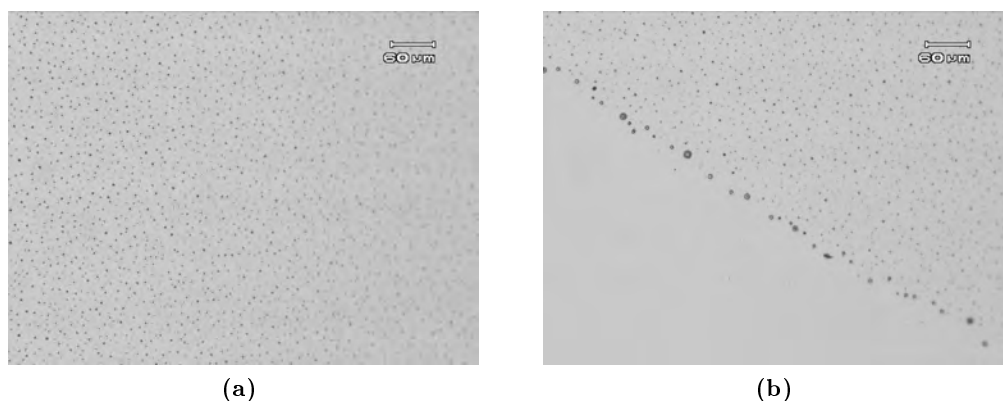
Nous avons donc obtenu des substrats hydrophobes, remarquablement lisses et plans par silanisation de surfaces de silice. Ces surfaces sont soit les surfaces de la silice native présente sur les plaquettes de silicium, soit les surfaces d'échantillon de verre. Le dépôt peut donc être effectué comme cela a été présenté dans la section 2.1 du chapitre 2. Dans un but de comparaison avec le dépôt sur les substrats de silicium gravés présentés dans le chapitre 2.1, les tensioactifs utilisés sont également le tensioactif neutre  $\text{C}_{12}\text{E}_6$ , le tensioactif cationique CTAB, les tensioactifs anioniques SDS et SDBS et le tensioactif fluoré neutre  $\text{C}_6\text{F}_{13}$ -SOTHAM.

### 3.2.1 Démouillage des films des tensioactifs SDS, CTAB et $\text{C}_{12}\text{E}_6$ déposés sur substrats silanisés

Les couches minces de silanes confèrent un caractère hydrophobe à la surface, mais aussi, dans la plupart des cas, un caractère oléophobe (la surface n'est pas mouillée par des chaînes hydrocarbonées comme l'hexadécane) et également autophobe car la



surface silanisée est sèche lorsqu'elle est retirée de la solution de silanisation [Ulm91]. Ceci peut expliquer pourquoi, lors d'essais de dépôts de films noirs ou gris de certains tensioactifs (CTAB,  $C_{12}E_6$  et SDS), le film déposé démouille. Les films noirs ou gris adhèrent lors du contact avec le film de tensioactifs, mais démouillent instantanément. Des gouttelettes (voir figure 3.8) se forment alors sur les surfaces de verre ou de silicium silanisées.



**Fig. 3.8** – Photographies au microscope optique d'un film noir de CTAB déposé sur une plaquette de silicium silanisée :

(a) au centre du film déposé

(b) sur un bord du film. Le film démouille sur la surface silanisée.

Cependant les films de molécules amphiphiles comportant des chaînes alkyles, lorsqu'ils sont déposés par la méthode de Langmuir-Blodgett sur un substrat hydrophobisé par silanisation (présentée au paragraphe 2.1.1 p. 49), ne démouillent pas mais adhèrent parfaitement au substrat silanisé. Par exemple, une monocouche d'acide arachidique déposée par la méthode de Langmuir-Blodgett sur une plaquette de silicium silanisée est uniforme et organisée [BSC91]. Des études de réflectivité des neutrons [Fra+96b ; Fra+96a ; Hol+01] ont cependant démontré que lors de l'adsorption de diverses molécules tensioactives sur une surface silanisée, les chaînes alkyles des molécules adsorbées pénètrent dans la monocouche d'OTS greffée.

Les raisons du démouillage des bicouches de tensioactifs à chaînes alkylées sur les surfaces silanisées sont donc peu claires. Comme les tensioactifs formant les parois des films minces de tensioactifs sont très organisés et très proches les uns des autres, il est possible que les molécules ne peuvent pas se réorganiser lors du dépôt et ne pénètrent pas dans la monocouche d'OTS greffée à la surface.

### 3.2.2 Cas particulier : transfert des films de dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS)

En revanche, les films de dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) n'ont pas tout à fait le même comportement lorsqu'ils sont transférés sur les substrats silanisés. En effet, les films noirs n'adhèrent pas sur le substrat au moment du contact et se cassent. Par contre, les films gris adhèrent sur le substrat au moment du contact, mais cassent

rapidement. Pour ces dépôts de films gris, il n'y a pas de démouillage d'après les images de microscopie optique. Le film déposé semble uniforme.



**Fig. 3.9** – Photographies au microscope optique d'un film gris de SDBS déposé sur une plaque de verre silanisée. À cette échelle, le film est uniforme et ne semble pas démouiller.

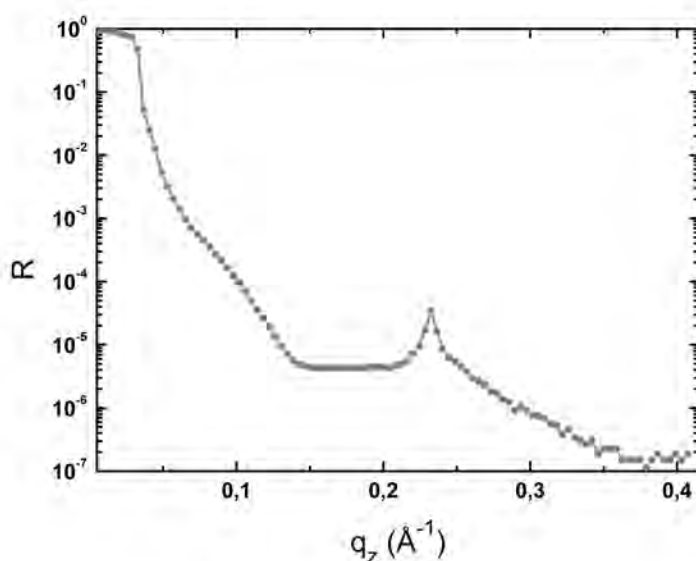
Les mesures de réflectivité des rayons X (voir figure 3.10) montrent cependant que le film transféré n'est pas homogène. En effet, si le film était homogène, des franges de Kiessig seraient présentes sur la courbe de réflectivité. Or seul un "pic" assez élargi est observé à  $q_z = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce pic ressemble à des pics précédemment observés sur des multicouches de cristaux liquides [MDS91]. Dans notre expérience de transfert, seule une bicouche a pu être déposée. Ce pic est donc interprété comme correspondant plutôt à une "frange mal définie" du fait d'une grande inhomogénéité du film déposé. Cette interprétation est en accord avec les observations d'une mauvaise adhésion des films de tensioactifs au moment du contact. Cependant la présence de ce pic à une distance de  $q_z = 0.23 \text{ \AA}^{-1}$  indique la présence d'une organisation en couches d'épaisseur  $\approx 27 \text{ \AA}$  empilées selon la normale au film mais désorganisées dans le plan du film. Or la taille d'une molécule de SDBS est de  $\approx 20 \text{ \AA}$ . Donc les couches déposées sont probablement peu compactes.

L'interprétation proposée est une structure de bicouche partiellement déposée, très inhomogène et couvrant peu la surface. De plus, les molécules sont complètement désorganisées dans le plan du film. Elles se réarrangent "smectiquement". Cet arrangement ainsi que le fait que le film ne démouille pas peuvent s'expliquer par une relative liberté des molécules dans le film au moment du transfert. En effet, dans le film, l'aire par molécule est importante ( $40.3 \text{ \AA}^2$ , voir 1.3) et les molécules sont peu compactées. De plus, le film transféré est gris au moment du contact, ce qui signifie qu'il reste de l'eau au moment où le film est déposé, ce qui peut contribuer à un certain réarrangement des molécules.

Comme il n'a pas été possible de faire des mesures d'AFM sur ces échantillons, la caractérisation des bicouches est incomplète et la structure du film déposé ne peut pas être précisée.

### 3.2.3 Transferts de films minces du tensioactif fluoré neutre $C_6F_{13}$ -SOTHAM

Le dernier type de tensioactifs déposés sur des surfaces silanisées est le  $C_6F_{13}$ -SOTHAM, un tensioactif neutre fluoré. De façon remarquable, l'adhésion des bulles



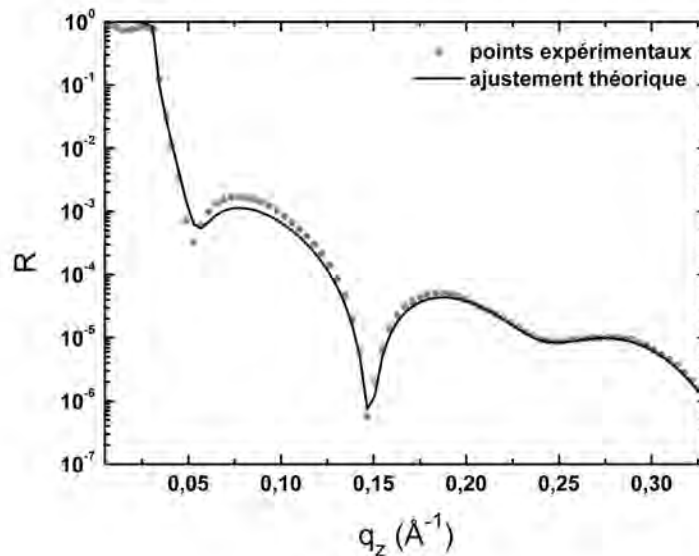
**Fig. 3.10** – Courbe de réflectivité des rayons X d'un film de SDBS transféré sur une plaquette de silicium silanisée.

noires et grises de tensioactifs s'effectue instantanément et aisément au moment du contact avec le substrat greffé par l'OTS. Les bicouches déposées sont caractérisées par réflectivité des rayons X et par AFM. Le dépôt est parfaitement reproductible ainsi que cela a pu être observé par réflectivité des rayons X. Une courbe typique de réflectivité d'un dépôt d'un film  $C_6F_{13}$ -SOTHAM sur silicium silanisé est présentée figure 3.11.

Contrairement aux films de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM transférés sur des substrats de silicium gravés par le fluorure d'ammonium  $NH_4F$  (voir la section 2.3.2 du chapitre 2), il n'est pas nécessaire d'ajouter des ions  $Ca^{2+}$  pour améliorer l'adhésion des films sur les substrats. La courbe de réflectivité des rayons X montre en effet trois franges d'interférences bien définies et l'épaisseur totale du film déposé peut être estimée par la position des minima à  $\approx 40$  Å. Le film apparaît donc moins épais qu'un film libre, d'environ 2.5 Å.

L'ajustement de ce film présente cependant des difficultés. Un modèle à trois couches comportant le substrat de silicium, la couche d'OTS et le film déposé donne des valeurs absurdes pour la densité électronique et la rugosité interfaciale de la strate correspondant au film déposé. Un modèle à cinq couches, basé sur le modèle développé pour le film libre (3 couches) sur l'OTS (1 couche) et le substrat (1 couche), amène également à de semblables aberrations. Pour obtenir un ajustement théorique le plus fidèle possible à la réalité physico-chimique des films déposés, une strate a été ajoutée. Sa justification physique vient de précédentes observations de la pénétration des chaînes de tensioactifs dans les couches auto-assemblées d'OTS [Fra+96b ; Fra+96a ; Hol+01]. Les paramètres structuraux de cet ajustement sont donnés dans le tableau 3.3 et la courbe théorique tirée de cet ajustement est représentée en trait plein figure 3.11.

Ces résultats amènent plusieurs commentaires : tout d'abord, une couche intermédiaire, dite "de passage" a été introduite. Elle est interprétée comme correspondant possiblement à une interpénétration des chaînes fluoroalkylées et des chaînes alkyles



**Fig. 3.11** – Courbe typique de réflectivité des rayons X d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM déposé sur un substrat de silicium silanisé. Les points expérimentaux sont en gris, l'ajustement théorique de la courbe est tracé en trait plein noir.

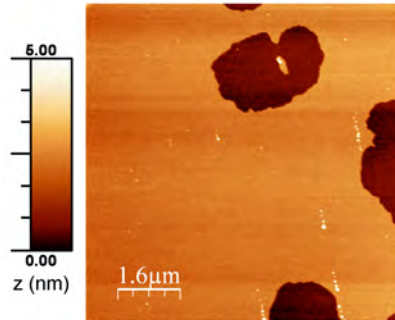
couches	épaisseur (Å)	densité électronique $\delta$	rugosité (Å)
chaînes fluorées	12.8	$3.8 \times 10^{-6}$	1.5
têtes polaires	16.9	$2.8 \times 10^{-6}$	1
chaînes fluorées	10.7	$3.97 \times 10^{-6}$	0.1
couche de passage	4.1	$4.26 \times 10^{-7}$	0
monocouche greffée d'OTS	19.7	$3.5 \times 10^{-6}$	2.2
substrat (Si)		$7.3 \times 10^{-6}$	3.1

**Tab. 3.3** – Modèle théorique à 6 couches d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM déposé sur une plaquette de silicium silanisée. Une couche intermédiaire a été introduite entre le film déposé et la couche greffée d'OTS. Sans cette couche, l'ajustement est de qualité insuffisante.

de la monocouche d'OTS. Une hypothèse semblable a été proposée lors d'expériences de réflectivité des neutrons sur des films de Langmuir-Blodgett transférées sur des substrats silanisés [Fra+96b ; Fra+96a ; Hol+01]. L'épaisseur totale du film déposé est alors de 44.5 Å, ce qui correspond à l'épaisseur d'un film libre. La somme de l'épaisseur de la couche d'OTS et de la couche intermédiaire est de 23.8 Å, ce qui correspond à l'épaisseur mesurée sur les couches auto-assemblées d'OTS avant le dépôt. Le modèle explique donc la diminution apparente de l'épaisseur totale du film. La différence entre les densités électroniques obtenues pour les strates correspondant aux chaînes fluorées ne provient pas d'une différenciation entre les couches mais reste comprise dans la marge d'erreur. La structure du film déposé est donc peu différente de celle du film déposé sur un substrat de silicium gravé par  $NH_4F$ .

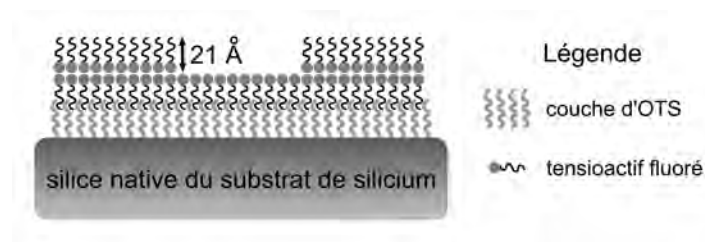
Ensuite, les paramètres structuraux de cette couche peuvent paraître étonnants : la rugosité interfaciale est nulle et la densité électronique est faible. En effet, le modèle ne

considère que des couches indépendantes et ce n'est pas le cas, le modèle n'est donc pas parfaitement adapté à la description du phénomène de pénétration des chaînes. Cela peut également expliquer les faibles rugosités interfaciales déduites de l'ajustement, et les désaccords restant entre la courbe expérimentale et la courbe théorique, notamment pour  $q_z$  compris entre  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0.13 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Fig. 3.12** – Image AFM de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  de la topographie d'une surface du dépôt d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM sur une plaquette de silicium silanisée.

Une caractérisation par AFM permet de compléter ce modèle. La couverture de surface observé est très élevée et ne comporte quasiment aucun défaut macroscopique. La topographie de la surface observée par AFM (figure 3.12) ne présente que quelques défauts sur une surface de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . La profondeur de ces imperfections est uniforme et est égale à  $21 \pm 2 \text{ \AA}$ . Cela correspond à l'épaisseur d'une monocouche de tensioactifs. Cette valeur a été obtenue en moyennant 10 différents profils topographiques choisis arbitrairement sur l'image AFM. Il est intéressant que les défauts créés lors de l'adhésion du film ne concernent que la monocouche supérieure. Ce phénomène, différent de celui observé sur les dépôts effectués sur le silicium gravé terminé Si-H, semble soutenir l'hypothèse de pénétration des queues des tensioactifs dans la monocouche greffée. Le schéma 3.13 dépeint la structure supposé d'un film transféré comportant un défaut.



**Fig. 3.13** – Schéma de la structure supposée d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM déposé sur une surface de silicium silanisée.

### 3.2.4 Conclusions

Les phénomènes d'adsorption des films de tensioactifs sont donc très différents sur les substrats silanisés et sur les substrats de silicium gravés par  $\text{NH}_4\text{F}$ . En effet, alors que la plupart des films de tensioactifs peuvent être déposés à la surface des plaquettes

de silicium gravées, les tensioactifs à chaînes alkyles adhèrent mal, voire démouillent généralement sur les surfaces silanisées par l'octadécyltrichlorosilane (OTS) qui sont pourtant hydrophobes et lisses. En revanche, les tensioactifs à chaînes fluorées montrent une adhésion remarquable sur les monocouches auto-assemblées d'OTS. Très peu de défauts sont créés au cours du transfert et ces imperfections n'affectent qu'une seule couche de tensioactifs. Tout cela est attribué à une pénétration de la monocouche d'OTS par les queues des tensioactifs. Le dépôt de films de tensioactifs sur les surfaces silanisées par OTS est donc probablement limité aux tensioactifs fluorés.

### 3.3 Perspectives

#### 3.3.1 Traitement de silanisation par greffage de perfluorosilanes

Comme les tensioactifs fluorés adhèrent sur les monocouches auto-assemblées d'OTS, il serait intéressant de voir si les tensioactifs alkylés peuvent être déposés sur les monocouches de silane perfluorés.

En effet, des monocouches auto-assemblées de chaînes fluorocarbonées peuvent être greffées à la surface des oxydes par la même réaction de silanisation. Brzoska *et al.*[BBAR94] ont greffé des chaînes de  $C_8F_{17}(CH_2)_2SiCl_3$  et de  $C_{10}F_{21}(CH_2)_2SiCl_3$  sur la silice native de plaquettes de silicium. Les tensions superficielles de ces surfaces sont extrêmement faibles, de l'ordre de 6 mN/m. En phase liquide, la réaction doit être remarquablement contrôlée, sous atmosphère inerte et très sèche. En effet, les perfluorosilanes réagissent rapidement et polymérisent entre eux en présence d'eau. De plus les monocouches sont plus homogènes lorsque la réaction est effectuée à basse température (5 °C). En phase gazeuse, des réacteurs spécifiques permettent de contrôler la réaction et d'obtenir des monocouches auto-assemblées homogènes [Kas+05]. L'énergie superficielle est en générale divisée par deux par rapport à une monocouche d'alkylsilane de nature chimique comparable.

En l'absence de réacteur en phase gazeuse ou de boîte à gants, les essais de production de couches auto-assemblées de perfluorosilanes<sup>1</sup> n'ont pas donné de bons résultats. Il serait cependant intéressant de pouvoir obtenir des substrats fluorosilanisés lisses et homogènes pour faire des essais de dépôts.

#### 3.3.2 Autres substrats envisageables pour le transfert de films minces de tensioactifs

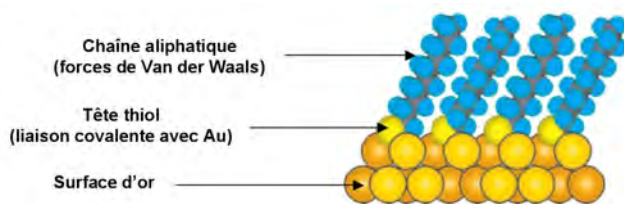
Des substrats de nature différente sont également envisageables. Comme les substrats doivent impérativement être hydrophobes et faiblement rugueux, deux autres possibilités viennent à l'esprit : les monocouches auto-assemblées d'alkylthiols sur les surfaces d'or [Ulm91; Ulm96] et les surfaces de graphite de type HOPG ("highly ordered pyrolytic graphite"). Ces substrats sont classiquement utilisés en microscopie à effet tunnel car ils sont atomiquement plats, de bons conducteurs électriques et inertes chimiquement à l'air [Pop07].

---

<sup>1</sup>le composé  $C_6F_{13}(CH_2)_2SiCl_3$ , fourni par Sigma Aldrich, a été utilisé

### Monocouches auto-assemblées de thiols sur les surfaces d'or

Les surfaces d'or utilisés sont généralement des couches évaporées sur mica où la surface obtenue correspond à la face cristalline (111) du réseau de l'or. Lorsque la surface est correctement préparée (c'est-à-dire recuite à des températures de l'ordre de 500 °C en la "flamant" par un brûleur au butane), la surface d'Au(111) est atomiquement plane et présente des terrasses triangulaires dont la longueur caractéristique est de l'ordre de 100 nm.



**Fig. 3.14** – Schéma d'une monocouche de décane-thiol sur une surface d'or (111) (tiré de [Pop07]).

La chimisorption de chaînes comportant un groupement thiol permet alors d'obtenir une surface hydrophobe. La figure 3.14 schématise la monocouche formée par des molécules de décane-thiol sur la surface d'Au(111). La fonction thiol se lie à l'or par une liaison homolytique or-soufre. Les molécules forment un réseau hexagonal dont la maille élémentaire a pour longueur 5 Å. Les chaînes aliphatiques forment un angle de  $\approx 30^\circ$  avec la normale à la surface. Les interactions hydrophobes additionnelles entre les chaînes contribuent à leur stabilisation dans le plan vertical [Pop07].

L'angle de contact avec l'eau des monocouches de décane-thiol, par exemple, est proche de  $110^\circ$  [CSY07]. Cette valeur correspond à celle des monocouches auto-assemblées d'OTS sur le silicium car leurs natures chimiques sont similaires. Des comportements proches sur les substrats silanisés et les substrats d'or couverts d'une monocouche de thiols seraient donc attendus lors du dépôt de films minces de tensioactifs.

### Le graphite HOPG

Le graphite est une forme thermodynamiquement stable du carbone. Il possède une structure en feuillets. Les substrats de graphite HOPG sont disponibles commercialement. Les échantillons doivent être clivés à l'aide de ruban adhésif pour préparer une surface atomiquement plane et non-contaminée. Les terrasses formées ont été caractérisées par microscopie à effet tunnel (STM) et ont une longueur caractéristique de l'ordre du micromètre [Pop07]. L'angle de contact avec l'eau est de l'ordre de  $80^\circ$  [Zha+06b].

Par manque de temps, ces substrats, à la fois hydrophobes et atomiquement plans, n'ont cependant pas été testés pour le transfert de films noirs ou gris de tensioactifs.

## Conclusion

Des films minces stabilisés par différents types de tensioactifs ont été déposés sur des substrats solides silanisés par la méthode décrite précédemment (voir le paragraphe

2.1.2 p. 52). Cependant, les films de tensioactifs à queue alkylée, qu'ils soient ioniques (SDS, CTAB) ou neutre ( $C_{12}E_6$ ) démoillent sur de telles surfaces. Seuls les films de tensioactifs fluorés ( $C_6F_{13}$ -SOTHAM) présentent une bonne adhésion sur les surfaces silanisées. La couverture de surface des films déposés est importante et le transfert des bicouches est aisé. L'hypothèse d'une pénétration des chaînes fluoroalkyles à l'intérieure de la monocouche de silane a été développée pour expliquer ce curieux phénomène. D'autres substrats, comme des surfaces fluorosilanisées, des échantillons de graphite pyrolytique hautement organisé (HOPG) ou encore des surfaces cristallines d'or couvertes de monocouches auto-assemblées d'alkanethiols, pourraient être étudiés dans le futur lors de la déposition de films minces de tensioactifs. Cela permettrait d'étendre le nombre de substrats possibles pour cette méthode et de fournir de nouvelles informations sur les bicouches de tensioactifs ainsi que de nouvelles idées pour des applications futures.

*Thin films stabilized by different surfactant types have been deposited on silanized solid substrates by the method described previously (see paragraph 2.1.2 p. 52). However the films of alkylated surfactants, whether ionic (e.g. SDS, CTAB) or nonionic (e.g.  $C_{12}E_6$ ), are dewetting on such substrates. Only fluorosurfactant thin films have a good adhesion on the silanized surface. The surface coverage of the transferred film is high and the transfer itself is done easily. Penetration of the fluoroalkyl chains into the monolayer of silane is assumed to explain this curious phenomenon. Other substrates, such as fluorosilanized substrates, highly oriented pyrolytic graphite or gold crystalline surfaces covered with alkanethiols monolayers could be studied in the future to further expand the range of the possible substrates. Therefore these substrates would provide additional information on the surfactant films as well as opportunities for new applications.*





## Chapitre 4

# Dépôts de nanoparticules individuelles confinées dans des bicouches de tensioactifs

*Entropy is decreasing by the second, Will. Are you using Dream Topping in any of your nanomachines?*

JASPER FFORDE, *Lost in a good book*

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Confinement de nanoparticules dans une bicouche déposée . . .</b>	<b>107</b>
4.1.1	Confinement par évaporation ultra-rapide . . . . .	107
4.1.2	Dépôt de nanoparticules d'or . . . . .	107
4.1.3	Conclusions . . . . .	111
<b>4.2</b>	<b>Dépôt de nanocristaux de silicium . . . . .</b>	<b>111</b>
4.2.1	Synthèse et caractéristiques des nanocristaux . . . . .	112
4.2.2	Dispersion et stabilité . . . . .	112
4.2.3	Influence de la concentration en nanocristaux . . . . .	113
4.2.4	Applications . . . . .	115
4.2.5	Bilan . . . . .	117
<b>4.3</b>	<b>Dépôt de nanotubes de carbone . . . . .</b>	<b>118</b>
4.3.1	Dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau . . . . .	118
4.3.2	Dépôt et caractérisation des films déposés . . . . .	120
4.3.3	Densification par ajout de polymère . . . . .	123
4.3.4	Bilan . . . . .	125
	<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>126</b>

---

Ce chapitre est motivé par l'étude du confinement de nanoparticules à l'intérieur des bicouches de tensioactifs transférées sur des substrats solides. Pour ce faire, les nanoparticules doivent être dispersées dans une solution aqueuse de tensioactifs, ces derniers servant également à stabiliser les films libres. Notre première idée consiste à tenter de déposer les films formés à partir de ces solutions à un stade de drainage incomplet où ils comportent encore un cœur aqueux relativement épais. Des nanoparticules doivent alors être dispersées au sein du film. Après le dépôt, l'eau contenue au cœur du film s'évapore instantanément, ce qui doit conduire au confinement des nanoparticules à l'intérieur des bicouches déposées. Ce procédé sera tout d'abord testé pour confiner des nanoparticules d'or et des nanocristaux de silicium qui sont de nature hydrophile et ne nécessitent donc pas d'étape de dispersion. Ensuite, nous étendrons cette méthode au confinement de nanoparticules hydrophobes, dans notre cas, des nanotubes de carbone monofeuillets dispersés dans l'eau par un tensioactif anionique.

*The aim of this chapter is the study of the confinement of nanoparticles inside surfactant bilayers transferred onto solid substrates. First, the nanoparticles must be dispersed in a surfactant aqueous solution, the surfactants being also used for stabilizing the freestanding films. Our first idea leads us to try and deposit such films when the drainage is incomplete and a relatively thick aqueous core is still present in the film. At this point, some nanoparticles must be dispersed within the film. Instant drying of the solvent follows the deposition and must lead to the confinement of the nanoparticles within the transferred bilayer. This process will first be tried out on hydrophilic nanoparticles, such as gold nanospheres and silicon nanocrystals. Such particles do not demand a dispersion step. Then we will try to widen this method to the confinement of hydrophobic particles, in our case, single-walled carbon nanotubes dispersed in water using an anionic surfactant.*

## 4.1 Processus de confinement de nanoparticules à l'intérieur d'une bicouche de tensioactifs déposée sur substrat solide

Il a été démontré aux chapitres 2 et 3 que le dépôt de films de tensioactifs relativement épais, c'est-à-dire de films "gris" (d'épaisseur comprise entre 300 et 800 Å) ou "noirs communs" (d'épaisseur comprise entre 50 et 300 Å), n'affectait pas ou peu la structure de la bicouche déposée. En effet, après le dépôt, l'eau contenue au cœur du film sèche très rapidement et les deux parois de tensioactifs initialement séparées par le solvant sont réunies. Le dépôt de films plus épais ne mène en revanche qu'à l'adhésion d'une monocouche de tensioactifs car la portée des interactions attractives entre les parois du film est inférieure à l'épaisseur du film considéré.

### 4.1.1 Confinement des nanoparticules par évaporation ultra-rapide

Ces constatations nous ont amenés à imaginer une méthode simple de confinement des nanoparticules entre les deux parois du film déposé. En déposant des films encore épais (au stade gris) formés à partir de solutions de tensioactifs et de nanoparticules, le cœur aqueux du film contient *a priori* des nanoparticules. Après le dépôt du film, l'échantillon est retiré de la cellule de dépôt à l'atmosphère saturée en vapeur d'eau et l'eau encore présente entre les parois du film sèche en quelques dizaines de millisecondes. Les nanoparticules devraient alors être "emprisonnées" par les parois de tensioactifs. Cette idée est présentée de façon schématique sur la figure 4.1.

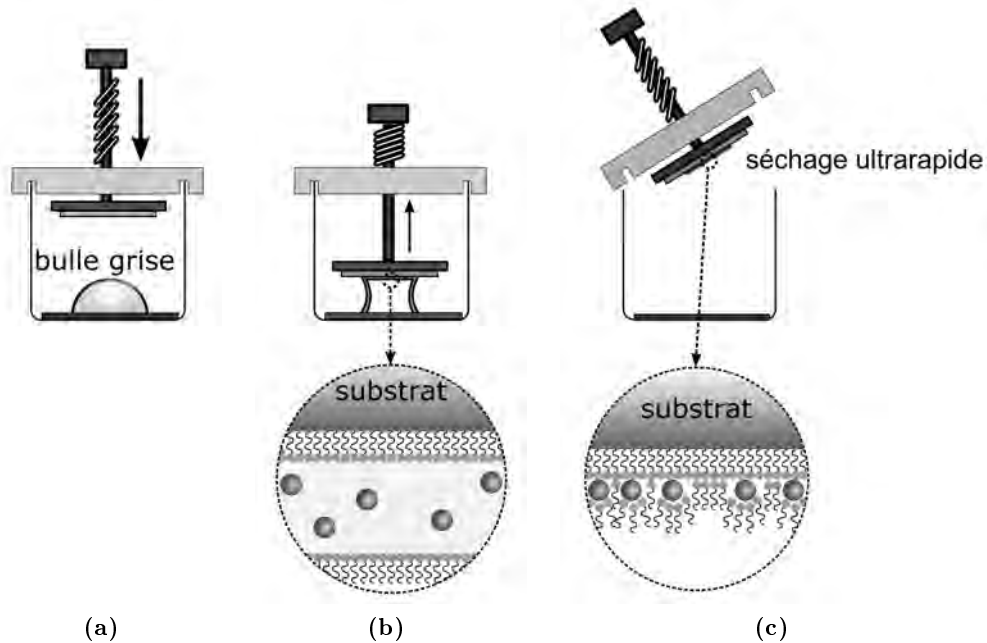
Pour confiner les nanoparticules dans la bicouche déposée, il faut donc que les particules soient hydrophiles ou bien solubilisées dans l'eau. Nous présenterons deux types différents de nanoparticules à titre d'exemple : d'une part, des nanosphères d'or hydrophiles et parfaitement dispersées en solution aqueuse ; d'autre part, des nanotubes de carbone, particules anisotropes et hydrophobes mais solubilisés dans l'eau à l'aide d'un tensioactif (dodécylbenzène sulfonate de sodium SDBS).

### 4.1.2 Dépôt de nanoparticules d'or

#### Préparation des solutions de tensioactifs et de nanoparticules d'or

Les colloïdes d'or sont un exemple typique de nanoparticules hydrophiles et ont donc servi de premier "test" pour cette méthode. Nous avons utilisé des nanoparticules obtenues commercialement (référence GC10), fournies par British Biocell International (BBInternational). Les particules utilisées sont sphériques, de diamètre égal à 9.6 nm et leur dispersion en taille est inférieure à 15%. Elles sont dispersées en solution aqueuse à la concentration de  $5.7 \times 10^{12}$  nanoparticules/mL.

Les solutions colloïdales d'or sont ensuite diluées goutte à goutte dans des solutions de tensioactifs fluorés  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et de chlorure de calcium placées sous agitation magnétique. L'utilisation de ces tensioactifs fluorés pour stabiliser les films présente plusieurs avantages : tout d'abord, les films libres de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM sont remarquablement stables ; de plus, ils sont aisés à déposer et peuvent être déposés sur divers substrats comme des surfaces de silicium orientées (111) gravées par  $NH_4F$  ou bien des surfaces de silice silanisées par greffage de chaînes alkyles.



**Fig. 4.1** – Étapes du processus menant au confinement de nanoparticules dans une bicouche de tensioactifs déposée sur substrat solide : (a) Une bulle est formée à partir d'une dispersion de tensioactifs et de nanoparticules dans la cellule de dépôt présentée précédemment (p. 52). (b) Le substrat hydrophobe est approché de la bulle grise-argentée. (c) La bulle est rompue et l'échantillon est immédiatement ôté de la cellule de dépôt. L'eau contenue dans le film déposé sèche alors rapidement ce qui conduit à l'emprisonnement des particules par les parois du film.

Le chlorure de calcium est ajouté pour obtenir une meilleure couverture lors du dépôt des films sur des substrats de silicium gravé (voir chapitre 2 p. 75). Les concentrations finales sont les suivantes :

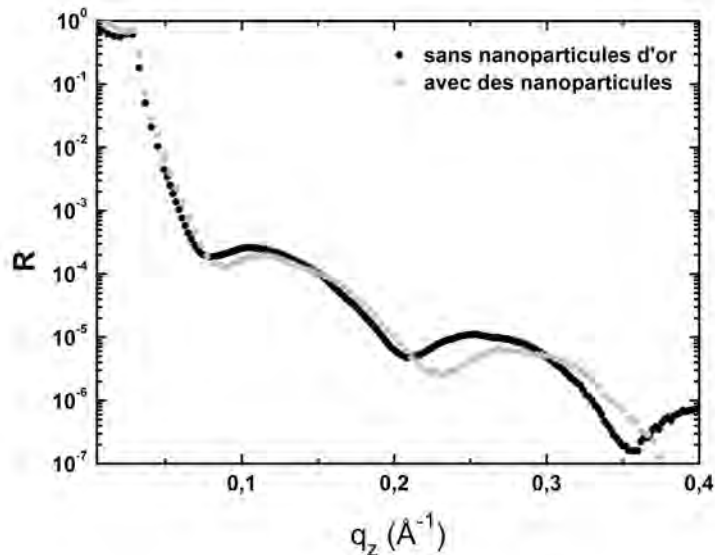
- [nanoparticules d'or] =  $2.85 \times 10^{12}$  /mL,
- [C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-SOTHAM] = 0.8 mmol/L,
- $0.8 \text{ mmol/L} \leq [\text{CaCl}_2] \leq 10 \text{ mmol/L}$ .

Les films libres obtenus à partir de ces solutions sont stables et aisément transférables sur substrat solide. Nous avons déposé des films de couleur grise, d'épaisseur alors proche de 800 Å.

### Caractérisation des films déposés

Les films déposés sont ensuite caractérisés par réflectivité des rayons X et AFM. Ces techniques de caractérisation sont décrites en annexes A et B. Sur les courbes de réflectivité, peu de différences sont observées entre les courbes mesurées sur des échantillons avec et sans nanoparticules (voir figure 4.2). D'après ces données, les films déposés à partir de solutions contenant des nanoparticules sont un peu moins épais, soit environ 3 Å plus minces, et un peu plus rugueux. Cela signifie que la structure de la bicouche de tensioactif est légèrement affectée et que la densité de nanoparticules

présentes dans le film déposé est probablement trop faible pour être détectée par cette technique.



**Fig. 4.2** – Courbes de réflectivité des rayons X de deux films déposés de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et  $CaCl_2$  en présence ou non de nanoparticules d'or. Dans ce dernier cas, la concentration en nanoparticules est égale à  $2.85 \times 10^{12}$  particules/mL en solution.

En effet, la densité surfacique en nanoparticules peut être déduite par un rapide calcul du volume de solution contenue dans la bicouche déposée sur la surface. Au moment du contact avec le substrat, la bulle forme un cylindre sur le substrat et le volume  $V$  déposé est :

$$V \approx 2\pi R^2 e \quad (4.1)$$

pour une bulle hémisphérique de rayon  $R$  et d'épaisseur  $e$  juste avant le dépôt.

Pour une concentration en nanoparticules de  $C = 2.85 \times 10^{12}$  particules/mL, le nombre de particules déposées  $N$  est alors de

$$N = CV \approx 2\pi CR^2 e \quad (4.2)$$

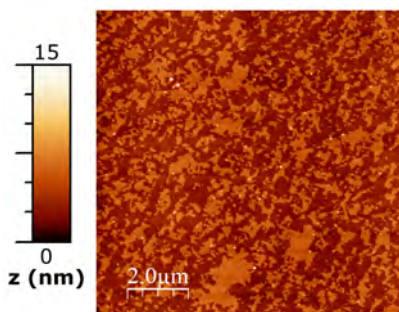
La surface du dépôt est proche de  $\pi R^2$ . La densité surfacique attendue est donc de :

$$d_S \approx 2Ce \quad (4.3)$$

Pour une épaisseur de film de l'ordre de  $800 \text{ \AA}$  et une concentration volumique de  $2.85 \times 10^{12}$  nanoparticules/mL, la densité surfacique attendue est alors d'environ  $0.5$  nanoparticules/ $\mu\text{m}^2$ . Cette valeur est effectivement trop faible pour être détectée par réflectivité des rayons X.

Les résultats d'AFM confirment ce calcul. La figure 4.3 présente une image d'AFM de la topographie de la surface d'un film déposé sur substrat solide. Le film a été formé à partir d'une solution de nanoparticules d'or de  $10 \text{ nm}$  de diamètre, de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et de  $CaCl_2$  et déposé sur une plaquette de silicium gravée par  $NH_4F$  lorsqu'il était de

couleur grise-argentée. L'image 4.3 est typique des observations effectuées par AFM sur cet échantillon.



