



**HAL**  
open science

# Electrolytes aux interfaces : accès aux premiers nanomètres par la technique des ondes stationnaires.

Soumaya Ben-Jabrallah

► **To cite this version:**

Soumaya Ben-Jabrallah. Electrolytes aux interfaces : accès aux premiers nanomètres par la technique des ondes stationnaires.. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066709 . tel-01664956

**HAL Id: tel-01664956**

**<https://theses.hal.science/tel-01664956>**

Submitted on 15 Dec 2017

**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.



# UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

École Doctorale 397 :  
PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

NIMBE - LIONS

THÈSE DE DOCTORAT

PHYSIQUE

par

**Soumaya Ben Jabrallah**

## **Électrolytes aux interfaces : Accès aux premiers nanomètres par la technique des ondes stationnaires**

Date de soutenance : 13/12/2016

**Composition du jury :**

Directeur de thèse :	Mr. Jean Daillant	Docteur (Synchrotron SOLEIL)
Co-directeur de thèse :	Mr. Florent Malloggi	Chercheur (LIONS, CEA Saclay)
Membre :	Mme. Emmanuelle Dubois	Directeur de Recherche au CNRS
Rapporteur :	Mme. Sophie Cantin Riviere	Professeur (Université Pierre et Marie Curie)
Rapporteur :	Mr. Alain Gibaud	Professeur (Université du Maine)







# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé parallèlement au Laboratoire Interdisciplinaire sur l'Organisation Nanométrique et Supramoléculaire (LIONS) et le Synchrotron SOLEIL, Je tiens tout d'abord à remercier les membres des deux organismes, scientifiques et administratifs qui m'ont apporté du soutien et m'ont aidé à m'intégrer rapidement dans l'environnement de travail.

Ce travail a été réalisé sous la direction scientifique de Jean DAILLANT, Directeur général Synchrotron SOLEIL, qui m'a fait profiter de sa riche expérience et de ses compétences. Il a dirigé cette thèse avec beaucoup de patience et lui a dédié beaucoup de temps malgré son emploi du temps très chargé et ses engagements professionnels très contraignants. Je tiens à lui exprimer mes vifs remerciements et toute ma gratitude. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de faire mes premiers pas en recherche scientifique dans un contexte de haut niveau.

La partie expérimentale de cette thèse a été réalisé au LIONS, sous la direction de Florent MALLOGGI, ingénieur chercheur au CEA, le co-directeur dans cette thèse. Mes pensées vont donc à mon co-directeur de thèse, avec qui j'ai découvert la joie de la recherche. Entre le travail effectué en salle blanche dans les meilleures conditions possibles et nos discussions, j'ai beaucoup apprécié son inépuisable enthousiasme, sa disponibilité et ses grandes compétences qui m'ont permis d'élargir mes connaissances et de maîtriser la fabrication des nanocaux. J'ai énormément appris à ses côtés. Je n'oublierai pas non plus son soutien moral continu et ses nombreux conseils surtout durant les moments de doute pendant la thèse. Merci pour tout !

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury, en particulier, Alain Gibaud, qui était mon directeur de stage de master II et c'est un honneur de le compter parmi les membres de mon jury, et Sophie Cantin Riviere pour l'attention qu'ils ont portée à mes travaux en me faisant l'honneur d'être rapporteurs de cette thèse ; Je remercie également Madame Emmanuelle Dubois, qui a accepté d'être présidente du jury.

Ce travail de thèse a été réalisé grâce à un financement du projet européen SOMATAI "Soft Matter At Aqueous Interfaces". Dans le déroulement de ce projet, j'ai rencontré des grands chercheurs dans différentes spécialités de la physique de la matière molle que je remercie pour leur collaboration et je cite particulièrement le responsable du projet, Peter Lang.

Je tiens à remercier les responsables des lignes du Synchrotron SOLEIL, DIFFABS, Dominique Thiaudière, Cristian Mocuta, et SIRIUS, Philippe Fontaine. Je leur suis reconnaissante d'avoir participé à toutes les expériences dans une ambiance chaleureuse où j'ai appris à contrôler et diriger une manipulation en directe sur la ligne.

Je me dois également de le remercier pour les multiples échanges et discussions, Luc Girard, avec une envie et une volonté de partage enthousiasmante. Je remercie particulièrement Christian Blot pour son aide pendant la préparation de mes expériences, et Dmitri Novikov pour son support lors des expériences. J'adresse aussi mes remerciements à Luc Belloni, Elodie Barruet, Christophe Fajolles, Fabienne Testard, Geertsen Valerie et Olivier Taché pour leur participation à des degrés divers à cette thèse.

Je voudrais maintenant saluer tous ceux avec qui j'ai échangé au fil de ces trois années : Rémy, Alexy, Pierre, Florian, Joni, Noémi, Kierrach, Baptiste, Hernan et tous les post-docs et thésards de LIONS que je n'ai pas pu citer. J'adresse aussi toute ma gratitude à mes amis Lilia, Sana, Joelle, Amina, Soundous, Robin, Saber et Jugurtha avec qui j'ai partagé de bons moments en dehors de mon temps au laboratoire. Une mention spéciale va à des amis de la famille, Besma et Ammar qui étaient toujours là pour moi et à Mohamed-Salah pour son aide lors de la rédaction de ma thèse.

Et pour la fin, le meilleur, malgré mon éloignement depuis des années, leur confiance et leurs encouragements me portent et me guident tous les jours, mes parents. C'est le moment pour vous remercier chaudement pour tous vos encouragements. Je sais à quel point ce pas vaut à vos yeux. Papa, maman, je vous offre cette thèse de doctorat.

J'exprime ainsi toute mon affection à Bady qui m'a redonné toujours le sourire dans les moments difficiles, mes sœurs Siwar et Miniar et tous mes amis en France et en Tunisie que je n'ai pas pu citer...



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>11</b>
<b>1 Ions aux interfaces</b>	<b>15</b>
1.1 Introduction . . . . .	16
1.2 Equation de Poisson-Boltzmann . . . . .	17
1.3 Longueur de Debye . . . . .	18
1.4 Interface chargée . . . . .	19
1.4.1 Surface de la Silice . . . . .	20
1.4.2 Charge de surface . . . . .	22
1.4.2.1 Dans la double couche diffuse . . . . .	22
1.4.2.2 Dans la couche de Stern . . . . .	22
1.4.3 Description de la couche de Stern . . . . .	23
1.4.3.1 Calcul de $\Gamma_{SiO^-}$ par le modèle de capacité moléculaire [4] . . . . .	23
1.5 Aspects expérimentaux et mesures directes du potentiel et de la charge de surface	24
1.5.1 Électrophorèse . . . . .	24
1.5.2 Électro-osmose . . . . .	25
1.5.3 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) . . . . .	27
1.5.4 Mesures d'AFM . . . . .	29
1.6 Électrolytes aux interfaces . . . . .	32
1.6.1 Effet du pH sur la densité de charge . . . . .	32
1.6.2 Concernant la couche de Stern . . . . .	33
1.7 Spécificité ionique . . . . .	34
1.7.1 Spécificité ionique en biologie et sciences de l'environnement . . . . .	35
1.7.2 Coefficient d'activité et spécificité ionique . . . . .	35
1.7.3 Spécificité ionique et viscosité . . . . .	37
1.7.4 Spécificité ionique et phénomènes interfaciaux . . . . .	38
1.7.4.1 Tension de surface . . . . .	38
1.7.4.2 Potentiel de surface . . . . .	40
1.7.5 Simulations numériques . . . . .	40
1.7.6 Potentiel de force moyenne . . . . .	42
1.7.7 Effet d'hydratation . . . . .	43
1.7.8 Conclusions . . . . .	44
<b>2 Ondes stationnaires</b>	<b>47</b>
2.1 Technique des ondes stationnaires des rayons X . . . . .	48
2.2 Justification du choix du substrat . . . . .	48
2.3 Les rayons X : Indices de réfraction . . . . .	49

2.4	Généralité sur la réflectivité . . . . .	51
2.4.1	Réflectivité de Fresnel . . . . .	51
2.4.1.1	Angle critique . . . . .	51
2.4.1.2	Réflectance et réflectivité d'un dioptre plan . . . . .	51
2.5	Réflectivité des multicouches : Calcul matriciel . . . . .	54
2.5.1	Exemples . . . . .	57
2.5.1.1	Exemple 1 : Milieu homogène . . . . .	57
2.5.1.2	Exemple 2 : Monocouche déposée sur un substrat . . . . .	57
2.5.1.3	Exemple 3 : Bicouche déposée sur un substrat . . . . .	58
2.6	Description du modèle de réflectivité . . . . .	59
2.6.1	Effet de la rugosité . . . . .	61
2.6.2	Impotrance de bin connaître le système . . . . .	62
2.7	Fluorescence des rayons X . . . . .	62
2.7.1	Identification de la composition élémentaire du spectre de fluorescence . . . . .	63
2.7.2	Traitement des données pour les courbes de fluorescence . . . . .	66
2.7.3	Mesure de fluorescence . . . . .	70
2.7.3.1	Choix du détecteur . . . . .	70
2.7.3.2	Configuration géométrique . . . . .	70
2.7.4	Calcul de l'intensité de fluorescence . . . . .	71
2.7.5	Calcul de l'amplitude du champ électrique pour une seule couche . . . . .	72
<b>3</b>	<b>Expériences (système étudié)</b>	<b>75</b>
3.1	Généralités sur le Synchrotron . . . . .	76
3.2	Les lignes de lumière utilisées . . . . .	76
3.3	Multicouche . . . . .	77
3.3.1	Description de la multicouche et choix du couple Si/W . . . . .	77
3.4	Techniques de fabrication des cellules fluidiques . . . . .	78
3.4.1	Membrane de nitrure de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4$ . . . . .	80
3.4.2	Membrane flexible ultralène . . . . .	81
<b>4</b>	<b>Ions monovalents</b>	<b>85</b>
4.1	Introduction . . . . .	86
4.2	Caractérisation des cellules : Réflectivité des rayons X . . . . .	86
4.2.1	Référence de réflectivité : Cellule vide . . . . .	87
4.2.2	Détermination des épaisseurs . . . . .	91
4.3	Ondes stationnaires . . . . .	96
4.3.1	Mesures de fluorescence . . . . .	96
4.3.2	Optimisation des multicouches . . . . .	97
4.3.3	Mesure du Chlore . . . . .	99
4.3.4	Autres éléments présents dans la multicouche . . . . .	100

4.3.5	Solution de KCl et CsCl . . . . .	100
4.3.6	Différentes formes de l'onde stationnaire . . . . .	102
4.3.6.1	Sans ions . . . . .	102
4.3.6.2	En présence d'ions . . . . .	103
4.3.7	Détermination des profils de distribution des ions . . . . .	105
4.3.8	Comparaison de l'intensité de fluorescence pour deux épaisseurs : fine et épaisse . . . . .	105
4.4	Discussion . . . . .	107
4.4.1	Analyse préliminaire . . . . .	107
4.4.2	Résolution du modèle de Gouy-Chapman-Stern . . . . .	108
4.4.3	Partition entre la couche de Stern et la solution . . . . .	110
4.4.4	Distribution des ions dans la couche de Stern . . . . .	111
4.5	Conclusion . . . . .	113
4.6	Annexe . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Les lanthanides</b>	<b>115</b>
5.1	Introduction . . . . .	116
5.2	Solutions des lanthanides . . . . .	116
5.3	Caractérisation des cellules : Réflectivité des rayons X . . . . .	117
5.4	Caractérisation des cellules : Fluorescence des rayons X . . . . .	122
5.4.1	Identifications des spectres . . . . .	122
5.4.2	Profil des distributions ioniques pour les lanthanides . . . . .	125
5.5	Discussion . . . . .	128
5.6	Annexe . . . . .	131
	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>135</b>



# Introduction générale

La distribution des ions et des charges aux interfaces solide-liquide est d'une importance capitale dans de nombreux phénomènes et processus. En particulier, le développement de la micro et nano-fluidique a renforcé la nécessité de comprendre, de modéliser et de contrôler les distributions d'ions dans la double couche électrique. En effet, les phénomènes de transport tels que l'électro-osmose ou l'électrophorèse sont sensibles à la distribution des charges, et les phénomènes qui se produisent dans la couche diffuse de Gouy-Chapman deviennent dominants dans la détermination des propriétés d'écoulement notamment lorsque les tailles de canaux deviennent comparables à la longueur de Debye. De plus, jouer sur la taille, la polarisabilité ou l'hydratation des ions pourrait même permettre un contrôle plus fin sur le transport des ions dans un canal microfluidique ou nanofluidique.

Le premier chapitre de cette thèse a pour but d'introduire la problématique des ions aux interfaces, et de la spécificité ionique, qui englobe l'ensemble des phénomènes où des ions de même valence se comportent différemment. Nous commençons par présenter les modèles théoriques simples qui décrivent la couche de Stern, la double couche diffuse et la charge de surface. Nous présentons également les méthodes expérimentales (électrophorèse, électro-osmose, spectroscopie de photoélectrons X, microscopie à force atomique) utilisées pour déterminer différents paramètres comme la mobilité, la charge de surface ou les interactions entre surfaces chargées. Nous concluons sur les études numériques et les simulations de dynamique moléculaire qui mettent en évidence la spécificité ionique et la distribution des ions aux interfaces.

Le deuxième chapitre présente les deux techniques expérimentales sur lesquelles se base ce travail. En premier lieu, il introduit des généralités sur la réflectivité des rayons X puis sur le formalisme utilisé pour décrire le champ électromagnétique au sein de multicouches synthétiques, le calcul matriciel, ainsi que la description du programme utilisé pour ces calculs. En deuxième lieu, nous introduisons la fluorescence des rayons X. La méthode utilisée pour traiter les données expérimentales est présentée ainsi que le calcul de l'intensité de fluorescence. Ceci permet alors d'introduire la méthode des ondes stationnaires utilisée dans cette thèse qui nous a permis de déterminer les distributions ioniques aux interfaces avec une résolution spatiale de quelques Å.

Le troisième chapitre est consacré aux techniques de fabrication de nos cellules expérimentales. Il n'était pas possible au début de mon travail de thèse de réaliser des cellules de très faible épaisseur. Leur épaisseur était en effet limitée à environ quelques dizaines de microns. Nous montrons ici comment réaliser des cellules fines avec une nouvelle version du montage. Ces cellules ont une épaisseur de quelques centaines de nanomètres voir quelque dizaines.



En outre, nous présentons la méthode de nettoyage qui permet d'éliminer les substances organiques et inorganiques et d'éviter au maximum la contamination des multicouches.

Le quatrième chapitre détaille la caractérisation des cellules et l'analyse des résultats de réflectivité et de fluorescence. Il s'agit d'une étude expérimentale de plusieurs solutions contenant différents mélanges d'ions monovalents (Chlore, Potassium, Césium et Iode) à plusieurs concentrations. Ces résultats représentent une première détermination de profils de concentration et de distribution au sein de la couche de Stern sur une surface de silice pour des ions d'usage courant. Ces profils étant déterminés, nous présentons dans une deuxième partie du chapitre une analyse des résultats utilisant le modèle de Gouy-Chapman-Stern.