**Fig. 4.3** – Image d'AFM en topographie obtenue en mode vibrant ("tapping") sur la surface d'un film gris de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM (0.8 mmol/L),  $CaCl_2$  (10 mmol/L), et de nanoparticules d'or, déposé sur un substrat de silicium gravé par  $NH_4F$ .

Le logiciel de traitement d'images ImageJ<sup>1</sup> permet de compter les particules sur l'image 4.3. La densité de nanoparticules déduite est d'environ 1 nanoparticule/ $\mu m^2$ . Considérant l'erreur sur l'épaisseur du film, sur la concentration de particules obtenue par dilution lors des expériences et sur le comptage des particules par ImageJ, l'accord entre la valeur attendue et la valeur expérimentale est acceptable. De plus, il est prévisible que la densité surfacique ne soit pas parfaitement homogène sur tout l'échantillon, et les mesures d'AFM ne permettent d'observer qu'une faible fraction de la surface totale du dépôt.

Par ailleurs, la bicouche de tensioactifs confinant semble particulièrement déchirée et présente de nombreux "trous" sur l'image 4.3. La hauteur mesurée sur ces zones correspond à la hauteur d'une bicouche de tensioactif<sup>2</sup>. La couverture de surface par cette bicouche est  $\approx 40\%$ . Le dépôt d'un film comparable stabilisé par les mêmes tensioactifs et dans des conditions identiques mène à une couverture de surface largement supérieure et peu de défauts sont visibles sur le film (voir chapitre 2 p. 73). Ceci prouve que la présence de nanoparticules dans le film induit la présence de défauts dans la bicouche. En effet, les nanoparticules induisent une distorsion dans l'organisation des parois de tensioactifs, ce qui peut jouer sur l'adhésion des tensioactifs sur le substrat ou sur la réorganisation des tensioactifs au moment de l'évaporation du solvant.

On observe également quelques agrégats de particules (les points blancs les plus brillants et les plus gros sur l'image 4.3) mais la majeure partie des nanoparticules est déposée individuellement. Les hauteurs des nanoparticules individuelles ont été mesurées sur cette image et moyennées à  $\approx 8.9$  nm avec un écart-type sur la mesure de 1.1 nm. La hauteur attendue est de 9.6 nm mais il est difficile d'obtenir des valeurs absolues par des mesures d'AFM.

<sup>1</sup>Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2007

<sup>2</sup>La valeur moyenne de la hauteur mesurée par AFM est en effet environ égale à 3.8 nm avec un écart-type sur la mesure de 0.2 nm. Cette hauteur est proche de la valeur attendue bien qu'il soit difficile de mesurer des valeurs absolues de hauteur par AFM

### 4.1.3 Conclusions

D'après ces résultats, le dépôt de film épais et le séchage subséquent permettent donc le confinement de nanoparticules dans les bicouches transférées sur les substrats solides. La densité surfacique de nanoparticules dépend de la concentration initiale en colloïdes dans la solution utilisée pour former les films. Cette méthode présente d'autres avantages pour le dépôt de nanoparticules individuelles : elle est facile à mettre en œuvre, rapide, et permet la couverture de plusieurs dizaines de  $\text{cm}^2$ . En revanche, quelques agrégats d'or sont également déposés sur le substrat. Cette méthode est également applicable à des nanoparticules de nature semblable, comme par exemples les particules métalliques et d'oxydes métalliques.

## 4.2 Dépôt de nanocristaux de silicium

Notre méthode de dépôt a suscité l'intérêt de collègues<sup>3</sup> travaillant sur la synthèse et la caractérisation de nanocristaux de silicium.

Ces nanocristaux présentent plusieurs propriétés avantageuses :

- d'une part, ils présentent des propriétés photoluminescentes induites par confinement quantique dès lors que leur taille devient comparable au rayon de Bohr de l'exciton. Le silicium étant un semi-conducteur à gap indirect, cet effet est spectaculaire puisque l'on passe d'un matériau massif inactif à des nanocristaux au rendement quantique proche de un. Le comportement spécifique du silicium, par rapport aux nanocristaux de semi-conducteurs "classique" à gap direct, est l'objet de nombreuses recherches pour comprendre en particulier les effets d'interaction entre nanocristaux et de durée de vie de la photoluminescence [Gui+04 ; Del+06]. Pour ces recherches, il est fondamental de savoir contrôler l'élaboration de films minces de nanocristaux de silicium. De surcroît, les propriétés de photoluminescence des nanocristaux de silicium ouvrent la voie à l'utilisation du silicium, matériau incontournable en micro-électronique, pour des applications futures dans les domaines de l'optoélectronique ou du marquage médical.
- d'autre part, ils peuvent être utilisés comme catalyseurs lors de la synthèse de nanotubes de carbone sur des substrats de chrome. De même, pour ces applications, il est nécessaire de contrôler la densité en nanocristaux déposés sur la surface.

La réalisation de films de densité contrôlée de nanocristaux de silicium, ou même leur immobilisation sur différents types de substrats, n'est pas aisée. Les nanocristaux de silicium simplement dispersés dans l'éthanol, puis évaporés sur différents substrats, s'agrègent. Il est donc difficile d'étudier leurs propriétés individuelles ou de les utiliser pour les applications décrites ci-dessus. C'est pourquoi nous souhaitons étudier leur dépôt par confinement dans des bicouches de tensioactifs.

---

<sup>3</sup>C. Reynaud, N. Herlin-Boime, O. Guillois, M. Mayne, C. Castro, F. Lacour du Service de Physique des Atomes et Molécules (SPAM), Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay



### 4.2.1 Synthèse et caractéristiques des nanocristaux

Les nanocristaux utilisés pour cette étude ont été synthétisés au Service de Physique des Atomes et Molécules (SPAM)<sup>4</sup>. Des quantités pondérables de nanocristaux de silicium sont obtenues par pyrolyse laser de silane [Lac+07]. Cette synthèse permet notamment l'obtention directe de nanocristaux sphériques de diamètre ajustable (de 4 à 30 nm). Au contact de l'air, elles sont passivées par une couche d'oxyde SiO<sub>2</sub> amorphe sur une épaisseur de quelques couches atomiques (typiquement 15 Å). Les nanocristaux sont donc hydrophiles. Les cristaux de diamètre inférieur à 9 nm présentent après passivation à l'oxygène ambiant une photoluminescence intense.

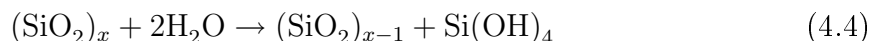
Les particules dont nous disposons sont initialement à l'état de poudre de couleur brune. Nous disposons de deux diamètres de nanocristaux :

1. des nanocristaux de diamètre égal à 5 nm sont photoluminescents et nos collaborateurs du SPAM souhaitent étudier les propriétés optiques des nanocristaux individuels ;
2. des nanocristaux de diamètre égal à 16 nm, non photoluminescents, mais pouvant être utilisés comme catalyseurs lors de la synthèse de nanotubes de carbone.

### 4.2.2 Dispersion et stabilité

Les dispersions sont réalisées par sonication de poudres de nanocristaux dans de l'eau milliQ (Millipore), en présence de tensioactifs C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>-SOTHAM à la concentration  $C_S = 8 \times 10^{-4}$  mol/L. L'appareil utilisé pour la dispersion est une sonde à ultrasons Bioblock Scientific (modèle Vibra Cell) de fréquence égale à 20 kHz et utilisé à 40% de sa puissance maximale (valeur limite pour les micro-sondes). La couleur de la dispersion varie d'orangé à brun selon la concentration en nanocristaux de silicium.

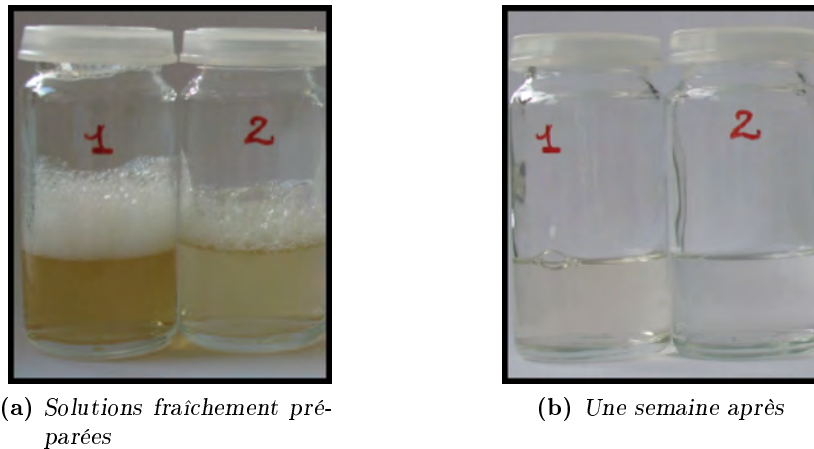
Lors de nos travaux, nous avons observé une décoloration progressive des dispersions avec le temps. Cette observation est interprétée comme le résultat de l'hydrolyse de la couche d'oxyde dont les particules sont recouvertes. En solution aqueuse, la silice se dissout selon la réaction d'hydrolyse suivante :



Cette réaction attaque tout d'abord la couche de passivation des nanoparticules. Lorsque les particules ne sont plus passivées, le silicium s'oxyde de nouveau en présence d'eau et le processus se poursuit tant que la solubilité de la silice le permet et peut conduire à la disparition totale des nanocristaux de silicium. Les photographies 4.4-a et b en sont la démonstration.

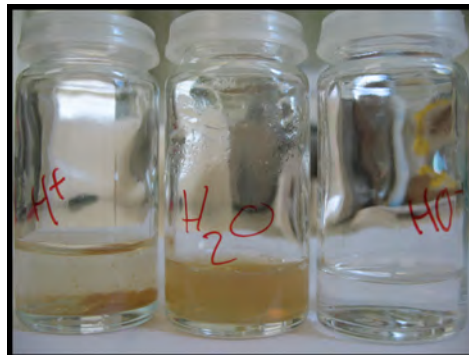
La limite de solubilité de la silice dans l'eau est assez faible, de l'ordre de 0.1 g/L à température ambiante, et dépend très peu du pH jusqu'à ce que celui-ci atteigne 9. Au delà, la molécule de Si(OH)<sub>4</sub> s'ionise et la solubilité de la silice peut atteindre des valeurs bien plus élevées, par exemple 4 g/L à pH 11. Lors de nos expériences, les fractions massiques en nanocristaux varient entre 0.01 et 10 g/L. Pour les nanocristaux de plus grand diamètre (16 nm), cela correspond à des fractions volumiques en silice

<sup>4</sup>DSM/IRAMIS/SPAM, Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay



**Fig. 4.4** – (a) : photographies prises immédiatement après la dispersion de nanocristaux de silicium dans l'eau (figure (a)) aux concentrations massiques de 0.1 g/L et de 0.05 g/L.  
 (b) : photographies des mêmes solutions une semaine après la dispersion. La décoloration progressive des solutions est le résultat de la réaction d'hydrolyse de la silice dans l'eau.

allant de  $2 \times 10^{-4}$  g/L à  $2 \times 10^{-1}$  g/L. L'hydrolyse de la couche de passivation des nanoparticules est donc presque toujours totale.



**Fig. 4.5** – Influence du pH sur la dispersion des nanocristaux de silicium dans l'eau. Les photographies sont prises 3 heures après la préparation des dispersions. Au centre, à un pH  $\approx 7$ , la suspension semble stable. A gauche, à un pH  $\approx 1$ , les particules s'agrègent. A droite, à un pH  $\approx 12$ , la solution est incolore, les particules ont été entièrement hydrolysées en quelques heures.

Nous retiendrons de ces observations qu'il est préférable d'utiliser des dispersions fraîchement préparées lors de nos expériences, de pH neutre. Une fois le dépôt effectué, les nanoparticules sont stables à l'air.

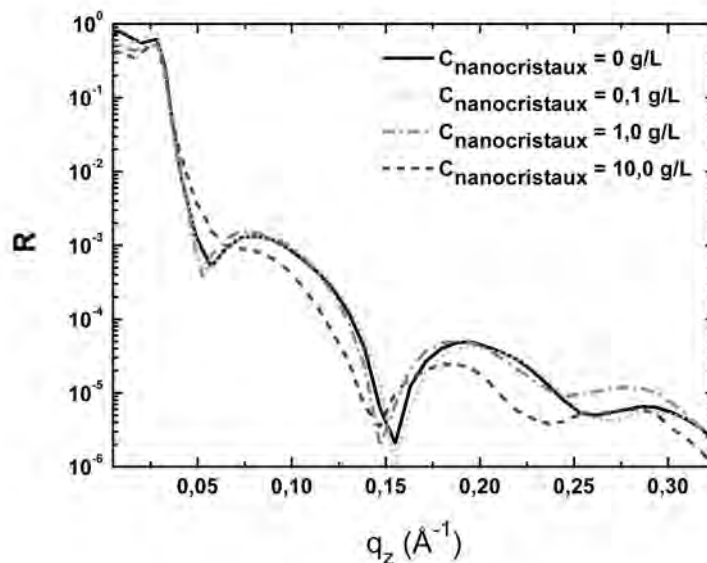
### 4.2.3 Effet de la concentration en nanocristaux sur la qualité des dépôts

Nous avons tout d'abord étudié le dépôt de films gris formés à partir de suspensions de tensioactifs  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et de nanocristaux de silicium en faisant varier la concentration massique en nanocristaux. Pour cette étude préliminaire, nous avons choisi d'utiliser des nanocristaux de diamètre 16 nm qui, de par leur taille, sont aisés-

ment caractérisables à l'AFM. Les films sont transférés sur des plaquettes de silicium silanisées. Le protocole de silanisation est décrit au chapitre 3. Cette étude est réalisée sur des substrats silanisés car les futures applications et caractérisations nécessitent également des surfaces de même nature. Les applications optiques peuvent demander la mise en œuvre de matériaux transparents, par exemple du verre silanisé, et la synthèse de nanotubes de carbone exige le dépôt sur des surfaces de chrome, sur lesquelles les nanotubes ne "poussent" pas.

Plusieurs dépôts ont été réalisés afin d'estimer l'influence de la fraction massique en particules sur la qualité des dépôts. Remarquons tout d'abord que la présence de nanocristaux accélère le drainage du film. Plus la concentration massique en particules est élevée et plus le temps de drainage nécessaire à l'obtention de films gris est court. Cet effet est particulièrement marqué pour des fractions massiques importantes, supérieures au g/L.

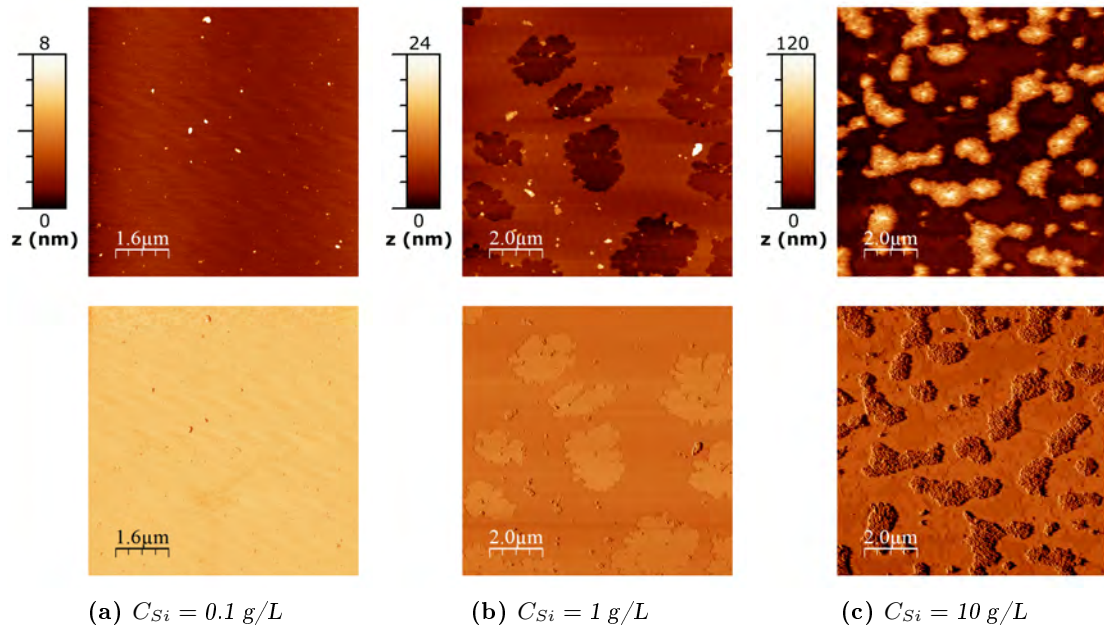
De même que lors des expériences précédentes, les dépôts ont été caractérisés par réflectivité des rayons X. Lorsque la fraction massique en nanocristaux est inférieure à 1 g/L, peu de différences sont observées entre les courbes de réflectivité mesurées sur des films de tensioactifs avec ou sans nanocristaux (voir figure 4.6). L'épaisseur totale des films varie peu. En revanche, au-delà de cette concentration, les franges de la courbe de réflectivité deviennent mal définies, ce qui signifie que le film déposé est inhomogène et rugueux.



**Fig. 4.6** – Courbes de réflectivité des rayons X mesurées sur des films déposés de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et de nanocristaux de silicium à différentes concentrations massiques initiales.

L'influence de la concentration en nanocristaux sur la qualité des dépôts a été plus précisément déterminée par des mesures d'AFM. Les images obtenues pour trois fractions massiques différentes sont présentées sur les figures 4.7 a, b et c. Pour chacune des images, l'image en topographie et l'image correspondant à l'erreur à la consigne sont montrées. Cette dernière recèle de nombreuses informations lorsque des agrégats sont

déposés sur le substrat, comme cela est visible sur la figure 4.7-c.



**Fig. 4.7** – Images d'AFM en topographie (en haut) et en erreur à la consigne (en bas) de dépôts de nanocristaux de silicium confinés dans des films de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM déposés sur des plaquettes de silicium silanisées.

Pour obtenir des nanoparticules isolées, il est nécessaire de se placer à des concentrations inférieures à 1 g/L. Au delà, les particules s'agrègent et la qualité du dépôt est insuffisante.

À la concentration massique de 0.1 g/L, la densité surfacique en particules (individuelles et agrégats) est alors estimée à environ 1.6 nanocristaux/ $\mu\text{m}^2$  par comptage des nano-objets à l'aide d'ImageJ. Cette valeur est assez proche de la densité surfacique attendue (0.8 nanocristaux / $\mu\text{m}^2$  d'après l'équation 4.3). La différence entre ces valeurs est expliquée par les variations probables de la densité surfacique en différents endroits du dépôt. En effet, la surface couverte par une mesure AFM n'est que de 64  $\mu\text{m}^2$ . Le dépôt couvre plusieurs  $\text{cm}^2$ , des inhomogénéités locales de densité surfacique sont donc prévisibles.

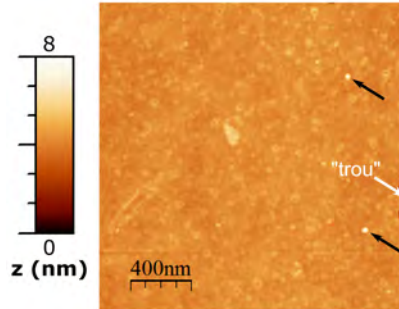
#### 4.2.4 Applications

Pour les mesures en optique et les essais en catalyse, les concentrations massiques en nanocristaux de silicium dans les dispersions aqueuses sont fixées à des valeurs largement inférieures à 1 g/L, afin d'éviter l'agrégation des nano-objets.

#### Mesure de la photoluminescence de nanoparticules individuelles

Les applications en optique peuvent exiger l'utilisation de substrats transparents. L'utilisation de verre silanisé a donc été testée. L'image 4.8 présente une caractérisation

AFM du dépôt sur verre silanisé d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM confinant des nanocristaux de silicium de diamètre 5 nm. La concentration initiale en nanocristaux est de 0.2 g/L et la densité surfacique obtenue est de l'ordre de 0.5 nanocristaux/ $\mu m^2$ . La hauteur des particules mesurées par AFM est de 4 nm, ce qui est proche de la valeur attendue.



**Fig. 4.8** – Image d'AFM de la topographie de la surface du dépôt d'un film de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM et de nanoparticules de silicium (marquées par une flèche). À droite de l'image, un défaut de la bicouche de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM est visible.

Les mesures de photoluminescence des nanocristaux individuellement déposés (sur du verre transparent pour les mesures en transmission et sur des plaquettes de silicium opaques en réflexion) sont réalisées en collaboration avec l'équipe de Bruno Gallas<sup>5</sup>. Malheureusement, le signal détecté se limite à du bruit de fond, quelles que soient les mesures effectuées. Il est possible que la photoluminescence des nanocristaux soit trop faible pour être détectée ou alors qu'elle soit affectée négativement par la présence des tensioactifs.

### Essais de croissance de nanotubes de carbone

L'autre application envisagée consiste en la croissance de nanotubes par catalyse sur des nanocristaux de silicium déposés individuellement sur substrat de chrome. Les nanotubes sont synthétisés par dépôt catalytique en phase vapeur ("catalytic chemical vapor deposition" ou CCVD) par Célia Castro et Martine Mayne du SPAM<sup>6</sup>. Ces expériences permettent l'obtention de nanotubes de carbone multifeuillets et sont décrites plus en détail dans la référence [Her+08]. Pour nos essais, nous souhaitons utiliser des nanocristaux de silicium déposés sur un substrat de chrome afin de contrôler le diamètre des nanotubes produits. L'utilisation de chrome est nécessaire, car ce support empêche la croissance des nanotubes de carbone.

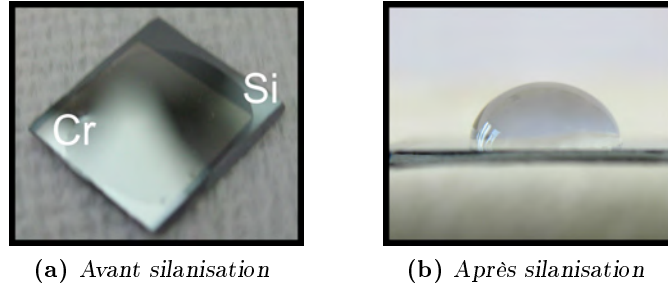
Le substrat choisi est donc une couche mince de 100 nm de chrome évaporé sur plaquettes de silicium. À l'air, ce substrat est donc recouvert d'une mince couche d'oxyde de chrome d'environ 4 nm d'après nos mesures de réflectivité des rayons X<sup>7</sup>. Ce substrat est donc hydrophile (voir photographie 4.9 a). Pour les rendre hydrophobe, nous avons

<sup>5</sup>Institut des Nanosciences de Paris - UMR 7588, 140 rue de Lourmel, 75015 Paris

<sup>6</sup>Service de Physique des Atomes et des Molécules, DSM-IRAMIS-SPAM, Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay

<sup>7</sup>Ces mesures ne seront pas présentées dans ce document dans un souci de concision

suivi le protocole de silanisation décrit dans la référence [Hil+98]. Après traitement, la surface est hydrophobe, comme cela est démontré par la photographie 4.9 b.



**Fig. 4.9** – Photographies montrant l'angle de contact de la surface d'oxyde de chrome silanisée avec l'eau : à gauche, avant la réaction de silanisation, l'angle de contact est proche de  $0^\circ$  ; à droite, après silanisation, l'angle de contact est proche de  $80^\circ$ .

Une fois la surface silanisée, le dépôt est possible et des films gris sont formés à partir d'une solution de  $C_6F_{13}$ -SOTHAM (concentration de  $8 \times 10^{-4}$  mol/L) et de nanocristaux de silicium de 16 nm de diamètre (concentration massique de 0.1 g/L), puis transférés sur substrat solide. La densité surfacique en particules sur les dépôts est alors déterminée par AFM comme étant proche de 0.2 nanocristaux par  $\mu m^2$ . Les échantillons obtenus sont recuits à  $850^\circ C$  pendant 15 min puis des essais de croissance de nanotubes de carbone sont réalisés sur les échantillons.

Observés par microscopie électronique à balayage, des tapis uniformes de nanotubes de carbone d'environ  $40 \mu m$  de long ont crûs sur les surfaces, ce qui est inattendu. Leur présence est attribuée à un fendillement de la couche de chrome pendant le recuit et la synthèse. Il est alors probable que les nanotubes croissent sur le substrat de silicium situé sous la couche de chrome. Pour éviter ce désagrément, ces expériences vont être prochainement reproduites sur des substrats de chrome massif et non en couche mince.

#### 4.2.5 Bilan

Le dépôt de nanocristaux de silicium individuels et bien séparés a été réalisé par notre méthode de confinement par séchage ultrarapide. La concentration de nanocristaux dans les dispersions utilisées pour former les films doit cependant être inférieure à 1 g/L afin d'éviter au maximum l'agrégation des particules dans le film déposé ainsi que la présence de défauts dans le film de tensioactifs. La densité surfacique peut être contrôlée par la concentration des nanocristaux dans la dispersion mais reste limitée à quelques nanocristaux par  $\mu m^2$ .

Les échantillons préparés par cette méthode ont ensuite été utilisés pour des mesures de photoluminescence, qui n'ont pas donné de résultats probants, et pour catalyser la synthèse de nanotubes de carbone par CCVD. Dans ce dernier cas, il semble que les substrats choisis n'aient pas les qualités requises pour le contrôle de la synthèse et des expériences futures vont être tentées en modifiant ces substrats.

Nous souhaitons également développer cette technique à d'autres types de nanoparticules. En particulier, nous souhaitons pouvoir effectuer le dépôt de nanoparticules

hydrophobes ou anisotropes. Nos travaux se sont alors portés sur les nanotubes de carbone qui possèdent ces deux caractéristiques.

### 4.3 Dépôt de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone suscitent un intérêt immense dans le monde de la recherche fondamentale comme appliquée. Ils se distinguent à la fois par leurs propriétés mécaniques, thermiques, électroniques et optiques. Les nanotubes de carbone mono-feuillets sont simplement constitués d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même alors que les nanotubes polyfeuillets sont composés de plusieurs feuilles enroulées sur elles-mêmes et formant des faisceaux concentriques. Ils présentent également une forte anisotropie, le rapport entre leur longueur et leur diamètre étant généralement supérieur à 100, voire 1000.

Le dépôt de nanotubes individuels et bien dispersés présente un intérêt tant fondamental qu'appliqué. D'un point de vue fondamental, la maîtrise du dépôt de nanotubes sur des substrats solides permet d'en étudier les caractéristiques individuelles. D'une perspective plus appliquée, l'adressage de nanotubes de carbone pourrait par exemple permettre la mise en place de circuits électroniques utilisant les propriétés exceptionnelles de ces derniers. Mais les nanotubes de carbone sont très hydrophobes ; leur faible solubilité dans l'eau et dans de nombreux solvants organiques les rend difficile à manipuler. Ils demeurent agrégés et forment des "fagots" composés de plusieurs nanotubes attachés par l'effet des forces de Van der Waals. Or une bonne séparation des nanotubes est requise pour de nombreuses applications.

#### 4.3.1 Dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau

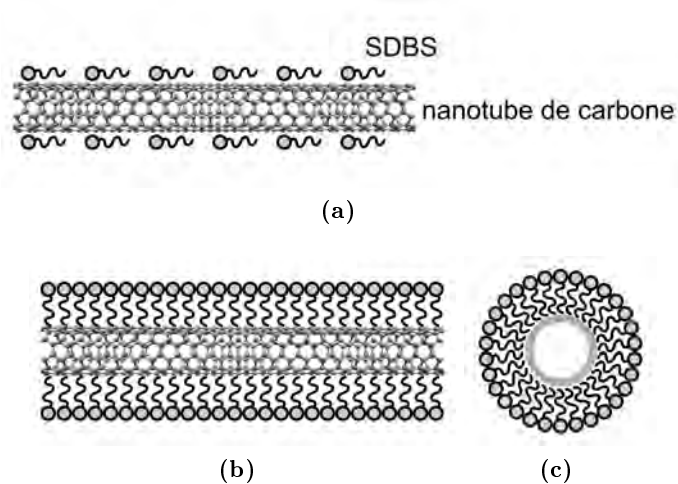
Les nanotubes de carbone peuvent être solubilisés dans l'eau à l'aide de tensioactifs. Divers tensioactifs ont été utilisés dans de précédentes études [O'C+02 ; Isl+03 ; Moo+03 ; Mat+03 ; Bad+04 ; Wan+04 ; She+05 ; TR05], notamment des tensioactifs anioniques comme le SDS (dodécylsulfate de sodium) et le SDBS (dodécylbenzène sulfonate de sodium), des tensioactifs cationiques de type bromure d'alkyltriméthylammonium ou encore des tensioactifs non-ioniques comme l'octylphénoléthoxylate Triton X100 <sup>®</sup>. Par l'effet cumulatif de l'adsorption des tensioactifs et d'une longue sonication, les nanotubes sont dispersés dans l'eau. Lors d'études comparatives [Isl+03], il a été démontré que le tensioactif anionique SDBS permettait d'obtenir de bons résultats, c'est-à-dire des suspensions aqueuses stables de nanotubes individuellement dispersés, et ce à d'importantes fractions massiques en nanotubes.

La procédure de dispersion est également très importante pour parvenir à disperser les nanotubes et à désagréger les "fagots" de nanotubes. Il est nécessaire de soumettre les solutions de nanotubes et de tensioactifs à une sonication prolongée pour parvenir à séparer les nanotubes individuellement [Isl+03 ; Bad+04]. Cependant, il est préférable que la puissance des ultrasons ne soit pas trop importante car aux fortes puissances, les nanotubes de carbone se cassent et sont raccourcis par l'effet des ultrasons. En revanche, pour de faibles puissances, la durée de sonication doit être supérieure à 6 h

pour obtenir une bonne dispersion des nanotubes [TR05], voire atteindre jusqu'à 24 h [Isl+03].

### Mécanisme d'adsorption des tensioactifs

Le mécanisme d'adsorption du dodécylbenzène sulfonate de sodium à la surface des nanotubes de carbone demeure toutefois mal compris. L'adsorption est facilitée par les interactions  $\pi - \pi$  entre le groupement aromatique du SDBS et la surface du nanotube. La stabilisation en milieu aqueux est assurée par des répulsions stériques et électrostatiques entre les nanotubes recouverts de tensioactifs. Cependant, l'organisation des molécules à la surface des nanotubes est l'objet d'un débat. La surface est-elle recouverte d'une monocouche de tensioactifs adsorbés perpendiculairement à la surface ? d'hémi-micelles cylindriques adsorbées à la surface [Isl+03] ? ou bien s'agit-il d'une monocouche peu ordonnée où les chaînes des tensioactifs sont adsorbées parallèlement à la surface ? D'après Resasco *et al.*[Mat+03], dans le cas du SDBS, il est probable que les interactions  $\pi - \pi$  dues à la présence du groupement aromatique dans la queue hydrophobe du tensioactif induisent une adsorption initiale des chaînes alkyles parallèlement à la surface (figure 4.10-a). Lorsque la couverture en tensioactifs augmente, les molécules de tensioactifs se relèvent, puis forment une monocouche à la surface des nanotubes une fois l'équilibre thermodynamique atteint (figure 4.10-b). Le complexe final formé par le nanotube et les tensioactifs prend alors l'apparence d'une micelle cylindrique contenant le nanotube dans son cœur hydrophobe (figure 4.10-c).



**Fig. 4.10** – Mécanisme de l'adsorption des tensioactifs SDBS à la surface d'un nanotube de carbone  
 (a) Dans un premier temps, les tensioactifs s'adsorbent parallèlement à la surface des nanotubes de carbone. L'adsorption est principalement due aux forces de Van der Waals et aux interactions  $\pi - \pi$  entre groupements aromatiques.  
 (b) Ensuite, au fur et à mesure de l'adsorption, la couverture en tensioactifs augmente et les queues des molécules de tensioactifs se placent perpendiculairement à la surface. Le complexe final ressemble à une micelle cylindrique de tensioactifs entourant le nanotube de carbone (vue en coupe : image (c)).



### Protocole expérimental de dispersion des nanotubes dans l'eau

Le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) est donc utilisé pour préparer les dispersions aqueuses de nanotubes de carbone. Ce tensioactif a été présenté précédemment puisque les films noirs de SDBS ont été étudiés dans le chapitre 1 et le dépôt des films de SDBS aux chapitres 2 et 3.

Les nanotubes de carbone utilisés sont des nanotubes monofeuillets fournis par Carbon Nanotechnologies, Inc. Leur longueur moyenne est de l'ordre de 600 nm mais varie fortement (coefficient de dispersion inconnu).

La concentration en SDBS utilisée pour les dispersions est toujours largement supérieure à sa concentration micellaire critique, soit 1.2 mmol/L [MM71], et la concentration massique en nanotubes de carbone varie entre 0.05 et 1 g/L. La dispersion est effectuée par sonication dans un bain à ultrasons de faible puissance (60 W) et de fréquence égale à 45 kHz pendant au moins 8 h et généralement 12 h. Les suspensions obtenues sont stables pendant plusieurs semaines.

#### 4.3.2 Dépôt et caractérisation des films déposés

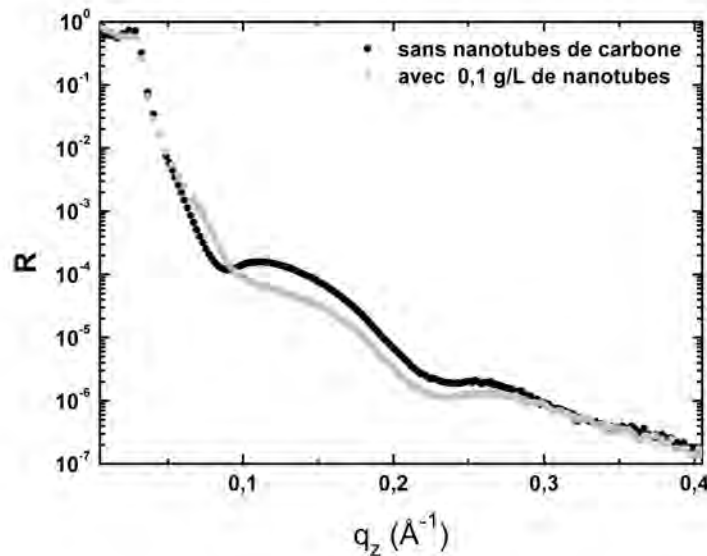
##### Dépôt

Des films stables peuvent être formés à partir des suspensions de nanotubes de carbone et de SDBS préparées par sonication. Le tensioactif sert alors à la fois à disperser les nanotubes et à stabiliser les parois du film. Le dépôt est effectué au moment où le film devient gris. Son épaisseur est alors proche de 800 Å. Les films sont alors transférés sur une surface de silicium (111) gravé par  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les résultats présentés par la suite ont été obtenus sur un film formé à partir d'une dispersion aqueuse de SDBS (à la concentration de 5 CMC, soit 6 mmol/L) et de nanotubes de carbone (à la concentration massique de 0.1 g/L). D'après la formule 4.3, la densité surfacique en nanotubes de carbone attendue devrait être alors comprise entre 100 et 1000 nanotubes/ $\mu\text{m}^2$  pour une concentration massique en nanotubes individuellement dispersés de l'ordre de 0.1 g/L.

##### Caractérisations des dépôts

Les films déposés sont alors caractérisés par réflectivité des rayons X et microscopie à force atomique. De façon similaire aux expériences effectuées sur des nanoparticules d'or, les courbes de réflectivité des films de SDBS déposés avec et sans nanotubes sont peu différentes (voir figure 4.11). En présence de nanotubes de carbone, les franges sont moins bien définies, ce qui correspond à une augmentation de la rugosité interfaciale d'environ 2 Å. Nous n'observons pas de différence notable dans l'épaisseur du film déposé, ce qui signifie que la densité surfacique en nanotubes de carbone est probablement beaucoup plus faible que celle escomptée. Il est probable que l'organisation des bicouches de tensioactifs soit également perturbée, ce qui expliquerait l'augmentation de la rugosité interfaciale.

Les résultats d'AFM confirment ces hypothèses. La densité surfacique en nanotubes est effectivement faible, de l'ordre de 0.01 à 0.02 nanotubes/ $\mu\text{m}^2$ . Les nanotubes sont



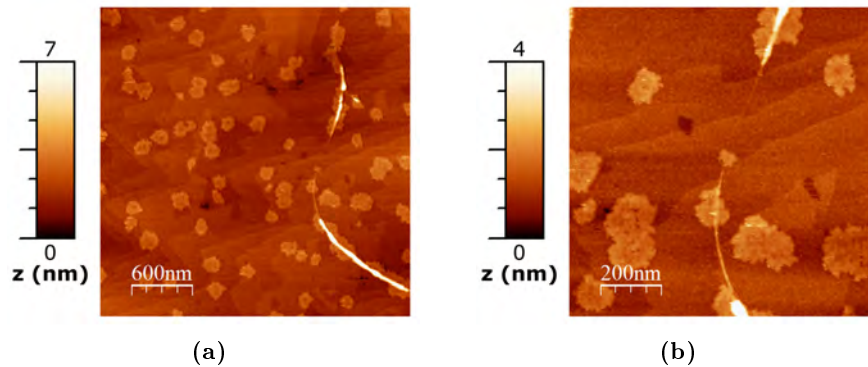
**Fig. 4.11** – Courbes de réflectivité des rayons X mesurés sur deux films déposés de SDBS en présence ou non de nanotubes de carbone. Dans ce dernier cas, la concentration en nanotubes est égale à 0.1 g/L en solution.

majoritairement individuellement déposés sur les surfaces<sup>8</sup>. Cette valeur de la densité surfacique peut être partiellement expliquée par une dispersion insuffisante des fagots de nanotubes. En effet, si des agrégats de nanotubes subsistent en solution, ils sont probablement rapidement entraînés par la gravité lors du drainage de la bulle et ne restent pas en solution dans le film gris. Il est également possible que les nanotubes soient éjectés du film sous l'effet des forces de répulsions électrostatiques lors du drainage du film.

La couverture de la surface par la bicouche de tensioactif est relativement importante, de l'ordre de 80% en moyenne. La hauteur de la bicouche mesurée par AFM est de 3.1 nm en moyenne, avec un écart type sur les mesures de 0.25 nm. Cette valeur correspond approximativement à la hauteur mesurée par réflectivité des rayons X (4 nm). Cette différence est principalement attribuée aux erreurs des mesures d'AFM, qui ne permettent généralement pas d'obtenir des distances absolues en l'absence de calibre interne.

Deux images AFM d'un nanotube déposé sont présentées figures 4.12-a et 4.12-b. Les nanotubes sont confinés dans la bicouche de tensioactifs sur toutes les images AFM obtenues. Le substrat est une plaquette de silicium orientée (111) gravée par  $\text{NH}_4\text{F}$ , caractérisé par la présence de marches monoatomiques à sa surface. Les marches du silicium sont parfaitement reproduites par la bicouche de tensioactifs déposée. Les "taches jaunes" présentes sur les images sont attribuées à l'existence d'impuretés résiduelles résultant de la synthèse des nanotubes. En effet, nous n'avons pas purifié les nanotubes avant de les disperser. Il semble que la purification du fabricant soit largement insuffi-

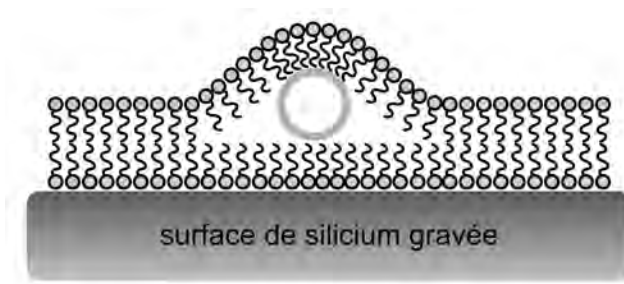
<sup>8</sup>Dans un souci de concision, toutes les images AFM permettant ces remarques ne sont pas présentées ici.



**Fig. 4.12** – Images AFM en topographie obtenues en mode vibrant (“tapping”) sur un film déposé de SDBS (concentration en solution de 6 mmol/L) et de nanotubes de carbone monofeuillets (concentration en solution de 0.1 g/L). L’image (b) est un grossissement de l’image (a).

sante.

Contrairement aux nanoparticules d’or, la présence de nanotubes de carbone ne semble pas occasionner de défauts dans la bicouche par leur présence. Le diamètre des nanotubes (1 nm) est inférieur à l’épaisseur du film déposé, ce qui n’est pas le cas lors des expériences avec les particules d’or. L’effet des nanotubes sur l’organisation des parois de tensioactifs est donc moindre. La surépaisseur créée par la présence des nanotubes de carbone dans la bicouche est mesurée comme  $\approx 1$  nm, ce qui signifie que le nanotube confiné n’est probablement entouré que d’une seule couche de tensioactifs (voir le schéma 4.13).



**Fig. 4.13** – Représentation possible du dépôt d’un film de SDBS et de nanotubes de carbone déposés sur substrat solide

Bien que cette méthode permette d’obtenir des nanotubes individuellement déposés, la densité surfacique en nano-objets reste très faible. Pour pallier cet éventuel inconvénient, nous avons choisi d’ajouter un polymère à la dispersion pour augmenter les interactions attractives dans le film. Cette idée découle de nos travaux sur les interactions entre les polymères et les tensioactifs dans les films noirs (voir la section 1.3.2 p. 32).

### 4.3.3 Densification par ajout de polymère

Le polymère choisi pour augmenter la densité surfacique en nanotubes de carbone dans les films déposés est le poly(vinyl pyrrolidone) (PVP). Le PVP est un viscosifiant bien connu et a également été utilisé pour la dispersion dans l'eau de nanotubes de carbone [Moo+03]. Bien que les interactions entre le PVP et le tensioactif anionique SDS aient été largement documentées, les interactions entre le tensioactif anionique SDBS et le polymère neutre PVP ont été peu étudiées, seules quelques études [AYS92; Tor+99; Hai+03; Zha+04; Sim+07; Duq+08] y font référence.

#### Interactions entre le polymère PVP, les tensioactifs SDBS et les nanotubes de carbone

Les interactions entre le tensioactif et le polymère [Hai+03] sont similaires à celles observées dans le cas du système PNIPAM-SDS (voir la section 1.3.2). Pour une concentration en polymère de l'ordre de 0.25 g/L, la concentration d'agrégation critique (cac) est environ 1.1 mmol/L et la concentration  $x_2$  à laquelle le polymère est saturé en tensioactifs et des micelles libres de tensioactifs peuvent se former est environ 10 mmol/L [Hai+03]. Nous nous plaçons alors à des concentrations en tensioactifs supérieures à  $x_2$  pour prendre en compte la présence des nanotubes de carbone et assurer leur dispersion.

#### Préparation des dispersions

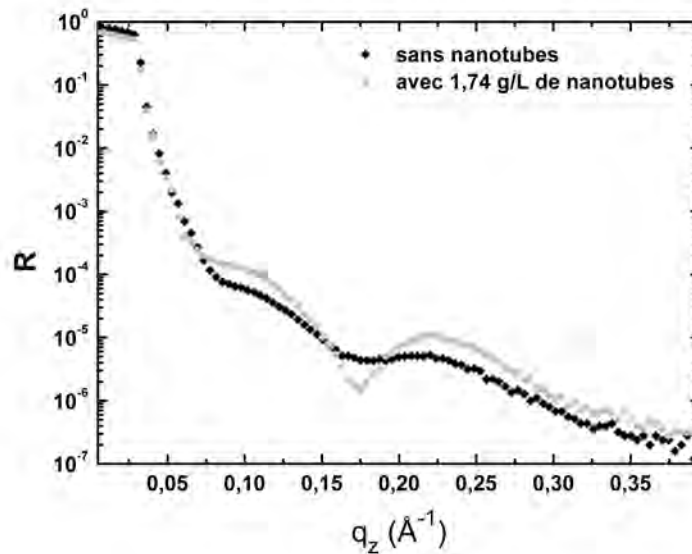
Peu de travaux font référence à la dispersion des nanotubes de carbone par le système mixte PVP-SDBS [Sim+07; Duq+08]. Ils semblent néanmoins tous deux souligner que la dispersion des nanotubes de carbone est effectuée par un mécanisme coopératif entre les tensioactifs SDBS et le polymère PVP. Les dispersions obtenues sont stables pendant plusieurs mois. L'organisation des molécules de tensioactifs et de polymère à l'interface entre les nanotubes et le solvant aqueux demeure cependant inconnue. Il est probable, mais non démontré, que les macromolécules s'enroulent autour des nanotubes de carbone recouverts de SDBS.

Le polymère (PVP) utilisé, de masse molaire égale à 10000 g/mol, est fourni par Sigma-Aldrich. Les dispersions sont préparées par sonication douce (bain à ultrasons de puissance (60 W) et de fréquence 45 kHz) pendant au moins 24 h. La concentration massique en PVP est fixée à 2.75 g/L, la concentration en SDBS est égale à 25 mmol/L et la concentration massique en nanotube est de l'ordre de 1.7 g/L. Les solutions sont homogènes, de couleur noire, et stables pendant plusieurs semaines.

#### Transfert des films et caractérisation

Les dispersions ainsi préparées permettent l'obtention de films libres gris-argenté. Parvenus à ce stade, les films sont déposés sur des substrats de silicium rendus hydrophobes par gravure chimique par  $\text{NH}_4\text{F}$ . Les films sont ensuite caractérisés par réflectivité des rayons X et AFM.

Les courbes de réflectivité présentées figure 4.14 ont été mesurées sur deux échantillons de films gris déposés sur des substrats de silicium gravé par  $\text{NH}_4\text{F}$ . L'un des films est formé à partir d'une solution de SDBS et de polymère PVP alors que l'autre

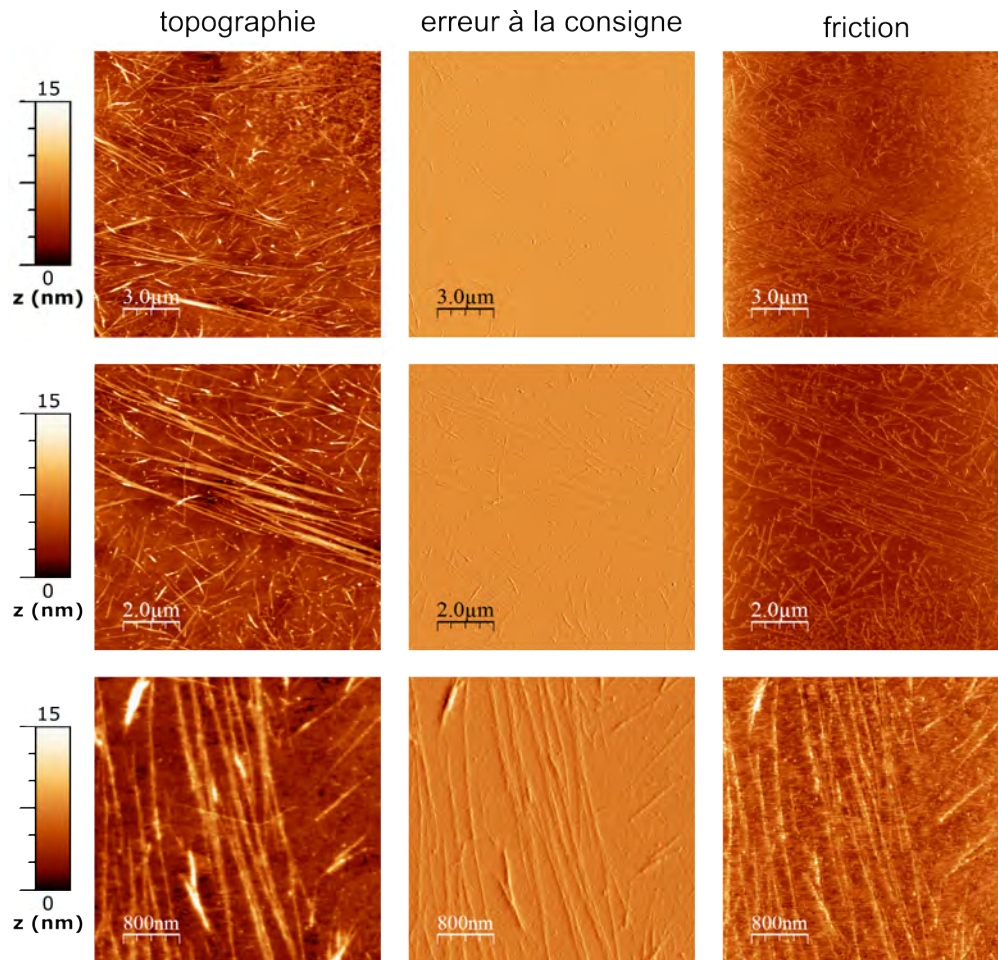


**Fig. 4.14** – Courbes de réflectivité de deux films “gris” déposés sur substrats de silicium gravé. Les films sont formés à partir : (points noirs) soit d’une solution de  $[SDBS]=25$  mmol/L et  $[PVP]=2.75$  g/L ; (points gris) d’une dispersion de nanotubes de carbone de concentration massique 1.74 g/L dans une solution aqueuse de  $[SDBS]=25$  mmol/L et  $[PVP]=2.75$  g/L.

film est une dispersion de nanotubes par le SDBS et le PVP. L’épaisseur totale déduite de ces deux courbes est de 52 Å, soit supérieure d’environ 12 Å à l’épaisseur d’un film de SDBS transféré sur substrat solide. Cette augmentation est attribuée à la présence de polymère dans le film.

La présence des nanotubes influe peu sur l’épaisseur du film. Il est probable que la différence de densité électronique entre les nanotubes de carbone et les autres molécules organiques soit trop faible pour permettre les observations par réflectivité des rayons X. En effet, les images d’AFM démontrent que la densité surfacique en nanotubes de carbone est importante (voir figure 4.15).

Les images AFM présentées figure 4.15 montrent la surface des films déposés à différents endroits du dépôt. Les films contiennent effectivement un grand nombre de nanotubes. En revanche, les nanotubes ne sont pas très bien séparés et souvent présents sous forme de fagots. Ce fait est probablement lié à une dispersion insuffisante des nanotubes en solution. De futures expériences seront réalisées en dispersant tout d’abord les nanotubes dans le SDBS puis en ajoutant le polymère ensuite. Par ailleurs, les nanotubes ne sont pas alignés ni organisés. De nombreuses petites particules peuvent être observées sur les images et sont attribuées à des résidus de catalyse lors de la synthèse des nanotubes (comme précédemment, lors des expériences sans PVP). Lors des prochaines expériences, il sera donc nécessaire de procéder à une purification des nanotubes de carbone.



**Fig. 4.15** – Images d'AFM du dépôt d'un film de tensioactifs, polymères et nanotubes. De gauche à droite, les images correspondent à la topographie de la surface, au signal d'erreur à la consigne et au signal de friction. De haut en bas, les surfaces imagées sont de plus en plus petites pour obtenir une meilleure résolution des nanotubes déposés.

#### 4.3.4 Bilan

Les nanotubes de carbone peuvent être dispersés en solution aqueuse par ajout de tensioactifs SDBS. Ce tensioactif s'adsorbe à la surface des nanotubes par des forces de Van der Waals et par des interactions de type  $\pi - \pi$  et solubilise les nanotubes hydrophobes dans l'eau. Pour obtenir des dispersions uniformes sans casser les nanotubes, nous avons utilisé une sonication douce à basse puissance.

Ces dispersions permettent la formation de films libres. Ces films sont déposés sur un substrat au moment où leur apparence est gris-argenté, ce qui permet le confinement des nanotubes dans la bicouche de tensioactifs transférée par séchage ultrarapide. Cependant, la densité surfacique en nanotubes est beaucoup plus faible que la densité surfacique attendue pour la concentration donnée de nanotubes de carbone en solution.

Pour remédier à cette faible densité, nous avons ajouté un polymère, le PVP, qui interagit en solution avec les tensioactifs et les nanotubes de carbone. En augmentant

les interactions, nous avons largement augmenté la densité surfacique en nanotubes de carbone. Cependant les nanotubes sont totalement désordonnés et souvent agrégés sous la forme de fagots. Des expériences complémentaires sur ce système sont en cours dans le but de contrôler la densité et l'alignement des nanotubes.

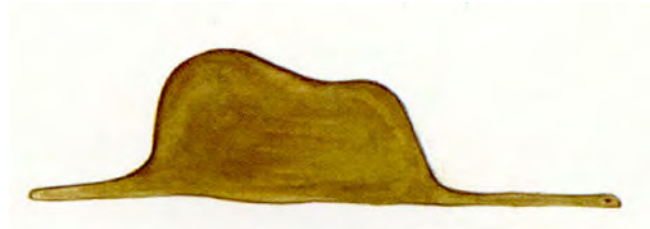
## Conclusion

Nous avons développé une méthode permettant le dépôt de nanoparticules individuelles et bien séparées sur différents substrats solides. Les films sont encore relativement épais (environ 800 Å) au moment du dépôt et contiennent des nano-objets dispersés dans leur cœur aqueux. Après le contact avec le substrat hydrophobe, l'échantillon est immédiatement retiré de la cellule de dépôt et les nanoparticules sont confinées par séchage ultra-rapide de l'eau contenue dans le film. Cette méthode a été validée sur trois types de nanoparticules différentes : des nanosphères d'or, des nanocristaux de silicium et des nanotubes de carbone monofeuillets dispersés par un tensioactif anionique (SDBS). La densité surfacique de nanoparticules est généralement contrôlée par l'épaisseur du film au moment du dépôt et la concentration en nanoparticules dans les dispersions aqueuses. Cependant, lorsque la concentration en particules est importante, cette méthode mène à l'agrégation des nanoparticules. En effet, l'évaporation de l'eau dans le film étant très rapide après le dépôt, il n'est pas possible d'atteindre un état dense et organisé qui relève de l'équilibre du système.

*We have developed a method allowing us to deposit individual and well separated nanoparticles onto solid substrates. The films are rather thick (about 800 Å) when deposition occurs so that they still contain dispersed nanoparticles in their aqueous core. But after contacting the hydrophobized substrate, the sample is immediately removed from the deposition cell and confinement of the nanoparticles happens due to ultrafast drying of the water inside the film. This method has been validated with three different nanoparticles : gold nanospheres, single-walled carbon nanotubes dispersed in water by a surfactant and silicon nanocrystals. The surface density of nanoparticles is mostly controlled by the thickness of the film right before deposition and the concentration of nanoparticles in the aqueous dispersions. However, when the concentration of nanoparticles is important, aggregation of the nano-objects occurs. Indeed, evaporation of the water contained in the film after deposition is extremely fast and therefore the system will not reach equilibrium. Therefore this method will not produce dense and organized nanostructures.*

## Chapitre 5

# Obtention de monocouches denses de nanoparticules à l'aide des films noirs



*Mon dessin ne représentait pas un chapeau. Il représentait un serpent boa qui digérait un éléphant. J'ai alors dessiné l'intérieur du serpent boa, afin que les grandes personnes puissent comprendre [...] Les grandes personnes ne comprennent jamais rien toutes seules, et c'est fatigant, pour les enfants, de toujours leur donner des explications.*



ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY, *Le petit prince*



---

**Sommaire**

<b>5.1 Interactions entre nanoparticules d'or et CTAB . . . . .</b>	<b>130</b>
5.1.1 Les nanoparticules d'or . . . . .	130
5.1.2 Adsorption du CTAB à la surface des nanoparticules d'or . . . . .	134
5.1.3 Préparation des solutions aqueuses de nanoparticules . . . . .	137
<b>5.2 Dépôts de films gris de CTAB et de nanoparticules d'or . . . . .</b>	<b>139</b>
5.2.1 Protocoles de préparation et de transfert des films . . . . .	139
5.2.2 Influence de l'épaisseur du film . . . . .	139
5.2.3 Aspect fractal des agrégats observés . . . . .	140
5.2.4 Effet de l'agrégation limitée par la diffusion . . . . .	142
<b>5.3 Dépôts de films noirs . . . . .</b>	<b>144</b>
5.3.1 Effet du temps de mise à l'équilibre . . . . .	145
5.3.2 Organisation des couches denses selon la normale à la surface . . . . .	147
5.3.3 Organisation bidimensionnelle des particules . . . . .	149
<b>5.4 Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>153</b>
5.4.1 Perspectives . . . . .	155
5.4.2 Résumé en images . . . . .	158

---

Le système étudié dans ce chapitre est un système modèle permettant de définir les conditions d'obtention de monocouches denses, uniformes et organisées de nanoparticules par le dépôt de films minces de tensioactifs sur des substrats solides. Ce système est composé principalement : (1) de nanosphères d'or de taille monodisperse et (2) de tensioactifs cationiques CTAB, de formule chimique  $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+, Br^-)$  dans l'eau. Les nanosphères d'or comportent tous les avantages d'une synthèse parfaitement maîtrisée : leur taille, leur forme et leur monodispersité sont bien contrôlées. Le tensioactif choisi interagit avec les nanoparticules, s'adsorbant à la surface par des forces de nature électrostatique. Ces interactions sont nécessaires afin de pouvoir parvenir à organiser les nanoparticules dans les films, sans toutefois les agréger. Nous décrirons dans une première partie les interactions existant en solution aqueuse entre les nanosphères d'or et les tensioactifs CTAB. Ensuite, nous étudierons la formation et le dépôt de films libres de couleur gris-argenté, c'est-à-dire comportant un cœur aqueux d'épaisseur supérieure à quelques centaines d'Å. En particulier, l'effet de l'épaisseur du film au moment du dépôt sera analysé sur les dépôts à l'aide de mesures de microscopie à force atomique (AFM). Enfin, le dépôt de films noirs, ne contenant *a priori* plus d'eau liquide, sera réalisé dans le but d'obtenir des structures bidimensionnelles organisées. Nous nous attacherons à décrire le plus précisément possible les mécanismes impliqués lors du drainage et de l'équilibrage des films libres. Dans le futur, l'analogie entre ce système modèle et d'autres systèmes composés, par exemple, de nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques, pourra mener à la formation de nouvelles nanostructures.

---

*In this chapter, we present a model system which will allow us to define the conditions of the formation of dense, uniform and organized monolayers of nanoparticles during the deposition of freestanding surfactant films onto solid substrates. This system's components are primarily : (1) monodispersed gold nanospheres and (2) cationic surfactants CTAB whose chemical formula is  $(C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+, Br^-)$  in water. The gold nanoparticles are provided by a highly controllable synthesis and their size, shape and monodispersity are well known. The chosen surfactant is known to interact with the nanoparticles, adsorbing on their surfaces by electrostatic forces. Such interactions are necessary in our system to provide a mean toward organization but we need to avoid aggregation of the nanoparticles. In the first section, we will therefore describe the interactions between the nanoparticles and the surfactant molecules in the bulk. Then we will study the formation and deposition of silver-gray films, which are films with an aqueous core of thickness superior to a few hundreds of Å. The effect of the thickness of the freestanding film just before deposition will be particularly investigated by means of atomic force microscopy (AFM). Last, the deposition of freestanding black films, which should not contain liquid water anymore, will be done in order to create perfectly bidimensional and organized structures. The mechanisms involved during drainage to reach the equilibrium will be precised as well. In the future, this system will be used as a model for other kinds of nanoparticles, such as metallic (silver) nanoparticles, and metallic oxides, which might lead us to the creation of new nano-architectures and applications.*

## 5.1 Système d'étude : interactions en solution entre les nanoparticules d'or et le tensioactif cationique CTAB

Les nanosphères d'or choisies pour cette étude constituent un système modèle permettant d'examiner les interactions entre les divers composants du système en solution et dans les films libres et déposés. En effet, leur synthèse est parfaitement maîtrisée ; elle permet l'obtention de particules parfaitement sphériques, monodisperses et de rayon uniforme. L'autre composant principal du système étudié est le tensioactif cationique bromure d'hexadécyltriméthylammonium, noté CTAB. Il a été choisi pour ses propriétés d'adsorption sur les surfaces métalliques, notamment d'or et d'argent. Il permet à la fois la stabilisation des interfaces du film libre et le contrôle de l'agrégation dans le système. Or, pour obtenir une organisation des nanoparticules, il est nécessaire de pouvoir contrôler les interactions interparticulaires et tensioactif-particule. Ces interactions ont été partiellement décrites dans les références [CDW03 ; GOM04 ; SM05 ; Yan+06 ; Yan+07]. En particulier, les interactions interparticulaires dites de "double couche électronique" peuvent être modifiées par l'environnement en solution aqueuse, notamment par la présence d'électrolytes. Notre connaissance de ce système pourra ensuite être appliquée à d'autres systèmes, par exemple aux nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques.

### 5.1.1 Les nanoparticules d'or

#### Bref historique

La fabrication des premières nanoparticules de métaux nobles date de plus de deux mille ans ; par exemple, la coloration rose due au "pourpre de Cassius" fabriquée à partir de chlorure d'or par les romains est composée de nanoparticules d'or. Ce procédé a ensuite été affiné par Andreas Cassius, chimiste à Leyde au dix-septième siècle. Par ailleurs, l'usage de ces particules par les fabricants de vitraux du Moyen-Âge a mené à de superbes teintes rouges, jaunes ou mauves. Les premières recherches scientifiques sur la stabilité et les propriétés des colloïdes d'or furent effectuées par Michael Faraday au dix-neuvième siècle.

#### Couleur de la solution colloïdale

La couleur des solutions de nanosphères d'or utilisées dans cette thèse est rouge vif (se référer à la photographie 5.1, à gauche) ; elle apparaît plus ou moins sombre à l'utilisateur selon la concentration en nanoparticules. Cette couleur est due à aux effets de résonance des plasmons de surface. Les plasmons sont définis comme des oscillations collectives des gaz d'électrons libres aux fréquences optiques, c'est-à-dire comme les quasiparticules quantiques provenant des oscillations dans les plasmas. Dans les nanoparticules métalliques, les plasmons de surface sont localisés, ce qui peut donner lieu à d'intenses colorations des solutions de nanoparticules. Les nanoparticules de métal noble présentent donc parfois des bandes d'absorption importantes dans l'UV-visible qui n'existent pas dans le métal. La résonance de plasmon de surface confère des propriétés électriques et optiques intéressantes aux nanoparticules de métal, notamment

des propriétés de transport électronique non linéaire, et une réponse optique très rapide et également non linéaire. Les nanoparticules peuvent d'ailleurs être utilisées en tant que labels biologiques, biocapteurs à échelle nanométrique ou dispositifs optiques [KV95].



**Fig. 5.1** – Photographies illustrant la différence de couleur observée entre une solution de colloïdes d'or parfaitement dispersés (à gauche) de couleur rouge et une solution de colloïdes d'or agrégés (à droite) de couleur violette.

La couleur rouge cerise des solutions est pour nous un indicateur de la bonne dispersion et stabilité des nanoparticules. En effet, si les particules s'agrègent, la couleur de la solution prend une teinte violette marquée car la résonance des plasmons de surface est modifiée. Une différence de coloration est également observée si les particules possèdent des formes variées. En effet, la résonance des plasmons de surface des nanoparticules dépend de leur dispersion, de leur forme et de leur environnement [Moc+02 ; JMT04 ; Yan+06 ; Nog07]. Les photographies de la figure 5.1 illustrent ces observations.

### Caractéristiques des particules d'or utilisées

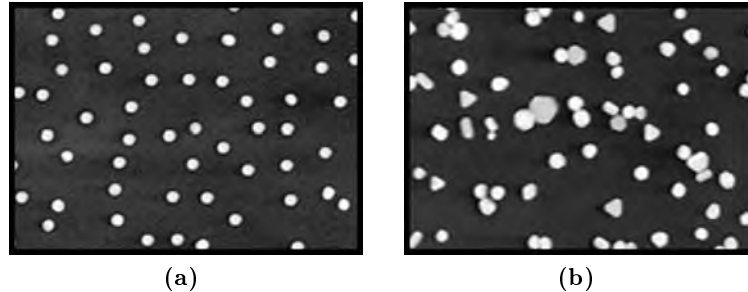
Les particules d'or sont fournies par British Biocell International (BBInternational). Les particules utilisées sont monodisperses et ont comme référence soit GC10 (diamètre de 9.6 nm), soit GC5 (diamètre de 5.5 nm). Elles sont préparées par réduction d'acide tetrachloroaurique  $\text{HAuCl}_4$  par  $\text{NaBH}_4$ . Lors de la synthèse, le citrate de sodium  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  est utilisé comme stabilisant. La solution colloïdale obtenue est ensuite purifiée. D'après notre fournisseur BBInternational, seules des traces de citrate de sodium demeurent et les colloïdes sont donc dispersés dans l'eau pure. Leur stabilisation est assurée par des forces électrostatiques répulsives. Les caractéristiques principales des solutions colloïdales GC5 et GC10 (diamètre moyen des particules, le coefficient de variation maximal du diamètre des particules et la concentration en nanoparticules) sont indiquées dans le tableau 5.1.

Référence	diamètre moyen (nm)	coefficient de variation	concentration (particules d'or /mL)
GC5	5.5	15%	$5 \times 10^{13}$
GC10	9.6	10%	$5.7 \times 10^{12}$

**Tab. 5.1** – Diamètres moyens, coefficients de variation du diamètre des particules et concentration en nanoparticules d'or des solutions colloïdales GC5 et GC10. Ces données nous ont été fournies par le fabricant, BBInternational.

Les particules sont donc monodisperses. De plus, toujours d'après le fabricant, plus de 95% des particules sont parfaitement sphériques. La qualité des échantillons d'or

est systématiquement vérifiée par microscopie électronique en transmission (voir figure 5.2).



**Fig. 5.2** – Images de microscopie électronique en transmission (TEM) de colloïdes d’or :  
 (a) de “bons” colloïdes. Les nanoparticules sont sphériques, de rayons égaux et leur dispersité est faible ;  
 (b) de “mauvais” colloïdes. La forme et la taille des particules varie de façon significative et les particules ont alors tendance à s’agréger. Images de TEM fournies par le fabricant, BBIInternational.

### Description de la double couche électronique

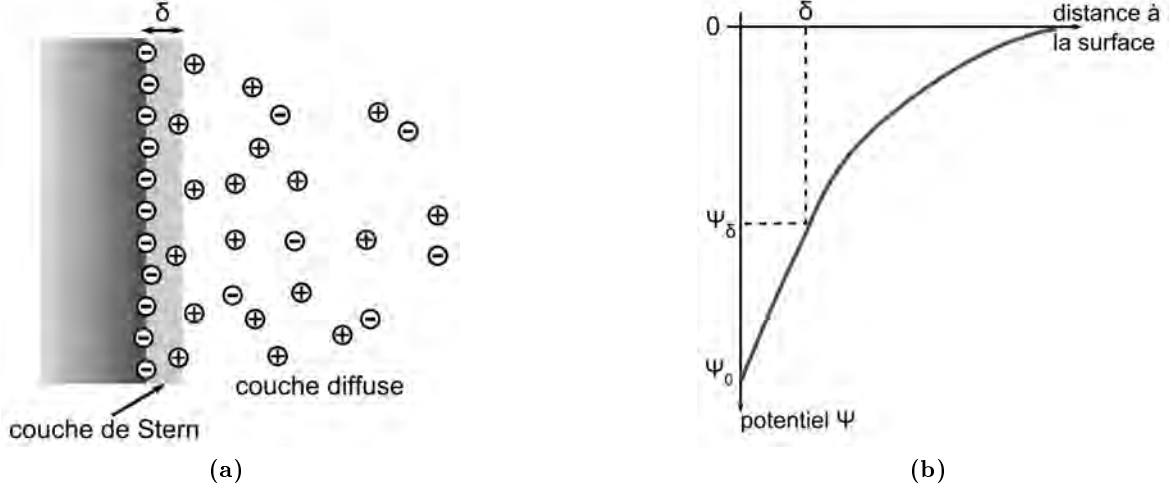
La stabilisation des nanoparticules monodispersées est due à des forces répulsives de nature électrostatique. Les surfaces des colloïdes d’or dispersés dans l’eau pure sont chargées négativement. La charge est supposée provenir de l’adsorption d’ions  $\text{AuCl}_2^-$  de la solution aqueuse sur la surface d’or [Alo+07]. Pour préserver la neutralité de la solution, la charge de surface est donc équilibrée par une région de charge égale mais opposée composée de contre-ions. Cette région est souvent appelée double couche électronique. Pour plus de précisions sur cette notion, le lecteur peut se référer au chapitre 12 du livre de J. Israelachvili [Isr91].

La distribution des ions négatifs et positifs varie donc selon la distance à la surface : les contre-ions ont tendance à se concentrer au voisinage de la surface alors que les ions de même charge (ou co-ions) sont repoussés vers l’extérieur. Loin de l’interface, on retrouve les propriétés d’une solution d’électrolyte traditionnelle où la concentration en charge des deux espèces est identique.

Dans cette couche dite “diffuse”, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par des forces électrostatiques et par des mécanismes de diffusion liés à l’agitation thermique, tendant à rétablir l’équilibre avec la solution. L’équation de Poisson-Boltzmann [Isr91] permet d’accéder aux profils du potentiel électrostatique dans la couche diffuse et des concentrations ioniques au-delà de la surface chargée.

Si la surface est chargée par une adsorption d’ions, la localisation des charges de surface n’est pas à l’interface solide-liquide, mais est contenue dans une couche d’épaisseur faible  $\delta$  proche de la surface. Cette couche, dite de Stern ou bien d’Helmholtz, est comprise entre le plan solide et le plan externe de Helmholtz, défini comme le plan à partir duquel les ions de la couche diffuse obéissent à l’équation de Poisson-Boltzmann. La couche de Stern est constituée d’ions spécifiquement adsorbés sur la surface ayant perdu tout ou partie de leur sphère d’hydratation ainsi que d’ions hydratés retenus

à la surface par les forces électrostatiques. Ces ions peuvent donc être décrits comme “immobiles” alors que les ions de la couche diffuse peuvent se déplacer.



**Fig. 5.3** – (a) Représentation schématique de la double couche électrostatique. La surface est négativement chargée, la couche de Stern est représentée sur fond gris et la couche diffuse sur fond blanc. (b) Potentiel électrostatique associé au modèle de double couche présenté sur la figure (a).  $\delta$  représente l'épaisseur de la couche de Stern, et  $\Psi_\delta$  le potentiel associé.  $\Psi_0$  correspond au potentiel électrostatique de la surface.

La figure 5.3 présente un modèle de la double couche électronique près d'une surface chargée négativement ainsi que la forme du potentiel électrostatique obtenu dans le cadre de ce modèle. La résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas de solutions salines donne en effet la forme du potentiel dans la couche diffuse :

$$\Psi = \Psi_\delta e^{-\kappa(x-\delta)} \quad (5.1)$$

où  $x$  ( $x > \delta$ ) est la distance à la surface solide,  $\Psi_\delta$  le potentiel électrostatique en  $\delta$  et  $\kappa$  est l'inverse d'une longueur (ou encore la longueur réciproque de Debye).

La longueur de Debye est donnée par l'équation suivante :

$$\kappa^{-1} = \left[ \frac{4\pi e^2}{\epsilon kT} \sum_i c_{i\infty} z_i^2 \right]^{-1/2} \quad (5.2)$$

où  $e$  est la charge de l'électron,  $\epsilon$  la permittivité diélectrique du milieu,  $i$  les ions considérés,  $c_{i\infty}$  leur concentration dans le milieu loin de la surface et  $z_i$  leur valence.

La longueur de Debye est donc proportionnelle à la force ionique du milieu  $I = \frac{1}{2} \sum_i c_{i\infty} z_i^2$ . Pour un électrolyte monovalent, le potentiel passera de la valeur  $\Psi_\delta$  à la surface à  $\approx 0.37\Psi_\delta$  à la distance  $\kappa^{-1}$  du plan externe de Helmholtz. On peut donc considérer  $\kappa^{-1}$  comme distance représentative de la portée des forces électrostatiques. Notamment, l'énergie électrique  $E_e$  liée à la force répulsive entre deux particules identiques de rayon  $r$  et distantes de  $x$  peut être exprimée par l'expression :

$$E_e = 2\pi r \epsilon \kappa \Psi_\delta^2 e^{-\kappa x} \quad (5.3)$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du milieu [DW95].

## Potentiel $\zeta$

Quand une tension électrique  $V$  est appliquée à une solution colloïdale, les particules sont attirées par l'électrode de polarité opposée et entraînent avec elles une partie des ions de la double couche électronique. En général, la couche d'ions entraînés correspond à la couche de Stern. Le potentiel électrique à la limite entre cette couche et le milieu environnant est appelé potentiel zeta et noté  $\zeta$ . Le plan constituant la limite entre la couche d'ions entraînés et le milieu environnement est appelé "plan de cisaillement" et est généralement équivalent au plan externe de Helmholtz. On peut alors approximer le potentiel  $\zeta$  à  $\Psi_\delta$  [Hsu99].

Le potentiel  $\zeta$  est fonction de la charge de surface de la particule, donc des ions adsorbés sur les surfaces ; mais il dépend également de la nature et de la composition du milieu environnant dans laquelle la particule est suspendue. En particulier, il dépend du pH et de la force ionique de la solution. Il peut être déduit de mesures d'électrophorèse [Hsu99].

Le potentiel  $\zeta$  des particules d'or des solutions fournies par BBInternational est de l'ordre de -31 mV et le pH des solutions est proche de 6 [Alo+07].

### 5.1.2 Adsorption du tensioactif cationique CTAB à la surface des nanoparticules d'or

Pour pouvoir confiner et organiser les nanoparticules d'or dans le film libre, nous avons cherché un tensioactif possédant une interaction électrostatique avec les nanoparticules d'or. D'après plusieurs études antérieures [Fin+98 ; NES01 ; CDW03 ; SM04 ; GOM04 ; SM05 ; Yan+07], le tensioactif cationique CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium, de formule chimique  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+, Br^-$ ) est un bon candidat. De plus, il sera aisé de comparer les films de nanoparticules et de CTAB car la formation de films noirs de CTAB seul et le transfert de ces films sur substrat solide ont été étudiés au laboratoire [Mil99 ; And+08a] et décrits dans les chapitres 1 et 2.

#### Formation d'une paire d'ions à la surface de l'or

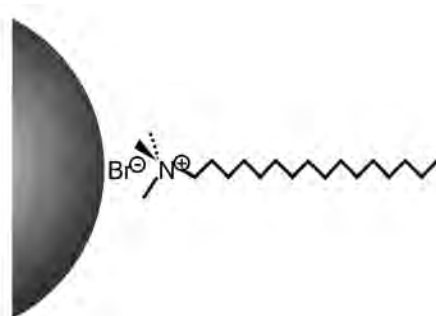
D'après les travaux de Fink *et al.* [Fin+98], les sels d'ammonium quaternaire de type  $(R_4N^+, Br^-)$ , où R est une chaîne alkyle comprenant de 6 à 18 atomes de carbone, forment une paire d'ions à la surface de nanoparticules d'or dispersées dans du toluène. D'après la définition donnée par l'IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), deux ions de charge opposés forment une paire d'ions lorsque la distance entre leurs cœurs atomiques est inférieure à la distance de Bjerrum

$$q = \frac{e^2 z^+ z^-}{8\pi\epsilon kT} \quad (5.4)$$

où  $e$  est la charge élémentaire,  $z^+$  et  $z^-$  les valences des ions concernés,  $\epsilon$  la permittivité du liquide,  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Or, les interactions électrostatiques entre l'ion ammonium quaternaire et l'ion bromure conduisent à la formation d'une paire d'ions adsorbée sur la surface d'or. En effet, l'ion  $Br^-$  a la propriété de s'adsorber fortement sur les surfaces d'or [PWK96]. Lorsque

les solutions colloïdales sont lavées à maintes reprises par du toluène, les ions  $\text{Br}^-$  ne désorbent pas, ce qui prouve leur attache forte à la surface d'or [Fin+98]. De plus, la distance d'approche entre les paires d'ions ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Br}^-$ ) est indépendante de la longueur de la chaîne alkyle R du cation  $\text{R}_4\text{N}^+$ . Alors la séparation entre l'anion et le centre  $\text{N}^+$  n'est déterminée que par l'encombrement stérique dû aux groupes alkyles de la chaîne carbonée les plus proches de l'azote. La figure 5.4 représente la liaison électrostatique entre une molécule de tensioactif CTAB et une surface d'or nano-incurvée.



**Fig. 5.4** – Représentation schématique de la liaison de type “paire d’ions” entre une molécule de CTAB et une surface métallique nano-incurvée.

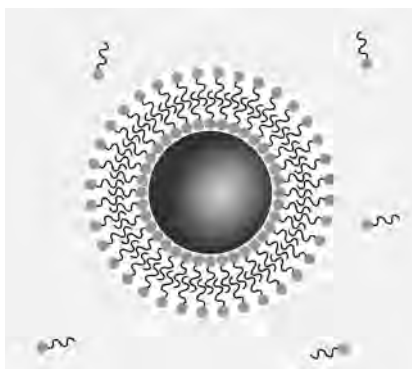
L’existence d’une paire d’ions est confirmée par des études théoriques. Elles ont démontré que les ions bromures liés aux surfaces métalliques (par exemple, d’or ou d’argent) possèdent une forte densité d’électrons. Une liaison s’établit donc avec les ions ammonium quaternaires des têtes des tensioactifs [Kog+97].