Le chapitre cinq décrit les résultats avec la même démarche que dans la chapitre quatre mais pour des chlorures de lanthanides. Nous avons étudié des mélanges de chlorure de Lanthane, de Gadolinium, de Cérium et d'Europium. Ces études nous ont permis de déterminer la composition de la couche de Stern et la distribution des ions au sein de cette couche pour l'ensemble des paires  $\text{La}^{3+}/\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}/\text{Gd}^{3+}$ . Nous pouvons alors classer ces différents ions et discuter le classement.





# 1

## Ions aux interfaces

### Sommaire :

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>16</b>
<b>1.2</b>	<b>Equation de Poisson-Boltzmann</b>	<b>17</b>
<b>1.3</b>	<b>Longueur de Debye</b>	<b>18</b>
<b>1.4</b>	<b>Interface chargée</b>	<b>19</b>
1.4.1	Surface de la Silice	20
1.4.2	Charge de surface	22
1.4.2.1	Dans la double couche diffuse	22
1.4.2.2	Dans la couche de Stern	22
1.4.3	Description de la couche de Stern	23
1.4.3.1	Calcul de $\Gamma_{SiO^-}$ par le modèle de capacité moléculaire [4]	23
<b>1.5</b>	<b>Aspects expérimentaux et mesures directes du potentiel et de la charge de surface</b>	<b>24</b>
1.5.1	Électrophorèse	24
1.5.2	Électro-osmose	25
1.5.3	Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)	27
1.5.4	Mesures d'AFM	29
<b>1.6</b>	<b>Électrolytes aux interfaces</b>	<b>32</b>
1.6.1	Effet du pH sur la densité de charge	32
1.6.2	Concernant la couche de Stern	33
<b>1.7</b>	<b>Spécificité ionique</b>	<b>34</b>
1.7.1	Spécificité ionique en biologie et sciences de l'environnement	35
1.7.2	Coefficient d'activité et spécificité ionique	35
1.7.3	Spécificité ionique et viscosité	37
1.7.4	Spécificité ionique et phénomènes interfaciaux	38
1.7.4.1	Tension de surface	38
1.7.4.2	Potentiel de surface	40
1.7.5	Simulations numériques	40
1.7.6	Potentiel de force moyenne	42
1.7.7	Effet d'hydratation	43
1.7.8	Conclusions	44

### 1.1 Introduction

Les interfaces entre les solides et les liquides sont présentes partout dans la nature et elles revêtent une grande importance dans de nombreux domaines comme la chimie, la biologie (l'adsorption des bactéries et des protéines à l'interface) ou les sciences de l'environnement. Récemment, le transport des ions à travers les membranes cellulaires ou dans les systèmes microfluidiques ont fait l'objet d'une attention particulière [1]. D'une manière générale, les interfaces solide/liquide chargées sont contrôlées par le potentiel électrique interfacial [2]. Par conséquent, pour une compréhension des interfaces, la connaissance de ce potentiel électrique et la répartition des charges est nécessaire.

Pour la description de la distribution des ions à l'interface, de nombreuses études théoriques et des simulations ont été développées. Nous allons tout d'abord présenter les trois modèles historiques développés à partir du *XIX<sup>e</sup>* siècle.

Dans la figure 1.1 nous présentons le modèle le plus simple, proposé par Helmholtz en 1879. La charge de la surface solide est compensée par une couche de contre-ions adsorbés (charges opposées). Au-dessus de cette couche d'adsorption, la solution est neutre.

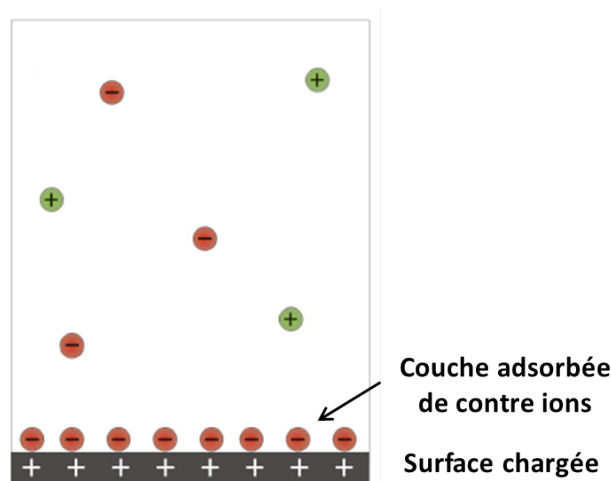


Fig. 1.1 – Modèle d'Helmoltz.

Le deuxième modèle (voir figure 1.2), proposé par Gouy et Chapman [3], donne une représentation plus appropriée de l'interface en prenant en compte le mouvement thermique des ions dans la solution. Ce mouvement entraîne la formation d'une couche diffuse d'ions avec une concentration des contre-ions qui décroît exponentiellement. Avec la diminution de la force du potentiel, la concentration des co-ions augmente. Cette couche diffuse d'ions est appelée double couche électrique. Notons que dans la solution en volume et loin de l'interface, la concentration des deux types d'ions est équivalente.

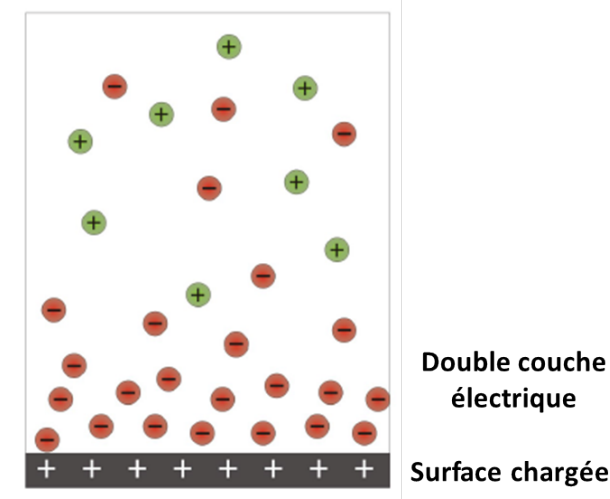


Fig. 1.2 – Modèle de Gouy-Chapman.

Le troisième modèle (voir figure 1.3) de Gouy-Chapman-Stern, combine les caractéristiques des deux modèles décrits précédemment en faisant intervenir la couche dense de Helmholtz (appelée alors couche de Stern) et la double couche électrique de Gouy-Chapman. L'épaisseur de la couche de Stern détermine la position du plan de cisaillement qui constitue la limite entre les ions mobiles et immobilisés, importante dans les expériences d'électrophorèse.

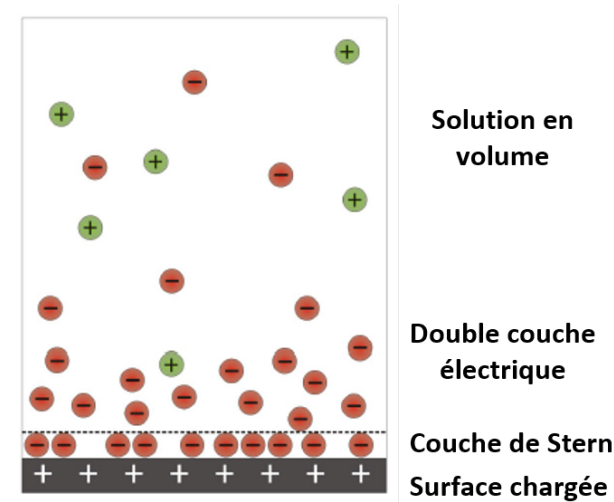


Fig. 1.3 – Modèle de Gouy-Chapman-Stern.

## 1.2 Equation de Poisson-Boltzmann

L'équation de Poisson est l'équation fondamentale permettant de décrire le potentiel électrique d'une distribution de charges.

Le potentiel  $\psi$  obéit en effet à l'équation de Poisson [4] :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{-\rho}{\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad (1.1)$$

avec  $\rho$  la densité de charge,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide et  $\varepsilon_r$  la permittivité relative.

La concentration des contre-ions au sein de ce potentiel est donnée par l'équation de Boltzmann :

$$n_i = n_{i,\infty} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right), \quad (1.2)$$

avec  $z_i$  la valence de l'ion  $i$  et  $n_{i,\infty}$  sa concentration en volume.

La relation entre le potentiel et la concentration de tous les ions dans la solution est donnée par l'équation de Poisson-Boltzmann obtenue en combinant les équations (1.1) et (1.2).

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{-1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i n_{i,\infty} z_i e \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right), \quad (1.3)$$

ou autrement

$$\left(\frac{d\psi}{dz}\right)^2 = \frac{2k_B T}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sum_i n_{i,\infty} \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) - 1 \right]. \quad (1.4)$$

### 1.3 Longueur de Debye

Pour un potentiel faible avec  $\psi \ll k_B T$  ( $e^x \sim 1 + x$ ), l'équation de Poisson-Boltzmann devient :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{-1}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \left[ \sum_i n_{i,\infty} z_i e - \sum_i n_{i,\infty} z_i^2 e^2 \psi / k_B T \right]. \quad (1.5)$$

En raison de la neutralité de la solution en volume, la première somme doit être égale à zéro, ce qui conduit à l'approximation linéaire suivante :

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \left[ \frac{\sum_i n_{i,\infty} z_i^2 e^2}{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T} \right] \psi = \kappa^2 \psi, \quad (1.6)$$

avec  $\kappa$  la constante de Debye-Huckel. L'inverse de la constante de Debye-Huckel, est la longueur de Debye  $\lambda_D$ .

La longueur de Debye est donc donnée par :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}{\sum_i n_{i,\infty} z_i^2 e^2}}. \quad (1.7)$$

Dans le cas d'un électrolyte monovalent comme le chlorure de césium (CsCl) ou le chlorure de potassium (KCl) la longueur de Debye devient

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T}{2e^2 n_{i,\infty}}}. \quad (1.8)$$

Pour une solution aqueuse d'un sel monovalent à température ambiante ( $20^{\circ}C$ ), avec la permittivité diélectrique du vide égale à  $8,85 \cdot 10^{-12} F/m$  et une permittivité relative du solvant égale à 80, la longueur de Debye ne dépend plus que de la concentration en volume  $n_{i,\infty}$

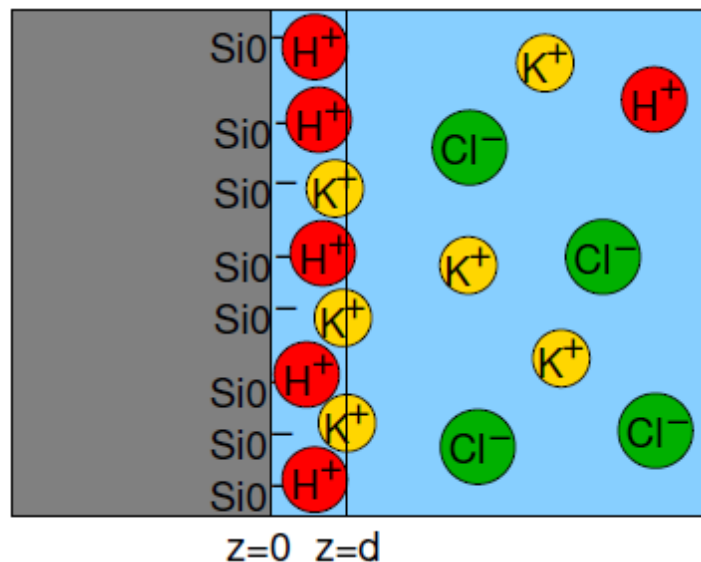
$$\lambda_D \approx \frac{0.3nm}{\sqrt{n_{i,\infty}}}. \quad (1.9)$$

L'équation (1.9) montre que la longueur de Debye diminue lorsque la concentration en sel augmente : pour une concentration de  $1 \text{ mol/L}$ ,  $\lambda_D$  devient du même ordre de grandeur que le diamètre des ions/ atomes.

La longueur de Debye est souvent assimilée à l'épaisseur totale de la double couche comprenant les couches compacte et diffuse. Elle présente la distance en deçà de laquelle une séparation significative des charges peut avoir lieu et un effet de surface peut être observé. La longueur de Debye apparait avant tout dans la théorie des solutions d'électrolyte, elle définit la longueur sur laquelle les ions en solution font écran au champ électrique, généré par exemple par une surface chargée.

## 1.4 Interface chargée

Lorsqu'une surface est chargée, les ions s'approchent de la surface pour former une couche compacte sous l'influence du champ électrique interfacial. Par ailleurs, la solvatation des ions par les molécules d'eau peut les maintenir séparés de la surface d'une distance de quelques Angströms. Ils viennent ainsi se placer sur une surface parallèle à celle de l'interface que l'on appelle le plan de Helmholtz.



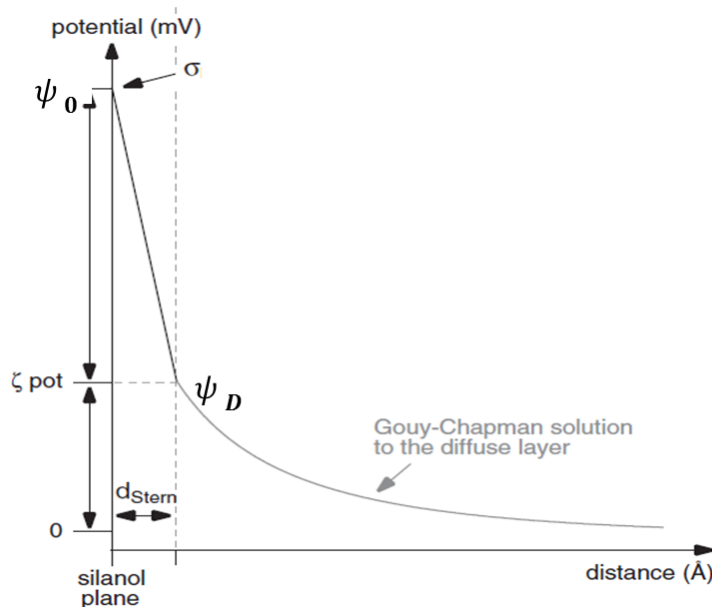
**Fig. 1.4** – Schéma de l'interface de silice, la couche de Stern et le plan de Helmholtz  $z=d$ .

Certaines surfaces métalliques (ou le silicium dans notre cas) présentent des oxydes de surface. Ces oxydes, susceptibles d'être protonés en fonction du pH de la solution électrolytique, sont neutralisés en milieu acide et chargés négativement en milieu alcalin.



La couche de Helmholtz est constituée dans ce cas par une couche d'oxyde chargée et des ions adsorbés. L'interface pourra donc être chargée à la fois par des ions et par la protonation de ces oxydes.