### Formation d’une bicouche de tensioactifs CTAB sur la surface de nanoparticules d’or dispersées dans l’eau

Lorsque les particules d’or sont dispersées dans l’eau, du fait des interactions hydrophobes, une seconde couche de tensioactifs se forme autour de la couche adsorbée sur la surface par des interactions électrostatiques. L’existence d’une bicouche de tensioactifs assemblée sur la surface de nanosphères et de nano-bâtonnets d’or a été démontrée par Nikoobakht et El-Sayed [NES01] à l’aide de mesures par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par analyse thermogravimétrique (TGA) et par microscopie électronique en transmission (TEM). L’organisation de la bicouche de tensioactifs peut être déduite des mesures de FTIR. Il a été conclu de ces expériences que l’organisation des molécules est plus importante lorsque le CTAB s’adsorbe sur les nano-bâtonnets que sur les sphères. Cependant, la structure des nanosphères recouvertes de tensioactifs peut être décrite comme sur la figure 5.5.

L’adsorption des tensioactifs sur les surfaces d’or conduit alors une inversion de la charge nette des particules, c’est-à-dire à une inversion du potentiel  $\zeta$  qui est donc positif [SM05].





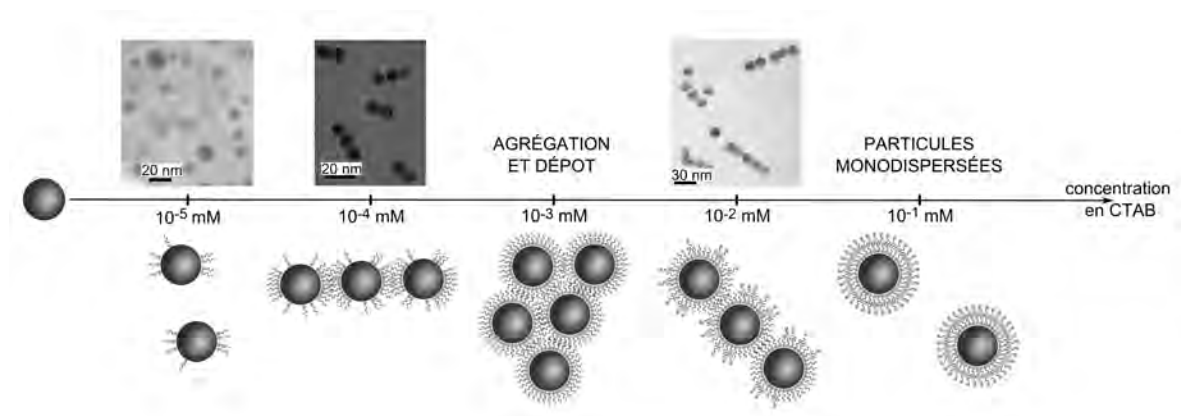
**Fig. 5.5** – Représentation schématique d'une nanoparticule d'or recouverte d'une bicouche de tensioactif CTAB en solution aqueuse.

### Effet de la concentration en CTAB sur l'agrégation des particules d'or

Les particules d'or étant à l'origine chargées négativement, faire varier la concentration en espèces chargées positivement est un moyen de contrôler l'agrégation des particules. D'après les travaux de Yang *et al.* [Yan+06 ; Yan+07], l'agrégation des nanoparticules d'or en solution peut être ajustée en modifiant la concentration en CTAB. Des solutions aqueuses de différentes concentrations en CTAB sont ajoutées à une dispersion de nanoparticules d'or stabilisée par des molécules de citrate de sodium, d'un diamètre de 13.2 nm et de coefficient de dispersité 10%. La concentration en  $\text{HAuCl}_4$  utilisée pour synthétiser les nanoparticules est d'environ 0.011% en masse. Cette concentration initiale en  $\text{HAuCl}_4$  est donc proche de celle utilisée pour la synthèse par BBInternational (soit 0.01 %), ce qui nous donne un point de comparaison intéressant pour nos expériences. Pour des particules de 13.2 nm de diamètre, cela correspond approximativement à une concentration en particules proche de  $3 \times 10^{12}$  particules/mL.

Initialement, les particules sont donc dispersées en solution aqueuse. Les molécules de tensioactifs ajoutées à la solution s'adsorbent peu à peu à la surface des particules en délogeant les molécules de citrate. En augmentant progressivement la concentration en CTAB, les particules d'or s'assemblent en dimères ou en chaînes linéaires de 3 particules, puis s'agrègent et précipitent, se dispersent de nouveau en formant des chaînes de 3 à 4 particules, et enfin, se dispersent de nouveau dans la solution pour des concentrations importantes en tensioactif. Ces étapes sont suivies par spectroscopie UV-visible ; les agrégats sont observés par microscopie électronique en transmission (TEM) ainsi que par les variations des pics d'absorption des spectres UV-visible. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 5.6.

Nous interprétons ces données en terme de quantité d'adsorption du tensioactif sur la surface des particules d'or (voir figure 5.6). Lorsque la concentration en CTAB est faible ( $C \leq 10^{-5}$  mmol/L), peu de tensioactifs sont adsorbés sur la surface des nanoparticules. L'état de charge des particules est donc peu modifié, les forces électrostatiques répulsives sont dominantes et les particules restent bien dispersées en solution. Lorsque la concentration en CTAB est proche de  $10^{-4}$  mmol/L, de plus en plus de tensioactifs s'adsorbent à la surface des particules. Les interactions hydrophobes entre les queues des tensioactifs créent une force attractive entre les particules, d'où la formation de



**Fig. 5.6** – Images de TEM obtenues sur des échantillons de solutions aqueuses de nanoparticules d'or et de tensioactifs CTAB à concentrations variables évaporés sur des microgrilles. L'agrégation de particules de la solution dépend donc de la concentration en CTAB. Sous l'échelle de concentration, nous proposons une interprétation de ces résultats en terme de quantité adsorbée de tensioactif sur la surface d'or. Les images de TEM sont tirées de [Yan+07].

chaînes de quelques particules. La surface est à son point de charge nulle lorsque la concentration en tensioactif est proche de  $10^{-3}$  mmol/L d'après [Yan+07]. La stabilisation des nanoparticules par les répulsions électrostatiques n'est plus assurée et celles-ci s'agrègent en formant un dépôt solide visible à l'œil nu au fond de la solution. Lorsque la concentration en CTAB augmente encore, la charge nette de la particule devient positive et le potentiel  $\zeta$  est donc supérieur à 0 mV. Les particules se redispersent dans la solution. Les particules forment tout d'abord des agrégats linéaires de 3 ou 4 particules, qui sont liés ensemble par les interactions hydrophobes entre les chaînes de tensioactifs. Puis, lorsque la surface des particules est recouverte d'une bicouche de tensioactifs, les répulsions électrostatiques entre les particules portant désormais une charge nette positive sont suffisamment importantes pour les disperser individuellement dans l'eau.

L'auto-organisation des petits agrégats de nanoparticules en chaînes linéaires est expliquée par Yang *et al.* [Yan+06] par une adsorption préférentielle des tensioactifs sur les facettes cristallines orientées (100) plutôt que sur les facettes orientées (111). En augmentant la concentration en tensioactif, toutes les facettes sont recouvertes par une bicouche de tensioactifs et les particules sont alors de nouveau parfaitement dispersées.

### 5.1.3 Préparation des solutions aqueuses de nanoparticules

Les solutions utilisées pour la formation des films libres sont préparées à partir d'une solution de CTAB à laquelle est ajoutée une solution colloïdale d'or. Cette dernière est une dispersion de type GC10 fournie par BBInternational (sauf mention contraire, auquel cas la solution colloïdale est GC5). Les caractéristiques des nanoparticules d'or ont été décrites dans le tableau 5.1 du paragraphe 5.1.1 p. 130.

Le tensioactif CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium, aussi appelé bromure de cetyltriméthylammonium) nous a été fourni par Sigma-Aldrich. Les solutions de tensioactifs sont préparées à partir d'eau ultrapure, provenant d'un système milliQ

(Millipore). La température de Krafft  $T_K^1$  du CTAB en solution aqueuse étant égale à  $\approx 25$  °C [VGB03], il est nécessaire de maintenir les solutions de tensioactifs à une température supérieure à  $T_K$ .

Les solutions de tensioactifs et de nanoparticules d'or sont préparées par ajout goutte à goutte de la solution colloïdale à la solution de tensioactif placée sous agitation magnétique. Afin d'obtenir des solutions de nanoparticules d'or parfaitement dispersées en présence de CTAB, la concentration en CTAB est toujours largement supérieure à 0.1 mmol/L et la concentration en or est toujours inférieure à  $3 \times 10^{12}$  particules/mL. Dans ces conditions, d'après les travaux de Yang *et al.* [Yan+07], les particules sont bien dispersées et recouvertes d'une bicouche de CTAB. La température de Krafft du CTAB est probablement différente en présence de nanoparticules d'or, bien qu'à notre connaissance aucune étude n'ait été publiée sur le sujet. Un trouble de la solution est observé lorsque la température ambiante est inférieure à 18 °C. Les solutions sont donc maintenues à une température de l'ordre de 25 °C pour éviter ce désagrément.

### Ajout d'électrolyte

Afin de modifier les interactions interparticulaires, nous avons parfois ajouté de faibles quantités d'électrolytes NaBr et CaCl<sub>2</sub> à la solution de nanoparticules et de tensioactifs. L'ajout d'électrolyte mono- ou divalent modifie les propriétés de la double couche électronique, notamment en modifiant la valeur de la longueur de Debye (voir paragraphe 5.1.1 et également [Isr91]). Cependant, il est difficile d'évaluer quantitativement cette influence lorsque l'on travaille avec des nanoparticules [Min+08].

Plusieurs remarques quantitatives peuvent cependant être mises en évidence concernant l'utilisation d'ions divalents comme le Ca<sup>2+</sup>. La présence d'ions divalents a un effet particulièrement important sur le potentiel de surface et la distribution de contre-ions sur les surfaces chargées négativement. Pour éviter l'agrégation des colloïdes d'or, nous ajoutons le sel de calcium une fois que les particules d'or sont recouvertes d'une bicouche de tensioactifs. En présence d'ions divalents, les forces interparticulaires de courtes portées sont probablement plus attractives. Cela est expliqué par l'apparition de forces attractives de Van der Waals de type "corrélation d'ions" entre les ions calcium hautement polarisables et les doubles couches diffuses [Isr91]. Or, pour obtenir une auto-organisation des nanoparticules, il est important de pouvoir faire varier les diverses forces d'interaction interparticulaires. En revanche, il nous a été impossible de quantifier l'effet des forces de Van der Waals entre nanoparticules : la taille des particules et la distance de séparation interparticulaire étant similaires, il est impossible d'utiliser les modèles de calculs mis en place pour les petites molécules ou pour les objets macroscopiques [Min+08].

Les concentrations finales en électrolytes CaCl<sub>2</sub> et NaBr sont faibles, de l'ordre de 1 à 100 mmol/L. Si la coloration de la solution passe de rouge à violette lorsque l'électrolyte est ajouté (voir figure 5.1), les nanoparticules sont agrégées en solution. Nous n'utilisons pas les solutions de nanoparticules agrégées dans nos expériences.

---

<sup>1</sup>La température de Krafft d'un tensioactif est la température minimale à partir de laquelle les tensioactifs peuvent former des micelles. En deçà de la température de Krafft, le tensioactif est très peu soluble dans l'eau et reste cristallisé.

De plus, il a été établi au chapitre 2 que la présence d'ions calcium améliorerait de façon notable le transfert des bicouches de CTAB sur les substrats de silicium gravés par  $\text{NH}_4\text{F}$ . Nous utiliserons donc généralement une concentration en  $\text{CaCl}_2$  de 1 mmol/L dans nos expériences par la suite, sauf mention contraire.

## 5.2 Dépôts de films gris de CTAB et de nanoparticules d'or

### 5.2.1 Protocoles de préparation et de transfert des films

La préparation des solutions utilisées pour former les films a été décrite au paragraphe précédent. Dans toutes les expériences, sauf mention contraire, les solutions sont composées de nanoparticules d'or de référence GC10, de tensioactif cationique CTAB ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+, \text{Br}^-$ ) et de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  de concentrations égales à :

- [nanoparticules d'or GC10] =  $5.7 \times 10^{11}$  /mL,
- [CTAB] = 20 mmol/L,
- [ $\text{CaCl}_2$ ] = 1 mmol/L.

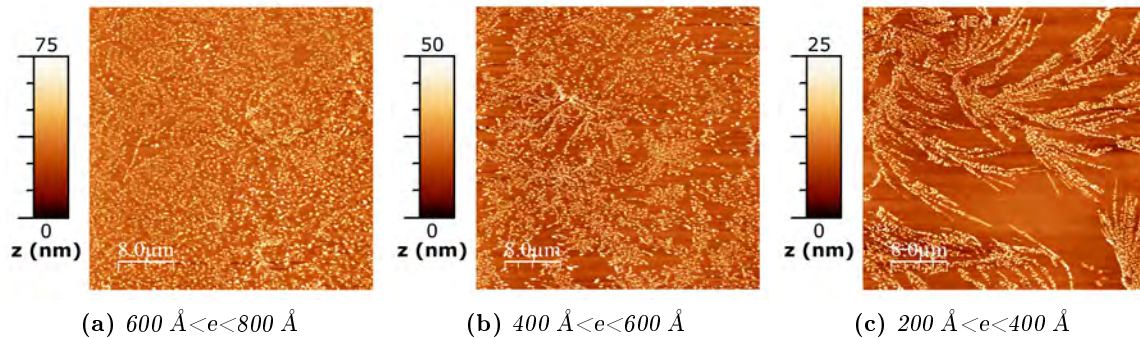
Les films libres sont déposés sur des substrats solides de silicium gravé par le fluorure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{F}$  comme cela a été décrit dans le chapitre 2. L'épaisseur approximative des films au moment du dépôt peut être déduite de la couleur des films avec une erreur de  $\pm 100$  Å. Le diamètre des films déposés est généralement compris entre 3 et 6 mm. Cette faible surface limite donc les caractérisations possibles, en particulier, nous n'avons pas effectué de mesures systématiques de réflectivité des rayons X. Par la suite, toutes les caractérisations des films ont donc été effectuées par microscopie à force atomique (AFM).

### 5.2.2 Influence de l'épaisseur du film

Dans un premier temps, l'influence de l'épaisseur du film au moment du dépôt a été étudiée par microscopie à force atomique. Des films "épais", c'est-à-dire de couleur grise ou gris-noir, ont été déposés sur substrat solide. Le séchage des films est suffisamment rapide pour ne pas être observé à l'œil nu. Les motifs observés sur les images AFM des films déposés (voir figure 5.7) varient selon l'épaisseur du film.

Tout d'abord, la hauteur des agrégats d'or varie selon l'épaisseur du film déposé. Sur la figure 5.7 a, la hauteur des agrégats varie entre 20 et 60 nm, mais la majorité des agrégats possède une hauteur typique de 30 nm. Sur la figure 5.7 b, les agrégats semblent devenir plus denses et posséder une organisation de type fractale. La hauteur des agrégats varie également entre 20 et 60 nm et la hauteur typique des agrégats est soit de  $\approx 30$  nm soit de  $\approx 40$  nm. Enfin, l'aspect fractal des agrégats est encore plus prononcé sur l'image 5.7 c. La hauteur des agrégats est comprise entre 10 et 25 nm. En bas à droite de l'image, il y a apparition de quelques monocouches denses de particules, de dimensions proches de  $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ .

Pour chacun de ces dépôts, les images présentées figure 5.7 sont représentatives de l'échantillon caractérisé. Chacun des films transférés a été caractérisé par AFM en plusieurs zones de l'échantillon et nous observons peu de variations sur les différentes images obtenues.



**Fig. 5.7** – Images d’AFM en topographie montrant les différentes organisation obtenues lors du dépôt de films formées à partir d’une solution  $[CTAB]=20 \text{ mmol/L}$ ,  $[nanoparticules \text{ d’or}]=5.7 \times 10^{11} \text{ nanoparticules/mL}$  et  $[CaCl_2]=1 \text{ mmol/L}$ . L’épaisseur  $e$  du film libre au moment du dépôt varie comme cela est indiqué sur les figures.

Les phénomènes observés sont attribués à deux phénomènes complémentaires : d’une part, les particules sont confinées et retenues dans le film par des interactions attractives de type hydrophobe ou de Van der Waals ; et d’autre part, les particules s’agrègent au contact sous l’effet du mouvement du solvant lors du dépôt.

Sous l’effet de la gravité, le film s’amincit. Si les particules n’avaient aucune interaction avec les parois du film, elles seraient peu à peu éjectées du film. Mais les nanoparticules d’or recouvertes d’une bicouche de tensioactifs interagissent entre elles et avec les tensioactifs formant les parois du film libre. Les particules sont donc retenues dans le film, et l’amincissement du film explique la diminution de la hauteur des agrégats.

### 5.2.3 Aspect fractal des agrégats observés

Sur les images de la figure 5.7, l’organisation des nanoparticules obtenue s’apparente à des formes fractales. Les fractales sont des objets mathématiques ou naturels dont les caractéristiques essentielles sont de présenter :

- des formes extrêmement irrégulières ou fragmentées, quelle que soit l’échelle d’observation ;
- des structures qui se reproduisent de façon identique à des échelles différentes. Cette dernière propriété est appelée auto-similarité. Les objets “naturels” ne respectent pas rigoureusement cette auto-similarité. Ils vérifient plutôt une propriété d’auto-similarité statistique : ils sont composés de sous-ensembles distincts réduits par un facteur d’échelle différent mais possédant les mêmes propriétés statistiques que l’ensemble original. Cette auto-similarité statistique est souvent appelée auto-affinité.

De plus, lorsque l’on décrit des objets réels comme étant fractals, ces objets vérifient le plus souvent l’auto-affinité sur une étendue d’échelle limitée.

#### Caractérisation du caractère fractal des agrégats

L’auto-similarité des objets fractals est principalement caractérisée par la dimension fractale  $D_F$ . En effet, les fractales possèdent généralement une dimension différente de

la dimension euclidienne (1 pour une ligne, 2 pour une surface et 3 pour un volume) qui est souvent non-entière. Considérons par exemple plusieurs agrégats auto-similaires en deux dimensions. La surface  $S$  liée au nombre de particules  $N$  formant l'agrégat variera comme une loi de puissance par rapport à la distance au centre de la particule la plus éloignée, soit  $R$ .

$$S \propto N \propto R^{D_F} \quad (5.5)$$

où  $D_F$  est la dimension fractale

Pour détecter une éventuelle auto-similarité et calculer la dimension fractale, considérons un objet fractal que l'on recouvre entièrement par un pavage de taille caractéristique  $\epsilon$ . Le nombre de "boîtes" utilisées pour le pavage  $N_\epsilon$  varie avec  $\epsilon$  selon la relation :

$$N_\epsilon \propto \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^{D_F} \quad (5.6)$$

On trace alors  $\log(N_\epsilon)$  en fonction de  $\log(\epsilon)$  et la pente de la regression linéaire permet d'obtenir la dimension fractale  $D_F$ .

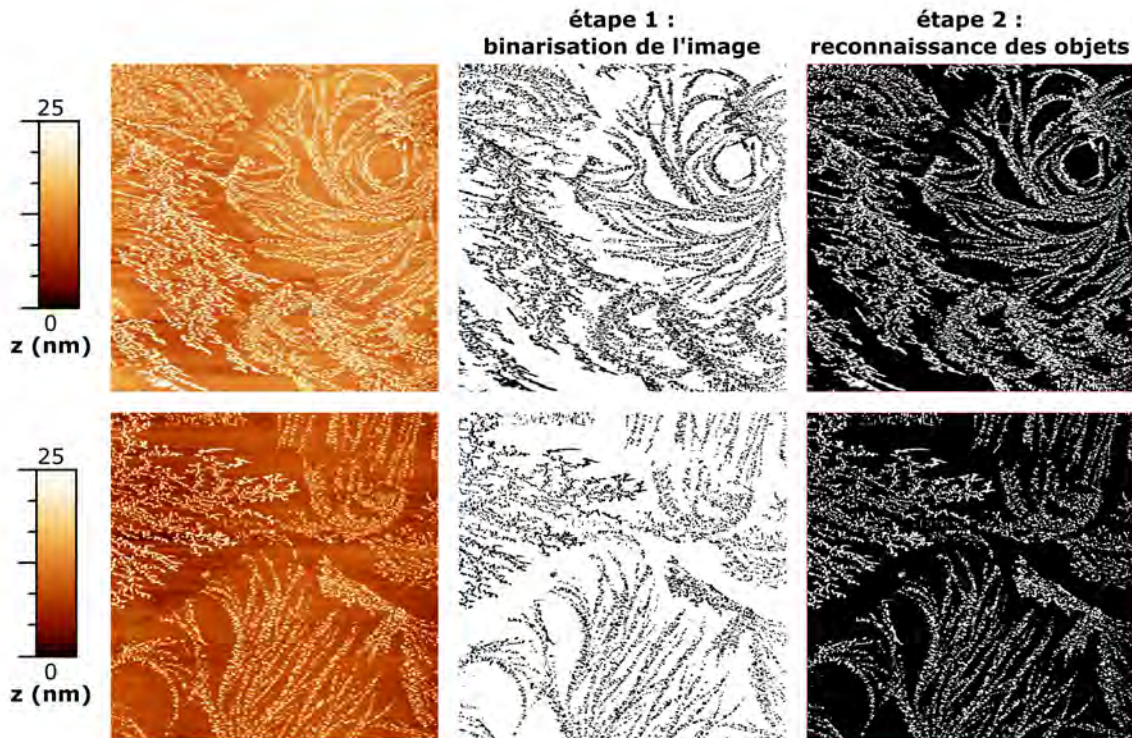
### Calcul de la dimension fractale

Ce calcul a été effectué sur les images d'AFM obtenues lors de nos expériences grâce au logiciel de traitement d'images ImageJ<sup>2</sup> et de son extension FracLac<sup>3</sup>. Les étapes nécessaires sont présentées dans la figure 5.8. Dans un premier temps, la figure est binarisée, ce qui signifie que les objets de hauteur supérieure ou égale à un certain seuil, choisi par l'utilisateur, correspondent aux pixels blancs et les objets plus bas que ce même seuil correspondent aux pixels noirs. Ensuite, le traitement statistique effectué par FracLac est lancé. Le logiciel effectue un calcul de la dimension fractale de l'image à l'aide de la méthode dite "des boîtes" ("*Box counting*"). Il choisit automatiquement le fond (en noir sur les images) et l'objet fractal (en blanc) en discriminant les pixels de l'image binarisée. Sauf instruction contraire, le logiciel choisit le fond noir si il y a plus de pixels noirs que blancs sur l'image binarisée et inversement. Ensuite, un maillage est effectué arbitrairement par le logiciel, le nombre de maille par défaut étant de 4 et les objets contenus dans chaque maille sont pavés par les boîtes (de taille  $\epsilon$ ), puis une régression linéaire donne la dimension fractale  $D_F$  de l'image ainsi que son écart-type  $\sigma$  (voir équation 5.6). Le coefficient de régression linéaire  $r^2$  permet de juger de la validité de la régression et il est toujours supérieur à 0.99 pour les résultats présentés.

Ce traitement a été utilisé sur trois échantillons caractérisés chacun par une ou plusieurs images AFM. Pour chacun de ces échantillons, l'épaisseurs  $e$  du film libre au moment du dépôt varie comme cela est indiqué sur les images 5.7. Le résultat de ce traitement est donné dans le tableau 5.2.

<sup>2</sup>Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2007

<sup>3</sup>Karperien, A., FracLac for ImageJ, version 2.5., <http://rsb.info.nih.gov/ij/plugins/fracLac/FLHelp/Introduction.htm> 1999-2007



**Fig. 5.8** – Deux exemples de traitement d'images sur FracLac permettant d'obtenir la dimension fractale des agrégats observés sur les images AFM. Le traitement s'effectue en plusieurs étapes : tout d'abord, l'image est binarisée en transformant les points de l'image AFM dont la hauteur  $z$  est supérieure à un certain seuil en points blancs et les autres points en points noirs. Ensuite, le traitement statistique effectué par FracLac sur ImageJ est lancé. Le logiciel choisit automatiquement le fond (en noir) et l'objet fractal (en blanc) et calcule la dimension fractale de l'image grâce à la méthode des boîtes.

#### 5.2.4 Effet de l'agrégation limitée par la diffusion

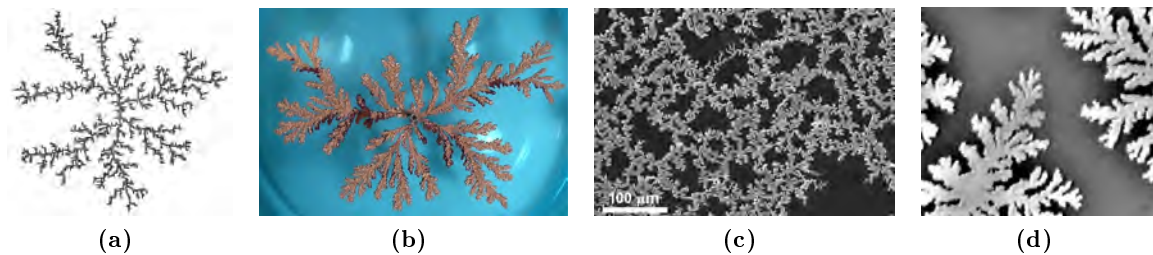
La dimension fractale est une information précieuse permettant de spécifier comment l'agrégation s'est produite. En effet, différents modèles permettent de décrire l'obtention d'objets fractals, comme par exemple la marche au hasard (avec ou sans recouvrement), la percolation, ou encore l'agrégation limitée par la diffusion (voir le chapitre 2 de la référence [DW95] ainsi que les références [WS81 ; WS83 ; Mea83]). La dimension fractale dépend notamment du modèle d'agrégation choisi et des interactions prédominantes dans le système.

Les fractales obtenues sont remarquablement similaires aux objets obtenus par agrégation limitée par la diffusion (voir les images de la figure 5.9). Le modèle de l'agrégation limitée par la diffusion (DLA) a été introduit initialement par Witten et Sanders [WS81] pour décrire l'agrégation irréversible de colloïdes métalliques mais ce modèle est applicable à de nombreux autres objets. Dans ce modèle, les particules effectuent une marche aléatoire due au mouvement brownien. L'agrégation est limitée par la diffusion des particules vers l'agrégat. En effet, les particules sont initialement loin de l'agrégat, mais s'y collent lorsqu'elles en sont suffisamment proches pour que les interactions

Épaisseur du film libre	images AFM traitées	$D_F$ moyen	$\sigma$ moyen	$r^2$ moyen
$600 \text{ \AA} < e < 800 \text{ \AA}$	1	1.803	0.063	0.9986
$400 \text{ \AA} < e < 600 \text{ \AA}$	2	1.774	0.066	0.9983
$200 \text{ \AA} < e < 400 \text{ \AA}$	14	1.734	0.070	0.9981

**Tab. 5.2** – Dimensions fractales, écarts types et coefficients de régression moyennés sur plusieurs images AFM caractérisant trois échantillons dont l'épaisseur au moment du dépôt varie entre 200 Å et 800 Å.

attractives soient prédominantes. Le processus de croissance est supposé irréversible.



**Fig. 5.9** – Exemples de fractales obtenues par agrégation limitée par la diffusion :

- (a) agrégat obtenu par simulation comportant 3600 particules. Image tirée de [WS81];
- (b) amas fractal obtenu par croissance limitée par la diffusion formé à partir d'une solution de sulfate de cuivre lors d'une expérience d'électrodéposition. Image de K. R. Johnson;
- (c) réseau de nanoparticules d'or formé par agrégation limitée par la diffusion située à une interface liquide-liquide. Image tirée de [AKR08];
- (d) film mince de pentacène obtenu par croissance limitée par la diffusion sur une surface de silicium d'orientation (001). Image tirée de [HRT01].

Le modèle d'agrégation limitée par la diffusion développé par Witten et Sander [WS81] correspond à une dimension fractale en deux dimensions de l'ordre de 1.71 (pour des simulations sans réseau prédéfini). La dimension fractale observée pour des films d'épaisseur  $\approx 300 \text{ \AA}$  au moment du dépôt est de 1.734 avec un écart-type de l'ordre de 0.070. Étant donné les erreurs induites lors de la mesure par AFM, puis lors de la binarisation de l'image et du calcul par la méthode des boîtes de la dimension fractale, l'accord entre la valeur expérimentale et la valeur théorique nous semble être tout à fait acceptable.

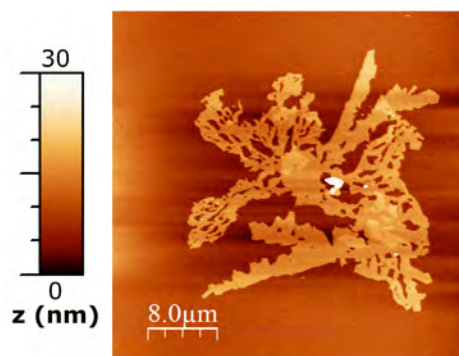
L'agrégation des particules dans les films gris peut donc être attribuée, au moins partiellement, à une agrégation limitée par la diffusion. Dans nos expériences, la formation d'agrégats peut se produire soit dans le film libre épais, soit au moment où l'eau contenue dans le film déposé s'évapore (lorsque le film déposé sur le substrat est retiré de la cellule, passant d'une atmosphère saturée en eau à une atmosphère plus sèche). Il est plus probable que la seconde hypothèse corresponde au phénomène d'agrégation observé. En effet, si l'agrégation se produisait dans le cœur polaire du film épais, elle serait probablement irréversible. Cela impliquerait que l'épaisseur des agrégats soit resterait constante, soit augmenterait avec le temps de drainage. Or nous observons une diminution de la hauteur des agrégats déposés sur le substrat solide. Donc l'agrégation se produit soit de façon réversible dans l'eau avant le séchage, soit au moment du



séchage de façon irréversible. L'apparence "tourbillonnaire" de certains agrégats présentés sur les figures 5.7 et 5.8 nous suggère également que l'évaporation du solvant joue probablement un rôle important lors de l'agrégation. Les structures fractales observées sont donc supposées provenir à la fois de l'agrégation limitée par la diffusion et de l'évaporation rapide de l'eau. Ce dernier phénomène est d'autant plus important que le film déposé est épais.

### 5.3 Obtention de couches denses et uniformes de nanoparticules par dépôt de films noirs

Le temps de drainage et l'épaisseur du film libre au moment du dépôt ont donc une influence sur l'organisation des nanoparticules. Pour éviter les phénomènes d'évaporation, le dépôt est effectué lorsque les films sont noirs et complètement drainés, ne comportant *a priori* plus d'eau liquide. Alors des couches apparemment denses et de hauteurs uniformes de nanoparticules sont obtenues. La figure 5.10 présente une des images AFM obtenues sur le premier échantillon, chronologiquement parlant, comportant ces couches denses d'or. La surface des "îlots" d'or peut donc atteindre plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}^2$ .



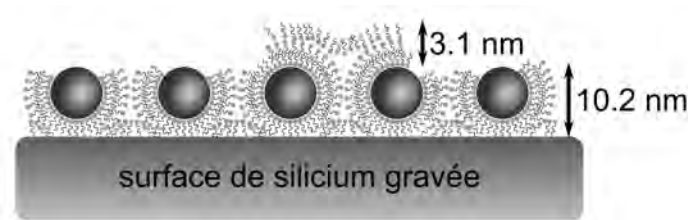
**Fig. 5.10** – Image d'AFM en topographie d'une couche dense et de hauteur uniforme de nanoparticules d'or et de tensioactifs observée après le dépôt d'un film noir de nanoparticules d'or et de CTAB. La solution aqueuse utilisée pour former le film est composée de nanoparticules d'or GC10 à la concentration  $5.7 \times 10^{11}$  nanoparticules/L, de CTAB à la concentration 20 mmol/L et de  $\text{CaCl}_2$  à la concentration 1 mmol/L.

Cette image amène plusieurs commentaires :

- Deux types de marches de hauteurs différentes sont observées : une des hauteurs correspond en première approximation au diamètre des nanoparticules d'or ; l'autre est proche de la longueur d'une molécule de tensioactif CTAB.
- La forme de ces objets semble dendritique, ce qui concorde avec l'observation d'objets fractals lorsque les films sont plus épais.
- Un agrégat très haut est présent au centre de l'image. Il peut s'agir soit d'un agrégat présent en solution, soit d'une poussière qui a adhéré sur l'échantillon après le dépôt du film noir.

Ce type d'images a été observé sur différents endroits de l'échantillon. Pour affiner les observations sur les différentes couches déposées, dix profils ont été tracés en travers de cette image. Sur ces profils, les hauteurs de 80 marches de la première couche (correspondant probablement à une monocouche de nanoparticules d'or) et celles de 15 marches sur la deuxième couche (correspondant probablement à une couche de tensioactifs) ont été mesurées. Pour la couche inférieure, la hauteur moyenne des marches est de 10.8 nm et l'écart-type sur la mesure est de 0.6 nm. La hauteur moyenne des marches de la couche supérieure est de 3.1 nm avec un écart-type de 0.7 nm.

Ces valeurs sont à interpréter avec précaution. En effet, les mesures d'AFM permettent de mesurer des différences relatives de hauteur précisément, mais obtenir des valeurs absolues est difficile. Cependant, on peut logiquement attribuer la première couche à une couche de molécules de tensioactifs permettant l'adhésion sur le substrat hydrophobe et une couche de particules d'or, possiblement entourées de tensioactifs. La deuxième couche correspond à une ou plusieurs couches de tensioactifs.



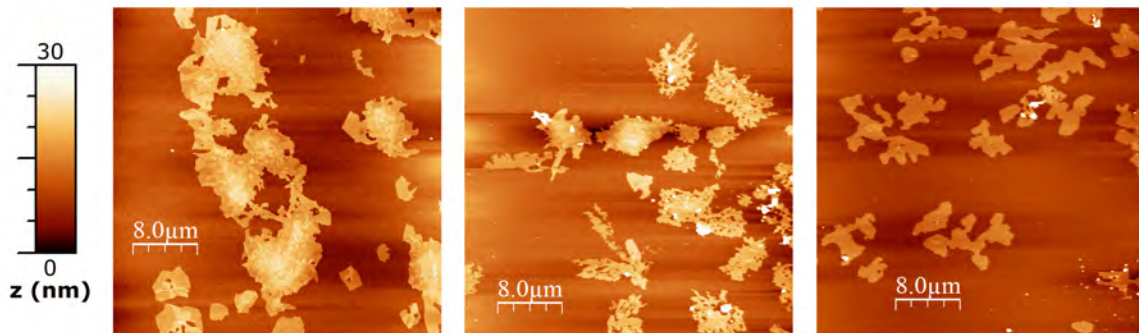
**Fig. 5.11** – Proposition de structure des dépôts de films noirs de tensioactif CTAB et de nanoparticule d'or. L'échelle entre les particules et les molécules de tensioactifs n'est pas respectée sur ce schéma. Ce schéma est basé à la fois sur les caractérisations par AFM et sur notre connaissance des interactions entre les particules, les molécules de tensioactif et la surface du substrat.

Nous proposons donc une première idée de la structure des dépôts de films de tensioactifs CTAB et de nanoparticules d'or sur la figure 5.11. Cette structure est basée à la fois sur les caractérisations AFM de l'échantillon et sur notre connaissance du système, notamment des interactions entre les particules, le tensioactif et le substrat solide. Nous allons par la suite chercher à affiner cette proposition.

### 5.3.1 Effet du temps de mise à l'équilibre

Les structures de type "dendrite" montrées figure 5.10 sont observées sur toute la surface du dépôt. Elles ressemblent à des structures obtenues par diffusion et impliquent que l'équilibre n'a pas été atteint avant le dépôt. Nous avons donc allongé les temps de "repos" de la bulle noire avant le dépôt dans le but d'atteindre l'équilibre. Cela devrait mener à une structure plus compacte et organisée des couches d'or. L'apparence des îlots est effectivement modifiée lorsque le temps de mise à l'équilibre augmente. Trois exemples d'images AFM en topographie sont présentés sur la figure 5.12. Ces images caractérisent trois films transférés après des temps d'équilibrage de plus en plus longs.

Il faut noter que plus le temps d'attente est long avant le dépôt de la bulle, plus l'expérience est délicate. Les films cassent fréquemment au contact avec le substrat et les manipulations demandent une certaine dextérité et une grande patience à l'expérimentateur. De plus, il est difficile de comparer les temps de repos des bulles noires



**Fig. 5.12** – Images d’AFM en topographie montrant l’effet de l’allongement du temps de “repos” des films noirs avant le dépôt sur substrat solide. L’échelle est identique pour les trois images. L’image de gauche est obtenue sur un dépôt effectué après un temps de repos de la bulle noire faible, de l’ordre de quelques s, l’image centrale caractérise un dépôt effectué après un temps de repos de l’ordre de 5 min et l’image de droite correspond à un dépôt effectué après un temps de repos d’environ 10 min.

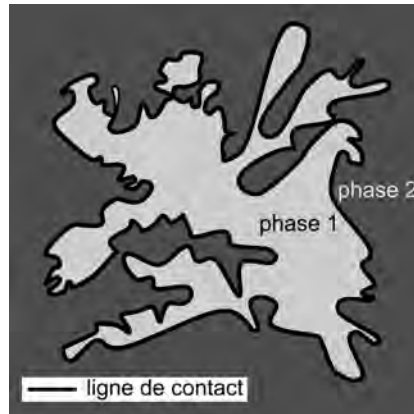
entre eux puisque les temps de drainage et de repos dépendent du mouillage du support poreux de la bulle, de la température extérieure, du diamètre de la bulle, paramètres qui varient légèrement entre chaque expérience.

Toutefois, ces images permettent d’observer une évolution dans l’apparence des monocouches déposées avec le temps de mise à l’équilibre. Les formes des monocouches sont de moins en moins dendritiques et comportent moins de “trous” à l’intérieur des îlots, indiquant une densification des couches de nanoparticules d’or. De plus, la surface recouverte de couches d’or diminue peu à peu, ce qui indique que les nanoparticules s’assemblent donc de façon de plus en plus compacte.