La variation du potentiel électrique selon le modèle de couche Gouy-Chapman-Stern est donnée par le graphe 1.5. Le potentiel électrique décroît linéairement dans la couche de Stern qui est vu comme un condensateur, et décroît exponentiellement dans la couche diffuse pour tendre vers le potentiel de la solution. Cette variation se produit sur la distance de Debye définie auparavant.



**Fig. 1.5** – Evolution du potentiel électrique en fonction de la distance par rapport à l'interface dans la couche de Stern et la couche diffuse.

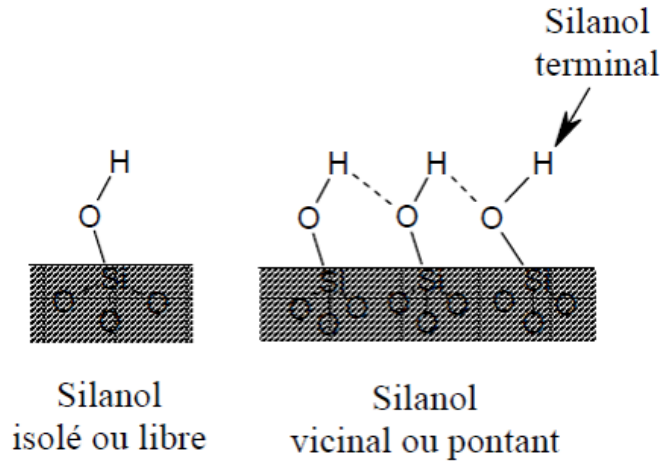
Les centres des ions fortement liés à la surface chargée sont localisés au sein de la couche de Stern et sont considérés comme immobiles. Les ions dont les centres sont situés en dehors de ce plan forment la partie mobile donc diffuse de la double couche. La limite de la partie mobile est définie en hydrodynamique comme le plan de cisaillement, qui est le plan auquel la condition limite de non glissement d'un fluide est applicable (vitesse nulle du fluide). Le potentiel au plan de cisaillement est appelé le potentiel électrocinétique plus connu sous le nom de potentiel Zeta et noté  $\zeta$ . Il est souvent assimilé au potentiel de Stern  $\psi_D$ .

### 1.4.1 Surface de la Silice

La silice (dioxyde de Silicium,  $\text{SiO}_2$ ) est un solide pouvant être naturel ou synthétique, cristallin ou amorphe, mais pour son usage industriel il est synthétique et amorphe. La surface de la silice est constituée de siloxanes Si-O-Si et de groupements Si-OH. Ces groupements peuvent être responsables des interactions et des réactions chimiques avec les éléments se trouvant dans la solution.

Des études ont été réalisées pour caractériser les surfaces de silice. Deux techniques spectroscopiques ont été principalement utilisées : la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la

spectroscopie infrarouge. Selon ces analyses, il y a différents types de groupements silanol [5] : silanol isolé et silanol vicinal (voir figure 1.6).



**Fig. 1.6** – Schéma présentant les différents types de Silanol.

Ces résultats, établis par Ong et al [6] qui travaillaient sur la caractérisation d'une surface plane de silice, ont été confirmés par des expériences de résonance magnétique nucléaire et de microscopie de fluorescence [7].

Les deux types de silanols, isolé et vicinal, à l'interface eau /silice possèdent différentes valeurs de pKa, 4.9 et 8.5, avec des populations de surface correspondantes de 19% et 81% respectivement.

- Les groupes silanols isolés de constante d'équilibre de dissociation de l'acide pKa= 4.9, sont séparés et éloignés les uns des autres ( $> 5.5 \text{ \AA}$ ), ce qui permet la dissociation de protons.

- Les groupes silanols vicinaux, qui représentent 81% du total, peuvent directement former des liaisons hydrogène avec leurs voisins ( $< 3.3 \text{ \AA}$ ) pour 46% de la population. Pour les 35% qui restent, la liaison hydrogène se fait par l'intermédiaire d'un pont (molécule d'eau) entre 3.5 et 5.5  $\text{\AA}$ .

Cette caractérisation définit non seulement la nature des silanols mais aussi permet de différencier les silanols qui possèdent ou non des liaisons hydrogène avec leurs voisins. Le silanol peut être donc donneur ou accepteur de proton dans la liaison.

Le degré de dissociation de ces groupes définit un équilibre. Cet équilibre est déterminé par des constantes d'équilibre définies ci-dessous. Certaines études prennent en compte les deux constantes d'équilibre pour chaque groupe silanol. Cependant, dans la suite nous avons choisi par simplicité de ne considérer qu'une constante d'équilibre effective pour l'ensemble des groupes silanols. La surface de la silice est décrite par la réaction de dissociation :



Pour les protons  $H^+$  on aura :

$$\begin{aligned} \Gamma_{SiO^-}[H^+]_{z=0} &= \Gamma_{SiO^-}[H^+] \exp\left(-\frac{e\psi(0)}{k_B T}\right) \\ &= K_H \Gamma_{SiOH} \end{aligned} \quad (1.11)$$

où  $K_H$  est la constantes d'équilibre et  $\Gamma_{SiOH}$ ,  $\Gamma_{SiO^-}$  sont les concentrations de surface impliquant des groupes silanol. Les ions  $H^+$  sont situés à la distance  $z = 0$ .

## 1.4.2 Charge de surface

### 1.4.2.1 Dans la double couche diffuse

Le processus d'ionisation dans des solutions aqueuses a été un point d'intérêt central pour la chimie physique. Beaucoup de progrès ont été réalisés ces dernières années dans la compréhension de la propriété des charges tant pour les polyélectrolytes que pour divers types d'interfaces.

La surface de silice immergée dans l'eau est connue pour acquérir une densité de charge négative par dissociation des groupes silanols. Nous allons développer dans la suite cette gandeur et mettre en évidence son importance dans l'équilibre de surface.

La charge de surface  $\sigma$  dans la double couche diffuse est donnée par [8],[9] :

$$\sigma_{DL} = \int_d^\infty \rho(z)dz, \quad (1.12)$$

où  $d$  est la distance qui définit le plan de Helmholtz et qui fixe la frontière entre la couche de Stern et la couche diffuse (voir figure 1.4). En utilisant l'équation de Poisson :

$$\rho(z) = -\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dz^2}, \quad (1.13)$$

donc

$$\sigma_{DL} = \int_d^\infty -\varepsilon_0\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dz^2} dz. \quad (1.14)$$

$$\sigma_{DL} = \int_d^\infty \rho(z)dz = - \int_d^\infty \varepsilon_0\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dz^2} dz = -\varepsilon_0\varepsilon_r \left. \frac{d\psi}{dz} \right|_d^\infty, \quad (1.15)$$

en insérant l'équation (1.4) dans l'équation (1.15), on obtient

$$\sigma_{DL}^2 = 2k_B T \varepsilon_0 \varepsilon_r \sum_i z_i n_{i\infty} \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \psi(d)}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (1.16)$$

connue sous le nom d'équation de Grahame, qui relie la charge de la double couche  $\sigma_{DL}^2$  au potentiel électrique du plan d'Helmholtz  $\psi(d)$ .

### 1.4.2.2 Dans la couche de Stern

La densité totale de sites de surface dans la couche diffuse s'exprime comme suit

$$\Gamma = \Gamma_{SiO^-} + \Gamma_{SiOH} + \Gamma_{SiOC}, \quad (1.17)$$

où  $\Gamma_{SiOH}$ ,  $\Gamma_{SiO^-}$  et  $\Gamma_{SiOC}$  sont les concentrations de surface impliquant des groupes silanol (on note les cations par C).

L'équilibre entre les cations dans la couche de Stern et la solution est donné par :

$$\begin{aligned} \Gamma_{SiO^-} [C^+]_{z=d} &= \Gamma_{SiO^-} [C^+] \exp\left(-\frac{e\psi(d)}{k_B T}\right) \\ &= K_{C^+} \Gamma_{SiOC}, \end{aligned} \quad (1.18)$$

où  $K_{C^+}$  est une constante d'équilibre.

### 1.4.3 Description de la couche de Stern

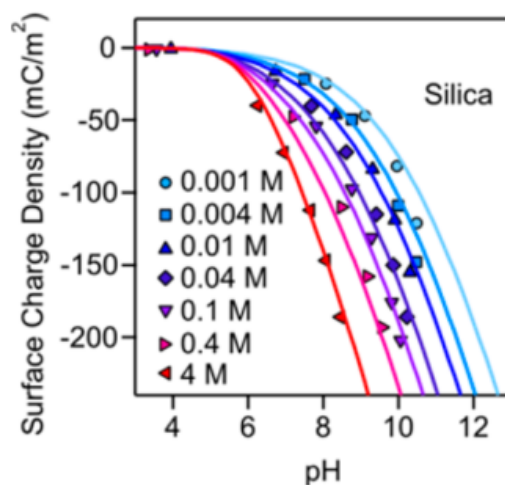
Comme mentionné auparavant, la dépendance du potentiel dans la couche de Stern peut être obtenue en considérant la couche de Stern comme un condensateur, où la chute de potentiel est linéaire car la couche de Stern ne contient pas de charges, de capacité moléculaire  $C_{\text{Stern}}$  et de charge  $\sigma$  :

$$\psi(d) - \psi(0) = \sigma / C_{\text{Stern}}. \quad (1.19)$$

#### 1.4.3.1 Calcul de $\Gamma_{\text{SiO}^-}$ par le modèle de capacité moléculaire [4]

Nous avons maintenant un ensemble complet d'équations (1.16)-(1.19) qui peut être résolu numériquement pour déterminer toutes les concentrations surfaciques. La concentration en hydroxyles de surface est exprimée en nombre de sites par unité de surface. Différentes méthodes ont été utilisées pour les quantifier mais elles ne restent qu'indicatives et peuvent changer selon le type ou les traitements thermiques subits par la silice. Les références [10],[9] décrivent une étude expérimentale de la densité de surface des sites réalisée par titration potentiométrique. Ces résultats ont été ajustés en se basant sur le modèle de Stern. Dans ce cas, la densité de charge est estimée à  $\Gamma = 8 \text{ SiO}^- \text{ sites} / \text{nm}^2$ , pour une capacité de la couche de Stern  $C_{\text{Stern}} \approx 2.9 \text{ F/m}^2$  et  $K_H = 10^{-7.5} - 10^{-7}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 1.7 où la densité de charge est mesurée et calculée en fonction du pH et pour différentes concentrations.

La densité de charge surfacique augmente avec la concentration en sel. On voit aussi que la densité de charge surfacique est presque nulle dans la plage où le  $\text{pH} \leq 6$  alors qu'elle augmente rapidement avec l'augmentation du pH. Ceci est lié à la dissociation des groupes silanols.



**Fig. 1.7** – Densité de charge surfacique en fonction du pH et pour différentes concentrations : mesures expérimentales (symboles), ajustement par le modèle de Gouy-Chapman-Stern (lignes).

## 1.5 Aspects expérimentaux et mesures directes du potentiel et de la charge de surface

### 1.5.1 Électrophorèse

Les phénomènes électrocinétiques regroupent différents phénomènes physiques. Ces phénomènes sont induits par la double couche électrique et se produisent lorsque cette couche chargée, est mise en mouvement sous l'effet d'une force extérieure comme un champ électrique, un gradient de pression ou de concentration. Dans la suite, nous allons nous focaliser sur les effets électrocinétiques induits par la présence d'un champ électrique, à savoir l'électrophorèse et l'électro-osmose [11].

L'électrophorèse est une méthode, utilisée pour mesurer la mobilité électrophorétique. Elle se base sur la séparation de particules chargées électriquement par migration différentielle sous l'action d'un champ électrique  $E$ . Ce champ exerce une force de Coulomb sur les particules et une force de signe opposé sur la double couche électrique qui entoure les particules. Une partie de cette force est alors transférée à la particule via les contraintes visqueuses du fluide et qui est donc soumise à un contre courant. L'équation de mobilité électro-osmotique et électrophorétique  $\mu$  est donnée alors par Smoluchowski qui s'est basé sur les travaux d'Helmholtz [12].

$$\mu = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta}. \quad (1.20)$$

La vitesse de la particule est donnée comme suit

$$\nu = \mu E, \quad (1.21)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du fluide. Il est important de noter que cette équation n'est valable que lorsque  $\kappa a \gg 1$  où  $a$  est le rayon de la particule (on rappelle que  $\kappa^{-1}$  est la longueur de Debye). Dans ce cas, l'épaisseur de la double couche électrique devient faible devant le rayon  $a$ .

Le mouvement des ions autour de la particule peut être alors assimilé au mouvement d'ions par rapport à une surface plane.

En revanche, ce modèle n'explique pas le mouvement de particules sub-nanométriques. Dans le cas des petites particules où  $\kappa a \ll 1$  autrement dit, l'épaisseur de la double couche est grande devant le rayon, Hückel et Debye ont proposé l'expression de mobilité :

$$\mu = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta}. \quad (1.22)$$

Un exemple d'expérience faite sur la mobilité des ions dans une solution aqueuse de faible concentration est décrit ci-dessous [13]. Le tableau 1.8 montre les différentes caractéristiques des ions. Nous constatons que les ions  $H^+$  et  $OH^-$  ont des valeurs très importantes en raison de leur mode particulier de propagation par échange d'électrons avec les molécules d'eau.

## 1.5 Aspects expérimentaux et mesures directes du potentiel et de la charge de surface

ions at $T = 25^\circ\text{C}$	$\text{H}^+$	$\text{Ag}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{I}^-$	$\text{OH}^-$
mobility $\mu_{\text{ion}}$ [ $10^{-8} \text{ m}^2 (\text{V s})^{-1}$ ]	36.2	6.42	7.62	4.01	5.19	8.09	7.91	5.70	7.96	20.6
diffusivity $D_{\text{ion}}$ [ $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	9.31	1.65	1.96	1.03	1.33	2.08	2.03	1.46	2.05	5.30

**Fig. 1.8** – Tableau présentant la mobilité et la diffusivité des ions dans une solution aqueuse de différents ions à faible concentration [13].

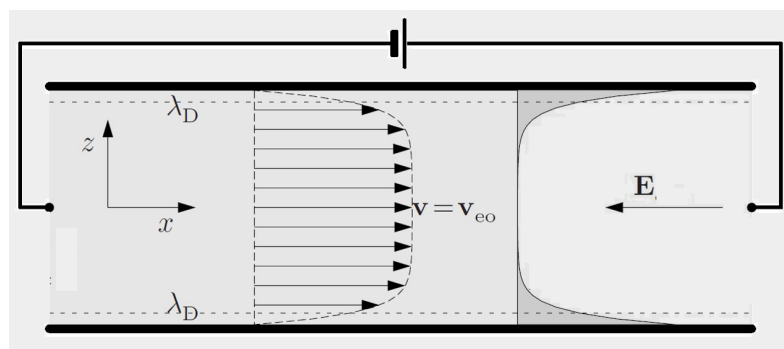
Kijlstra et al [14] ont étudié la réponse en fréquence de particules de silice en solution aqueuse diluée. Le potentiel électrocinétique est obtenu par électrophorèse. Les résultats présentés dans le tableau 1.9 montrent que la réponse dépend du pH et, par conséquent, de la charge de surface.

	pH	$\kappa a$	$\frac{F\zeta}{RT}$	$\sigma^{\text{ck}}$	$\sigma^{\text{l}}$
$\text{SiO}_2$ ,	7.4	19	-2.7	-0.7	0.6
$a = 184 \text{ nm}$	8.2	19	-2.9	-0.8	1.0
	8.6	19	-3.0	-0.8	1.0

**Fig. 1.9** – Tableau présentant des mesures par électrophorèse de différents paramètres [14].

### 1.5.2 Électro-osmose

L'électro-osmose est une méthode qui décrit le mouvement de la double couche électrique sous l'influence d'un champ électrique dans un milieu poreux ou à la surface d'un canal. Le profil de vitesse d'un flux électro-osmotique est illustré dans la figure 1.10.



**Fig. 1.10** – Profil de vitesse pour un flux électro-osmotique.

En première approximation, dans le cas d'un écoulement électro-osmotique il faut appliquer une condition de glissement entre le fluide et la surface. La vitesse linéaire de l'écoulement

électro-osmotique dépend du potentiel  $\zeta$  et obéit à l'équation de Helmholtz Smoluchowski.

$$\nu_{eo} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta E}{\eta}. \quad (1.23)$$

La vitesse électro-osmotique dépend de l'électrolyte utilisé et de sa viscosité.

Le flux électro-osmotique est un phénomène particulier qui s'applique à des parois ou surfaces chargées comme la silice. En effet les groupements Silanol sont très acides et exposent des groupements  $SiO^-$ , ce qui donne une surface négative. Une partie des cations compensant les charges fixes du capillaire se placent à une distance très faible de la paroi du capillaire dans la couche de Stern alors qu'une partie de ces cations se situe à une distance un peu plus grande pour former la couche diffuse.

Lors de l'application d'un champ électrique aux bornes du capillaire, les cations de la couche de Stern ne peuvent migrer et restent immobiles car ils subissent des interactions électrostatiques fortes de la part des groupements  $SiO^-$  de la paroi du capillaire. En revanche, les cations de la couche diffuse, bien qu'attirés par les groupements silanol ionisés, vont migrer vers la cathode et entraîner via des phénomènes de friction l'ensemble des molécules de l'électrolyte. Ceci est le phénomène d'électro-osmose, qui consiste en un écoulement général du contenu du capillaire en direction de la cathode, en raison de la charge de surface négative de la silice.

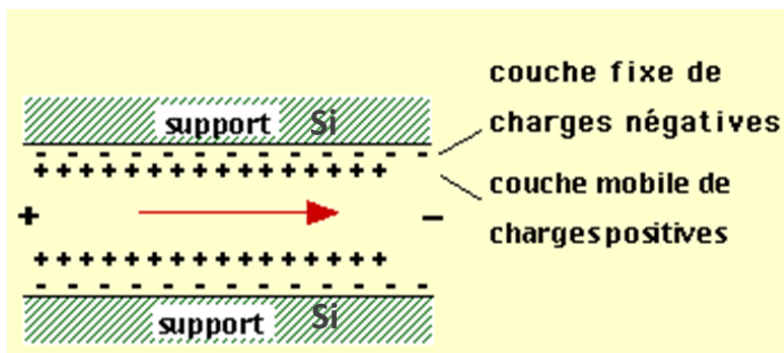


Fig. 1.11 – Représentation graphique du principe d'électro-osmose.

L'électro-osmose est une autre méthode pour avoir accès au potentiel Zeta à partir de la mesure du courant ou de la vitesse d'électro-osmose.

Les valeurs du potentiel pour des particules de polystyrène chargées négativement obtenues par électrophorèse, électro-osmose et conductivité pour différentes concentrations de KCL sont présentées dans le tableau 1.12.

$c_{\text{KCl}} / \text{M}$	$\kappa a$	$\zeta / \text{mV}$ from		
		electro-osmosis	electrophoresis	conductivity
$10^{-3}$	30	67	67	164-169
$2 \times 10^{-3}$	42	69	72	144-146
$5 \times 10^{-3}$	67	69	74	122
$10^{-2}$	95	62	77	107
$10^{-1}$	300	45	50	-

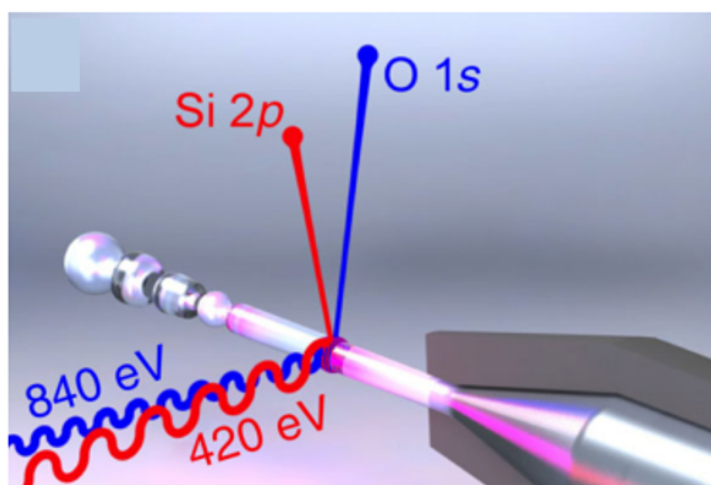
**Fig. 1.12** – Tableau présentant des mesures du potentiel électrocinétique par électrophorèse, électro-osmose et conductivité pour différentes concentrations de KCl [15].

Une discussion des différences entre les résultats donnés par les différentes méthodes de mesure peut être trouvée dans la référence [4].

### 1.5.3 Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

Les interfaces entre les solides et les solutions peuvent être chargées à cause de la dissociation des groupes de surface ou de l'adsorption des ions d'une solution sur une surface neutre. Du fait de sa grande importance dans de nombreux procédés interfaciaux, cette charge et/ou densité de surface a été l'objet de plusieurs études où des mesures directes ont été réalisées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) [3].

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse puissante réalisée en ultravide qui utilise des rayons X. Ces rayons vont ioniser l'échantillon, ce qui provoque l'émission des photoélectrons avec des énergies qui dépendent de leur énergie de liaison (binding energy) dans les orbitales spécifiques de l'échantillon, dans notre cas de silice : le silicium Si 2p et l'oxygène O 1s.



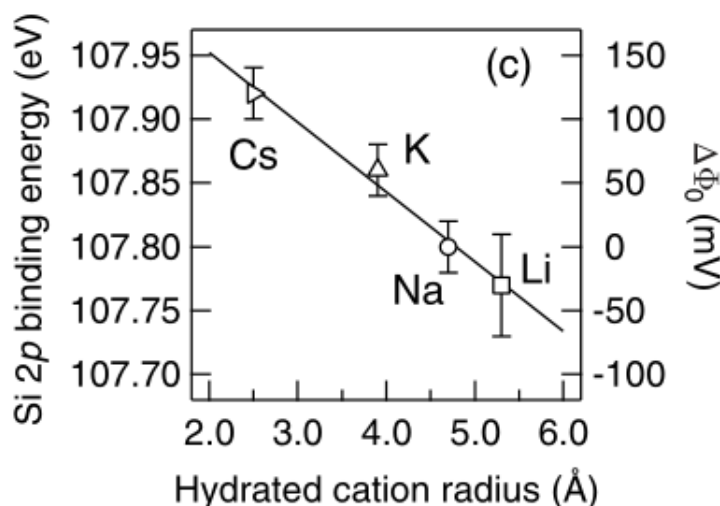
**Fig. 1.13** – Montage d'une XPS à l'interface eau / nanoparticules de silice.



En XPS, les mesures des échantillons liquides sont possibles sur quelques instruments dans le monde en utilisant des méthodes à pompage différentiel. Récemment, on a démontré que des suspensions aqueuses de nanoparticules (colloïdes) peuvent être passées dans un microjet liquide à travers le faisceau de rayons X, ce qui permet d'étendre la capacité de XPS pour accéder au potentiel de surface.

Les résultats présentés dans la figure 1.14 réalisés pour des colloïdes de silice de 9 nm et à un pH de 10 font apparaître une dépendance linéaire entre le potentiel de surface et le rayon du cation hydraté dans l'électrolyte.

Ils révèlent aussi que ce potentiel présente des différences marquées en fonctions des cations pour les chlorures. En effet, il augmente en amplitude de plus de 150 mV entre le *Cs* et le *Li* lorsque la taille du cation hydraté augmente. Ceci est un exemple des effets dits "spécifiques" dans la mesure où ils dépendent de la nature de l'ion. Ils seront discutés dans la Section 1.7.



**Fig. 1.14** – Énergie de liaison/Potentiel électrique en fonction du rayon hydraté pour différents cations.

Ces données ont été interprétées en utilisant la théorie Gouy-Chapman Stern. Comme expliqué dans la partie précédente, cette théorie, révèle une couche de Stern dont l'épaisseur correspond à une seule couche de molécules d'eau hydratant la surface de silice, plus le rayon du cation hydraté. Ces résultats permettent de donner une image intuitive et quantitativement validée de la composition de la couche Stern pour plusieurs électrolytes.

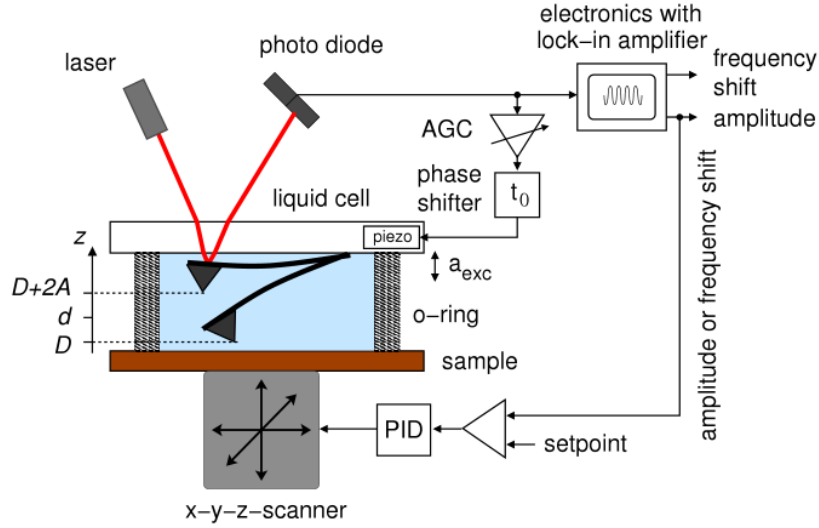
La spécificité ionique prononcée des potentiels de surface des nanoparticules pour les mêmes concentrations, est en corrélation directe avec les rayons hydratés de chaque cation, ce qui suggère naturellement un mécanisme simple et intuitif : le rayon du cation hydraté définit une distance d'approche la plus proche de la surface, qui est généralement définie comme l'épaisseur de la couche de Stern. Ces effets spécifiques des ions suggèrent la présence de forces induites par la structure du solvant entre des paires de contre-ions et entre les contre-ions et la surface.

### 1.5.4 Mesures d'AFM

Des travaux en microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisés pour déterminer les interactions électrostatiques dans des électrolytes aqueux de composition variable.

Ebeling et al [16] se sont basés sur l'utilisation de la spectroscopie de force dynamique dans le mode de modulation de fréquence (FM-DFS) avec un AFM pour déterminer les interactions électrostatiques et de van Waals pour une variété d'électrolytes avec une résolution à l'échelle atomique. Quatre solutions différentes de sel (NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>) sur une surface de silicium, ont été étudiées.

La figure 1.15 présente la géométrie de l'AFM. Elle est constituée d'une pointe en forme de cône avec une surface plane à son l'extrémité. La superficie de la surface plane peut être calculée par son rayon R, tandis que la forme du cône se caractérise par son demi-angle d'ouverture  $\alpha$ . Le levier oscille en permanence à sa fréquence de résonance.



**Fig. 1.15** – Schéma du dispositif complet d'AFM avec la spectroscopie de force dynamique dans le mode de modulation de fréquence

Pour calculer la force entre les deux surfaces, on calcule d'abord la pression à la distance  $D$  qui sépare l'échantillon de la pointe,  $P(D)$ . Cette pression dépend du potentiel et son expression est donnée par :

$$P(D) = \frac{2n_{\infty}^+}{\beta} [\cosh(\beta e\psi) - 1] - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2, \quad (1.24)$$

Ou autrement

$$P(D) = \frac{\sigma_0^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left( \frac{d\psi}{dz} \right)^2, \quad (1.25)$$

avec  $\sigma_0$  la densité de charge surfacique,  $e$  la charge élémentaire et  $\psi$  le potentiel de surface.

La force d'interaction entre la pointe et la surface est obtenue en intégrant la pression :

$$F_{el}(D) = P(D)\pi R^2 + 2\pi \int_R^{\infty} P \left( D + \frac{r-R}{\tan \alpha} \right) r dr \quad (1.26)$$

Cette équation est composée de deux termes : un terme pour la surface plane à l'extrémité de la pointe et un terme pour le cône (voir la figure 1.16).

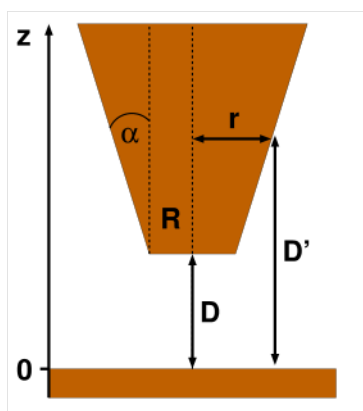


Fig. 1.16 – Géométrie le la pointe-échantillon

Les mesures de FM-DFS des solutions aqueuses de NaCl avec quatre concentrations différentes allant de 1 mM à 100 mM sont présentées dans la figure 1.17 en fonction de la distance  $D$  pointe-échantillon.