### Force motrice vers l’équilibre : la tension de ligne

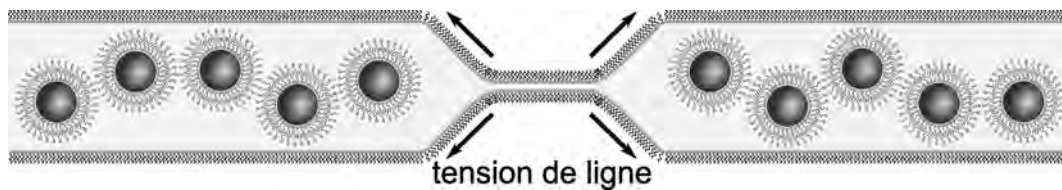
La forme des monocouches peut être expliquée par une notion équivalente à la tension de ligne. Dans le cas d’un film liquide, la ligne de contact sépare film et bord de Plateau. La tension de ligne correspond au rapport entre le travail réversible nécessaire pour allonger la ligne de contact et l’allongement correspondant, toutes choses étant égales par ailleurs. Le film noir contenant des couches de particules d’or peut être considéré comme un système bidimensionnel contenant deux phases : une phase composée de particules d’or couvertes de tensioactifs et une phase correspondant à une bicouche de tensioactif sans particule (voir figure 5.13). La ligne de contact entre ces deux phases doit être minimisée pour atteindre l’équilibre [Rus99].

Sur l’image 5.13, les circonvolutions de la ligne de contact montrent que l’on est loin de l’équilibre. En effet, au niveau de la ligne de contact, la courbure des parois de tensioactifs induite par la présence de nanoparticules d’or crée une tension de ligne importante dans le film. Cette force tend à diminuer la longueur de la ligne de contact, donc à compacter la phase composée de particules d’or (voir figure 5.14). De plus, lorsqu’un substrat solide entre en contact avec le film, seule la “phase” contenant des particules d’or adhère sur la surface et la bicouche de tensioactifs entre les monocouches



**Fig. 5.13** – Schéma représentation d'une certaine séparation de phase entre les particules d'or (phase 1) et les tensioactifs (phase 2) dans un film noir. La ligne de contact est représentée en trait noir plein.

d'or casse. Cela correspond bien aux observations effectuées sur les images AFM.

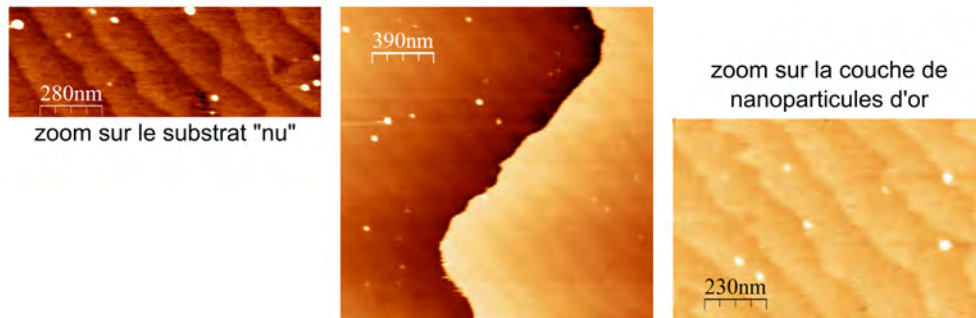


**Fig. 5.14** – Vue en coupe d'un film noir comportant des nanoparticules d'or et stabilisé par un tensioactif (CTAB). Du fait de la courbure des parois de tensioactifs induite par la présence de nanoparticules d'or dans le cœur du film, une tension de ligne se crée et pousse au compactage de la couche de nanoparticules. L'échelle entre le diamètre des nanoparticules et la longueur d'une molécule de tensioactif n'est pas respectée pour améliorer la clarté de l'image.

Sur les images AFM de la figure 5.12, on observe bien une réduction de la ligne de contact avec le temps de “repos” des films noirs avant le dépôt. Cette évolution impose une structuration des monocouches d'or.

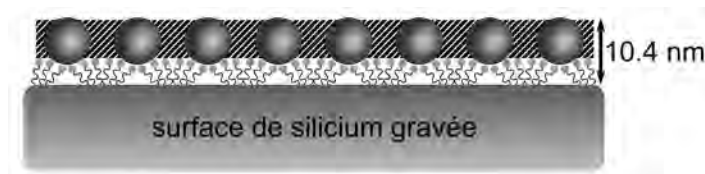
### 5.3.2 Organisation des couches denses selon la normale à la surface

Les monocouches d'or compactes ont une organisation verticale en couches structurées qui est due aux interactions entre les particules d'or et les tensioactifs d'une part, et celles entre les tensioactifs et la surface de silicium terminée Si-H d'autre part. Nous observons notamment une reproduction des terrasses du silicium après dépôt (voir figure 5.15). Cela signifie que l'organisation verticale des couches de nanoparticules et de tensioactifs est importante, car les motifs présents sur le substrat sont reproduits par les couches d'or et non lissés. Les interactions entre les divers composants de l'échantillon (nanoparticules d'or, tensioactifs, silicium terminé Si-H) sont suffisamment fortes pour former un film transféré parfaitement structuré mais suffisamment souple pour suivre les rugosités atomiques de la surface. Le film agit comme une tapisserie parfaitement collée à la surface, et non comme une couche de neige lissant les aspérités du sol.



**Fig. 5.15** – Observation par AFM de la reproduction des marches de silicium par la monocouche d'or déposée sur le substrat de silicium (111) gravé. Image en topographie obtenue en mode contact.

La présence des marches des surfaces de silicium sur l'image 5.15 a de plus l'avantage de nous fournir un calibre interne. En effet, la hauteur des marches monoatomiques sur les surfaces de Si(111) est connue ( $3.1 \text{ \AA}$ ). Ce qui signifie qu'en mesurant la hauteur des marches du substrat "nu", c'est-à-dire non recouvert d'or et de tensioactif, un rapport entre la hauteur mesurée et la hauteur réelle est établi<sup>4</sup>. De ce calibre, nous pouvons déduire la hauteur réelle de la couche de nanoparticules et de tensioactifs déposées sur le substrat de silicium. Après avoir moyenné les hauteurs mesurées sur 28 profils différents de l'image d'AFM en topographie de la figure 5.15 et recalibré la moyenne, la hauteur de la marche de la couche de tensioactifs et d'or est de  $10.4 \text{ nm}$  avec un écart-type sur les mesures de  $0.3 \text{ nm}$ . Or le diamètre d'une particule étant de  $9.6 \text{ nm}$ , il est probable que la couche soit donc composée d'une couche de tensioactifs fortement inclinés<sup>5</sup> et d'une couche de nanoparticules d'or empilées verticalement, comme cela est présenté sur la figure 5.16. Toutefois, l'organisation des tensioactifs entre les nanoparticules de la monocouche reste inconnue.



**Fig. 5.16** – Représentation schématique du dépôt d'un film noir de nanoparticules d'or et de tensioactifs CTAB. La zone hachurée est composée de tensioactifs mais sa structure est inconnue. L'échelle de taille entre les nanoparticules et les molécules de CTAB n'est pas respectée dans un souci de visibilité du schéma.

Nous avons également déduit de l'image AFM 5.15 la hauteur des marches atomiques reproduites par la monocouche d'or et de tensioactifs. Une fois recalibrée, elle est égale à  $3.85 \text{ \AA}$  et l'écart-type sur les mesures est de  $0.6 \text{ \AA}$ <sup>6</sup>. Cette valeur est légèrement

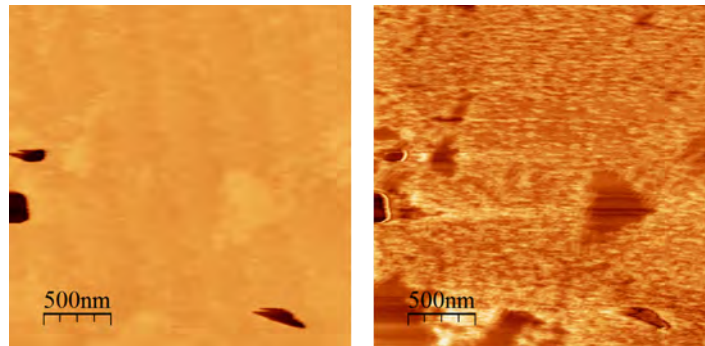
<sup>4</sup>Sur l'image AFM présentée figure 5.15, dix profils ont été tracés et la hauteur des marches a été moyennée sur 32 mesures. La moyenne obtenue est de  $2.2 \text{ \AA}$  avec un écart-type de  $0.3 \text{ \AA}$ . Cela nous fournit donc un rapport de 1.4 entre la hauteur mesurée sur l'image AFM et la hauteur réelle.

<sup>5</sup>La longueur d'un ion hexadécyltriméthylammonium  $\text{CTA}^+$  entièrement étiré est de  $\approx 2.1 \text{ nm}$  [Mil99 ; SM05].

<sup>6</sup>14 profils ont été tracés sur l'image 5.15 et la hauteur des marches a été moyennée sur 51 mesures.

supérieure à la hauteur d'une marche de Si(111) ( $3.1 \text{ \AA}$ ) mais indique également une structuration verticale des films importante.

Cette observation a été reproduite sur plusieurs échantillons. La figure 5.17 montre les images d'AFM en topographie et en friction d'un film noir de nanoparticules d'or et de tensioactifs CTAB transféré sur un substrat de silicium (111) traité par  $\text{NH}_4\text{F}$ . Quelques "trous" dans la couche sont présents. De plus, une couche supérieure est observée sur la couche d'or et de tensioactifs. L'image en friction nous donne une indication sur la différence de nature entre les différentes parties de l'image, ce qui complète l'image en topographie. En effet, selon la nature chimique de la surface observée, l'interaction avec la pointe varie. Cela conduit à une torsion du levier qui est mesurée sur l'image en friction. Plus de précisions sur les images en friction sont données dans l'annexe B.

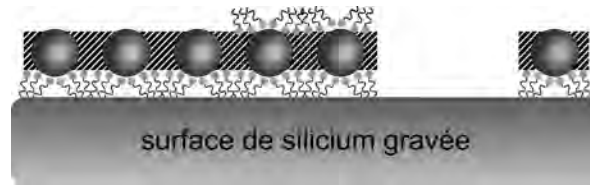


**Fig. 5.17** – Images d'AFM en topographie (gauche) et en friction (droite) d'un film noir de nanoparticules d'or et de CTAB transféré sur un substrat de silicium (111) traité par  $\text{NH}_4\text{F}$ . L'image en friction permet de mettre en évidence les différences de nature chimique des surfaces observées.

Trois sortes de surface différentes sont présentes sur l'image en friction de la figure 5.17. La première correspond aux "trous" dans la couche, ce qui signifie que le substrat interagit avec la pointe de l'AFM. La deuxième correspond à la monocouche d'or et de tensioactifs. La troisième est de nature encore différente et correspond à la partie supérieure de la bicouche de tensioactif enserrant les nanoparticules en son cœur. Cette couche n'adhère pas parfaitement lors du dépôt à la couche d'or et il n'en demeure que quelques traces sur les surfaces. La raison de cette faible adhésion est encore mal comprise. L'image en friction confirme donc nos premières observations sur le dépôt. Le film adhère au substrat par interactions hydrophobes avec une des parois de tensioactifs. Au-dessus de cette paroi, une couche de nanoparticules d'or est déposée et par endroits, la deuxième paroi de tensioactifs du film subsiste. Cette compréhension, de plus en plus fine, de la structure du film transféré est résumée sur la figure 5.18.

### 5.3.3 Organisation bidimensionnelle des particules

La structure verticale du film déposé a donc pu être déterminée à l'aide des caractérisations AFM. Nous nous intéressons désormais à la structure de la monocouche d'or et de tensioactifs dans le plan parallèle à la surface du substrat, en particulier à l'organisation des nanoparticules et à la distance entre particules.



**Fig. 5.18** – Structure schématique du dépôt d'un film noir de nanoparticules d'or et de tensioactifs CTAB. La zone hachurée est composée de tensioactifs mais sa structure est inconnue. Un "trou", défaut provenant soit d'une déchirure du film au moment du transfert, soit du fait que l'équilibre n'est pas tout à fait atteint dans le film au moment du dépôt, est représenté sur le schéma, ainsi qu'une partie de la paroi supérieure de tensioactifs. Seules quelques traces de cette paroi subsistent après le dépôt, pour une raison qui nous échappe encore. L'échelle de taille entre les nanoparticules et les molécules de CTAB n'est pas respectée dans un souci de visibilité du schéma.

### Études antérieures

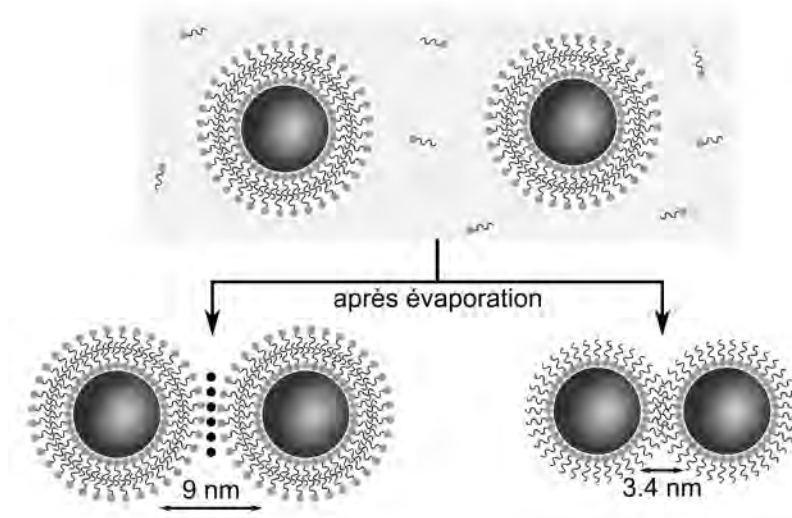
La présence de CTAB lié à la surface des particules joue un rôle important dans l'auto-assemblage des nanoparticules. Sau et Murphy [SM05] ont étudié les structures obtenues par auto-organisation lors de l'évaporation de solutions aqueuses de nanoparticules d'or de diverses formes recouvertes de CTAB. Le tensioactif joue un rôle important à la fois en solution et lors de l'évaporation du solvant. En solution, les molécules de CTAB liées à la surface d'or stabilisent les nanoparticules par des répulsions électrostatiques. Pendant l'évaporation de l'eau, paradoxalement, les molécules de CTAB vont aider à l'auto-organisation car elles créent des interactions attractives entre deux nanoparticules voisines, soit par partage d'une couche de contre-ions, soit par interdigitation des queues hydrophobes des molécules de CTAB. Lors des expériences de Sau et Murphy [SM05], la distance interparticulaire typique est égale à, selon les cas, 3.4 nm ou 9 nm. Or la longueur d'un ion hexadécyltriméthylammonium (noté  $\text{CTA}^+$ ) complètement étiré est de 2.1 nm [Mil99]. La plus courte distance mesurée suggère donc que, dans certains cas, il y a seulement deux couches interdigitées de molécules de CTAB entre les nanoparticules (voir figure 5.19); alors que, dans d'autres cas, l'espace interparticulaire de 9 nm correspond à environ 4 fois la longueur d'une molécule de CTAB soit deux bicouches voisines. Cependant, les auteurs n'offrent pas d'explication sur les conditions menant à ces deux configurations.

Dans nos expériences, les mécanismes permettant l'obtention de monocouches d'or ne sont pas liés à l'évaporation de l'eau. Cependant, les interactions entre les particules recouvertes de CTAB sont semblables à celles présentées par Sau et Murphy [SM05].

### Atteinte de l'équilibre

Au vu des résultats présentés au paragraphe 5.3.1 p. 145, il semble logique que l'organisation des particules dans le film déposé dépende également du temps de repos, c'est-à-dire d'équilibrage, des films noirs avant le dépôt. Les images AFM de la figure 5.20 en attestent.

En effet, lorsque le film est déposé immédiatement une fois que le stade "noir" est atteint (figure 5.20-a), les nanoparticules ne montrent aucune organisation. Sur cette

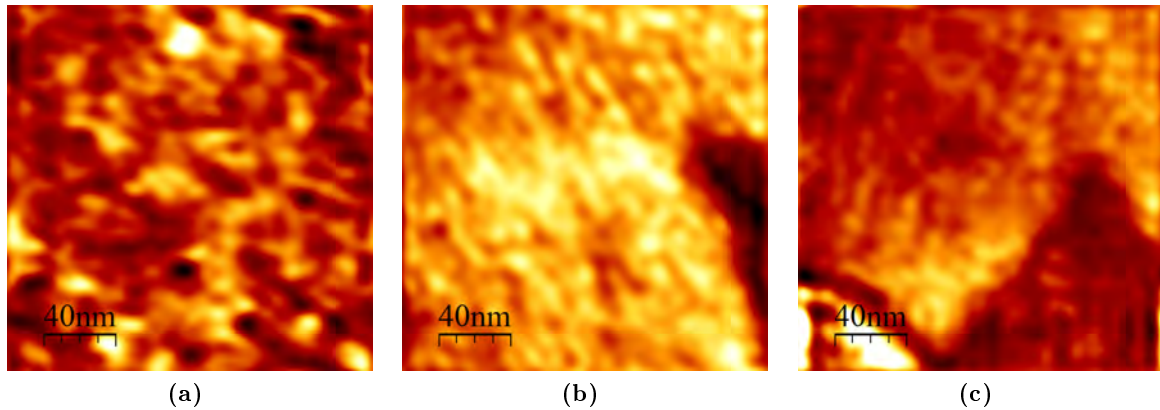


**Fig. 5.19** – Schéma représentant l’organisation dirigée par l’évaporation d’eau de nanoparticules d’or en présence de CTAB (les particules et les tensioactifs ne sont pas à l’échelle). Sous l’effet de l’évaporation, deux particules adjacentes s’approchent l’une de l’autre. Deux cas se présentent alors : soit les bicouches de CTAB recouvrant les nanoparticules partagent une couche de contre-ions (en bas à gauche). Les contre-ions sont représentés par des points noirs. La distance entre les surfaces des particules voisines est de 9 nm. Soit les couches externes de CTAB sont éjectées lors de l’évaporation et les deux monocouches restantes interdigitent leur chaînes hydrophobes, la distance entre les particules est alors de 3.4 nm (figure en bas à droite). Images basées sur les recherches de Sau et Murphy [SM05].

image, deux types de distances centre à centre sont mesurées. Environ 75% des distances mesurées sont relativement courtes, la moyenne des mesures sur 32 profils différents est de 12.7 nm et l’écart-type sur ces mesures est de 1.3 nm. Cela signifie que les particules ne sont probablement séparées que par deux couches de tensioactifs dont les chaînes alkyles en  $C_{16}$  sont interdigitées. Et 25% des distances mesurées sont plus longues : la moyenne de la distance centre à centre mesurée sur 10 profils différents est alors de 17.6 nm avec un écart-type sur les mesures de 1.5 nm. Cette distance correspond à deux bicouches de tensioactifs CTAB. Les distances entre particules déduites de ces mesures, sachant que le diamètre des nanoparticules est de 9.6 nm, correspondent à quelques dixièmes de nm près aux mesures Sau et Murphy [SM05]. Considérant que les mesures absolues de distance sont difficiles à obtenir sur de telles images, en haute résolution en AFM, l’accord est excellent.

Lorsque l’on attend avant de déposer le film noir afin d’atteindre l’équilibre, on observe un certain degré d’organisation des nanoparticules sur les images 5.20b et c. Les particules semblent plus alignées. Sur ces images, un seul type de distance centre à centre peut être observé. La moyenne des 30 distances centre à centre mesurées sur l’image 5.20-b est 12.9 nm avec un écart-type sur les mesures de 1.3 nm. Sur l’image 5.20-c, cette moyenne sur 32 valeurs est de 13 nm avec un écart-type de 1.6 nm. Cela signifie que l’espace entre les particules n’est occupé que par deux couches de tensioactifs dont les queues hydrophobes sont interdigitées et servent de “colle” entre les nanoparticules.



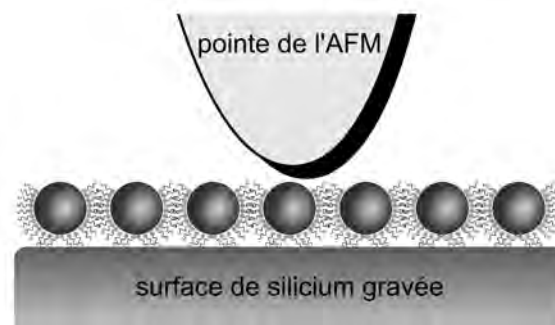


**Fig. 5.20** – Images d'AFM en topographie montrant le degré d'organisation de films de nanoparticules d'or et de tensioactifs CTAB :  
 (a) lorsque le film a été déposé une fois le stade "noir" atteint. Les nanoparticules sont totalement désorganisées dans le plan du film transféré ;  
 (b) et (c) lorsque le film a été déposé après avoir laissé le film noir au "repos" pendant 10 min. On observe l'apparition de lignes, donc d'une certaine organisation. Ces images ont toutes été filtrées par transformée de Fourier pour ôter le bruit haute fréquence.

Enfin, l'équilibre n'a probablement pas été atteint en 10 min, il faudrait attendre plus longtemps. Nous n'avons pas de mesures sur de tels échantillons, mais il est probable que les particules deviendraient de plus en plus organisées, et se disposeraient sans doute dans une organisation compacte, de type hexagonal.

### Difficultés expérimentales

Plusieurs difficultés expérimentales se sont dressées à ce stade des expériences. Tout d'abord, attendre plusieurs dizaines de minutes avant de déposer le film noir augmente encore les risques de rupture du film, soit avant, soit au moment du dépôt. Les parois du film à ce stade sont fortement courbées et subissent des forces importantes dues à la tension de ligne. Ils en sont donc d'autant plus instables. Il est alors très difficile de faire des dépôts après des temps d'équilibrage très longs.



**Fig. 5.21** – Schéma montrant les nanoparticules déposées en monocouche sur un substrat de solution lorsqu'elles sont imagées par AFM. L'apex de la pointe est ici de l'ordre de 20 nm.

En outre, la caractérisation par AFM de l'organisation bidimensionnelle des nanoparticules est extrêmement délicate, et ce pour plusieurs raisons. Une des raisons est liée au rayon de courbure, ou apex, de la pointe utilisée pour les observations à l'AFM. Les pointes que nous utilisons sont commerciales et ont un rayon de courbure compris entre 20 et 50 nm, selon le degré d'usure de la pointe. Or le diamètre des particules étant de seulement 9.6 nm, il est donc ardu d'imager des nanoparticules lorsque leur distance interstitielle est de  $\approx 3.4$  nm. Cet effet de l'apex peut être visualisé sur la figure 5.21.

L'autre raison est liée à la présence de tensioactifs entre les nanoparticules. Ils empêchent alors la pointe de pénétrer plus profondément entre les nanoparticules. La différence de hauteur mesurée entre le sommet des particules et les tensioactifs est d'au mieux quelques Å. Cela augmente encore nos difficultés à visualiser l'organisation des nanoparticules par AF. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage a été envisagée, cependant la présence de tensioactifs est également gênante car elle fait office de couche isolante entre le substrat et les particules d'or. Lors de nos essais, nous n'avons donc pas pu observer les monocouches. Lors de nos prochains essais, nous tenterons d'ôter les tensioactifs des échantillons déposés, soit par un traitement à l'ozone, soit par combustion à suffisamment haute température.

## 5.4 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous nous sommes penchés sur l'étude d'un système modèle composé de nanosphères d'or et de tensioactifs cationiques CTAB. Comme cela a été prouvé par des études antérieures, ces deux constituants interagissent ensemble en solution. L'ion bromure s'adsorbe fortement sur les surfaces métalliques et forme ensuite une paire d'ions de surface avec l'ion ammonium quaternaire. Le tensioactif CTAB est alors lié à la surface de la nanoparticule. L'agrégation des colloïdes d'or en solution peut alors être contrôlée par la concentration en CTAB, et en présence d'un excès de molécules de tensioactifs, les nanoparticules sont alors recouvertes d'une bicouche stable de CTAB. La charge de surface des particules d'or est alors inversée, passant de négative à positive. La stabilisation est ainsi assurée par la répulsion électrostatique entre les particules.

Ces interactions fortes sont utilisées dans nos travaux pour tenter de confiner et organiser les nanoparticules au cœur du film. Nous avons tout d'abord déposé des films de couleur gris-argent, c'est-à-dire d'une épaisseur totale comprise entre 200 et 800 Å. Nous observons la formation d'agrégats d'apparence fractale après le dépôt. La hauteur des agrégats est égale à plusieurs fois le diamètre des nanoparticules et dépend de l'épaisseur du film déposé. L'aspect fractal des agrégats peut être comparé aux structures obtenues par agrégation limitée par la diffusion. Cette observation est appuyée par le calcul de la dimension fractale de ces arrangements,  $D_F$  étant proche de 1.7. Cette valeur est caractéristique des fractales obtenues par agrégation limitée par la diffusion. Nous attribuons donc l'organisation observée après le dépôt de films gris à la fois à une agrégation limitée par la diffusion, se produisant probablement au moment du dépôt, et à l'évaporation rapide du solvant.

Nous avons ensuite déposé des films noirs, plus minces et ne comportant sans doute

plus d'eau liquide au moment du dépôt. Du fait du fort confinement des nanoparticules à l'intérieur des parois du film, des monocouches denses et uniformes, de surface pouvant atteindre plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}^2$ , ont été transférées sur le substrat. Ces couches évoluent lorsque le temps d'équilibrage du film libre avant dépôt est augmenté. Elles se densifient et semblent plus compactes et plus organisées, ce qui est expliqué par l'existence de forces dues à la tension de ligne à l'intérieur du film libre. Nous avons cependant rencontré des difficultés lors de la caractérisation de l'organisation bidimensionnelle des particules, problèmes auxquels nous souhaitons remédier prochainement. Le modèle développé durant cette étude sera ensuite appliqué à d'autres types de nanoparticules, en particulier d'autres particules d'oxydes métalliques qui ont des propriétés magnétiques intéressantes.

*In this chapter, we studied how the interactions in our model system composed of gold nanospheres and cationic surfactants CTAB could lead to the 2D organization of nanoparticles during the formation and the transfer of freestanding films. It was proved by previous studies that gold nanoparticles and CTAB interact with each other in the bulk. Bromide ions adsorb strongly on metallic surfaces and then form ion pairs with the quaternary ammonium ions. The surfactant CTAB is thus bonded to the surface of the nanoparticle. The aggregation of the particles may then be controlled by the concentration of CTAB and in an excess of CTAB molecules, a stable bilayer of surfactant covers the nanoparticles entirely. The surface charge of the nanoparticles is reversed, going from negative in the absence of CTAB molecules to positive when covered by the CTAB bilayer. Stabilization of the nanoparticles is ensured by the electrostatic repulsion.*

*These strong interactions are used in our work to attempt confinement and organization of the nanoparticles within surfactant freestanding films. We first deposited silver-gray films that possess a total thickness between 200 and 800 Å. We observed the formation of fractal-like aggregate on the transferred films. The height of the aggregates is equal to several times the diameter of the nanoparticles and depends on the freestanding film thickness. The fractal appearance of the aggregates is comparable to clusters obtained with diffusion limited aggregation. This remark is in agreement with our calculation of the fractal dimension.  $D_F$  was found to be approximately equal to 1.7, which characterize fractals obtained by diffusion limited aggregation. Therefore we assume that the structures observed after the deposition of gray films are due to both diffusion limited aggregation and rapid solvent evaporation.*

*Afterward, we deposited black films, which are thinner and contain no more liquid water. Due to a strong confinement of the nanoparticles within the surfactant walls of the film, dense and uniform monolayers are transferred onto the substrates. Their surface can reach up to few dozens of  $\mu\text{m}^2$ . These layers evolve when the freestanding film is allowed to rest and reach equilibrium before deposition. They become denser, more compact and more organized. This may be explained by the existence of line tension within the freestanding films.*

*We have had some difficulties during the characterization of the bidimensional organization of the particles, and do not have images of highly organized nanoparticles. These problems are a priority in our future work. Then this study will be applied as a model to other types of particles particularly to nanoparticles of metallic oxides with interesting magnetic properties.*

### 5.4.1 Perspectives

Nous souhaitons appliquer dans de futures études les connaissances acquises sur le système nanoparticules d'or-CTAB. Deux autres systèmes sont proposés ici à titre d'exemples.

#### Nanoparticules magnétiques et CTAB

Le premier système est constitué de nanoparticules magnétiques hydrophiles de maghémite de formule chimique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ces particules ont été synthétisées et caractérisées dans l'équipe de Valérie Cabuil par Sophie Neveu et ses collègues<sup>7</sup>. L'organisation de telles nanoparticules magnétiques en supra-cristaux peut induire des propriétés collectives intrinsèques [Pil06 ; Pil07] que nous souhaitons quantifier par la suite en collaboration avec Sophie Neveu et Valérie Cabuil.

Un premier essai de dépôt de films noirs de CTAB et de nanoparticules magnétiques a été effectué au laboratoire. Les particules magnétiques sont dispersées en solution aqueuse et stabilisées par des molécules de citrate. Leur diamètre est de 7 nm mais leur polydispersité est importante et égale à 36%. Le potentiel  $\zeta$  dans la solution a été mesuré comme étant égal à -29.3 mV pour un pH de 7.13. En solution, ces nanoparticules sont donc chargées négativement, ce qui est expliqué par la présence de groupements Fe-OH en surface pouvant s'ioniser en  $\text{Fe}-\text{O}^-$  en présence d'eau. Pour améliorer la monodispersité des nanoparticules, il est possible de les trier, mais nous avons effectué notre essai sur cette solution.

Ces nanoparticules ont un état de charge de surface pouvant être comparé avec celui des nanoparticules d'or. Il est donc probable que les tensioactifs CTAB interagissent de manière proche avec les surfaces des nanoparticules de maghémite.

La solution utilisée pour la formation des films est préparée par ajout de solution aqueuse de nanoparticules magnétiques à une solution aqueuse de CTAB. Après sonication au bain à ultrasons de la solution obtenue pendant une dizaine de min, 200  $\mu\text{L}$  de solution concentrée en  $\text{CaCl}_2$  sont ajoutés à la solution. Les concentrations finales sont alors :

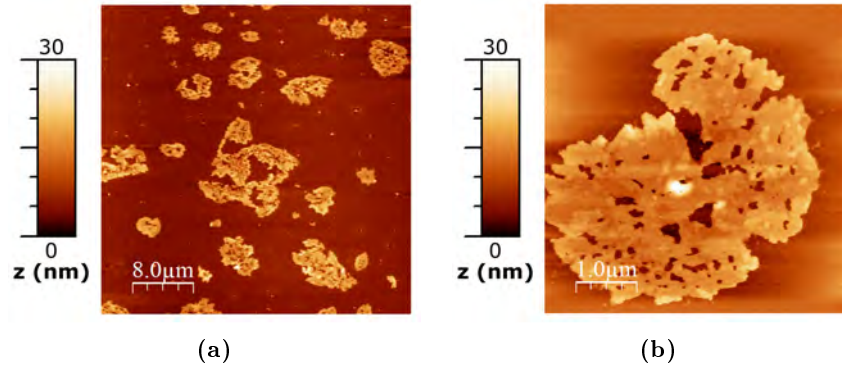
- [CTAB]=20 mmol/L
- nanoparticules magnétiques  $[\text{Fe}_3\text{O}_4]=0.014$  mol/L
- $[\text{CaCl}_2]=1$  mmol/L

La solution est ensuite filtrée à l'aide d'un microporeux (diamètre des pores 0.2  $\mu\text{m}$ ) de type Minisart (Sartorius) puis de nouveau soniquée au bain à ultrasons pendant

---

<sup>7</sup>Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées - UMR 7612, Université Pierre et Marie Curie (Paris 6). Les caractérisations des nanoparticules magnétiques nous ont été transmises par Vincent Rocher et Sophie Neveu.

30 min. La solution obtenue est limpide et de couleur brune. Un film noir est formé à partir de cette solution puis déposé sur un substrat de silicium hydrogéné. Ce dépôt est caractérisé par AFM et deux images caractéristiques sont présentées figure 5.22.



**Fig. 5.22** – Images AFM en topographie obtenues après le dépôt de films noirs de nanoparticules magnétiques polydisperses en présence de tensioactifs cationiques (CTAB) et de  $\text{CaCl}_2$ .

Les premiers résultats sur ce système sont encourageants puisqu'ils prouvent qu'il est possible de déposer des monocouches denses de nanoparticules magnétiques de surface pouvant aller jusqu'à une dizaine de  $\mu\text{m}^2$ .

### Nanotubes de carbone, SDBS et CTAB

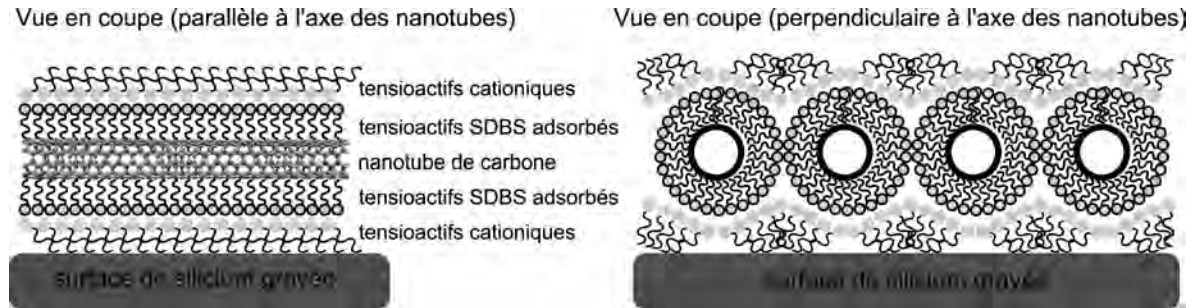
Les nanotubes de carbone suscitent un intérêt immense dans le monde de la recherche fondamentale comme appliquée car leurs propriétés mécaniques, thermiques, électroniques et optiques exceptionnelles sont prometteuses à bien des égards. Les nanotubes de carbone monofeuillets sont simplement constitués d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même alors que les nanotubes polyfeuillets sont composés de plusieurs feuilles enroulées sur elles-mêmes et formant des faisceaux concentriques.

Les nanotubes de carbone présentent deux caractéristiques intéressantes pour étendre notre étude à un plus grand nombre de nanoparticules : ils sont hydrophobes et anisotropes. Le premier point est un défi pour nous : il nous faut disperser les nanotubes dans l'eau avant de pouvoir les organiser dans les films libres. L'aspect anisotrope peut mener à de nombreuses organisations différentes selon l'importance de l'anisotropie des objets utilisés. Nous nous intéressons tout d'abord aux nanotubes monofeuillets qui sont simplement constitués d'une feuille de graphène enroulée sur elle-même.

Pour disperser les nanotubes de carbone dans l'eau, nous nous proposons d'utiliser le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), étudié aux chapitres 1, 2 et 3. Ce tensioactif s'adsorbe à la surface des nanotubes de carbone, les rendant hydrophiles et chargés négativement. Les nanotubes sont alors individuellement dispersés dans l'eau, même à d'importantes fractions massiques en nanotubes [Isl+03; Mat+03; Moo+03].

Les nanotubes dispersés à l'aide du SDBS présentent donc une surface chargée négativement qui interagit probablement avec des tensioactifs cationiques comme le CTAB. La formation de films noirs de nanotubes de carbone, SDBS et CTAB peut donc

éventuellement mener à des monocouches organisées de façon anisotrope. Le schéma 5.23 présente cette idée.

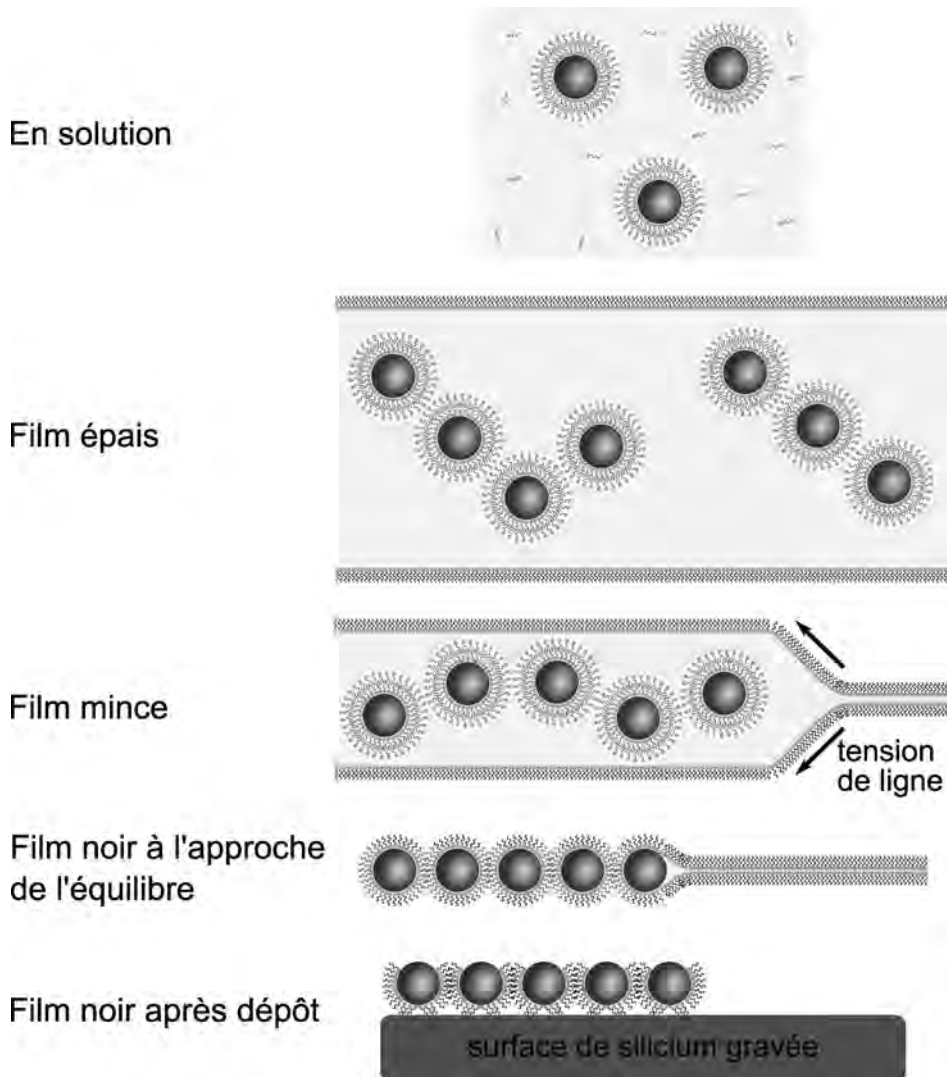


**Fig. 5.23** – Organisation possible de nanotubes de carbone dispersés par le tensioactif SDBS (dodécylbenzène sulfonate de sodium) et confinés à l'intérieur de films de CTAB par des interactions électrostatiques. La figure de gauche montre une vue en coupe parallèlement à l'axe des nanotubes, la figure de droite une vue en coupe perpendiculairement à l'axe des nanotubes.