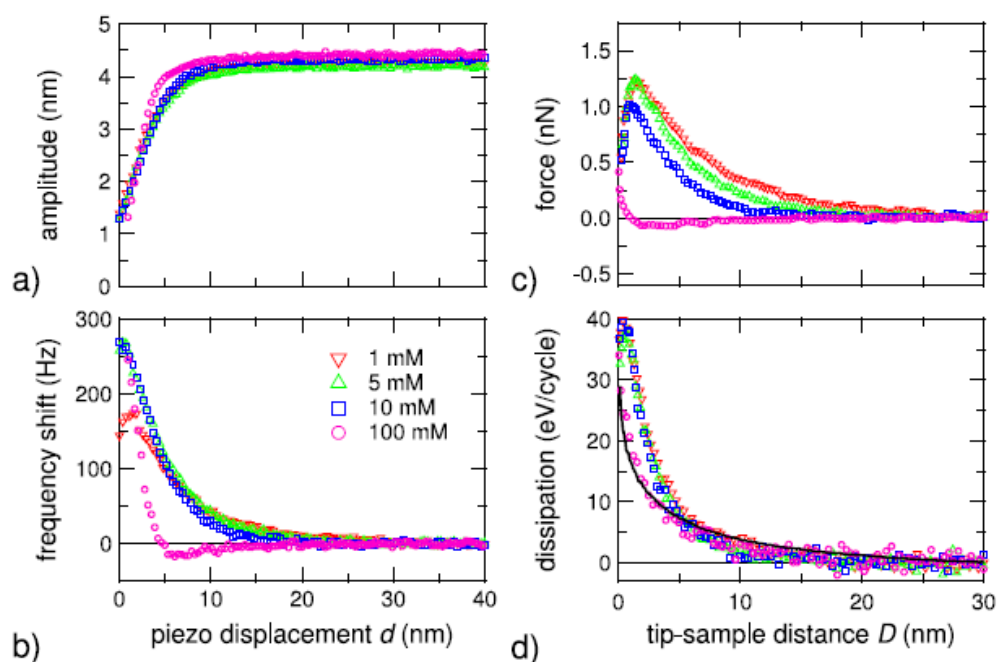


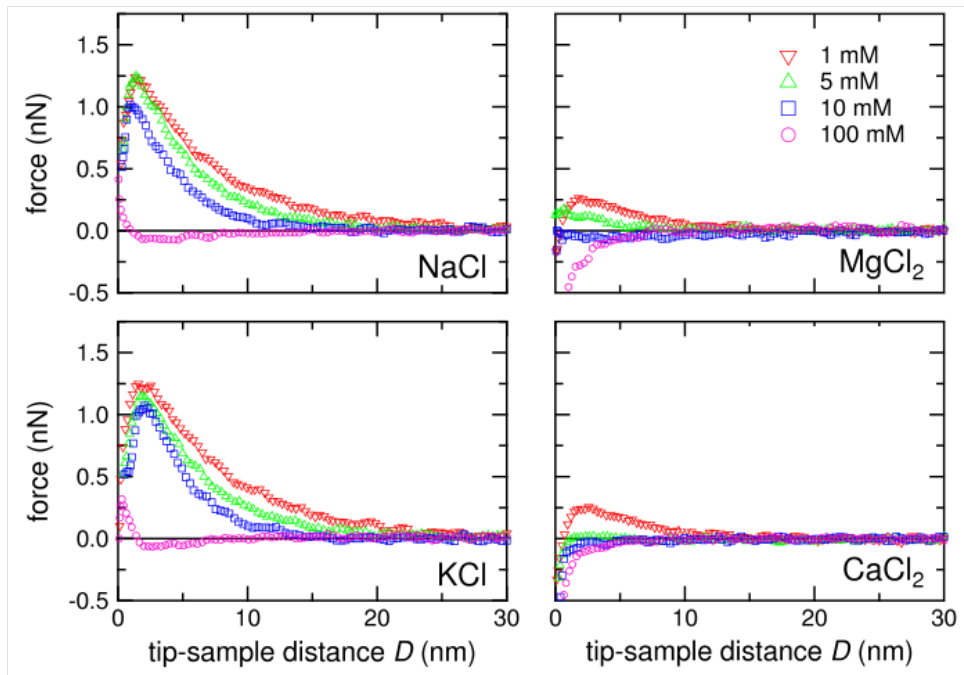
Fig. 1.17 – Mesures de FM-DFS des forces d'interaction d'une solution aqueuse de NaCl avec quatre différentes concentrations allant de 1 mM à 100 mM. L'amplitude d'oscillation et la variation de la fréquence mesurée en fonction du déplacement  $d$  sont décrits dans (a) et (b). La force pointe-échantillon et la dissipation d'énergie par cycle d'oscillation sont décrits dans (c) et (d) en fonction de la pointe-échantillon distance  $D$ .

Les forces électrostatiques sont répulsives et deviennent progressivement écrantées jusqu'à ce qu'elles soient dominées par les forces de van der Waals à la plus forte concentration (100 mM).

## 1.5 Aspects expérimentaux et mesures directes du potentiel et de la charge de surface

Les forces de répulsion présentent toutes un maximum à une distance pointe-échantillon d'environ  $2 - 3\text{nm}$  suivie d'une diminution quand  $D \rightarrow 0$ . Pour la plus forte concentration ( $100\text{mM}$ ), autrement dit pour la plus faible longueur de Debye, on observe la plus faible dissipation d'énergie, ce qui montre que la mesure de cette énergie dépend de la longueur de Debye de l'électrolyte.

Une autre partie de cette étude était consacrée à des mesures de FM-DFS de solutions aqueuses ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) de différentes concentrations allant de  $1\text{mM}$  à  $100\text{mM}$ . Ces mesures sont présentées dans la figure 1.18 en fonction de la distance pointe-échantillon  $D$ .



**Fig. 1.18** – Comparaison des forces d'interaction pointe-échantillon obtenues par des mesures de FM-DFS pour quatre solutions différentes de sel et différentes concentrations allant de  $1\text{mM}$  à  $100\text{mM}$ .

La comparaison entre les forces d'interaction pour les différentes concentrations montre que pour les faibles concentrations toutes les solutions présentent des forces répulsives qui augmentent avec la diminution de la distance pointe-échantillon. Cette répulsion diminue lorsqu'on augmente la concentration en sel et est alors dominée par l'attraction de Van der Waals aux plus fortes concentrations.

Ces résultats ont été traités avec un modèle théorique qui analyse la décroissance de la force en fonction de la distance pour déterminer numériquement la longueur de Debye, le potentiel et la charge de surface.

Les valeurs de la charge de surface ont été extraites de la modélisation de la théorie de Poisson-Boltzmann. Ces grandeurs sont résumées dans le tableau 1.19.

Pour les ions divalents, les forces répulsives et la charge de surface sont plus faibles que pour les ions monovalents. On attribue ceci à une adsorption plus forte pour les divalents à la surface. Cette technique permet de résoudre les petites différences de charge de surface et de force entre

**Table 1.** Parameters of electrolyte solutions obtained by fitting the theoretical model.

Salt	Concentration (mM)	Debye length (nm)	Surface potential (mV)	Surface charge ( $C\ m^{-2}$ )
NaCl	1.6	7.5	-89	-0.013
NaCl	4.5	4.5	-62	-0.012
NaCl	9.4	3.1	-42	-0.010
KCl	1.3	8.4	-98	-0.014
KCl	3.8	4.9	-67	-0.012
KCl	9.9	3.0	-48	-0.013
MgCl <sub>2</sub>	1.2	5.0	-34	-0.007
MgCl <sub>2</sub>	3.7	2.9	-16	-0.004
CaCl <sub>2</sub>	1.3	4.9	-33	-0.007

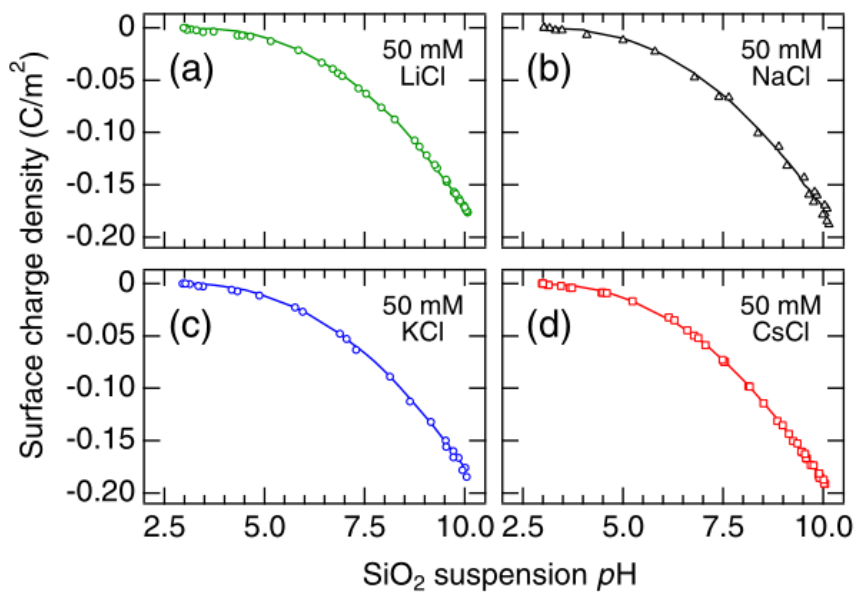
**Fig. 1.19** – Tableau présentant les paramètres obtenus par le modèle théorique de Gouy-Chapman-Stern.

$K^+$  et  $Na^+$  et entre  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ . Néanmoins, elle ne permet pas de distinguer les différents ions présents dans la solution.

## 1.6 Électrolytes aux interfaces

### 1.6.1 Effet du pH sur la densité de charge

La figure 1.20 présente des études montrant la dépendance de la densité de charge de surface avec l'augmentation du pH pour une surface de  $SiO_2$  [17]. On peut constater que cette densité



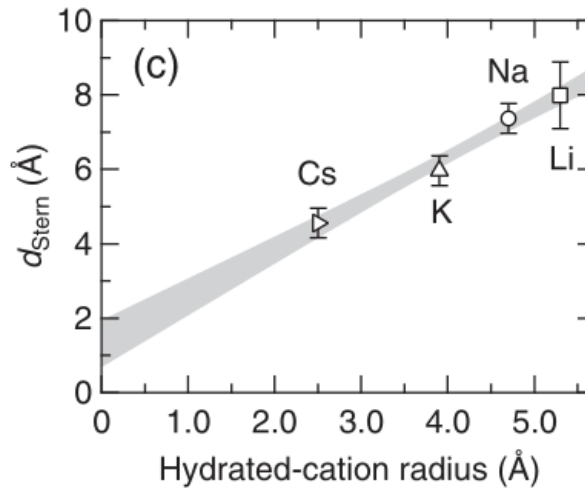
**Fig. 1.20** – Densité de charge de surface en fonction du pH pour différentes solutions de 50mM ajustée par le modèle de Gouy-Chapman-Stern

est négligeable pour un pH autour de 3 qui présente le point de charge nulle. Au dessus de ce

point, la surface est chargée négativement (déprotonation) et va attirer les cations.

### 1.6.2 Concernant la couche de Stern

D'après les mesures de XPS à un pH égal à 10, l'épaisseur de la couche de Stern augmente d'une façon linéaire avec le rayon du cation hydraté (voir fig. 1.21).



**Fig. 1.21** – Epaisseur de la couche de Stern  $d_{\text{Stern}}$  en fonction du rayon hydraté pour différents cations.

En outre, une extrapolation linéaire des données expérimentales pour des cations infiniment petits révèle une épaisseur non nulle de la couche de Stern ( $1.4 \pm 0.6 \text{ \AA}$ ), compatible avec une couche d'hydratation. Une interprétation simple, intuitive et cohérente de la figure 1.21, est que la couche de Stern autour d'une nanoparticule de silice est constituée d'une couche d'eau moléculaire ( $\sim 2 \text{ à } 3 \text{ \AA}$ ), qui hydrate les groupes silanol et empêche les cations de s'approcher de la surface [18].

Dans la même étude [17], des résultats de titration potentiométrique montrent que la densité de surface est négative, pour un pH égal à 10 et augmente en valeur absolue avec la concentration de NaCl (voir le tableau 1.22).

Les potentiels  $\zeta$  sont calculés à partir des mobilités électrophorétiques à un pH égal à 10 et révèlent un potentiel négatif au début de la couche diffuse. Le potentiel  $\zeta$  diminue lorsque la concentration de NaCl augmente [19]. Les ions faiblement hydratés ( $\text{Cs}^+$  et  $\text{K}^+$ ) s'adsorbent en plus grande quantité à la surface de la silice que les ions fortement hydratés ( $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ ) et produisent un potentiel  $\zeta$  négatif à pH élevé. A des concentrations élevées d'électrolyte et à faible pH les contre-ions faiblement hydratés s'adsorbent suffisamment pour inverser le signe du potentiel  $\zeta$ .

Si on revient à la figure 1.21, on remarque que les ions sont adsorbés à l'interface suivant un ordre précis. Nous verrons dans la suite que cet ordre dépend non seulement des interactions

**Table 1:** Properties of the electrical double layer (EDL) at the silica NP-NaCl electrolyte interface at pH 10.<sup>[a]</sup>

NaCl [M]	$\sigma_{\text{surf}}$ [C m <sup>-2</sup> ]	$\zeta$ -pot [mV]	$\sigma_{\text{DL}}$ [C m <sup>-2</sup> ]	$\sigma_{\text{OHP}}$ [C m <sup>-2</sup> ]	$\Phi_{\text{surf}}$ [mV]	$d_{\text{Stern}}$ [Å]
0.01	-0.155 (0.001)	-62.5 (3.3)	0.027 (0.002)	0.128 (0.003)	-435 (40)	9.1 (0.9)
0.05	-0.173 (0.003)	-48.5 (4.2)	0.036 (0.004)	0.137 (0.007)	-385 (20)	7.4 (0.4)
0.10	-0.194 (0.002)	-37.9 (4.5)	0.036 (0.005)	0.158 (0.007)	-355 (20)	6.2 (0.4)

[a] Numbers in brackets pertain to measurement errors.

**Fig. 1.22** – Propriétés de la double couche électrique pour des nanoparticules de Silice dans une solution de NaCl à pH 10.

électrostatiques mais aussi d'autres paramètres que nous développerons.

## 1.7 Spécificité ionique

De nombreux phénomènes en science des colloïdes, des polymères, et des interfaces comportant des électrolytes présentent une spécificité ionique prononcée, c'est à dire des comportements très différents pour des ions de même charge et valence. Les ions ne peuvent pas être considérés comme des espèces isolées dans l'eau, et la spécificité dépend non seulement du type de l'ion considéré, mais également de son environnement.

Il y a plus d'un siècle, Franz Hofmeister a noté un ordre particulier des cations et des anions sur la solubilité des protéines [20]. De nos jours, de nombreux mélanges d'ions ont été étudiés et différentes séries ont été découvertes. Toutefois dès 1847, Poiseuille avait noté que certains sels augmentaient la viscosité de l'eau [21], alors que d'autres la diminuaient. Il est donc difficile de donner une liste complète des phénomènes dans lesquels la spécificité ionique intervient tant ils sont nombreux [22].

La figure 1.23 représente la série historique de Hofmeister. Cet ordre est basé sur des observations macroscopiques. Ce que nous voyons ici c'est que de gauche à droite, les cations sont ordonnés selon leur polarisabilité i.e des cations polarisables aux cations non polarisables [23].

Cette série décrit notamment la relation entre la solubilité des protéines dans des solutions salines ou d'autres espèces tels que les hydrocarbures, la stabilité colloïdale [24] et la tension de surface [25].

Les effets spécifiques d'ions suivent généralement l'ordre direct ou inverse de la série de Hofmeister, qui est d'après la figure 1.23 et pour les anions,  $SCN^- > ClO_4^- \approx I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ , mais des inversions peuvent intervenir.

Nous verrons, dans la suite, dans quelle mesure cette série peut être interprétée à un niveau moléculaire.