Les principes présentés dans ce paragraphe peuvent s'appliquer de façon plus générale à un grand nombre de nanoparticules, hydrophiles et hydrophobes, isotropes et anisotropes, ce qui rend notre méthode générique pour le dépôt de monocouches bidimensionnelles de nanoparticules.

### 5.4.2 Résumé en images

L'organisation des nanoparticules d'or à l'intérieur des films noirs de tensioactifs CTAB est résumée en images ci-après. En solution, les nanoparticules interagissent avec les tensioactifs qui forment une bicouche à la surface de ces dernières. Lorsqu'un film épais est formé, les parois du film sont stabilisées par les molécules de tensioactifs, emprisonnant effectivement les nanoparticules d'or dans le cœur aqueux du film. Sous l'effet du drainage de l'eau contenue dans le film, les nanoparticules sont entraînées les unes vers les autres et les bicouches de tensioactifs les recouvrant peuvent interagir ensemble, par exemple en partageant une couche de contre-ions. Ensuite, les nanoparticules sont confinées en une seule couche dans le film qui s'organise peu à peu sous l'effet de la tension de ligne créée par les parois de tensioactifs stabilisant le film. Si le film est déposé à ce stade, seules les parties du film contenant des nanoparticules sont transférées sur le substrat. On observe alors des îlots de particules de plusieurs  $\mu\text{m}^2$  sur la surface du substrat de silicium gravé par  $\text{NH}_4\text{F}$ .



# Conclusion et perspectives

*I think and think for months and years. Ninety-nine times, the conclusion is false. The hundredth time I am right.*

ALBERT EINSTEIN

Les travaux menés au cours de cette thèse ont portés sur l'insertion et l'organisation de nanoparticules à l'intérieur de films de tensioactifs déposés sur des supports solides. Nous avons tout d'abord étudié l'organisation de nano-objets dans les films noirs de Newton sous forme libre. Ces films sont constitués de deux parois de molécules amphiphiles stabilisant les interfaces eau-air, le cœur du film étant composé des parties polaires des molécules et d'eau d'hydratation. Des nano-objets comme des protéines hydrophiles, des protéines solubilisées dans l'eau ou encore des polymères solubles dans l'eau, peuvent être insérés en couches minces dans le cœur aqueux du film, entre deux parois de tensioactifs. Les mécanismes d'insertion dépendent des nano-objets choisis : les objets peuvent être insérés dans le film par diffusion ou par l'effet d'interactions de nature électrostatique, chélatante ou hydrophile-hydrophobe entre les tensioactifs constituant les parois du film et les nano-objets considérés. Nous avons tenté d'appliquer ces principes à l'insertion et l'organisation de nanoparticules, par exemple métalliques, mais les résultats ont été mitigés. Les nanoparticules ne semblent pas maintenues dans le film. Les expériences sont de plus peu reproductibles et il est possible que nos moyens de caractérisation, limités par la fragilité des films libres, ne détectent pas de faibles présences de particules.

Nous nous sommes alors penchés sur le transfert des films libres de tensioactifs sur des substrats solides, notamment pour pouvoir caractériser différemment les films. Les substrats choisis sont impérativement hydrophobes, pour assurer une bonne adhésion des films, et atomiquement plats, afin de préserver l'organisation moléculaire des films. Notre méthode de transfert permet le dépôt de bicouches de tensioactifs hautement organisées. En effet, il est possible de transférer différents types de tensioactifs (ioniques et non-ioniques, à queues alkylées et fluoro-alkylées) sur des surfaces de silicium hydrogénées, obtenues par gravure chimique en phase humide. Le traitement des surfaces de silicium orientées (111), développé au laboratoire, permet d'obtenir de façon reproductible des surfaces composées de terrasses de largeurs identiques, parallèles entre elles et séparées par des marches monoatomiques, présentant un angle de contact avec l'eau est supérieur ou égal à  $90^\circ$ . Les films de tensioactifs déposés sont homogènes, présentent



peu de défauts, et leur organisation moléculaire est conservée lors du transfert. De plus, nous avons étendu ce procédé à des substrats silanisés, c'est-à-dire sur lesquels de longues chaînes alkyles  $C_{18}$  sont greffées de façon covalente. Les surfaces silanisées sont peu rugueuses et remarquablement hydrophobes. Singulièrement, seuls les tensioactifs à chaînes fluoroalkyles adhèrent sur ces substrats et maintiennent leur structure de bicouche lors du dépôt. Les tensioactifs à chaînes alkyles démouillent sur ces surfaces.

Le procédé de transfert et les protocoles de traitements des substrats étant maîtrisés, nous avons alors examiné les possibilités d'insertion et de confinement de nanoparticules dans les bicouches déposées sur des supports solides. Nous avons dans un premier temps développé une méthode menant au dépôt de nanoparticules individuelles et bien séparées sur les surfaces traitées. Des films préparés à partir de dispersions aqueuses de nanoparticules et de tensioactifs sont mis en contact avec la surface hydrophobe lorsque leur épaisseur totale est égale à environ 800 Å. Puis, par séchage ultrarapide de l'eau contenue au cœur du film, les nanoparticules sont confinées dans la bicouche déposée. La densité surfacique en particules dépend de l'épaisseur du film au moment du contact et de la concentration en nanoparticules dans la dispersion. Les expériences effectuées sur des particules hydrophiles comme des nanosphères d'or et des nanocristaux en attestent. Cependant, lorsque la concentration en nanoparticules est élevée, l'évaporation rapide du solvant mène à une agrégation importante.

Pour éviter cette agrégation et obtenir des couches denses et organisées de nanoparticules, nous avons alors travaillé sur les interactions entre les parois de tensioactifs composant les interfaces du film et les nanoparticules. Le système modèle choisi est constitué par des nanosphères d'or et des tensioactifs cationiques ( $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$  noté CTAB) car ces deux composants sont connus pour interagir en solution du fait des forces électrostatiques. Nous utilisons ces interactions pour confiner et organiser les nanoparticules dans le cœur aqueux des films de tensioactifs. Lorsque les films sont déposés avec un cœur aqueux encore important, nous observons la formation d'agrégats fractals après le dépôt. La dimension fractale calculée sur les images d'AFM mesurées sur les échantillons étant proche de 1.7, cette agrégation est donc probablement limitée par la diffusion. Mais elle est probablement également liée à l'évaporation rapide du solvant. Quand les films déposés sont noirs et ne contiennent probablement plus ou peu d'eau liquide en leur sein, nous observons des monocouches de nanoparticules denses et uniformes transférées sur le substrat, de surface pouvant atteindre plusieurs dizaines de  $\mu m^2$ . Une évolution des couches est constatée lorsque les films libres sont laissés au repos dans le but d'atteindre l'équilibre : elles se densifient et s'organisent, ce que nous expliquons par l'existence de forces dues à la tension de ligne dans le film libre.

Ces travaux ouvrent plusieurs perspectives. Le modèle développé sur les nanoparticules d'or et les tensioactifs cationiques est applicable à d'autres particules métalliques, semi-conductrices, ou d'oxydes métalliques. De plus, il serait intéressant d'observer l'organisation d'objets anisotropes résultant de ce procédé. Par ailleurs, les mécanismes d'organisation déduits de nos expériences peuvent être étendus à des objets hydrophobes solubilisés dans l'eau par des tensioactifs, par exemple des particules carbonées comme les fullerènes ou les nanotubes de carbone. Une fois les particules déposées en organisation compacte, l'influence de l'organisation sur les propriétés collectives, par exemple optiques, magnétiques ou de transport, des particules peut être déterminée.

During this PhD work, we have studied the insertion and the organization of nanoparticles within surfactant films transferred onto solid substrates.

We first investigated the organization of nano-objects within freestanding Newton black films. These films are made of two surfactant walls stabilizing the air-water interfaces with a polar core constituted of the polar parts of the molecules and hydration water. Nano-objects such as proteins or polymers can be inserted in thin layers with the polar core of the film in between the two surfactant layers. The mechanisms of insertion depend on the nature of the nano-objects; they may be inserted in the film by diffusion or by the effect of electrostatic, chelating or hydrophilic-hydrophobic interactions. We tried to apply these principles to the insertion and organization of nanoparticles, for example metallic ones, but the results are not reproducible. The nanoparticles do not seem to stay in the film. It is also possible that our characterization techniques which are limited by the fragility of the freestanding films, do not detect particles if only few are inserted in the film.

We have then studied the transfer of the freestanding films onto solid substrates in order to be able to characterize further the films once deposited. The substrates must be hydrophobic so that the adhesion of the films is ensured and atomically flat in order to preserve the molecular organization of the films. Our transferring technique allows the deposition of highly ordered bilayers of surfactants. Indeed it is possible to transfer all kinds of surfactants (ionic, nonionic, alkylated and fluorinated) onto hydrogenated silicon surfaces which are prepared by wet chemical etching. The treatment of (111) oriented silicon wafers, developed in the lab, leads to the reproducible surfaces with parallel terraces of identical width, separated by monoatomic steps. The contact angle with water is equal or superior to  $90^\circ$ . The deposited films are homogeneous. They present only few defects and their molecular organization is mostly kept during the transfer. We have also extended the range of substrates by using silanated surfaces, that is surfaces covalently grafted by long alkyl chains (here,  $C_{18}$ ). The silanated surfaces are extremely smooth and very hydrophobic. Curiously, only fluorinated surfactants adhere properly to such surfaces and present a bilayer structure after deposition. Surfactants with alkyl tails are dewetting on the silanated surfaces.

We have thus developed a reproducible transfer process and surface treatments. We then applied this knowledge to insert and confine nanoparticles with the transferred bilayers. We first elaborated a method leading to the deposition of well-separated individual nanoparticles. Freestanding films are formed from aqueous dispersions of surfactants and nanoparticles then brought in contact with the hydrophobic surface when they're still rather thick (about  $800 \text{ \AA}$ ). The ultrafast evaporation of the water still contained in the films entraps the nanoparticles in the transferred surfactant bilayers. The surface density of nanoparticles depends on the thickness of the films at the contact time and on the concentration of nanoparticles in the dispersions as proven by experiments on gold nanospheres and silicon nanocrystals. However, when the nanoparticle concentration is too high, the fast evaporation of the water leads to important aggregation.

In order to avoid aggregation and prepare dense and organized layers of nanoparticles, we have played on the interactions between the surfactant walls of the film and nanoparticles. We presented a model system consisting in gold nanospheres and cationic

surfactants of chemical formula  $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+Br^-$  (CTAB). These two components are known to interact with each other in solution by means of electrostatic forces. We used these interactions to confine and organize nanoparticles in the polar core of the surfactant films. When the films are transferred with a large aqueous core, fractal aggregates are observed after deposition. The fractal dimension of the aggregates is calculated to be equal to 1.7 which means that aggregation should be limited by diffusion. It is probable that the fast evaporation of the solvent also plays a role. When the transferred films are black therefore containing very little water, we observe dense and uniform monolayers of nanoparticles on the substrate. Their surface can reach up to dozens of  $\mu m^2$ . The monolayers are seen to evolve into denser and probably more organized layers when the freestanding films are allowed to rest in order to reach equilibrium. We explain that evolution by the existence of line tensions in the freestanding films.

In our view, this work has opened up many prospects. The model developed on the gold nanoparticles - CTAB system can be applied to other metallic, semi-conducting or oxides nanoparticles. Moreover, it would be interesting to observe how anisotropic objects may be organized by this method. Another prospect is to use this process to organize hydrophobic nanoparticles that are solubilized in water by the use of surfactants, for example carbonaceous materials such as fullerenes or carbon nanotubes. Once the nanoparticles are deposited in a dense and organized monolayer, the influence of the organization on the collective properties of the nano-objects, for example optical or magnetic or transport properties, can be determined.

## Annexe A

# Technique expérimentale de caractérisation des films minces : la réflectivité des rayons X

Cette annexe présente tout d'abord la théorie de la réflectivité des rayons X. Les notions de coefficient de réflectivité, d'indice de réfraction d'un milieu pour les rayons X, d'angle critique et de réflexion totale, de rugosité interfaciale sont introduites pour parvenir au formalisme nécessaire au calcul de la réflectivité. Dans un second temps, le montage expérimental sera exposé, ainsi que la procédure expérimentale mise en oeuvre pour obtenir une courbe de réflectivité des rayons X. Enfin, l'exploitation des courbes expérimentales à l'aide du logiciel Parratt-X sera commentée. Ce logiciel effectue un ajustement théorique des données de réflectivité en aboutissant au profil de densité électronique des échantillons étudiés.

### A.1 Formalisme nécessaire au calcul de la réflectivité

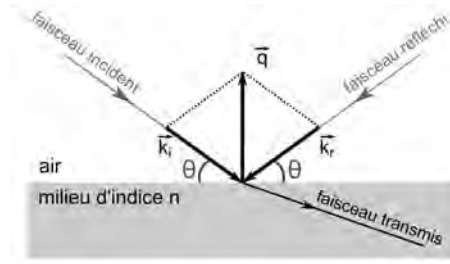
La technique de réflectivité est employée pour l'étude structurale des interfaces et des couches minces. De manière générale, une expérience de réflectivité des rayons X consiste à illuminer une surface par un faisceau de rayons X faisant un angle  $\theta$  avec sa surface et à collecter les signaux réfléchis en position spéculaire (figure A.1).

#### A.1.1 Coefficient de réflectivité

Le coefficient de réflectivité  $R(\theta)$  est défini comme le rapport de l'intensité réfléchie à l'angle  $\theta$ ,  $I(\theta)$ , et l'intensité du faisceau incident,  $I_0$ .

$$R(\theta) = \frac{I(\theta)}{I_0} \quad (\text{A.1})$$

Le coefficient de réflectivité permet de remonter à la distribution de la densité électronique le long de la normale à l'interface, ce qui permet d'accéder à l'organisation de surface (présence de plusieurs couches de densités électroniques différentes, indices de réfraction et épaisseurs de ces couches, rugosités interfaciales entre les couches).



**Fig. A.1** – Faisceau de rayons X éclairant une surface plane sous l'incidence  $\theta$ .  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_r$  sont les vecteurs d'onde incident et réfléchi, respectivement. Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini par l'expression  $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$ . Dans le cas d'une expérience de réflectivité,  $\vec{q}$  est perpendiculaire à la surface et son module vaut  $\|\vec{q}\| = q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ .

### A.1.2 Indice de réfraction de la matière pour les rayons X

La propagation des rayons X à travers un milieu donné peut être décrite en utilisant l'indice de réfraction  $n$ , caractérisé par l'expression suivante :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{A.2})$$

avec

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} \rho = \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} N_A \frac{Z}{MW} d \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi} \quad (\text{A.3})$$

où  $\lambda$  correspond à la longueur d'onde du rayonnement X,  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  désigne le rayon classique de l'électron,  $\rho$  est la densité électronique du milieu traversé,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $Z$  le nombre d'électrons de la molécule,  $MW$  la masse moléculaire,  $d$  la densité du milieu et  $\mu$  est le coefficient linéaire d'absorption.

$\delta$  est une grandeur sans dimension habituellement appelée densité électronique réduite. Sa valeur pour les films organiques est de l'ordre de  $10^{-6}$ . A titre de référence, la densité électronique réduite de l'eau liquide vaut  $3.56 \times 10^{-6}$  pour la raie  $K\alpha_1$  du cuivre (de longueur d'onde  $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ). Le terme  $\beta$  est négligeable pour les films libres de tensioactifs, de l'ordre de  $10^{-8}$ . Pour les éléments de masses atomiques élevées, il peut atteindre  $10^{-7}$  et les phénomènes d'absorption doivent alors être pris en compte dans l'analyse des données.

### A.1.3 Angle critique et onde évanescente

L'expression A.2 montre que l'indice de réfraction du milieu est toujours inférieur à 1. La loi de Snell-Descartes montre alors que pour des expériences de réflectivité à l'interface liquide-air ou liquide solide, il existe toujours un angle critique en deçà duquel la réflexion est totale. L'expression de l'angle critique est :

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (\text{A.4})$$

A l'interface eau-air, l'angle critique est de 2.7 mrad; à l'interface eau-silicium, l'angle critique vaut 3.7 mrad.

En deçà de l'angle critique, une onde évanescente se propage le long de l'interface et sa profondeur de pénétration dans l'eau ou dans un milieu organique est de l'ordre de 100 Å [Sen97]. Dans le cas d'une expérience sur des films minces comme les films noirs de Newton, l'onde évanescente traverse le film et il n'existe pas de domaine angulaire de réflexion totale.

#### A.1.4 Approximation de Born

Dans ce paragraphe, nous allons proposer une expression analytique simplifiée du coefficient de réflectivité  $R(\theta)$ . Ce calcul, basé sur l'approximation de Born, permet de mettre en évidence la loi de dépendance de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence et de la densité électronique du milieu étudié. Cette approximation suppose que l'onde électromagnétique diffusée en un point par le système considéré n'est le résultat que d'une seule interaction avec celui-ci [CTDL77]. Dans le cas d'une expérience de réflectivité sur un milieu stratifié, cela revient à négliger les réflexions multiples au sein du système. Pour les films de savon, cette approximation est valable dès que  $\theta \geq 3$  mrad [Bél91].

La section efficace différentielle de diffusion correspond au carré du module de l'amplitude de diffusion. Cohen-Tannoudji *et al* en proposent une expression générale dans le cadre de l'approximation de Born [CTDL77]. Appliquée au cas de la diffusion de rayons X, il vient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 \quad (\text{A.5})$$

où  $\rho(\vec{r})$  est la densité électronique du milieu diffuseur et  $\vec{q}$  le vecteur de diffusion. Le terme  $(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2})^2$  est parfois appelé facteur de Thomson ; il décrit l'oscillation d'un électron soumis à une onde électromagnétique.

Au cours d'une expérience de réflectivité, le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est orthogonal à la surface du milieu diffuseur (Figure A.1) et il faut intégrer (A.5) sur la section droite du faisceau pour obtenir la section efficace de diffusion. La réflectivité correspond à la section efficace rapportée au flux du faisceau :

$$R(\theta) = \left( \frac{e}{2\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^2 \left( \frac{1}{\sin^2 \theta} \right) \left| \int \rho(z) e^{-iqz} dz \right|^2 \quad (\text{A.6})$$

Cette expression peut être simplifiée en introduisant la variable  $\delta$  (*cf.* équation A.3) et en intégrant par parties l'intégrale qu'elle contient. En négligeant le terme tout intégré, on obtient finalement dans l'approximation des petits angles ( $\sin \theta \sim \theta$ ) :

$$R(\theta) = \frac{1}{4\theta^4} \left| \int \frac{\partial \delta(z)}{\partial z} e^{iqz} dz \right|^2 \quad (\text{A.7})$$

Cette expression très simple montre plusieurs points :

- Le vecteur de diffusion étant orthogonal à la surface de l'échantillon, le coefficient de réflectivité n'est sensible qu'à la projection de la densité électronique selon la normale à la surface  $z$ . Aucune information directe ne peut être récoltée sur la distribution électronique dans le plan  $(x, y)$ .

- Le signal réfléchi décroît très rapidement avec l'angle d'incidence dès que celui-ci est supérieur à l'angle critique  $\theta_c$ . Il est donc nécessaire de réaliser les expériences de réflectivité en incidence rasante, à des angles typiquement inférieurs à 80 mrad.
- Dans l'expression de l'intensité réfléchie, le coefficient de réflectivité est lié au profil de densité électronique par une transformée de Fourier. Le signal est donc créé par les gradients de densité non-nuls liés aux différentes strates homogènes constituant le milieu étudié. Un fort gradient de densité électronique apparaît notamment aux interfaces air-liquide ou air-solide. Dans le cas d'un film d'épaisseur  $e$ , comportant deux interfaces liquide-air et dont on suppose la densité électronique constante, la décroissance du signal est modulée par des franges d'interférence, dites franges de Kiessig, dont l'interfrange est inversement proportionnel à l'épaisseur du film  $\Delta\theta = \frac{\lambda}{2e}$ .
- L'amplitude du signal réfléchi est d'autant plus importante que la différence de densité entre les milieux en présence est élevée.

Ainsi, l'approximation de Born permet d'établir une expression simple du coefficient de réflectivité qui met en évidence l'origine physique des motifs présentés sur les spectres de réflectivité étudiés. Néanmoins, l'interprétation de nos courbes expérimentales sera basée sur un autre formalisme, plus complet, permettant de prendre en compte les réflexions multiples. Ce formalisme est décrit par L. G. Parratt dans [Par54].

### A.1.5 Formalisme de L. G. Parratt

Formalisme développé par L. G. Parratt pour le calcul de la réflectivité des milieux stratifiés et homogènes

Ce formalisme est basé sur la théorie de la dispersion. Il repose sur les conditions de continuité des composantes tangentielles du champ électrique aux interfaces entre différents milieux.

Considérons  $N$  milieux stratifiés et homogènes, où  $N$  reste un petit nombre de milieux. Pour des angles  $\theta$  en incidence rasante, qui sont toujours faibles pour des mesures de réflectivité des rayons X, il est possible de simplifier les expressions des vecteurs d'ondes dans les différents milieux. Dans la strate  $j$ , d'indice  $n_j$  et d'épaisseur  $d_j$ , le vecteur d'onde selon la normale aux interfaces,  $k_{z,j}$  est défini par la relation :

$$k_{z,j} = \sqrt{k_{z,0}^2 - 4\pi\mu_j} \quad (\text{A.8})$$

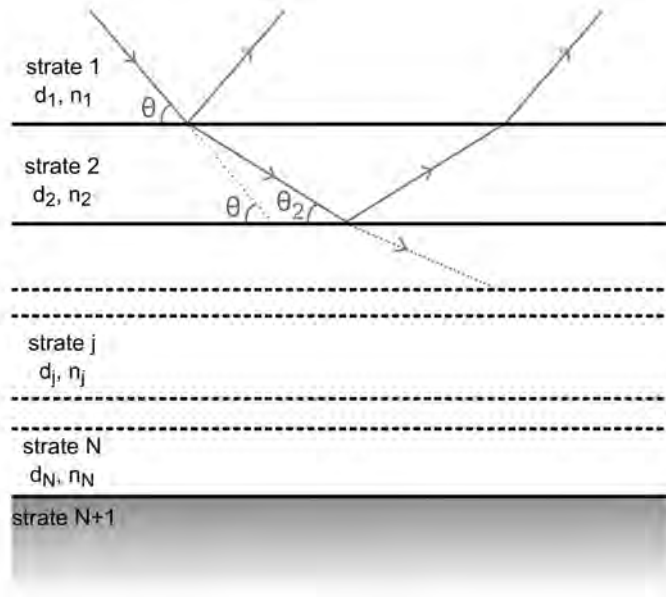
où  $\mu_j$  est un nombre complexe défini par :

$$\mu_j = \frac{2\pi\delta_j}{\lambda^2} + i\frac{2\pi\beta_j}{\lambda^2} \quad (\text{A.9})$$

$\delta_j$  et  $\beta_j$  sont liés à l'indice de réfraction du milieu  $n_j$  et sont définis dans l'équation A.2. Les parties réelles et imaginaires de  $\mu_j$  s'expriment en  $\text{\AA}^{-2}$ .

La réflectivité correspondant à la strate  $j$  est définie par :

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} e^{-2\sigma_{j+1}^2 k_{z,j} k_{z,j+1}} \quad (\text{A.10})$$



**Fig. A.2** – Milieu stratifié comportant  $N$  couches. La propagation d'une onde électromagnétique est présentée sur les deux premières strates.  $d_j$  et  $n_j$  sont, respectivement, l'épaisseur et l'indice de réfraction pour les rayons  $X$  de la strate  $j$ .

La réflectivité totale du système,  $R = |R_0|^2$ , est alors donnée par la formule récursive suivante :

$$\forall j \in [0, N], R_j = \frac{r_{j,j+1} + R_{j+1}e^{2id_{j+1}k_{z,j+1}}}{1 + r_{j,j+1}R_{j+1}e^{2id_{j+1}k_{z,j+1}}} \quad (\text{A.11})$$

La réflectivité dans le milieu  $N + 1$  supposé infini, est nulle, c'est-à-dire que  $R_{N+1} = 0$ . D'où  $R_N = r_{N,N+1}$ . Il est alors possible de calculer la réflectivité totale du système lorsque les strates sont des milieux dont l'épaisseur, la densité électronique et l'absorption sont connues.

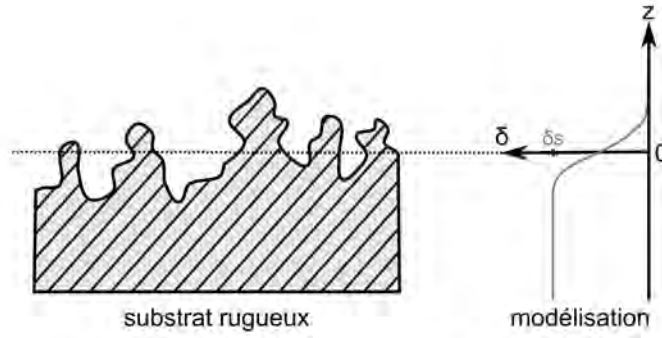
### A.1.6 Rugosité interfaciale

Jusqu'à présent, la réflectivité des films a été calculée dans l'approximation où les interfaces délimitant deux zones de densité électronique différente étaient parfaitement lisses. Cependant, toutes les surfaces réelles présentent des aspérités à l'échelle de la longueur d'onde des rayons  $X$  (Figure A.3). C'est pourquoi, dans un modèle plus réaliste, il est nécessaire de considérer la rugosité des interfaces des systèmes étudiés.

Supposons que les aspérités aux interfaces obéissent à une distribution aléatoire de hauteur ( $z$ ). On définit la hauteur des aspérités par rapport à un plan moyen choisi tel que la valeur moyenne de  $z(x, y)$  soit nulle. Alors, la probabilité pour qu'une aspérité ait une hauteur  $z$  donnée est :

$$P(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (\text{A.12})$$





**Fig. A.3** – Aspect d'une interface rugueuse dont les aspérités obéissent à une distribution aléatoire de hauteur. Le plan  $z = 0$  est le plan moyen des aspérités.  $\delta_S$  est la densité électronique réduite du substrat.

Dans ce modèle statistique gaussien, la rugosité est définie par  $\sigma = \sqrt{\langle z^2 \rangle}$ .

Le principal effet de la rugosité interfaciale est d'arrondir les profils de densité électronique : la transition d'un milieu 1 à un milieu 2 ne se fait plus de manière discontinue. Cela se traduit par une modulation de l'indice de réfraction au niveau de l'interface :

$$\langle n(z) \rangle = n_1 P^<(z) + n_2 P^>(z) \quad (\text{A.13})$$

avec :

$$P^<(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z \exp\left(\frac{-u^2}{2\sigma^2}\right) du \quad \text{et} \quad P^>(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_z^{+\infty} \exp\left(\frac{-u^2}{2\sigma^2}\right) du \quad (\text{A.14})$$

En traduisant cette modulation de l'indice en terme de densité électronique et en l'injectant dans l'expression

$$R(\theta) = R_F(\theta) \exp(-q^2 \sigma^2) \quad (\text{A.15})$$

où  $R_F = \frac{\theta - (\theta^2 - \theta_c^2)^{\frac{1}{2}}}{\theta + (\theta^2 - \theta_c^2)^{\frac{1}{2}}}$  correspond à la réflectivité d'un dioptré parfait d'indice  $n = 1 - \delta$ , aussi appelée réflectivité de Fresnel. Dans cette expression,  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$  correspond à l'angle critique

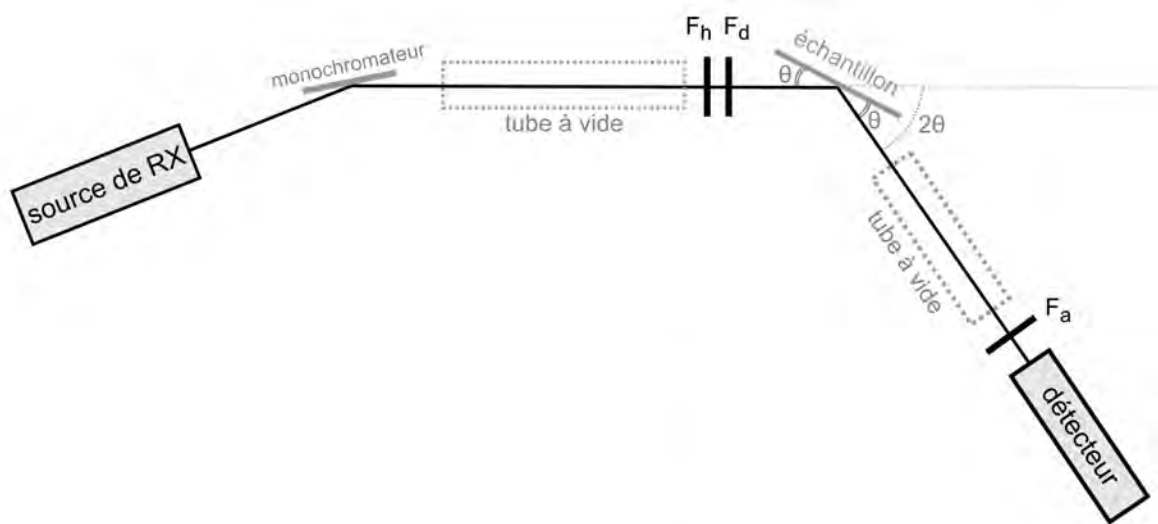
On peut donc conclure que l'effet de la rugosité est d'atténuer le signal réfléchi aux grands angles<sup>1</sup>. Cet effet peut être intégré dans le formalisme d'optique matriciel décrit au paragraphe précédent. Par conséquent, on peut également déduire la rugosité des films noirs à partir de leurs courbes de réflectivité expérimentales. Cette rugosité est essentiellement liée à la propagation d'ondes capillaires à la surface du film.

## A.2 Description du montage expérimental

Un schéma du dispositif expérimental est proposé à la figure A.4. Le faisceau de rayons X est délivré par une anti-cathode de cuivre fonctionnant à l'aide d'un générateur

<sup>1</sup>En effet, une partie du signal incident est diffusé en position hors-spéculaire. Cette diffusion est une source potentielle d'informations sur la structure du plan de l'interface. Cependant, son intensité est tellement faible que son étude ne peut être réalisée qu'en utilisant un rayonnement synchrotron, c'est-à-dire très brillant.

Enraf-Nonius (intensité de 30 mA et tension de 40 kV). Un monochromateur taillé dans la face  $\langle 111 \rangle$  du silicium permet de sélectionner la raie  $K\alpha_1$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), tandis qu'une fente  $F_d$  de largeur 100  $\mu\text{m}$ , située à environ 30 cm de la source, limite la divergence du faisceau ( $\sim 0.1 \text{ mrad}$ ). Juste derrière  $F_d$ , une autre fente  $F_h$  de largeur choisie par l'expérimentateur entre 0.5 et 3 mm) est utilisée pour limiter la hauteur d'échantillon illuminée.

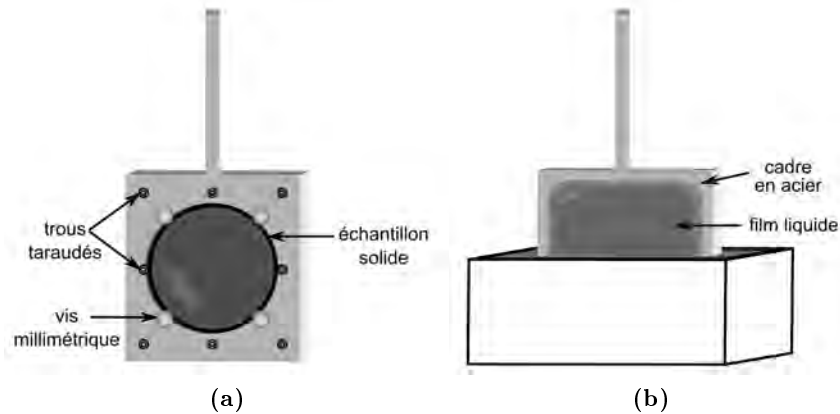


**Fig. A.4** – Description du montage expérimental de réflectivité des rayons X en géométrie spéculaire ( $\theta : 2\theta$ ) (voir texte).

Les échantillons étudiés sont soit des films minces déposés sur des substrats solides soit des films minces liquides.

Dans le premier cas, les substrats solides sont fixés sur un support (figure A.5 (a)) spécifiquement fabriqué pour cet usage. Il est percé de trous taraudés permettant de fixer par des vis millimétriques des échantillons solides de différentes tailles et de différentes formes de façon à ce que le rayonnement soit centré sur ces échantillons. Il faut cependant ne pas trop serrer les vis pour éviter toute contrainte pouvant déformer l'échantillon et dégrader sa planéité.

Les films liquides étudiés sont formés sur un cadre vertical en inox (figure A.5 (b)) plongé dans une solution contenant les tensio-actifs stabilisant le film liquide. Ce cadre est nettoyé régulièrement dans des solutions très corrosives (mélange à 6 % en HCL et 10 % en HNO<sub>3</sub>) afin d'éliminer les impuretés adsorbées qui rendent sa surface hydrophobe. Le cadre est par ailleurs biseauté et suffisamment large (6 cm) pour que la totalité du faisceau atteigne le film lorsqu'on s'approche des incidences rasantes. La cuve contenant la solution de tensio-actifs est en téflon. Elle est nettoyée soit dans un mélange 3 :1 d'acide sulfurique et d'eau oxygénée (pirahna) afin de ne pas introduire d'impuretés dans le système, soit par une solution concentrée de tensio-actifs nommée DECON<sup>TM</sup>. Enfin, l'ensemble cuve + cadre est placé dans une cellule confinée pour éviter l'évaporation de l'eau contenue dans le film. Deux fenêtres en kapton (matériau peu absorbant pour les rayons X) permettent le passage des faisceaux incident et réfléchi tout en garantissant l'étanchéité de la cellule.



**Fig. A.5** – (a) Échantillon solide fixé sur un support solide afin de centrer le faisceau de rayons X arrivant. (b) Film libre formé sur un cadre en acier préalablement plongé dans une cuve contenant une solution de tensio-actifs.

Les expériences de réflectivité sont réalisées à l'aide d'un diffractomètre 4-cercles de haute résolution, conçu en collaboration avec la société Micro-Contrôle. La précision des déplacements des moteurs est de  $10^{-3}$  degré. La source de rayons X est fixe tandis que deux cercles assurent la rotation du cadre et du détecteur. Pour obtenir les courbes de réflectivité, le diffractomètre a été utilisé exclusivement dans le mode de fonctionnement  $(\theta : 2\theta)$  : l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$  pendant que le détecteur tourne d'un angle  $2\theta$  pour se placer en position spéculaire. Un troisième cercle permet la rotation du cadre dans le plan de l'échantillon afin de régler le parallélisme entre l'arête supérieure du cadre et la surface de la solution. Enfin, un quatrième cercle permet la rotation du détecteur dans un plan orthogonal au plan d'incidence, offrant ainsi la possibilité de réaliser des mesures hors-spéculaires.

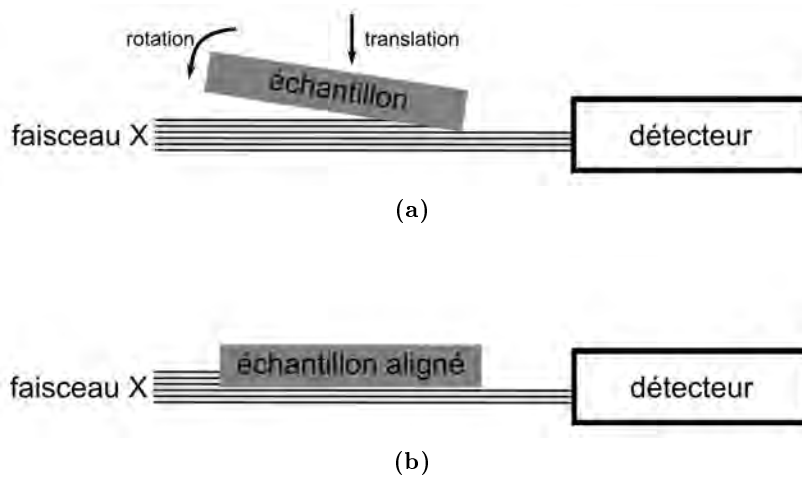
Le faisceau réfléchi est récolté et analysé à l'aide d'un détecteur à scintillation NaI. Une fente d'analyse  $F_a$  ( $250 \mu\text{m}$ ) est placée devant le détecteur à environ 30 cm de l'échantillon. Sa taille est choisie de manière à optimiser le contraste entre les franges d'interférences recueillies sur les spectres expérimentaux.

Pour finir, deux tubes à vide sont placés sur le trajet optique des faisceaux incidents et réfléchis de manière à minimiser leur absorption par l'air.

### A.2.1 Alignement de l'échantillon par rapport au faisceau

La forte décroissance en  $\frac{1}{\theta^4}$  de la réflectivité nécessitant de travailler aux incidences rasantes, il faut parvenir à aligner le cadre parallèlement au faisceau incident (Figure A.6). La qualité des expériences de réflectivité dépend de façon importante de la précision de cet alignement.

Dans un premier temps, il faut s'assurer que le détecteur et le faisceau incident sont alignés lorsque  $\theta$  est nul. A cet angle, le détecteur doit être protégé par un filtre en aluminium. L'échantillon est alors monté sur son support et déplacé, à l'aide d'une translation horizontale, jusqu'à ce qu'il coupe partiellement le faisceau. Un berceau  $\theta$  d'une précision de  $0.01^\circ$  le fait alors pivoter de sorte que l'intensité mesurée augmente :



**Fig. A.6** – (Schéma illustrant la procédure d'alignement des échantillons parallèlement au faisceau de rayons X (vue de dessus).

le cadre en s'alignant sort progressivement du faisceau. Par itérations successives, en utilisant la translation horizontale et le berceau  $\theta$ , le plan de l'échantillon est aligné parallèlement au faisceau tout en divisant le nombre total de coups par seconde par 2. L'échantillon est parallèle au faisceau lorsque l'intensité diminue quel que soit le sens de rotation du cadre. Pour les films solides, l'alignement est parfait

Pour les films liquides, l'alignement est tout d'abord réalisé sur le cadre en acier sans film. Ensuite le film est formé à l'aide d'un moteur de translation vertical qui permet de tremper le cadre dans la solution contenue dans la cuve (figure A.5 (a)), puis de remonter. Le film se situe toujours légèrement en retrait de l'extrémité du cadre ; il est donc nécessaire d'ajuster son alignement en position spéculaire à un angle  $\theta$  non nul, toujours à l'aide du berceau  $\theta$  et de la translation horizontale du cadre. Une fois tous ces réglages effectués, l'acquisition des courbes de réflectivité peut commencer.

### A.2.2 Précision des mesures

Préalablement à chaque expérience, l'intensité  $I_0$  est mesurée en plaçant le détecteur en incidence directe avec le faisceau de rayons X. Pour ce faire, le détecteur est protégé par un filtre en aluminium parfaitement calibré. Sa valeur dépend de la hauteur de la fente  $F_h$  (voir figure A.4) et est comprise entre  $10^6$  et  $2.5 \times 10^6$  coups/s, tandis que le bruit de fond récolté par le détecteur est de l'ordre de 0.1 coup/s. Expérimentalement, 7 décades d'intensité sont donc accessibles. L'erreur statistique sur la détermination de l'intensité du signal réfléchi varie d'une décade à l'autre :

$$\frac{\Delta N}{N} = \sqrt{\frac{1}{Nt}} \quad (\text{A.16})$$

où  $N$  est l'intensité réfléchi (en coups par seconde) et  $t$  le temps de comptage à une position spéculaire donnée.

L'épaisseur des films étudiés, qu'ils soient liquides, greffés ou déposés, varie entre 25 et 200 Å. Ils présentent entre 3 et 10 franges de Kiessig sur un domaine angulaire

compris entre 0 et 50 mrad. Les courbes de réflectivité des films sont généralement enregistrées en deux parties afin d'utiliser des temps de comptage plus longs (jusqu'à 300 s) pour résoudre le mieux possible la forme des dernières franges du spectre (30 s suffisent en général pour les premières franges).

En respectant ces précautions expérimentales, les franges de Kiessig sont généralement bien définies lorsque la rugosité des films, notamment celle des films déposés, n'est pas trop importante. La courbe peut alors être analysée à l'aide d'un logiciel permettant le traitement de ces données.

### A.3 Ajustement des données expérimentales par le logiciel ParrattX

La détermination du profil de densité du film est faite à l'aide du logiciel de traitement des données ParrattX, développé par Christian Braun (de 1997 à 2002), puis par Fabien Delavier (2005). Ce logiciel calcule la courbe de réflectivité des neutrons ou des rayons X sur des surfaces planes. Le calcul est basé sur le formalisme développé par L. G. Parratt [Par54] décrit brièvement au paragraphe A.1.5. Ce formalisme est basé sur la théorie de la dispersion étendue à un (petit) nombre de milieux stratifiés et homogènes. Chaque courbe est analysée comme résultant d'un échantillon composé de strates d'épaisseur donnée, de densité et d'absorption homogènes, et dont la rugosité est limitée aux interfaces entre strates. Un tel modèle a cependant présenté des limites lors de l'étude de films contenant des nanoparticules.

#### A.3.1 Page d'accueil

Une copie d'écran figure A.7 montre la page d'accueil du logiciel. Un certain nombre d'icônes et de menus déroulants (en haut) permettent d'ouvrir les fichiers de données ou des modèles pré-enregistrés, de fixer des paramètres de calculs tels que la résolution et le bruit de fond, de choisir le modèle le plus adapté (par exemple, couches indépendantes, film symétrique).

#### A.3.2 Paramètres de calcul

Les paramètres de calculs sont choisis dans un menu ouvert par l'icône "roue dentée". Une copie d'écran présente la fenêtre ouverte en cliquant sur cette icône (figure A.8). Il est important de choisir le bruit de fond ainsi que la résolution pour chaque courbe. Le bruit de fond étant de l'ordre de 0.1 coup par seconde, pour une courbe de réflectivité, il faut diviser cette valeur par la valeur de  $I_0$ . De même, la résolution peut être calculée à partir du profil du faisceau direct

#### A.3.3 Modèles de calcul

Sur la figure A.8, un modèle de film symétrique à 1 couche a été choisi. Ce type de modèle est utilisé pour les courbes de réflectivité obtenue pour les films libres. Ce logiciel peut être également utilisé pour simuler les profils de densité et les courbes de

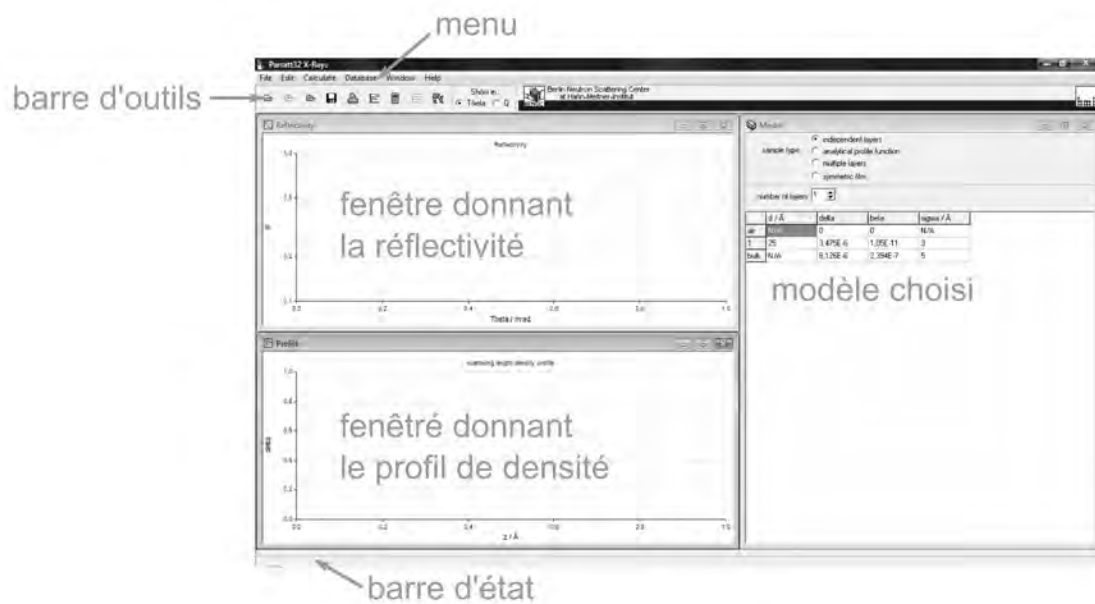


Fig. A.7 – Page d'accueil du logiciel Parratt-X utilisé pour les ajustements des courbes de réflectivité des rayons X.

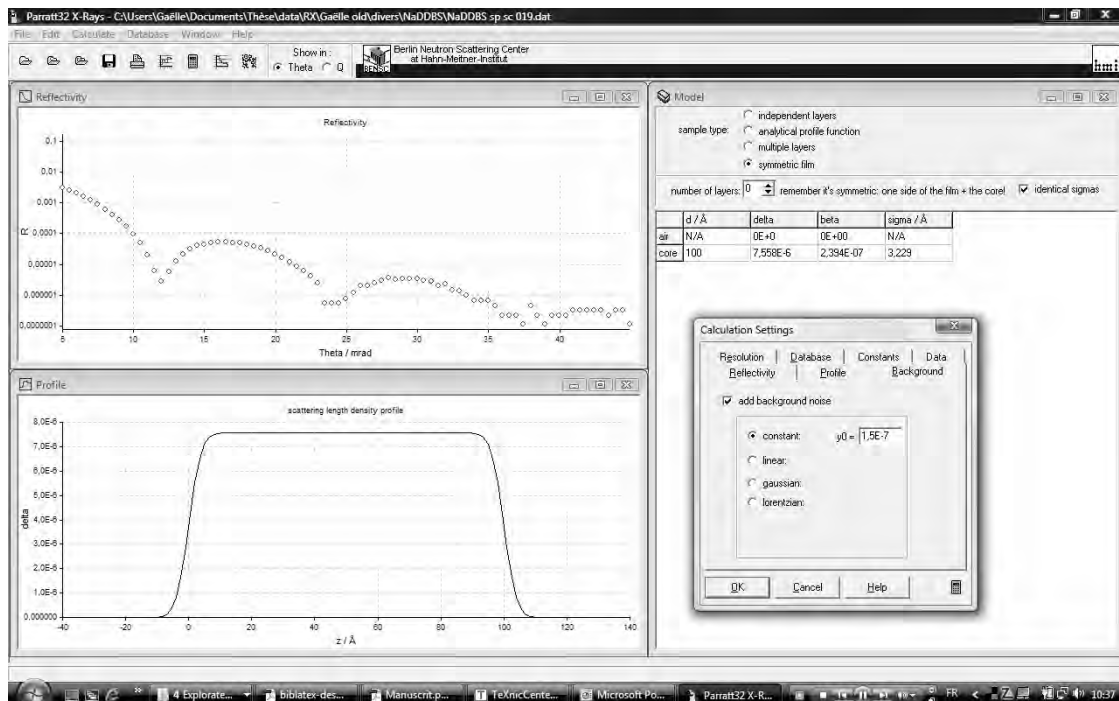


Fig. A.8 – Copie d'écran présentant la fenêtre permettant de choisir les paramètres de calcul pour l'ajustement des courbes de réflectivité des rayons X.

réflectivité des films déposés en choisissant le modèle de couches indépendantes (figure A.9).

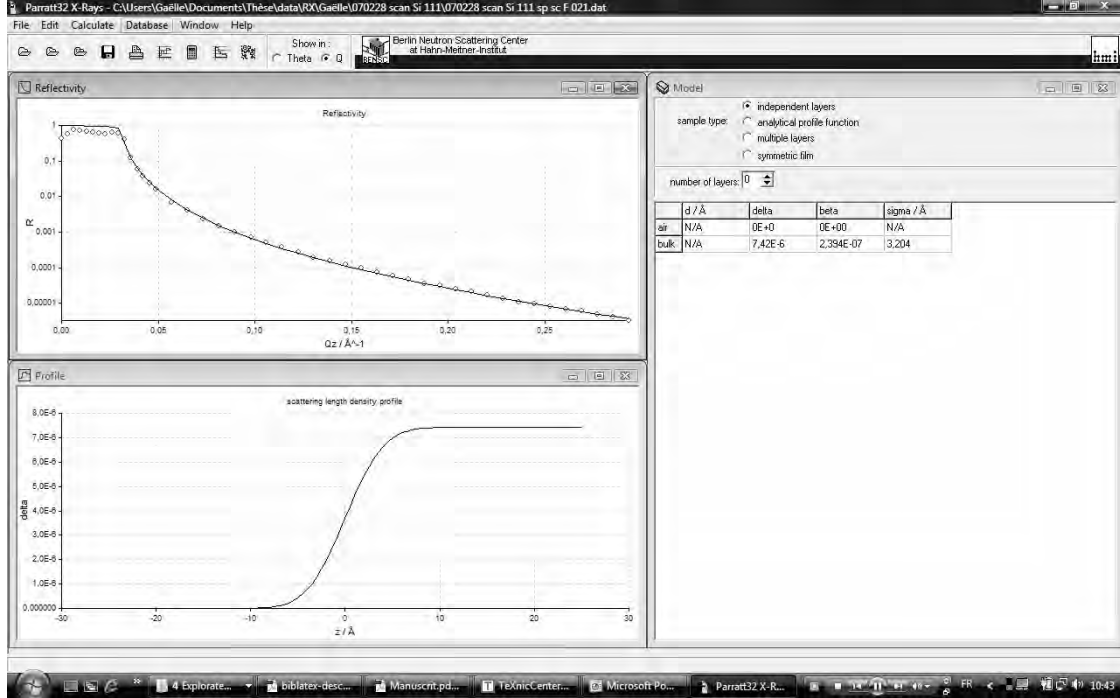


Fig. A.9 – Modèle de couches indépendantes utilisé pour l’ajustement d’une courbe de réflectivité d’une surface de silice native sur une plaquette de silicium.

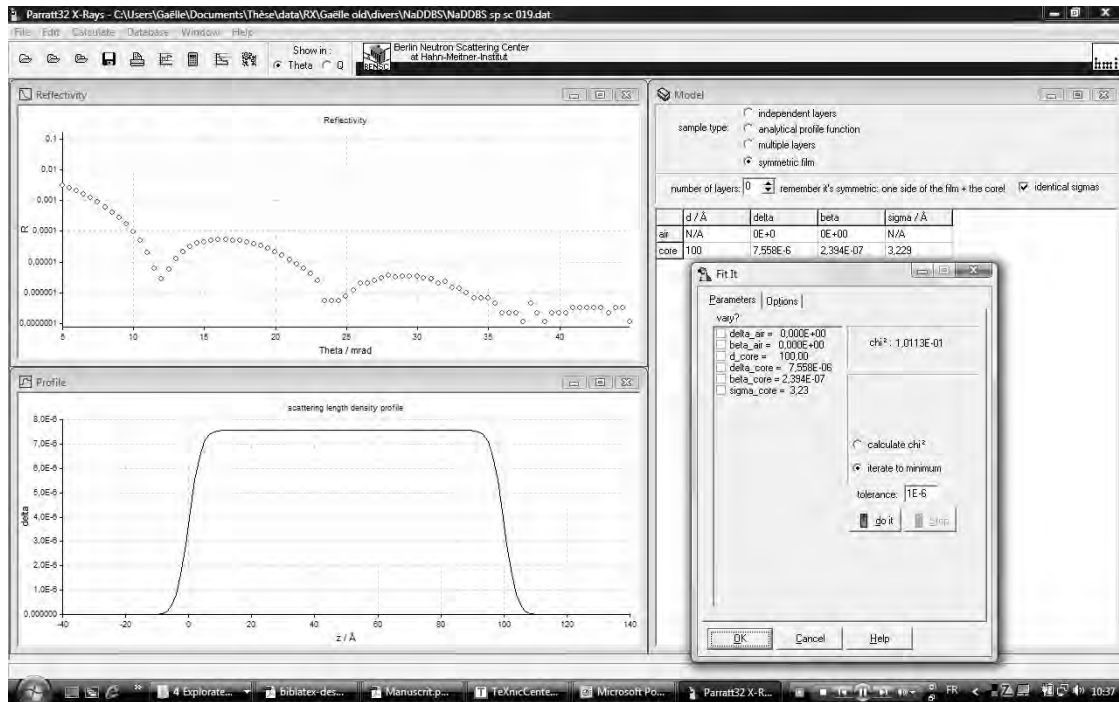
### A.3.4 Ajustement des courbes expérimentales

Pour effectuer l’ajustement, les courbes expérimentales sont comparées à des simulations théoriques et la minimisation est effectuée par la méthode des moindres carrés. La justesse de l’ajustement est dénotée par le nombre  $\chi^2$ .

$$\chi^2 = \sum_M^{i=1} \left( \frac{R(q_z)^{calc} - R(q_z)^{mes}}{poids} \right)^2 \quad (\text{A.17})$$

$M$  est le nombre de points expérimentaux,  $R(q_z)^{calc}$  est la réflectivité calculée pour le vecteur d’onde  $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ ,  $R(q_z)^{mes}$  est la réflectivité mesurée pour le vecteur d’onde  $q_z$ , et le poids peut être choisi par l’utilisateur dans la fenêtre d’ajustement sous l’onglet option (voir figure A.10). Le poids est soit 1 (aucun poids, “no weight at all”), soit l’erreur (“use given error”), soit  $(\log(R(q_z)^{calc} - R(q_z)^{mes}))^2$ . Pour les ajustements présentés dans cette thèse, c’est ce dernier poids qui a été utilisé.

La fenêtre permettant de choisir les variables d’ajustement est présentée figure A.10. Elle s’ouvre en cliquant sur l’icone “courbe” à gauche de l’icone “roue dentée”. Les autres icones “calculatrice” et “courbe” permettent de calculer respectivement la courbe de réflectivité théorique et le profil de densité électronique normal directement à partir d’un modèle choisi par l’utilisateur.



**Fig. A.10** – Copie d'écran présentant la fenêtre permettant de choisir les variables d'ajustement des courbes de réflectivité des rayons X.

Une base de données est également accessible pour un certain nombre d'atomes et de molécules. Elle est complétée au fur et à mesure par les utilisateurs selon leurs besoins.

Le manuel du logiciel Parratt complète cette brève présentation.





## Annexe B

# La microscopie à force atomique

Les microscopies à sonde locale, notamment la microscopie à effet tunnel (STM : *scanning tunneling microscopy*) et la microscopie à force atomique (AFM : *atomic force microscopy*), fournissent une représentation tridimensionnelle de la surface d'un échantillon avec une résolution pouvant atteindre la résolution atomique. STM et AFM mesurent différents types d'interactions entre la pointe et la surface. En STM, la tension appliquée entre la pointe et la surface crée, lorsque celles-ci sont suffisamment proches (quelques dixièmes de nm), un courant d'électrons tunnel de la pointe vers la surface (ou inversement), qui est mesuré. Cette technique s'applique donc uniquement aux matériaux conducteurs. L'AFM, par contre, autorise l'investigation de matériaux non conducteurs, quelque soit le milieu (liquide, air, vide). Ces deux techniques sont non-destructives.

La technique d'imagerie des surfaces choisie pour une investigation systématique est donc l'AFM, puisque la présence des couches isolantes de matériaux organiques peuvent empêcher l'effet tunnel et donc l'obtention d'images STM. Par la suite, nous présenterons le principe de l'AFM et ses modes de fonctionnement.

### B.1 Principe et fonctionnement de l'AFM en mode contact

#### B.1.1 Obtention d'images en topographie

L'AFM fonctionne selon un principe conceptuellement simple, illustré par la figure B.1. Une sonde (pointe) de taille microscopique est approchée de la surface à imager au moyen d'un positionneur de haute précision. Au voisinage de la surface, la pointe est soumise à une force qui dépend de la nature des éléments composant la pointe et la surface. Cette force crée alors une déviation du support de la pointe (levier ou encore cantilever). Le cantilever étant relié à une céramique piézo-électrique, la tension appliquée sur cette dernière est enregistrée et ajustée en permanence à l'aide d'une boucle de rétroaction par rapport à la consigne fixée. La consigne est donc égale à une déviation du cantilever donnée. L'image AFM obtenue correspond donc aux nappes iso-déviations ainsi mesurées. En connaissant la constante de raideur du cantilever  $k$ , la force d'interaction  $F$  entre la pointe et la surface peut être déduite de la valeur  $d$  de la

déviations selon la loi de Hooke :

$$F = kd \quad (\text{B.1})$$

L'image AFM en topographie est donc également interprétée comme une représentation des nappes isoforces sur la surface.

### B.1.2 Schéma de principe d'un microscope à force atomique

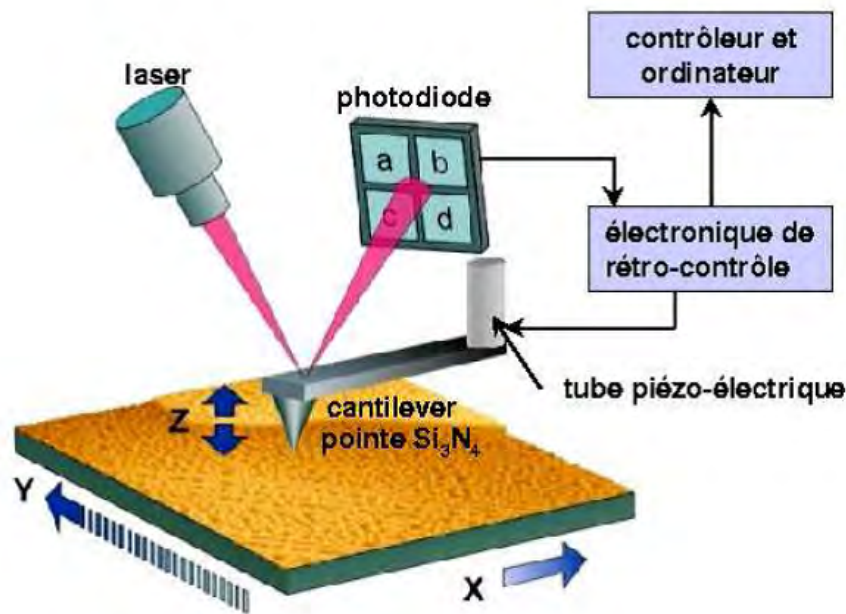


Fig. B.1 – Représentation schématique d'un microscope à force atomique (AFM)

Les éléments de base d'un AFM présentés sur la figure B.1 sont décrits de façon simplifiée dans les paragraphes suivants :

- **Le translateur** ou “*scanner*” est composé d'un matériau piézoélectrique, généralement des céramiques à base de titanate de baryum et de plomb. Plusieurs électrodes permettent des déplacements dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les principaux défauts des tubes piézoélectriques sont la non-linéarité du déplacement, l'hystérésis et la dérive thermique qui introduisent des distorsions dans les images, principalement dans les images à haute résolution.
- **La pointe** est le composant le plus critique de l'AFM, car c'est celui qui est sensible aux forces de surface. La sonde est généralement une pointe très fine intégrée ou collée à l'extrémité libre d'un levier (ou cantilever). La force  $F$  résultante sur l'apex de la pointe provoque une déflexion  $d$  du levier. La mesure de  $d$  par un capteur de déflexion donne la force par la loi de Hooke B.1. Typiquement, la longueur du cantilever est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$ , le rayon de courbure de l'apex de la pointe se situe entre 20 et 50 nm et la raideur  $k$  du cantilever est comprise entre 0.012 et 3 N/m. Les leviers sont sculptés sous forme de barres

triangulaires. Le matériau utilisé pour les leviers et les pointes est généralement du nitrure de silicium, sauf mention contraire.

- **Le système de détection de la déflexion du cantilever** consiste à mesurer la déflexion d'un faisceau lumineux issu d'un laser se réfléchissant sur l'extrémité libre du cantilever vers une photodiode à quatre cadrans de mesure. Le faisceau laser est émis par une diode de faible puissance (1 mW). En l'absence d'interaction, le chemin optique est réglé de façon que le spot laser soit réparti également sur les quatre éléments de la photodiode. La puissance recueillie par la photodiode est alors maximale et la différence des courants provenant de deux cadrans opposés est nulle. Si une force  $F$  normale à la surface agit sur l'extrémité du levier, celui-ci se courbe d'un certain angle  $\alpha$  et le faisceau laser sur la photodiode sera dévié verticalement d'un angle  $2\alpha$ . Alors, la puissance mesurée par la photodiode n'est plus nulle et un courant est mesuré, puis converti en tension par un amplificateur. La sensibilité du système de détection de la déflexion du cantilever est limitée par plusieurs sources de bruits, les principales sources étant le bruit thermique du levier, le bruit en courant des cadrans des photodiodes et les fluctuations de courants de l'intensité de la diode laser dues aux émissions spontanées.
- **La boucle de régulation** ajuste en chaque point la tension appliquée au piézo-électrique de sorte que la déviation en  $z$  reste constante et égale à la valeur fixée. Cette tension est convertie en hauteur en fonction des propriétés du piézoélectrique par l'interface électronique et le logiciel d'exploitation la code en niveaux de gris ou de couleur pour former une cartographie tridimensionnelle de la surface<sup>1</sup>.

L'image obtenue est donc une juxtaposition de profils iso-déviations de la surface, et souvent également de profils iso-force.

## B.2 Les forces d'interaction entre l'échantillon et la pointe

Pour modéliser les forces d'interaction entre l'échantillon imagé et la pointe, deux hypothèses sont utilisées : d'une part, la pointe et la surface sont traitées comme étant deux milieux continus ; d'autre part, l'apex de la pointe est modélisé par une parabole et la surface par une surface semi-infinie. Cette dernière approximation est licite si on ne s'intéresse pas à des images de résolution atomique. C'est le cas pour la majorité des images présentée sur cette thèse.

En fonction de la distance d'interaction  $d$ , les forces à courte portée et à longue portée sont distinguées.

- Les forces à courte portée interviennent lorsque la pointe est au contact avec la surface. La pointe est alors soumise à des forces répulsives de coeur dur qui agissent à courte distance ( $d < 1 \text{ \AA}$ ). Sur des distances de l'ordre de quelques  $\text{\AA}$ , des interactions à courte portée correspondant aux liaisons chimiques éventuelles peuvent parfois s'établir
- Les forces à longue portée, pertinentes lorsque  $d > 10 \text{ \AA}$ , correspondent notamment aux forces de Van der Waals, aux forces de capillarité dues à l'humidité de

<sup>1</sup>Le logiciel d'exploitation des images utilisé est un logiciel en accès libre nommé WSxM [Orc+07]

l'air par exemple, aux forces électrostatiques ou magnétiques.

Certains modes de fonctionnement de l'AFM permettent d'isoler une ou plusieurs de ces forces ; il s'agit par exemple du principe de la microscopie à force électrostatique (*Electrostatic Force Microscope* - EFM), dérivé de l'AFM.

## B.3 Les modes de fonctionnement de l'AFM

Pour caractériser le profil topographique d'une surface ou analyser ses propriétés locales, un AFM peut opérer selon différents régimes. On distingue deux classes de mode opératoire : statique et dynamique. La force déduite de la déviation du cantilever est la force résultante de toutes les forces décrites au paragraphe B.2. Pour les images en mode statique, appelé aussi "contact", les forces répulsives de coeur dur dominant. Au cours de ce travail, les différents modes ont été utilisés selon l'instrument opérant, la nature de la surface et la résolution souhaitée sur les images.

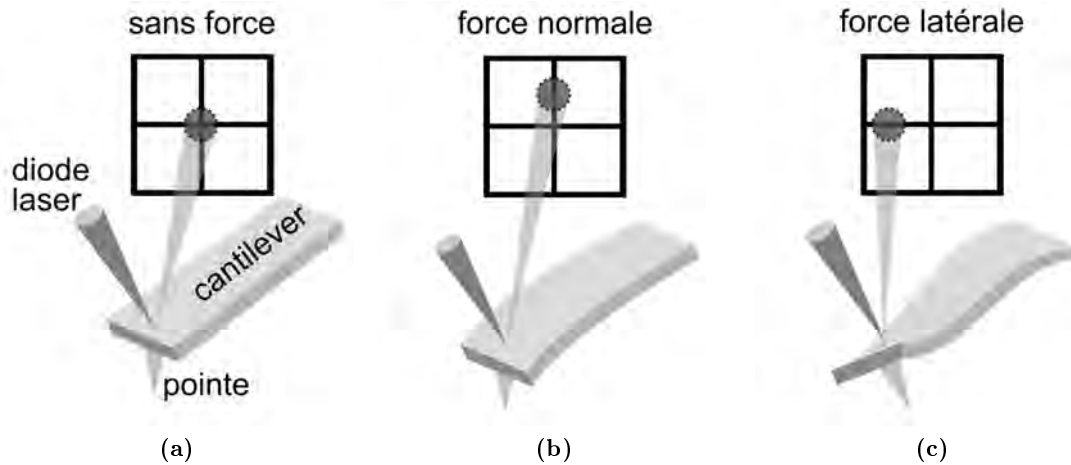
### B.3.1 Mode "contact"

Le mode "contact", historiquement le premier réalisé, fait intervenir les forces de contact. L'interaction provoque une déflexion quasi-statique du cantilever selon la loi de Hooke (équation B.1). L'imagerie en mode contact peut être réalisée de deux façons différentes, à force constante ou à hauteur  $z$  constante. Lorsque l'image est réalisée à hauteur constante, le système de rétroaction est désactivé ; la position  $z$  du scanner ne varie pas au cours du balayage et la mesure des déflexions du levier par rapport au point initial donne une image de la topographie de l'échantillon. Ce type d'imagerie s'applique davantage à l'imagerie d'échantillons très peu rugueux.

Outre la déflexion verticale du levier due aux forces normales à la surface, il est possible de détecter en même temps les forces de friction latérales induisant une torsion du cantilever (se référer à la figure B.2).

Cette torsion, en mode contact, est due aux forces de friction qui dépendent essentiellement des compositions respectives du matériau et de la pointe et de la rugosité de la surface. Des variations locales de ces deux paramètres peuvent modifier la force de friction de la surface sur la pointe et créer des variations de torsion du levier. Ces images en mode "friction" sont obtenues selon le même principe que celui usité en déflexion, par mesure de la déviation (cette fois horizontale) du faisceau laser sur le photodétecteur à 4 cadrans. Les images enregistrées ne permettent pas une mesure absolue des forces de friction ; en revanche, les variations entre les forces de friction en différents points de la surface peuvent être détectées, toutes choses égales par ailleurs. Ces images donnent ainsi une idée des modifications locales de composition de la surface.

En plus des images en friction, il est par ailleurs parfois intéressant d'utiliser les images en "erreur", c'est-à-dire donnant l'écart à la consigne, qui peuvent être obtenues directement lors de l'acquisition en déflexion. En effet, si les images topographiques sont la juxtaposition des corrections en  $z$  du piézoélectrique pour garder la force constante entre la pointe et la surface, il est également judicieux d'enregistrer les écarts à la consigne de la déviation du faisceau lumineux sur les photodiodes. Cet écart à la consigne, lu juste avant que la boucle de régulation n'ajuste  $z$ , est représentatif



**Fig. B.2** – Représentation schématique de l'effet des forces en jeu entre la pointe AFM et la surface pendant le balayage. La figure (a) montre le cantilever et la pointe en position de repos, la figure (b) montre la déviation du faisceau laser réfléchi par le cantilever lorsqu'une force normale s'applique sur la pointe, la figure (c) montre la déviation du faisceau laser réfléchi par le cantilever lorsqu'une force latérale de friction s'applique sur la pointe.

de changements abrupts du relief et des caractéristiques de la boucle d'asservissement. Ainsi, ce signal exacerbe généralement le relief des objets présents sur la surface car il est sensible au gradient de déviation. L'amplitude du signal dépend des paramètres expérimentaux fixés par l'opérateur, par exemple la vitesse de balayage et les constantes d'intégration de la boucle d'asservissement. Ces images en erreur peuvent donc être utilisées lorsque le contraste en topographie est trop faible pour distinguer les objets.

### B.3.2 Modes dynamiques

Les modes dynamiques (ou oscillants) consistent à faire osciller le levier au-dessus de la surface autour de sa fréquence de résonance fondamentale  $f_0$  grâce à un élément piézoélectrique. La fréquence de résonance  $f_0$  et l'amplitude initiale  $A_0$  sont choisies lorsque la pointe est loin de la surface et n'interagit pas avec celle-ci. Quand la pointe est approchée de la surface, le signal est alors modifié. Le signal observé est donc caractérisé par son amplitude  $A$  et sa fréquence  $f$ . Deux modes dynamiques sont couramment utilisés, selon les applications souhaitées et les milieux étudiés. Deux modes de fonctionnement sont alors utilisés :

1. le mode AM-AFM ou mode "tapping" où le signal est modulé en amplitude et la fréquence de résonance est maintenue constante et égale à  $f_0$ . Au voisinage de la surface, l'amplitude du signal est alors atténuée :  $A = \alpha A_0$  où  $\alpha$  varie typiquement entre 0.6 et 0.8. Le profil suivi par la pointe correspond à une ligne d'iso-atténuation de l'amplitude d'oscillation du cantilever.
2. le mode FM-AFM ou mode "non-contact" (NC-AFM) où le signal est modulé en fréquence et l'amplitude du signal est maintenue constante et égale à  $A_0$ . Pour un cantilever standard, la fréquence de résonance peut varier de 150 à 300 kHz et

les variations mesurées de la fréquence  $\Delta f = |f - f_0|$  sont de l'ordre de quelques centaines de Hz.

Par rapport au mode "contact", ces modes ont l'avantage de moins "frotter" sur la surface ou sur la pointe puisque le contact est intermittent voire inexistant, et de s'affranchir des forces de capillarité. Néanmoins, l'interprétation des images peut être compliquée : le levier évolue dans un champ de forces non linéaire et sa réponse dépend des propriétés visco-élastiques et adhésives des surfaces étudiées.

## B.4 Appareils utilisés

Trois microscopes à force atomique différents ont été utilisés pour obtenir les images présentées au cours de cette thèse.

1. Les images 2.24, 2.26, 2.28, 2.30 du chapitre 2, les images 3.4, 3.7, 3.12 du chapitre 3 et les images 4.12 et 4.8 du chapitre 4 ont été acquises par un AFM modèle SPA300HV de Seiko Instruments (Chiban, Japon) lors d'une collaboration avec l'équipe du Pr. Penger Tong<sup>2</sup>. Nous remercions tout particulièrement les Dr. Fuk-Kay Lee et Jim Yong Jian Wang pour leur aide. L'AFM est généralement utilisé en mode vibrant à amplitude modulable ("tapping mode") à l'exception des images 2.24 b et c, 2.28 où le mode contact est employé avec une force normale appliquée de l'ordre de 50 à 70 pN. La pointe et le levier utilisés sont en silicone recouverte de platine de constante de raideur comprise entre 0.03 et 0.08 N/m; l'apex de la pointe est inférieur à 32 nm d'après les précisions du fabricant MikroMash. L'utilisation d'une pointe recouverte de platine présente l'avantage de réduire le bruit par comparaison avec une pointe de silicium non recouverte. De plus, les pointes recouvertes de platine ont un rayon de courbure plus petit et une bonne résistance à l'usage. Elles sont intéressantes à la fois pour l'utilisation à la fois en mode contact et en mode vibrant car la forme du facteur de qualité  $Q$  est bonne dans l'air. De plus, leur faible constante élastique est avantageuse pour des matériaux "mous", notamment pour des mesures sur les films de tensioactifs.
2. Les images 4.3 et 4.7 du chapitre 4 ont été réalisées sur un AFM Digital Instrument, avec l'aide de Vincent Derycke du LEM (laboratoire d'électronique moléculaire)<sup>3</sup>. Les images sont obtenues en mode vibrant à amplitude modulable ("tapping mode").
3. Toutes les images AFM du chapitre 5, ainsi que les images 2.17, 2.18, 2.21, 2.22 du chapitre 2 et les images 4.14 du chapitre 4 ont été obtenues sur un AFM modèle Picoscan II (Molecular Imaging ®) en collaboration avec le Dr. Jacques Cousty<sup>4</sup>. Toutes les expériences sont réalisées en mode contact. Les pointes utilisées, en nitrure de silicium, sont montées sur des leviers triangulaires, également en nitrure de silicium, de longueur égale à 200  $\mu\text{m}$  et de constante de raideur de 0.03 N/m (d'après le fabricant Nanosensors).

<sup>2</sup>Departement de Physique, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong

<sup>3</sup>DSM/IRAMIS/SPEC, Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay

<sup>4</sup>DSM/IRAMIS/SPCSI, Commissariat à l'Énergie Atomique, Saclay

# Bibliographie

- [AKG95] P. ALLONGUE, V. KIELING et H. GERISCHER. “Etching mechanism and atomic structure of H-Si(111) surfaces prepared in  $\text{NH}_4\text{F}$ ”. Dans : *Electrochimica Acta* 40.10 (1995). P. 1353–1360.
- [AKR08] V. V. AGRAWAL, G. KULKARNI et C. RAO. “Surfactant-promoted formation of fractal and dendritic nanostructures of gold and silver at the organic-aqueous interface”. Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 318 (2008). P. 501–506.
- [All+00] P. ALLONGUE et al. “The preparation of flat H-Si(111) surfaces in 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  revisited”. Dans : *Electrochimica Acta* 45.28 (2000). P. 4591–4598.
- [Alo+07] U. ALONSO et al. “Colloid diffusion in crystalline rock : an experimental methodology to measure diffusion coefficients and evaluate colloid size dependance”. Dans : *Earth and Planetary Science Letters* 259 (2007). P. 372–383.
- [And+06] G. ANDREATTA et al. “Gas Permeability in Polymer- and Surfactant-Stabilized Bubble Films”. Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006). P. 19537–19542.
- [And+08a] G. ANDREATTA et al. “Deposition of organized surfactant films on solid substrates”. Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 321 (2008). P. 211–217.
- [And+08b] G. ANDREATTA et al. “Molecular Transfer of Surfactant Bilayers : Widening the Range of Substrates”. Dans : *Langmuir* 24 (2008). P. 6072–6078.
- [APP05] M. ANDERSSON, J. S. PEDERSEN et A. E. C. PALMQVIST. “Silver Nanoparticle Formation in Microemulsions Acting Both as Template and Reducing Agent”. Dans : *Langmuir* 21 (2005). P. 11387–11396.
- [Ari+03] E. ARICI et al. “Core-shell nanomaterials in photovoltaics”. Dans : *International Journal of Photoenergy* 5 (2003). P. 199–208.
- [AYS92] K. ANAND, O. P. YADAV et P. P. SINGH. “Binding studies of sodium dodecyl benzene sulphonate with poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)”. Dans : *Colloid and polymer science* 270 (1992). P. 1201–1207.
- [Bad+04] S. BADAIRE et al. “In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering”. Dans : *Langmuir* 20 (2004). P. 10367–10370.