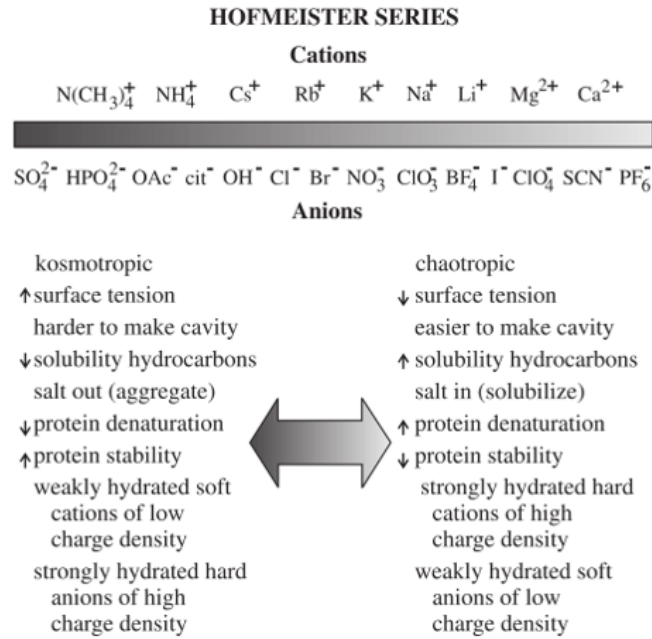


Fig. 1.23 – Ordre des cations et des anions dans la série de Hofmeister

### 1.7.1 Spécificité ionique en biologie et sciences de l'environnement

Le premier article écrit par l'élève de Hofmeister, S. Lewith, décrivant les effets spécifiques d'ions portait sur le comportement des protéines dans le sérum sanguin en présence de sels [26]. Ensuite, une autre contribution a été publiée par Limbeck en 1888 sur l'effet diurétique des sels [27]. Cette étude avait principalement un intérêt pharmacologique.

La série de la figure 1.23 décrit notamment les effets induits sur la précipitation des protéines. Par exemple, pour les protéines, l'anion sulfate et le cation ammonium les stabilisent alors que l'anion chlorate et le cation  $Ca^{2+}$  sont au contraire moins stabilisants.

Des effets spécifiques ont également été rapportés concernant l'activité enzymatique [28].

En sciences de l'environnement, les effets spécifiques des ions ont été illustrés par de nombreux exemples comme la chimie hétérogène des halogénures dans l'atmosphère [29] ou aussi dans les eaux naturelles où on évalue le transport des polluants dans les eaux de surface et les risques de contamination et la stabilité des substances humiques et minéraux [30].

### 1.7.2 Coefficient d'activité et spécificité ionique

Le coefficient d'activité est un facteur thermodynamique utilisé pour tenir compte des écarts par rapport à un comportement idéal dans un mélange de substances chimiques. Les figures 1.24 et 1.25 montrent des coefficients d'activité des solutions de sel simples [22].

À titre de comparaison, le coefficient d'activité d'un non-électrolyte, le méthanol, est représenté.

Pour tous les ions, et à très faible concentration, les coefficients d'activité des électrolytes diminuent fortement, en raison des fortes interactions électrostatiques entre les cations et les anions. Au-delà d'une certaine concentration en sel, les effets spécifiques apparaissent. Le coefficient d'activité augmente avec la concentration en sel. Suivant la nature de l'anion utilisé à savoir le



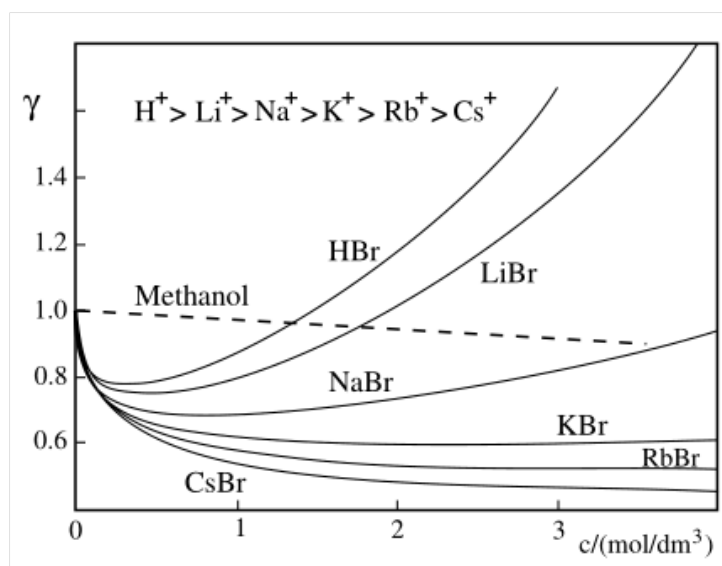


Fig. 1.24 – Coefficient d’activité pour différents ions de bromure en fonction de la concentration [31]

bromure (figure 1.24) ou l’acétate (figure 1.25), la série de Hofmeister est soit dans l’ordre direct, soit dans l’ordre inverse.

D’une façon générale et qualitativement parlant, ce phénomène est attribué à l’hydratation des ions et aussi à la répulsion croissante entre les ions hydratés.

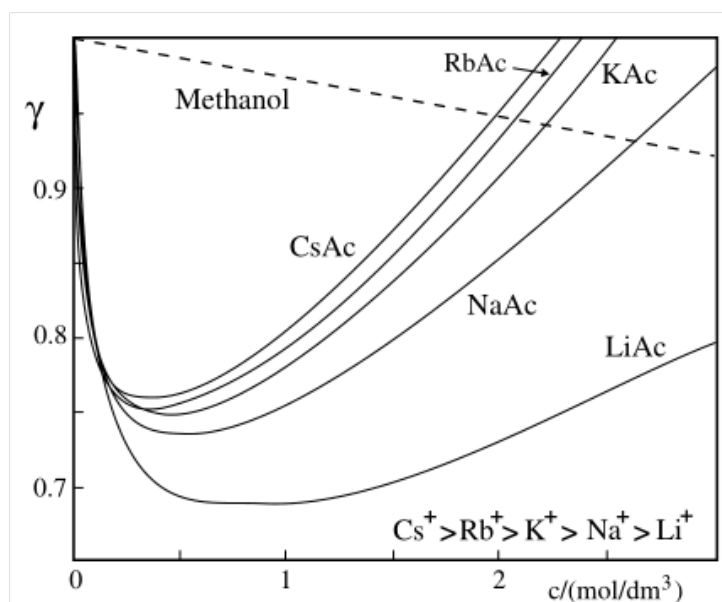


Fig. 1.25 – Coefficient d’activité pour différents ions d’acétate en fonction de la concentration [31]

Dès 1941, Robinson et Harned [32], ont discuté ce renversement de la série. Ils ont proposé une "hydrolyse localisée", dans laquelle l’eau partage l’un de ses atomes d’hydrogène avec un anion (accepteur de protons), tels que l’hydroxyde  $Na^+ - OH^- - H^+ - OH^-$  ou le formiate. De toute évidence, cet effet est plus prononcé pour le Lithium que pour le Césium. L’ion  $Li^+$  perdrait son hydratation et son rayon effectif deviendrait inférieur à celui de l’ion  $Cs^+$ , ce qui expliquerait le

renversement de la série.

### 1.7.3 Spécificité ionique et viscosité

Comme mentionné précédemment, la première évidence des effets spécifiques d'ions a été établie par Poiseuille en 1847, quand il a étudié systématiquement leur viscosité. En 1929, Jones et Dole [33] proposaient une description de la viscosité en fonction de la concentration en sel avec l'équation (1.27) :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \sqrt{c}A + cB \quad (1.27)$$

où  $\eta$  et  $\eta_0$  sont respectivement les viscosités de la solution et de l'eau pure.  $A$  est un terme électrostatique décrivant l'interaction entre charges,  $c$  la molarité et  $B$  le coefficient de viscosité de Jones-Dole décrivant l'interaction ion-solvant. Pour les ions, la spécificité se traduit dans le coefficient  $B$ .

Dans les travaux de Jenkins et Marcus [34], se trouve une collection complète des données des coefficients de viscosité de Jones-Dole. Le tableau 1.25 en présente quelques-uns.

<b>Cations</b>	<b><math>B</math></b>	<b>Anions</b>	<b><math>B</math></b>
Mg <sup>2+</sup>	0.385	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.590
Ca <sup>2+</sup>	0.285	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.250
Ba <sup>2+</sup>	0.22	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.208
Li <sup>+</sup>	0.150	F <sup>-</sup>	0.10
Na <sup>+</sup>	0.086	HCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0.052
K <sup>+</sup>	-0.007	Cl <sup>-</sup>	-0.007
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.007	Br <sup>-</sup>	-0.032
Rb <sup>+</sup>	-0.030	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.046
Cs <sup>+</sup>	-0.045	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.061
		I <sup>-</sup>	-0.068
		SCN <sup>-</sup>	-0.103

**Fig. 1.26** – Coefficients de viscosité  $B$  pour différents cations et anions d'après [34]

Bien qu'aucune théorie convaincante n'existe à ce jour pour expliquer la dépendance de la viscosité à la concentration des ions, il semble plausible d'attribuer les coefficients  $B$  aux interactions ion-eau. Selon Collins [35], le signe des valeurs de la viscosité est lié à l'hydratation.

Pour ces groupes de cations et d'anions, plus l'hydratation est forte et plus le coefficient de viscosité est élevé.

### 1.7.4 Spécificité ionique et phénomènes interfaciaux

#### 1.7.4.1 Tension de surface

Dans la partie précédente, il a été démontré que les effets spécifiques sont loin d'être simples à comprendre. Dans la dernière section, nous avons discuté de certains effets d'ions spécifiques dans des solutions où aucune interface n'est mise en jeu. Cependant, les effets spécifiques sont notables aux interfaces. Nous considérons en particulier le cas de l'interface eau/air. La propriété pertinente est alors la tension de surface [35].

Nous allons nous référer à la théorie thermodynamique des interfaces développée par Gibbs [36]. L'excès de surface de Gibbs notée  $\Gamma$ , est défini comme la différence entre les concentrations des ions à l'interface par rapport à ceux dans l'ensemble du système (excès ou déficit) pour un élément  $i$  :

$$\Gamma_i = \int_0^\infty dz [c_i(z) - c_{i\infty}]. \quad (1.28)$$

On a alors pour la tension de surface :

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i, \quad (1.29)$$

avec

$$d\mu_i = k_B T d \ln(n_{i\infty}), \quad (1.30)$$

pour une solution diluée.

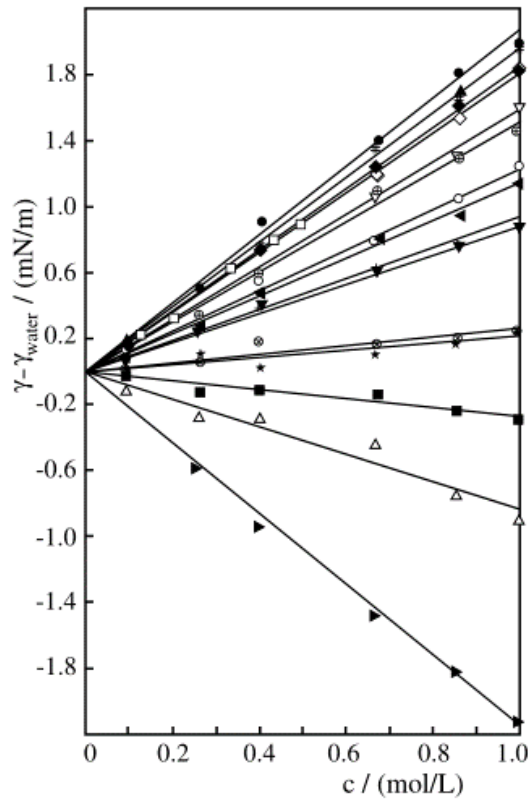
$\mu_i$  est le potentiel chimique,  $T$  est la température,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $n_{i\infty}$  et  $c_{i\infty}$  sont respectivement le nombre de molécules et la concentration molaire d'un élément  $i$  en volume, même s'il y a un léger excès à l'extrême surface.  $d\mu_i$  est toujours positifs, contrairement à  $\Gamma_i$  qui peut être négatif.

La figure 1.27 présente la variation de la tension de surface notée  $d\gamma$  par rapport à celle de l'eau en fonction de la concentration des sels [37].

Dans le cas où l'excès de surface de Gibbs  $\Gamma_i$  est positif,  $d\gamma$  est négatif selon l'équation (1.29). On a une diminution de la tension de surface [38].

Dans le cas où l'excès de surface de Gibbs  $\Gamma_i$  est négatif,  $d\gamma$  est positif. On a une augmentation de la tension de surface à l'interface eau/air [38].

En conclusion, une adsorption diminue la tension de surface et une déplétion l'augmente.



Effect of electrolyte concentration on the change in surface tension relative to water for 1:1 electrolytes. Experimental error in data points is  $\pm 0.1 \text{ mN m}^{-1}$ . HCl (■), LiCl (▲), NaCl (●), KCl (◆), CsCl (⊕), NaF (□), NaI (○), NH<sub>4</sub>Cl (∇), NaBr (◇), HNO<sub>3</sub> (Δ), (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NCl (+), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (◄), HClO<sub>4</sub> (►), NaClO<sub>3</sub> (▼), LiClO<sub>4</sub> (⊗), NaClO<sub>4</sub> (★), KOH (#). (After Weissenborn and Pugh.<sup>43</sup>)

**Fig. 1.27** – Effet de la concentration de l'électrolyte sur la variation de la tension de surface relative à celle de l'eau d'après [37]

1.7.4.2 Potentiel de surface

En plus de la tension de surface, le potentiel électrique est un autre exemple des effets spécifiques d'ions à l'interface. Il y a peu d'exemples détaillés dans la littérature sur cette propriété. Un exemple de cet effet est présenté dans la figure 1.28 [39].