- [Bal+03] T. BALGAR et al. "An AFM study of the growth kinetics of the self-assembled octadecylsiloxane monolayer on oxidized silicon". Dans : *Surface science* 532-535 (2003). Proceedings of the 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology and the 21st European Conference on Surface Science. P. 963–969.
- [Bal+04] T. BALA et al. "Foam-based synthesis of cobalt nanoparticles and their subsequent conversion to  $\text{Co}_{\text{core}}\text{Ag}_{\text{shell}}$  nanoparticles by a simple transmetallation reaction". Dans : *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004). P. 1057–1061.
- [Bal+05] T. BALA et al. "Cobalt and Magnesium Ferrite Nanoparticles : Preparation Using Liquid Foams as Templates and Their Magnetic Characteristics". Dans : *Langmuir* 21 (2005). P. 10638–10643.
- [Bar+00] P. BARTHÉLÉMY et al. "Stability of Newton black films of highly fluorinated non-ionic surfactants". Dans : *Journal of Fluorine Chemistry* 105 (2000). P. 95–102.
- [Bar04] L. BARATON. "Fabrication et étude d'une diode moléculaire greffée sur silicium terminé hydrogène". Thèse de doct. Université de Paris XI, Orsay, 2004.
- [Bas+91] E. S. BASHEVA et al. *Surfactants in solution*, Multi-stepwise drainage and viscosity of macroscopic films formed from latex suspensions. Éd. par K. L. MITTAL et D. O. . SHAH. T. 11. Plenum Press, New York, 1991.
- [BB91] O. BÉLORGEY et J. J. BENATTAR. "Structural properties of soap black films investigated by X-Ray reflectivity". Dans : *Physical Review Letters* 66 (1991). P. 313–316.
- [BBAR94] J. B. BRZOSKA, I. BEN AZOUZ et F. RONDELEZ. "Silanization of Solid Substrates : A Step Toward Reproducibility". Dans : *Langmuir* 10.11 (1994). P. 4367–4373.
- [Ben+04] J. J. BENATTAR et al. "Modification of black film hydration by infrared irradiation". Dans : *Langmuir* 20 (2004). P. 1047–1050.
- [Ben+06] J. J. BENATTAR et al. "Adhesion of a free-standing Newton black film onto a solid substrate". Dans : *Angewandte Chemie, International Edition* 45.25 (2006). P. 4186–4188.
- [Ben+99] J. J. BENATTAR et al. "Insertion process of a protein single layer within a Newton black film". Dans : *Physical Review Letters* 82 (1999). P. 5297–5300.
- [Big+06] T. P. BIGIONI et al. "Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers". Dans : *Nature Materials* 5 (2006). P. 265–270.
- [BJI08] W. BU, J. JIN et I. ICHINOSE. "Foam Films Obtained with Ionic Liquid". Dans : *Angewandte Chemie International Edition* 47.5 (2008). P. 902–905.
- [BK00] R. BAGWE et K. KHILAR. "Effects of Intermicellar Exchange Rate on the Formation of Silver Nanoparticles in Reverse Microemulsions of AOT". Dans : *Langmuir* 16 (2000). P. 905–910.
- [Bél91] O. BÉLORGEY. "Réflexion des rayons X sur les films noirs de savons". Thèse de doct. Université de Paris XI, Orsay, 1991.
- [BLA96] V. BERGERON, V. LANGEVIN et A. ASNACIOS. "Thin-film forces in foam films containing anionic polyelectrolyte and charged surfactant". Dans : *Langmuir* 12 (1996). P. 1550–1556.

- [Bön+96] H. BÖNNEMANN et al. "Nanoscale colloidal metals and alloys stabilized by solvents and surfactants. Preparation and use as catalyst precursors". Dans : *Journal of Organometallic Chemistry* 520 (1996). P. 143–162.
- [BSB92] J. J. BENATTAR, A. SCHALCHLI et O. BÉLORGEY. "X-ray reflectivity investigation of Newton and common black films". Dans : *Journal de Physique I* 2 (1992). P. 955–968.
- [BSC91] L. BOURDIEU, P. SILBERZAN et D. CHATENAY. "Langmuir-Blodgett films : from micron to angström". Dans : *Physical Review Letters* 67.15 (1991). P. 2029–2032.
- [Bui+01] P. BUIJNSTERS et al. "Oriented Crystallization of Calcium Carbonate under Self-Organized Monolayers of Amide-Containing Phospholipids". Dans : *Langmuir* 17.12 (2001). P. 3623–3628.
- [Bur+88] V. A. BURROWS et al. "Infrared spectroscopy of Si(111) surfaces after HF treatment : hydrogen termination and surface morphology". Dans : *Applied Physics Letters* 53 (1988). P. 998–1000.
- [BW80] M. BORN et E. WOLF. *Principles of Optics*. Pergamon, London, 1980.
- [CA97] C. W. CHEN et M. AKASHI. "Synthesis, characterization and catalytic properties of colloidal platinum nanoparticles protected by Poly(N-irsopropylacrylamide)". Dans : *Langmuir* 13 (1997). P. 6465–6472.
- [CDW03] W. CHENG, S. DONG et E. WANG. "Synthesis and Self-Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanoparticles". Dans : *Langmuir* 19.22 (2003). P. 9434–9439. ISSN : 0743-7463.
- [Cou+05] A. COURTY et al. "Vibrational coherence of self-organized silver nanocrystals in f.c.c. supra-crystals". Dans : *Nature Materials* 4 (2005). P. 395–398.
- [CSY07] A. K. H. CHENG, D. M. SOOLAMAN et H.-Z. YU. "'Non-evaporating' microdroplets on self-assembled monolayer of surfaces under ambient conditions". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 111 (2007). P. 7561–7566.
- [CTC03] A. CALLEGARI, D. TONTI et M. CHERGUI. "Photochemically grown silver nanoparticles with wavelength-controlled size and shape". Dans : *Nano-letters* 3.11 (2003). P. 1565–1568.
- [CTDL77] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË. *Mécanique quantique*. T. 2. Hermann, Paris, 1977.
- [Cuv+00] N. CUVILLIER et al. "Structure of freestanding phospholipidic bilayer films". Dans : *Langmuir* 16.11 (2000). P. 5029–5035.
- [Dav+96] J. V. DAVIDOVITS et al. "Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica : an atomic force microscopy study". Dans : *Surface Science* 352-354 (1996). Proceedings of the 15th European Conference on Surface Science, 15 May 1996. P. 369–373.
- [Dec+92] G. DECHER et al. "Creation and structural comparison of ultrathin film assemblies : transferred freely suspended films and Langmuir-Blodgett films of liquid crystals". Dans : *Thin Solid films* 210-211 (1992). P. 504–507.
- [Dec97] G. DECHER. "Fuzzy Nanoassemblies : Toward Layered Polymeric Multicomposites". Dans : *Science* 277.5330 (1997). P. 1232–1237.

- [Del+06] C. DELERUE et al. "Multiexponential photoluminescence decay in indirect-gap semiconductor nanocrystals". Dans : *Physical Review B* 73 (2006). P. 235318 1–4.
- [Den+96] N. D. DENKOV et al. "Nanoparticle Arrays in Freely Suspended Vitrified Films". Dans : *Physical Review Letters* 76 (1996). P. 2354–2357.
- [Duq+08] J. G. DUQUE et al. "Stable luminescence from individual carbon nanotubes in acidic, basic and biological environments". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008). P. 2626–2633.
- [DW95] M. DAOUD et C. WILLIAMS, édés. *La juste argile*. Les Editions de Physique, 1995.
- [EMT95] K. ESUMI, K. MATSUHISA et K. TORIGOE. "Preparation of rodlike gold particles by UV irradiation using cationic micelles as a template". Dans : *Langmuir* 11 (1995). P. 3285–3287.
- [EWT96] K. ESUMI, M. WAKABAYASHI et K. TORIGOE. "Preparation of colloidal silver-palladium alloys by UV irradiation in mixtures of acetone and 2-propanol". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 109 (1996). P. 55–62.
- [FDN03] C. FAURE, A. DERRE et W. NERI. "Spontaneous Formation of Silver Nanoparticles in Multilamellar Vesicles". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003). P. 4738–4746.
- [FHH99] J. FLIDR, Y.-C. HUANG et M. A. HINES. "An atomistic mechanism for the production of two- and three-dimensional etch hillocks on Si(111) surfaces". Dans : *The Journal of Chemical Physics* 111.15 (1999). P. 6970–6981.
- [Fin+98] J. FINK et al. "Self-Organization of Nanosized Gold Particles". Dans : *Chemistry of Materials* 10.3 (1998). P. 922–926.
- [Fir+01] M. A. FIRESTONE et al. "Nanoparticle arrays formed by spatial compartmentalization in a complex fluid". Dans : *Nano letters* 1 (2001). P. 129–135.
- [FK98] D. L. FELDHEIM et C. D. KEATING. "Self-assembly of single electron transistors and related devices". Dans : *Chemical Society Reviews* 27 (1998). P. 1–12.
- [Fla+84] W. W. FLACK et al. "A mathematical model for spin coating of polymer resists". Dans : *Journal of Applied Physics* 56 (1984). P. 1199–1206.
- [Fra+96a] G. FRAGNETO et al. "A neutron reflectivity study of the adsorption of aerosol-AOT on self-assembled monolayers on silicon". Dans : *Journal of colloid and interface science* 178 (1996). P. 531–537.
- [Fra+96b] G. FRAGNETO et al. "Structure of monolayers of tetraethylene glycol monododecyl ether adsorbed on self-assembled monolayers on silicon : a neutron reflectivity study". Dans : *Langmuir* 12 (1996). P. 477–486.
- [FSM01] T. FRIED, G. SHEMER et G. MARKOVI. "Ordered two-dimensional arrays of ferrite nanoparticles". Dans : *Advanced Materials* 13 (2001). P. 1158–1161.
- [Fu+03] J. FU et al. "Dependence of morphology on miscut angle for Si(111) etched in  $\text{NH}_4\text{F}$ ". Dans : *Applied Physics Letters* 82.18 (2003). P. 3014–3016.
- [Ger+01] D. GERION et al. "Synthesis and Properties of Biocompatible Water-Soluble Silica-Coated CdSe/ZnS Semiconductor Quantum Dots". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 105.37 (2001). P. 8861–8871.

- [Gia+96] C. GIANNININ et al. "Molecular packing in new Langmuir-Blodgett systems investigated by X-Ray specular reflectivity and grazing incidence X-Ray diffraction". Dans : *Thin Solid Films* 288 (1996). P. 272–278.
- [Gla+04] A. GLASER et al. "Investigation of the Role of the Interplay between Water and Temperature on the Growth of Alkylsiloxane Submonolayers on Silicon". Dans : *Langmuir* 20.13 (2004). P. 5599–5604.
- [GOM04] A. GOLE, C. ORENDORFF et C. J. MURPHY. "Immobilization of Gold Nanorods onto Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers via Electrostatic Interactions". Dans : *Langmuir* 20.17 (2004). P. 7117–7122. ISSN : 0743-7463.
- [Gui+04] O. GUILLOIS et al. "Photoluminescence decay dynamics of noninteracting silicon nanocrystals". Dans : *Journal of Applied Physics* 95.7 (2004). P. 3677–3682.
- [Guo+07] F. GUO et al. "Size-controllable synthesis of calcium carbonate nanoparticles using aqueous foam films as templates". Dans : *Materials Letters* 61 (2007). P. 4937–4939.
- [Hai+03] S. K. HAIT et al. "A critical assessment of micellization of sodium dodecyl benzene sulfonated (SDBS) and its interaction with poly(vinyl pyrrolidone) and hydrophobically modified polymers, JR 400 and LM 200". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003). P. 3650–3658.
- [Her+08] V. HERESANU et al. "Nature of the catalyst particles in CCVD synthesis of multiwalled carbon nanotubes revealed by the cooling step study". Dans : *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008). P. 7371–7378.
- [Hig+90] G. S. HIGASHI et al. "Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface". Dans : *Applied Physics Letters* 56 (1990). P. 656–658.
- [Hig+91] G. S. HIGASHI et al. "Comparison of Si(111) surfaces prepared using aqueous solutions of  $\text{NH}_4\text{F}$  versus  $\text{HF}$ ". Dans : *Applied Physics Letters* 58 (1991). P. 1656–1658.
- [Hil+98] R. HILD et al. "Formation and Characterization of Self-assembled Monolayers of Octadecyltrimethoxysilane on Chromium : Application in Low-Energy Electron Lithography". Dans : *Langmuir* 14.2 (1998). P. 342–346.
- [HKL97] J. HEATH, C. KNOBLER et D. LEFF. "Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers : The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 101.2 (1997). P. 189–197. ISSN : 1520-6106.
- [HM95] M. R. HOUSTON et R. MABOUDIAN. "Stability of ammonium fluoride-treated Si(100)". Dans : *Journal of Applied Physics* 78 (1995). P. 3801–3808.
- [Hol+01] C. M. HOLLINSHEAD et al. "Neutron reflection from a dimyristoylphosphatidylcholine monolayer adsorbed on a hydrophobised silicon support". Dans : *Biochimica et Biophysica Acta* 1511 (2001). P. 49–59.
- [HRT01] F.-J. Meyer zu HERINGDORF, M. C. REUTER et R. M. TROMP. "Growth dynamics of pentacene thin films". Dans : *Nature* 412 (2001). P. 517–520.
- [Hsu99] J.-P. HSU, éd. *Interfacial forces and fields : theory and applications*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.

- [Hu+06] M.-S. HU et al. "Photosensitive gold-nanoparticle-embedded dielectric nanowires". Dans : *Nature Materials* 5 (2006). P. 102–106.
- [Hua+05] J. HUANG et al. "Spontaneous formation of nanoparticles stripe patterns through dewetting". Dans : *Nature Materials* 4 (2005). P. 896–900.
- [Hua+06] J. HUANG et al. "A General Method for Assembling Single Colloidal Particle Lines". Dans : *Nano Letters* 6.3 (2006). P. 524–529. ISSN : 1530-6984.
- [Hua+96] H. H. HUANG et al. "Photochemical Formation of Silver Nanoparticles in Poly(N-vinylpyrrolidone)". Dans : *Langmuir* 12 (1996). P. 909–912.
- [IJ66] G. IBBOTSON et M. N. JONES. "Effects of the ion valency on second black soap films". Dans : *Transactions of the Faraday Society* 65 (1966). P. 1146–1152.
- [Isl+03] M. F. ISLAM et al. "High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water". Dans : *Nano Letters* 3 (2003). P. 269–273.
- [ISN07] A. IMANISHI, M. SUZUKI et Y. NAKATO. "In Situ AFM Studies on Self-Assembled Monolayers of Adsorbed Surfactant Molecules on Well-Defined H-Terminated Si(111) Surfaces in Aqueous Solutions". Dans : *Langmuir* 23 (2007). P. 12966–12972.
- [Isr91] J. ISRAELACHVILI. *Intermolecular and surface forces*. 2<sup>e</sup> éd. Academic Press : San Diego, 1991.
- [Jea00] B. JEAN. "Un polymère thermosensible à l'interface eau-air : interaction avec les tensioactifs et stabilisation de films minces". Thèse de doct. Université de Paris VI, 2000.
- [JHI05] J. JIN, J. HUANG et I. ICHINOSE. "Dried Foam Films : Self-Standing, Water-Free, Reversed Bilayers of Amphiphilic Compounds". Dans : *Angewandte Chemie, International Edition* 44 (2005). P. 4532–4535.
- [JMS66] M. N. JONES, K. J. MYSELS et P. SCHOLTEN. "Stability and some properties of the second black film". Dans : *Transactions of the Faraday Society* 62 (1966). P. 1336–1348.
- [JMT04] C. JIANG, S. MARKUTSYA et V. TSUKRUK. "Collective and Individual Plasmon Resonances in Nanoparticle Films Obtained by Spin-Assisted Layer-by-Layer Assembly". Dans : *Langmuir* 20.3 (2004). P. 882–890.
- [Kas+05] T. KASAI et al. "Micro-nanotribological study of perfluorosilane SAMs for antistiction and low wear". Dans : *Journal of Vacuum Science and Technology* 23 (2005). P. 995–1003.
- [KF98] B. A. KORGEL et D. FITZMAURICE. "Condensation of Ordered Nanocrystal Thin Films". Dans : *Physical Review Letters* 80 (1998). P. 3531–3534.
- [Kék+00] S. KÉKI et al. "Silver nanoparticles by PAMA-assisted photochemical reduction of Ag<sup>+</sup>". Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 229 (2000). P. 550–553.
- [KM02] J. K. KANG et C. B. MUSGRAVE. "The mechanism of HF-H<sub>2</sub>O chemical etching of SiO<sub>2</sub>". Dans : *Journal of chemical physics* 116.1 (2002). P. 275–280.
- [Kog+97] E. KOGLIN et al. "In-situ investigations of coadsorbed cationic surfactants on charged surfaces : a SERS microprobe study". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 123-124 (1997). P. 523–542.

- [Kor+98] B. A. KORGEL et al. "Assembly and self-organization of silver nanocrystal superlattices : ordered "soft sphere"". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998). P. 8379–8388.
- [KSM97] G. KLUTH, M. SUNG et R. MABOUDIAN. "Thermal Behavior of Alkylsiloxane Self-Assembled Monolayers on the Oxidized Si(100) Surface". Dans : *Langmuir* 13.14 (1997). P. 3775–3780.
- [Kul+05] S. A. KULKARNI et al. "Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on Si (100) substrate". Dans : *Materials Letters* 59 (2005). P. 3890–3895.
- [KV95] U. KREIBIG et M. VOLLMER. *Optical properties of metal clusters*. Springer, 1995.
- [Lac+07] F. LACOUR et al. "Laser pyrolysis synthesis and characterization of luminescent silicon nanocrystals". Dans : *Physica E* 38 (2007). P. 11–15.
- [Lee+02] M. H. LEE et al. "Preparation of silver nanoparticles in hexagonal phase formed by nonionic Triton X-100 surfactant". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physico-chemical and Engineering Aspects* 210 (2002). P. 49.
- [Lex+08] A. LEX et al. "Synthesis of a photosensitive thiocyanate-functionalized trialkoxysilane and its application in patterned surface modifications". Dans : *Chemistry of Materials* 20 (2008). P. 2009–2015.
- [Li+07] Y. LI et al. "Using aqueous foam films as template for the synthesis of zinc sulfide nanoparticles". Dans : *Materials Chemistry and Physics* 106 (2007). P. 120–125.
- [Lin+01] X. M. LIN et al. "Formation of Long-Range-Ordered Nanocrystal Superlattices on Silicon Nitride Substrates". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 105.17 (2001). P. 3353–3357. ISSN : 1520-6106.
- [LL98] S.-W. LEE et P. E. LAIBINIS. "Protein-resistant coatings for glass and metal oxides surfaces derived from oligo(ethylene glycol)-terminated alkyltrichlorosilanes". Dans : *Biomaterials* 19 (1998). P. 1669–1675.
- [LNC93] P. LO NOSTRO et S.-H. CHEN. "Aggregation of a semifluorinated n-alkane in perfluorooctane". Dans : *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993). P. 6535–6540.
- [Man+02] M. MANDAL et al. "UV photoactivation for size and shape controlled synthesis and coalescence of gold nanoparticles in micelles". Dans : *Langmuir* 18 (2002). P. 7792–7797.
- [Man+04] S. MANDAL et al. "Use of aqueous foams for the synthesis of gold nanoparticles of variable morphology". Dans : *Journal of Materials Chemistry* 14 (2004). P. 43–47.
- [Man+05] S. MANDAL et al. "Silver nanoparticles of variable morphology synthesized in aqueous foams as novel templates". Dans : *Bulletin of Materials Science* 28 (2005). P. 503–510.
- [Mat+03] O. MATARREDONA et al. "Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003). P. 13357–13367.
- [MBP01] F. MILLET, J. J. BENATTAR et P. PERRIN. "Structures of Free-Standing Vertical Thin Films of Hydrophobically Modified Poly(sodium acrylate)s". Dans : *Macromolecules* 34 (2001). P. 7076–7083.

- [MBP99] F. MILLET, J. J. BENATTAR et P. PERRIN. "Vertical free-standing films of amphiphilic associating polyelectrolytes". Dans : *Physical Review E* 60.2 (1999). P. 2045–2050.
- [McD+92] D. C. McDERMOTT et al. "Study of the adsorption from aqueous solution of hexaethylene glycol monododecyl ether on silica substrates using the technique of neutron reflection". Dans : *Langmuir* 8.4 (1992). P. 1204–1210.
- [MDS91] J. MACLENNAN, G. DECHER et U. SOHLING. "Freely suspended liquid crystal film transfer : a new method of creating thin smectic films on solid substrates". Dans : *Applied Physics Letters* 59 (1991). P. 917–919.
- [Mea83] P. MEAKIN. "Formation of fractal clusters and networks by irreversible diffusion-limited aggregation". Dans : *Physical Review Letters* 51 (1983). P. 1119–1122.
- [Mil99] F. MILLET. "Films libres verticaux de polyélectrolytes amphiphiles". Thèse de doct. Université de Paris VI, 1999.
- [Min+08] Y. MIN et al. "The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly". Dans : *Nature Materials* 7 (2008). P. 527–538.
- [MKT94] M. E. MCGOVERN, K. M. R. KALLURY et M. THOMPSON. "Role of Solvent on the Silanization of Glass with Octadecyltrichlorosilane". Dans : *Langmuir* 10.10 (1994). P. 3607–3614.
- [MM69] W. R. McENTEE et K. J. MYSELS. "The bursting of soap films. I. An experimental study". Dans : *Journal of Physical Chemistry* 73 (1969). P. 3018–3028.
- [MM71] P. MUKERJEE et K. J. MYSELS. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*. National Bureau Of Standards, US Department of Commerce, 1971.
- [MMK02] M. MAALOU, P. MULLER et M.-P. KRAFFT. "Monodisperse surface micelles of nonpolar amphiphiles in Langmuir monolayers". Dans : *Angewandte Chemie, International Edition* 41 (2002). P. 4331–4334.
- [Moc+02] J. J. MOCK et al. "Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles". Dans : *Journal of Chemical Physics* 116 (2002). P. 6755–6759.
- [Mon+04] C. MONTEUX et al. "Adsorption of oppositely charged polyelectrolyte-surfactant complexes at the air-water interface : formation of interfacial gels". Dans : *Langmuir* 20 (2004). P. 57–63.
- [Moo+03] V. MOORE et al. "Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants". Dans : *Nano Letters* 3.10 (2003). P. 1379–1382.
- [Mot+97] L. MOTTE et al. "Self-organization into 2D and 3D superlattices of nanosized particles differing by their size". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997). P. 138–144.
- [Mul+04] F. MULLER et al. "Synthesis of nanostructured metal-organic films : surface X-Ray radiolysis of silver ions using a Langmuir monolayer as a template". Dans : *Langmuir* 20 (2004). P. 4791–4794.
- [MWS06] K. MALLICK, M. J. WITCOMB et M. S. SCURRELL. "Self-assembly of silver nanoparticles : Formation of a thin silver film in a polymer matrix". Dans : *Materials Science and Engineering C* 26 (2006). P. 87–91.

- [NES01] B. NIKOUBAKHT et M. EL-SAYED. "Evidence for Bilayer Assembly of Cationic Surfactants on the Surface of Gold Nanorods". Dans : *Langmuir* 17.20 (2001). P. 6368–6374.
- [Neu+93] U. NEUWALD et al. "Wet chemical etching of Si(100) surfaces in concentrated  $\text{NH}_4\text{F}$  solution : formation of (2x1)H reconstructed Si(100) terraces versus (111) faceting". Dans : *Surface science letters* 296 (1993). P. L8–L14.
- [New04] I. NEWTON. *Opticks*. S. Smith et B. Walford : London, 1704.
- [NH83] H. NIELSEN et D. HACKLEMAN. "Some illumination of the mechanism of  $\text{SiO}_2$  etching in HF solution". Dans : *Journal of the Electrochemical Society* 130.3 (1983). P. 708–712.
- [Nog07] C. NOGUEZ. "Surface Plasmons on Metal Nanoparticles : The Influence of Shape and Physical Environment". Dans : *Journal of Physical Chemistry C* 111.10 (2007). P. 3806–3819.
- [NWL04] S. NARAYANAN, J. WANG et X. M. LIN. "Dynamical Self-Assembly of Nanocrystal Superlattices during Colloidal Droplet Evaporation by in situ Small Angle X-Ray Scattering". Dans : *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004). P. 135503.
- [O'C+02] M. J. O'CONNELL et al. "Band gap fluorescence from individual single-walled nanotubes". Dans : *Science* 297 (2002). P. 593–596.
- [Orc+07] I. ORCAS et al. "WSXM : a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology". Dans : *Review of Scientific Instruments* 78 (2007). P. 013705 1–8.
- [Pal03] V. PALERMO. "Creation of Nanometre-Scale Islands, Wires and Holes on Silicon Surfaces for Microelectronics". Thèse de doct. University of Bologna, 2003.
- [Pal+04] A. PALLANDRE et al. "Binary Nanopatterned Surfaces Prepared from Silane Monolayers". Dans : *Nanoletters* 4 (2004). P. 365–371.
- [Par54] L. G. PARRATT. "Surface studies of solids by total reflection of X-Rays". Dans : *Physical Review* 95.2 (1954). P. 359–369.
- [PBN02] V. PETKOVA, J. J. BENATTAR et M. NEDYALKOV. "How to control the molecular architecture of a monolayer of proteins supported by a lipid bilayer". Dans : *Biophysical Journal* 82.1 (2002). P. 541–548.
- [Pet02] D. F. S. PETRI. "Characterization of spin-coated polymer films". Dans : *Journal of the Brazilian Chemical Society* 13 (2002). P. 695–699.
- [Pet+03] V. PETKOVA et al. "Structure of a freestanding film of Beta-Lactoglobulin". Dans : *Langmuir* 19.17 (2003). P. 6942–6949.
- [Pet+07] V. PETKOVA et al. "Free-standing films of fluorinated surfactants as 2D matrices for organizing detergent-solubilized membrane proteins". Dans : *Langmuir* 23 (2007). P. 4303–4309. ISSN : 0743-7463.
- [Pie+92] G. J. PIETSCH et al. "Structure of the stepped Si- $\text{SiO}_2$  interface after thermal oxidation : Investigations with scanning tunneling microscopy and spot-profile analysis of low-energy electron diffraction". Dans : *Applied Physics Letters* 60.11 (1992). P. 1321–1323.



- [Pil06] M. P. PILENI. "Self-organization of inorganic nanocrystals". Dans : *Journal of Physics : Condensed Matter* 18 (2006). S67–S84.
- [Pil07] M. P. PILENI. "Self-Assembly of inorganic nanocrystals : fabrication and collective intrinsic properties". Dans : *Accounts of Chemical Research* 40 (2007). P. 685–693.
- [PKA01] V. F. PUNTES, K. M. KRISHNANA et P. ALIVISATOS. "Synthesis, self-assembly, and magnetic behavior of a two-dimensional superlattice of single-crystal  $\epsilon$ -Co nanoparticles". Dans : *Applied Physics Letters* 78 (2001). P. 2187–2189.
- [PNB01] V. PETKOVA, M. NEDYALKOV et J. J. BENATTAR. "Freestanding black films of phospholipids and phospholipid with proteins". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 190 (2001). P. 9–16.
- [Poi97] G. E. POIRIER. "Characterization of Organosulfur Molecular Monolayers on Au(111) using Scanning Tunneling Microscopy". Dans : *Chemical Reviews* 97 (1997). P. 1117–1128.
- [Pop07] A. POPOFF. "Importance des interactions faibles dans l'adsorption de molécules organiques fonctionnelles sur des surfaces atomiquement planes : approche expérimentale et théorique". Thèse de doct. Paris VI, 2007.
- [PWK96] T. PAJKOSSY, T. WANDLOWSKI et D. KOLB. "Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes". Dans : *Journal of Electroanalytical Chemistry* 414 (1996). P. 209–220.
- [QGM99] L. QI, Y. GAO et J. MA. "Synthesis of ribbons of silver nanoparticles in lamellar liquid crystals". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 157 (1999). P. 285–294.
- [RDS98] M. RAMONDA, P. DUMAS et F. SALVAN. "On the roughness of perfectly flat H-Si(111) surfaces an atomic force microscopy approach". Dans : *Surface Science* 411 (1998). P. L839–L843.
- [Roj+02] O. J. ROJAS et al. "Fluorosurfactant self-assembly at solid-liquid interfaces". Dans : *Langmuir* 18 (2002). P. 8085–8095.
- [Rus99] A. I. RUSANOV. "Classification of line tension". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 156 (1999). P. 315–322.
- [Sch94] A. SCHALCHLI. "Nouvelles perspectives avec la réflectivité des rayons X pour les films minces, les films noirs et les membranes". Thèse de doct. Université de Paris VI, 1994.
- [Sch+97] J. SCHMITT et al. "Metal Nanoparticle/Polymer Superlattice Films : Fabrication and Control of Layer Structure". Dans : *Advanced Materials* 9 (1997). P. 61–65.
- [Seg05] R. A. SEGALMAN. "Patterning with block copolymer thin films". Dans : *Materials Science and Engineering R* 48 (2005). P. 191–226.
- [Sen97] D. SENTENAC. "Structure et forces dans les films noirs : contribution des interactions électrostatiques". Thèse de doct. Université de Paris XI, Orsay, 1997.
- [Set+02] G. SETHUMADHAVAN et al. "Stability of thin liquid films containing polydisperse particles". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 204 (2002). P. 51–62.

- [Set+04] G. SETHUMADHAVAN et al. "Stability of films with nanoparticles". Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004). P. 161–171.
- [Sha+04] S. S. SHANKAR et al. "Liquid Foam as a Template for the Synthesis of Iron Oxyhydroxide Nanoparticles". Dans : *Langmuir* 20 (2004). P. 8853–8857.
- [Sha+07] R. SHARMA et al. "Nanometer positioning, parallel alignment, and placement of single anisotropic nanoparticles using hydrodynamic forces in cylindrical droplets". Dans : *Nanoletters* 7 (2007). P. 2693–2700.
- [She+05] K. SHEN et al. "Single-walled carbon nanotube purification, pelletization, and surfactant-assisted dispersion : a combined TEM and resonant micro-Raman spectroscopy study". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005). P. 4455–4463.
- [Sil+91] P. SILBERZAN et al. "Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers". Dans : *Langmuir* 7.8 (1991). P. 1647–1651.
- [Sim+07] T. J. SIMMONS et al. "Large area-aligned arrays from direct deposition of single-wall carbon nanotube inks". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007). P. 10088–10089.
- [SK01] C. STOWELL et B. KORGEL. "Self-Assembled Honeycomb Networks of Gold Nanocrystals". Dans : *Nano Letters* 1.11 (2001). P. 595–600. ISSN : 1530-6984.
- [SKW00] A. N. SHIPWAY, A. KATZ et I. WILLNER. "Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications". Dans : *ChemPhysChem* 1 (2000). P. 18–52.
- [SM04] T. K. SAU et C. J. MURPHY. "Room temperature, high-yield synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles in aqueous solutions". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004). P. 8648–8649.
- [SM05] T. K. SAU et C. J. MURPHY. "Self-assembly patterns formed upon solvent evaporation of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-coated gold nanoparticles of various shapes". Dans : *Langmuir* 21 (2005). P. 2923–2929.
- [SMG03] B. SUN, E. MARX et N. C. GREENHAM. "Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticle and conjugated polymers". Dans : *Nano Letters* 3 (2003). P. 961–963.
- [SNW01] G. N. SETHUMADHAVAN, A. D. NIKOLOV et D. T. WASAN. "Stability of Liquid Films Containing Monodisperse Colloidal Particles". Dans : *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (2001). P. 105–112.
- [Soh+03] B.-H. SOHN et al. "Directed self-assembly of two kinds of nanoparticles utilizing monolayer films of diblock copolymer micelles". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003). P. 6368–6369.
- [Sul04] C. SULTANEM. "Films et bulles de protéines solubles : structure, interactions et perméabilité au gaz". Thèse de doct. Université de Paris XI, Orsay, 2004.
- [Sun+00] S. SUN et al. "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices". Dans : *Science* 287 (2000). P. 1989–1992.
- [Sun+02] S. SUN et al. "Polymer mediated self-assembly of magnetic nanoparticles". Dans : *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002). P. 2884–2885.

- [TOP01] T. TRINDADE, P. O'BRIEN et N. L. PICKETT. "Nanocrystalline semiconductors : synthesis, properties and perspectives". Dans : *Chemistry of Materials* 13 (2001). P. 3843–3858.
- [Tor+99] L. TORN et al. "Titration microcalorimetry of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous solutions". Dans : *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* 160 (1999). P. 237–246.
- [TR05] Y. TAN et D. E. RESASCO. "Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes of Narrow Diameter Distribution". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005). P. 14454–14460.
- [Tru+90] G. W. TRUCKS et al. "Mechanism of HF etching of silicon surfaces : a theoretical understanding of hydrogen passivation". Dans : *Physical Review Letters* 65.4 (1990). P. 504–507.
- [Ulm91] A. ULMAN. *An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press, Inc., 1991. P. 442.
- [Ulm96] A. ULMAN. "Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers". Dans : *Chemical Reviews* 96 (1996). P. 1533–1554.
- [VDV98] K. P. VELIKOV, F. DURST et O. D. VELEV. "Direct Observation of the Dynamics of Latex Particles Confined inside Thinning Water-Air Films". Dans : *Langmuir* 14 (1998). P. 1148–1155.
- [VGB03] C. VAUTIER-GIONGO et B. L. BALES. "Estimate of the ionization degree of ionic micelles based on Krafft temperature measurements". Dans : *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003). P. 5398–5403.
- [Wan+04] H. WANG et al. "Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes with Surfactants : A Small Angle Neutron Scattering Study". Dans : *Nano Letters* 4 (2004). P. 1789–17993.
- [Whe+99] R. L. WHETTEN et al. "Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays". Dans : *Accounts of Chemical Research* 32 (1999). P. 397–406.
- [WL03] Y. WANG et M. LIEBERMAN. "Growth of ultrasMOOTH octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayers on SiO<sub>2</sub>". Dans : *Langmuir* 19 (2003). P. 1159–1167.
- [WN08] D. WASAN et A. NIKOLOV. "Thin liquid films containing micelles or nanoparticles". Dans : *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 13 (2008). P. 128–133.
- [WNM05] D. WASAN, A. NIKOLOV et B. MOUDGILB. "Colloidal dispersions : Structure, stability and geometric confinement". Dans : *Powder Technology* 153 (2005). P. 135–141.
- [Wor+06] H. WORMEESTER et al. "Ellipsometric identification of collective optical properties of silver nanocrystal arrays". Dans : *The Journal of Chemical Physics* 124 (2006). P. 204713–.
- [WRC02] T. WANG, M. RUBNER et R. COHEN. "Polyelectrolyte Multilayer Nanoreactors for Preparing Silver Nanoparticle Composites : Controlling Metal Concentration and Nanoparticle Size". Dans : *Langmuir* 18.8 (2002). P. 3370–3375.

- [WS81] T. A. WITTEN et L. M. SANDER. “Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon”. Dans : *Phys. Rev. Lett.* 47.19 (1981). P. 1400–1403.
- [WS83] T. A. WITTEN et L. M. SANDER. “Diffusion-limited aggregation”. Dans : *Phys. Rev. B* 27 (1983). P. 5686–5697.
- [XXL07] J. XU, J. XIA et Z. LIN. “Evaporation-induced self-assembly of nanoparticles from a sphere-on-flat geometry”. Dans : *Angewandte Chemie, International Edition* 119 (2007). P. 1892–1895.
- [Yan+06] Y. YANG et al. “One-dimensional self-assembly of gold nanoparticles for tunable surface plasmon resonance properties”. Dans : *Nanotechnology* 17.11 (2006). P. 2821–2827.
- [Yan+07] Y. YANG et al. “Controlling the aggregation behavior of gold nanoparticles”. Dans : *Materials Science and Engineering B* 140 (2007). P. 172–176.
- [YCL07] G. YU, A. CAO et C. M. LIEBER. “Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes”. Dans : *Nature Nanotechnology* 2 (2007). P. 372–377.
- [Zha+04] L. ZHAI et al. “Interaction between spontaneously formed SDBS-CTAB vesicles and polymer studied by fluorescence method”. Dans : *Colloid and Surfaces A : physicochemical and engineering aspects* 236 (2004). P. 1–5.
- [Zha+06a] J. ZHANG et al. “Facile synthesis of narrowly dispersed silver nanoparticles in hydrogel”. Dans : *Chemistry letters* 35 (2006). P. 40–41.
- [Zha+06b] X. H. ZHANG et al. “Removal of induced nanobubbles from water-graphite interfaces by partial degassing”. Dans : *Langmuir* 22 (2006). P. 9238–9243.
- [ZS06] R. ZHANG et P. SOMASUNDARAN. “Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces”. Dans : *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126 (2006). P. 213–229.





## Insertion et organisation de nanoparticules à l'intérieur de bicouches de tensioactifs déposées sur substrats solides

Les propriétés d'auto-assemblage des films libres de tensioactifs peuvent être utilisées pour diriger l'organisation de nano-objets. Au cours de ce travail, nous avons étudié le dépôt de films libres de tensioactifs sur des substrats solides ainsi que l'insertion et l'organisation de nanoparticules dans ces films. Nous avons tout d'abord démontré que les films de différents types de tensioactifs pouvaient être transférés sur des substrats hydrophobes et atomiquement plats, par exemple sur des surfaces de silicium hydrogéné ou de silice silanisée. Les caractérisations par réflectivité des rayons X et par AFM ont prouvé que l'organisation moléculaire des films libres était préservée lors du dépôt. Nous nous sommes alors intéressés à l'insertion et l'organisation de nanoparticules à l'intérieur des bicouches de tensioactifs ainsi déposées. Dans un premier temps, des nanoparticules ont été déposées individuellement. La densité de nanoparticules sur la surface peut être contrôlée par ce procédé. Dans un second temps, nous avons joué sur les interactions entre les tensioactifs stabilisant les films libres et les nano-objets pour obtenir des monocouches denses et organisées de particules. Des monocouches denses de nanoparticules d'or sont déposées sur des substrats de silicium hydrogéné et leur surface peut atteindre plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}^2$ . Après un certain temps de repos, les films libres s'approchent de l'équilibre et les nanoparticules s'organisent en structures de plus en plus compactes. Les interactions présentes dans le système étudié sont également applicables à d'autres nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques.

**Mots-clés :** TENSIOACTIF, NANOPARTICULE, FILM NOIR, AUTO-ORGANISATION, DÉPÔT DE FILMS MINCES, SURFACE HYDROPHOBE

## *Insertion and organization of nanoparticles within surfactant bilayers transferred onto solid substrates*

*The self-assembling properties of surfactant can be used to direct the organization of nanoparticles. During this PhD work, we studied the transfer of freestanding surfactant films onto solid substrates as well as the insertion and organization of nanoparticles within these films. We first proved that the films stabilized by different kinds of surfactant may be transferred onto hydrophobic and atomically flat surfaces, for example hydrogenated silicon or silanized silica. Characterisations (X-Ray reflectivity, AFM) showed that the molecular organization of the freestanding films was kept during transfer. We then investigated the insertion and organization of nanoparticles within the transferred surfactant bilayers. First nanoparticles were deposited individually. The density of nanoparticles on the surface can be controlled by this process. Then, in order to obtain dense and organized monolayers of nanoparticles, we employed the interactions between the surfactant molecules stabilizing the freestanding films and the nano-objects. Thus dense monolayers of gold nanoparticles were deposited onto hydrogenated silicon surfaces, their surface can reach up to dozens of  $\mu\text{m}^2$ . When the freestanding films were given some time to reach equilibrium before deposition, the monolayers become denser. The interactions in the system under study can also be applied to other metallic particles or even particles of metallic oxides.*

**Keywords :** SURFACTANT, NANOPARTICLE, BLACK FILMS, SELF-ORGANIZATION, THIN FILM DEPOSITION, HYDROPHOBIC SURFACE