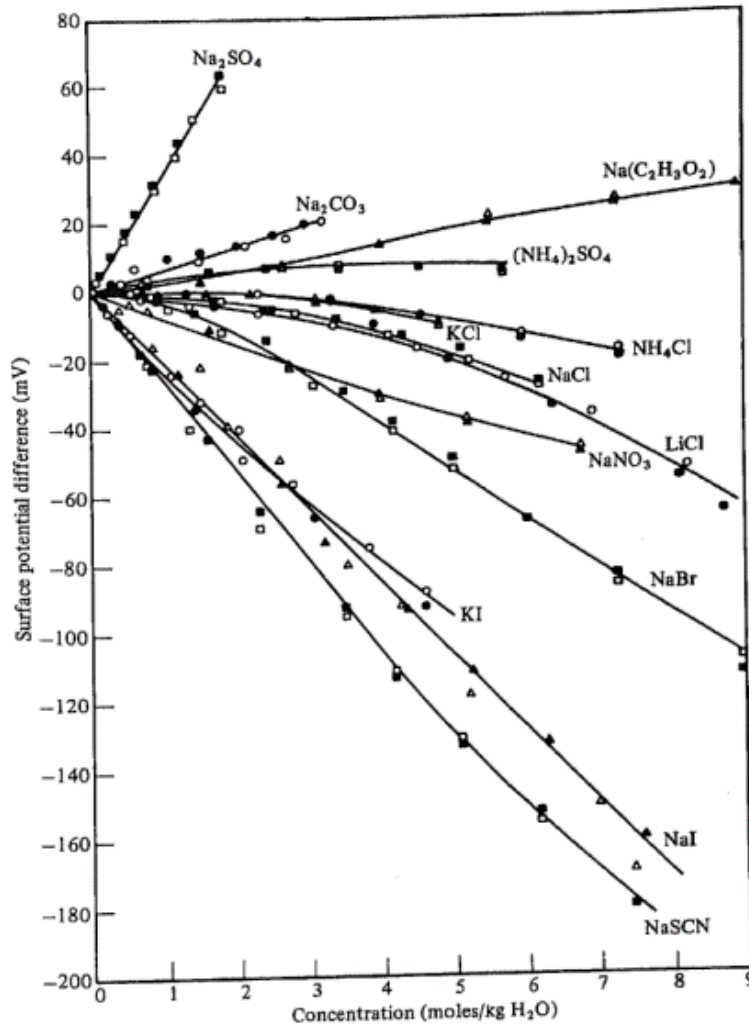


Fig. 1.28 – Potentiel de surface en fonction de la concentration d'après [39]

L'équation (1.31) donne la dépendance du potentiel  $\psi$  en fonction de la concentration en ions :

$$\psi = \frac{1}{\epsilon} \int_0^\infty z dz \sum_i e_i [c_i(z) - c_{i\infty}]. \quad (1.31)$$

On peut constater que le potentiel de surface diffère d'un ion à un autre par sa charge  $e_i$  et de la distance  $z$  de l'interface.

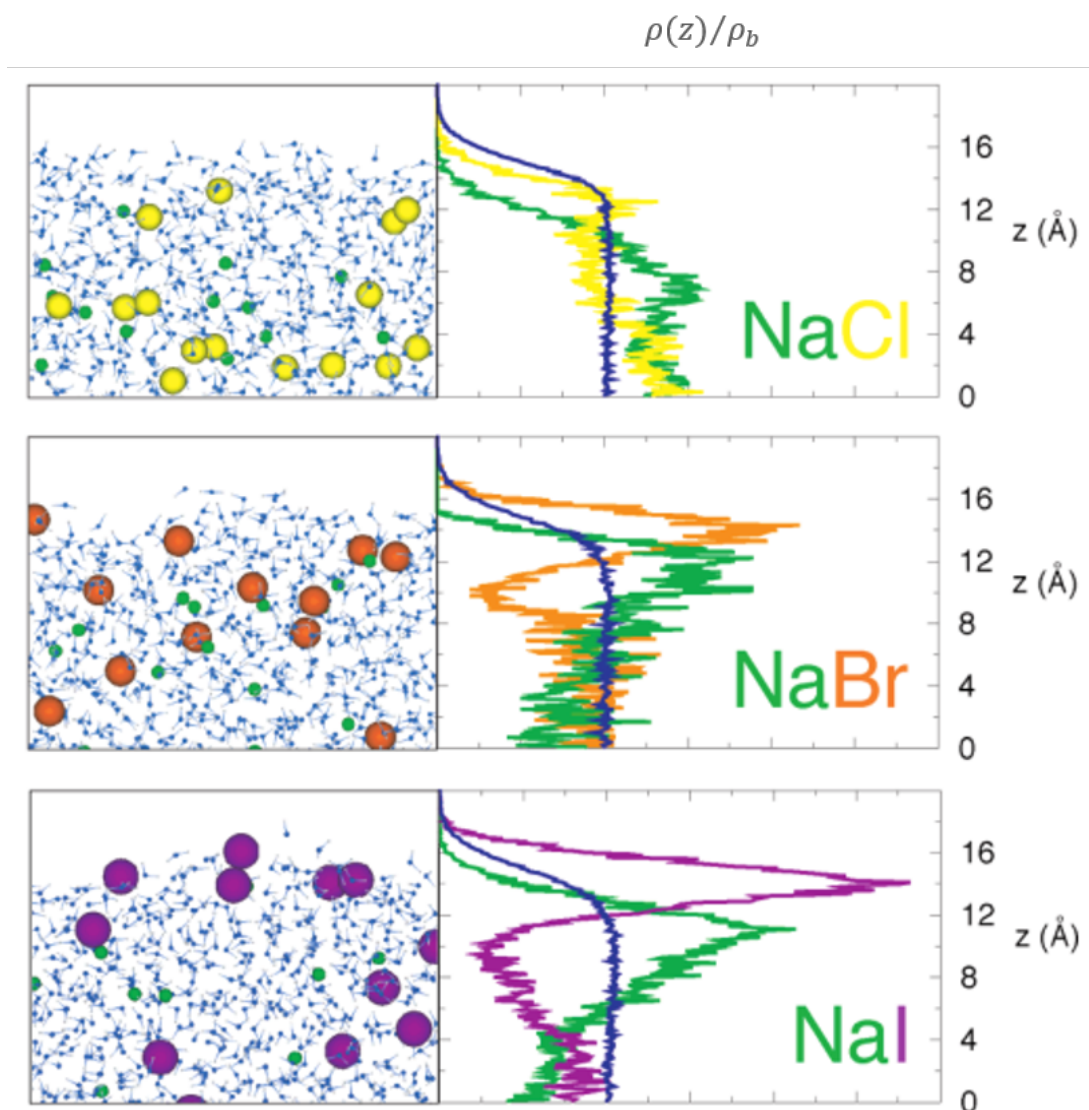
1.7.5 Simulations numériques

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, si les ions sont attirés à la surface, la tension de surface diminue.

À l'inverse, si les ions sont repoussés, la tension de surface augmente (déplétion).

Pour une interface eau/air, Jungwirth et ses collègues [35] ont effectué des simulations avec des champs de force polarisables. Les simulations de solutions aqueuses pour une concentration de 1.2 M d'une série d'halogénures de sodium sont résumés dans la figure 1.29.

Les distributions de densité obtenues par Jungwirth [38] montrent que le chlore est repoussé à l'interface eau /air avec un déficit de concentration par rapport à sa concentration en volume. Le bromure et l'iodure sont plus présents à l'interface, surtout l'iodure qui présente un pic de concentration en surface par rapport à celle en volume malgré une légère adsorption à l'extrême surface.



**Fig. 1.29** – Profil de la densité normalisée par rapport à la densité de l'eau en volume par la simulation de la dynamique moléculaire pour des solutions de Chlorure, Bromure et Iodure de Sodium (gauche), imprime écran des simulations (droite).

Une étude précédente basée sur des simulations qui ne tenaient pas compte de la polarisabi-

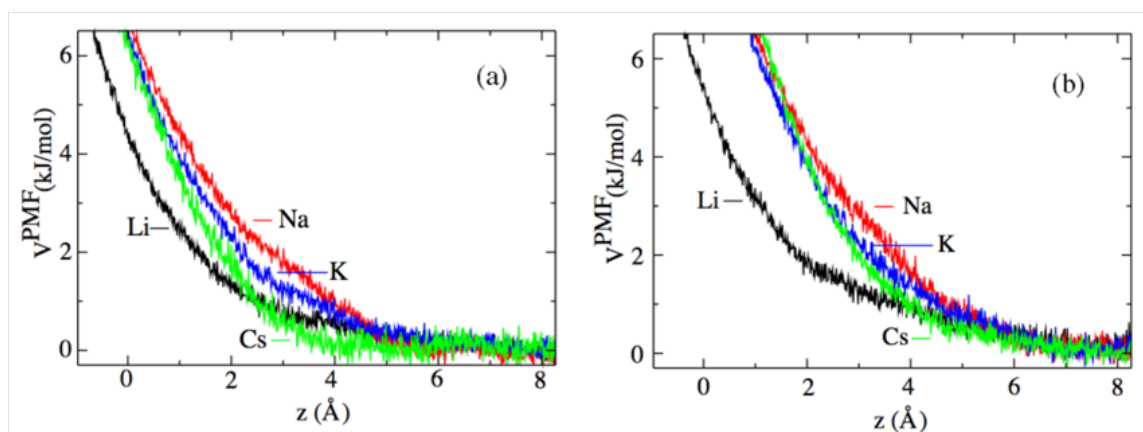
lité [40] n'avait pas montré ce résultat aussi prononcé pour l'iodure.

Il a donc été conclu par Jungwirth et ses collaborateurs que la polarisabilité joue un rôle prépondérant dans le mécanisme d'adsorption.

### 1.7.6 Potentiel de force moyenne

Un moyen simple d'analyser la spécificité ionique est d'extraire des simulations un potentiel de force moyenne à une distance  $z$  agissant sur chaque ion. Il permet d'étudier l'influence des interfaces sur la dynamique des ions moyennée sur tous les autres degrés de liberté du système (angle, position..).

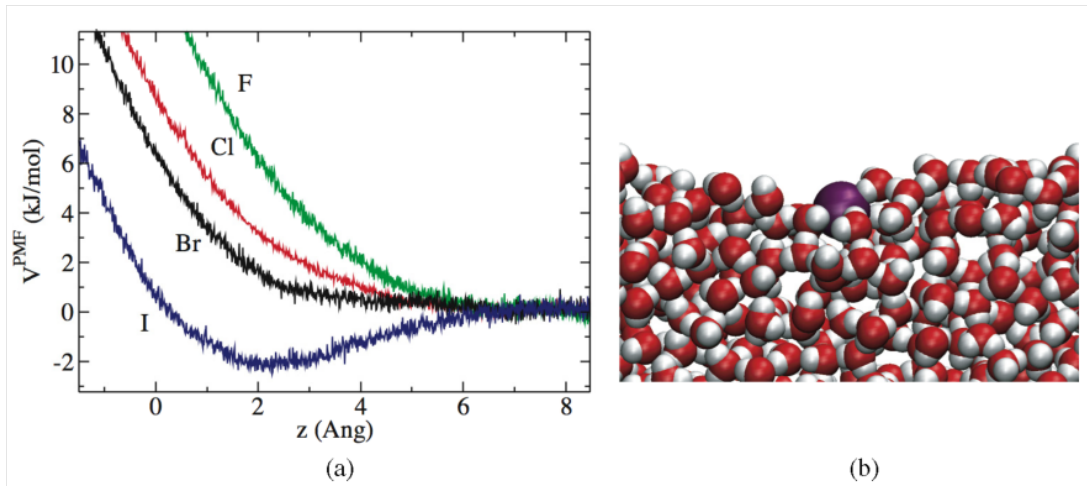
La figure 1.30 présente le potentiel de force moyenne pour les ions alcalins proche de l'interface eau/air pour trois champs de force différents [41]. Bien qu'il existe des différences marquées entre les deux courbes, les tendances sont les mêmes : le Lithium est l'ion le moins repoussé. Les autres ions montrent à peu près la même répulsion.



**Fig. 1.30** – Potentiels de force moyenne pour les ions alcalins proche de l'interface air / eau.(a)  $E_{\text{ion-eau}} = 0.02 \text{ kJ/mol}$ , (b)  $E_{\text{ion-eau}} = 1. \text{ kJ/mol}$

Les simulations sont effectuées pour deux énergies d'interaction ion-eau, (a)  $E_{\text{ion-eau}} = 0.02 \text{ kJ/mol}$  et (b)  $E_{\text{ion-eau}} = 1. \text{ kJ/mol}$ . Tous les potentiels de force moyenne pour ces cations sont répulsifs. Pour les deux figures, la répulsion du plus petit cation  $\text{Li}^+$ , est significativement plus faible que celle des autres cations. Pour le sodium,  $\text{Na}^+$  le deuxième petit cation après  $\text{Li}^+$ , sa répulsion à l'interface est la plus forte. Aucune tendance claire en fonction de la taille ne se dessine donc.

La figure 1.31 présente le potentiel de force moyenne pour les ions halogénures proches de l'interface eau/air. Les résultats sont très différents : le plus gros ion  $\text{I}^-$  est attiré par l'interface, tandis que les ions plus petits sont repoussés.

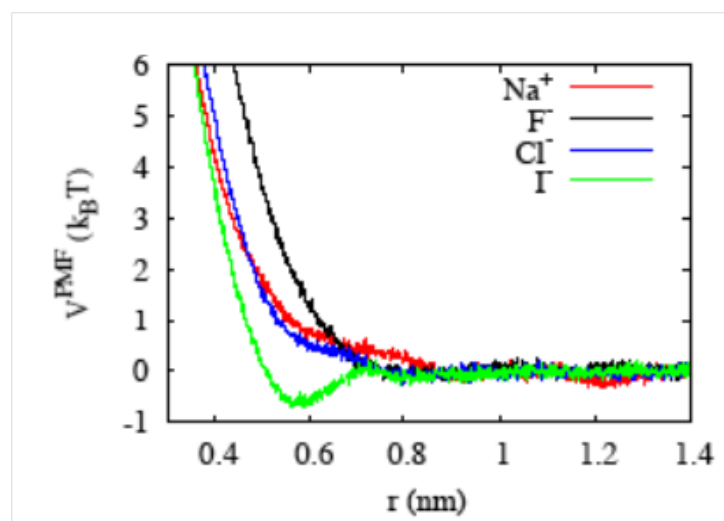


**Fig. 1.31** – (a) Potentiels de force moyenne pour les halogénures proche de l’interface air-eau. (b) Simulations de l’ion iodure à l’interface air / eau.

Les champs de force utilisés dans ces simulations pour les halogénures et les alcalins sont des champs non polarisables [22], remettant ainsi en cause les conclusions de Jungwirth.

### 1.7.7 Effet d’hydratation

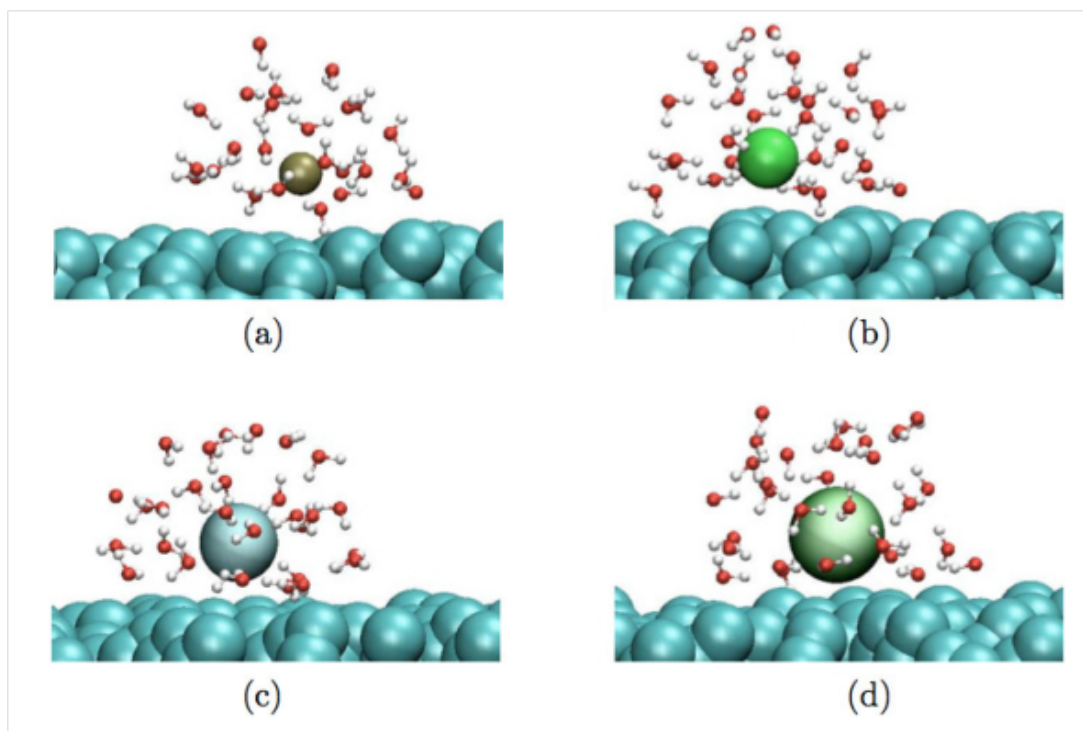
On peut également s’intéresser à l’effet de l’hydratation sur la spécificité ionique. La figure 1.33 montre des simulations de la couche d’hydratation de l’eau autour des différents ions à une distance de l’interface  $z = 0.575\text{nm}$  de monocouches auto-assemblées de chaînes de polymères. Cette distance correspond à la plus forte attraction de l’iodure à l’interface (voir Fig. 1.32).



**Fig. 1.32** – Potential of mean force for various ions at the  $\text{CH}_3^-$  terminated SAM from simulations



Dans la figure 1.33, on peut voir que sur une surface hydrophobe, l'ion iodure est complètement dépouillé de sa couche d'hydratation du côté de l'interface, alors que les autres ions ont encore leur couche d'hydratation presque intacte à cette distance. Cela donne à penser que l'adsorption de l'iodure sur la surface est due à un certain type d'attraction hydrophobe.



**Fig. 1.33** – Simulation snapshots of (a)  $Na^+$ , (b)  $F^-$ , (c)  $Cl^-$ , (d)  $I^-$  at the  $CH_3$ -SAM/water interface for a distance  $z = 0.575nm$

### 1.7.8 Conclusions

Les phénomènes interfaciaux semblent jouer un rôle important dans la compréhension des effets spécifiques. Cependant, il n'y a actuellement pas d'accord général sur ces mécanismes, même pour le cas le plus simple de l'interface eau-air. Ces effets spécifiques résultent d'un équilibre subtil entre les effets de polarisabilité, l'hydratation et la structure de l'interface.

Le problème de décrire ces effets dans le cadre des simulations de dynamique moléculaire, reste aussi un effort continu qui ne cesse d'évoluer avec de nouveaux résultats expérimentaux et des systèmes numériques.

De nos jours, les profils d'ions près de la surface font l'objet de plusieurs études car ils sont considérés comme une clé pour la compréhension des effets spécifiques d'ions.

Les expériences faites pour extraire les profils d'ions restent très limitées, d'où l'intérêt de nos expériences qui constituent la base de cette thèse.





# 2

## Ondes stationnaires

### Sommaire :

---

<b>2.1</b>	<b>Technique des ondes stationnaires des rayons X</b>	<b>48</b>
<b>2.2</b>	<b>Justification du choix du substrat</b>	<b>48</b>
<b>2.3</b>	<b>Les rayons X : Indices de réfraction</b>	<b>49</b>
<b>2.4</b>	<b>Généralité sur la réflectivité</b>	<b>51</b>
2.4.1	Réflectivité de Fresnel	51
2.4.1.1	Angle critique	51
2.4.1.2	Réfectance et réflectivité d'un dioptre plan	51
<b>2.5</b>	<b>Réflectivité des multicouches : Calcul matriciel</b>	<b>54</b>
2.5.1	Exemples	57
2.5.1.1	Exemple 1 : Milieu homogène	57
2.5.1.2	Exemple 2 : Monocouche déposée sur un substrat	57
2.5.1.3	Exemple 3 : Bicouche déposée sur un substrat	58
<b>2.6</b>	<b>Description du modèle de réflectivité</b>	<b>59</b>
2.6.1	Effet de la rugosité	61
2.6.2	Importance de bien connaître le système	62
<b>2.7</b>	<b>Fluorescence des rayons X</b>	<b>62</b>
2.7.1	Identification de la composition élémentaire du spectre de fluorescence	63
2.7.2	Traitement des données pour les courbes de fluorescence	66
2.7.3	Mesure de fluorescence	70
2.7.3.1	Choix du détecteur	70
2.7.3.2	Configuration géométrique	70
2.7.4	Calcul de l'intensité de fluorescence	71
2.7.5	Calcul de l'amplitude du champ électrique pour une seule couche	72

## 2.1 Technique des ondes stationnaires des rayons X

Dans cette thèse, la distribution des ions à l'interface sera déterminée par la technique d'ondes stationnaires des rayons X. Tous les calculs présentés dans ce chapitre sont basés sur la référence [42].

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques qui se propagent dans un milieu quelconque avec une vitesse proche de celle de la lumière dans le vide. Ces rayonnements ayant une énergie de quelques keV jusqu'à des dizaines de keV dans le cas de nos expériences interagissent avec la matière.

Lorsqu'une onde incidente rencontre une surface, deux phénomènes se produisent : la réflexion et la réfraction. Ces phénomènes satisfont aux lois de Snell-Descartes qui sont le fondement de l'optique géométrique.

La réflexion totale est un autre phénomène qui apparaît lorsque l'onde incidente traverse un milieu plus réfringent d'indice  $n_1$  vers un milieu moins réfringent d'indice  $n_2$ . En dessous d'un certain angle critique  $\theta_c$  qui sera déterminé dans la suite, le faisceau sera totalement réfléchi à la surface du matériau.

Dans le cadre de ce travail, nous allons sonder différents phénomènes à l'interface en utilisant des angles rasants compris entre 0 et 5 degrés.

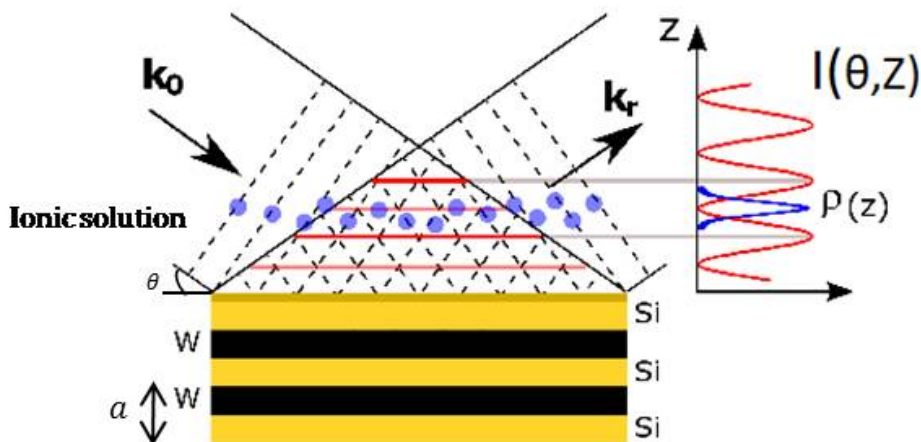


Fig. 2.1 – Principe de l'onde stationnaire des rayons X.

## 2.2 Justification du choix du substrat

L'interférence de l'onde incidente et l'onde réfléchi est à l'origine de l'onde plane stationnaire créée à l'interface de notre substrat. Cette onde excite les ions se trouvant en solution, qui vont eux-mêmes émettre un rayonnement de fluorescence qui sera collecté par un détecteur de fluorescence. Cette technique d'onde stationnaire est utilisée pour étudier les propriétés de l'interface et obtenir des informations structurales à l'échelle atomique avec une résolution élémentaire en traitant le spectre de fluorescence en fonction de l'angle d'incidence rasante.

L'intensité de cette onde est donnée par l'équation (2.1) [43].

$$I(\theta, z) = [1 + R(\theta) + 2\sqrt{R(\theta)} \cos(2\pi z/a - \phi(\theta))] \quad (2.1)$$

D'après l'équation (2.1) l'intensité de l'onde stationnaire résulte d'une intensité incidente, d'une intensité réfléchie et d'un terme d'interférence. Le terme d'interférence contient la période de l'onde stationnaire notée  $a$ , aussi la période du réseau utilisé pour nos expériences qui est une multicouche de Silicium et de Tungstène Si/W, et un terme de phase qui dépend de l'angle  $\theta$ . La période de l'onde stationnaire dépend donc fortement de la période du matériau utilisé.

On pourrait utiliser un cristal avec une longueur d'onde de l'onde stationnaire de l'ordre de l'Angstrôm (maille) mais elle serait faible pour ce qu'on cherche à sonder. Quant à la multicouche, on peut contrôler sa période lors du dépôt de ces couches de Si et W. La période de la multicouche est de l'ordre de quelques nanomètres où on peut sonder donc des distances de quelques nanomètres de la couche de Stern et la couche diffuse.

## 2.3 Les rayons X : Indices de réfraction

La lumière est réfléchie et transmise à une interface entre deux milieux ayant des propriétés optiques différentes. Ces effets connus sont faciles à observer dans le spectre visible, mais cette observation est plus difficile dans le cas des rayons X.

La principale raison à cela est le fait que l'indice de réfraction de la matière pour les rayons X ne diffère pas beaucoup de l'unité, de sorte que la direction du faisceau réfracté ne dévie pas beaucoup de celle du faisceau incident.

L'interaction des rayons X avec la matière peut être décrite quantitativement par le modèle d'électrons élastiquement liés. Dans ce modèle, seuls les électrons se déplacent et les noyaux, beaucoup plus lourds, sont considérés comme étant fixes. La relation fondamentale de la dynamique appliquée à un électron dans un champ électromagnétique  $E = E_0 e^{i\omega t}$  nous donne :

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + h \frac{dr}{dt} + kr = -eE, \quad (2.2)$$

où  $h$  est un coefficient de frottement et  $k$  la constante de raideur.

La solution stationnaire de cette équation différentielle du second ordre avec second membre est la suivante :

$$r = \frac{-e}{m(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega h} E_0 e^{i\omega t}. \quad (2.3)$$

L'électron suit les oscillations du champ et  $r$  est son déplacement par rapport à sa position moyenne.

$\omega_0 = \sqrt{k/m}$  est la pulsation propre de l'électron lié au noyau.

Cette valeur est beaucoup plus petite que la pulsation  $\omega$  associée à l'onde électromagnétique.

$\omega_0 \approx 10^{15} \text{rad/s} \ll \omega \approx 10^{19} \text{rad/s}$ , et donc on aura avec une bonne approximation :

$$r \approx \frac{eE}{m\omega^2}. \quad (2.4)$$

La polarisation électrique est

$$P = \rho_e p = -\rho_e e r = -\frac{\rho_e e^2 E}{m\omega^2} = \epsilon_0 \chi E, \quad (2.5)$$

où  $\rho_e$  est le nombre d'électrons par unité de volume (la densité d'électron) et  $\chi$  la susceptibilité diélectrique qui peut s'écrire comme

$$\chi = \epsilon_r - 1 = -\frac{\rho_e e^2}{\epsilon_0 m \omega^2}. \quad (2.6)$$

L'indice de réfraction est :

$$n = \sqrt{\epsilon_r} = \sqrt{1 + \chi}, \quad (2.7)$$

et pour  $\chi \ll 1$ , on peut écrire

$$n = 1 - \frac{\rho_e e^2}{2m\epsilon_0 \omega^2}. \quad (2.8)$$

En introduisant le rayon classique de l'électron

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} = 2.810^{-15} m, \quad (2.9)$$

et dans le cas où l'absorption est nulle ( $\beta = 0$ ),

$$n = 1 - \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi}. \quad (2.10)$$

Pour des matériaux cristallins et pour un volume donné pour une maille élémentaire, la densité électronique  $\rho_e$  peut être écrite comme :

$$\rho_e = \frac{1}{V_m} \sum_k Z_k, \quad (2.11)$$

où  $Z_k$  est le nombre d'électrons pour l'atome  $k$  dans la maille. Plus généralement,  $Z_k$  doit être remplacé par un facteur de diffusion atomique comprenant une partie réelle  $Z_k + f'_k$  et une partie imaginaire  $f''_k$ . Pour une composition stoechiométrique donnée et une masse volumique  $\mu$  connues, la densité électronique pour tous les atomes de la maille peut finalement s'écrire sous la forme :

$$\rho_e = \mathcal{N} \mu \frac{\sum_k x_k \frac{Z_k + f'_k + i f''_k}{M_k}}{\sum_k x_k}, \quad (2.12)$$

où  $\mathcal{N}$  est le nombre d'Avogadro,  $x_k$  nombre d'atomes  $k$  et  $M_k$  la masse molaire de l'atome  $k$ . L'équation (2.10) devient alors

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (2.13)$$

avec

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_e = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \mu \mathcal{N} \frac{\sum_i x_i \frac{(Z_i + f'_i)}{M_i}}{\sum_i x_i}, \quad (2.14)$$

et

$$\beta = \frac{r_c}{2\pi} \lambda^2 \mu \mathcal{N} \frac{\sum_i x_i \frac{f''_i}{M_i}}{\sum_i x_i}. \quad (2.15)$$

## 2.4 Généralité sur la réflectivité

### 2.4.1 Réflectivité de Fresnel

#### 2.4.1.1 Angle critique

Comme nous l'avons mentionné auparavant, une des propriétés spécifiques des rayons X est que l'indice de réfraction est légèrement inférieur à 1. Cette onde n'est réfléchi que si l'angle d'incidence est inférieur à l'angle critique. Cet angle est obtenu en écrivant que le cosinus du faisceau transmis ne peut être plus grand que 1 et atteint cette valeur à l'angle critique. En appliquant la loi de Snell-Descartes, on a donc :

$$\cos \theta_c = n \cos \theta_{tr} = n. \quad (2.16)$$

En négligeant l'absorption ( $\beta = 0$ ) on aura :

$$\cos \theta_c = n = 1 - \delta. \quad (2.17)$$

Notant que  $\delta$  est de l'ordre de  $10^{-5}$ , l'angle critique est très petit. Pour des angles faibles,  $\cos \theta_c \approx 1 - \theta_c^2/2$ . Alors

$$\theta_c^2 = 2\delta. \quad (2.18)$$

#### 2.4.1.2 Réflectance et réflectivité d'un dioptre plan

Considérons tout d'abord le cas d'un champ en polarisation (s). La conservation de la composante tangentielle du champ électrique donne :

$$A_{in} e^{i(\omega t - k_0 \sin i_1 x)} + A_r e^{i(\omega t - k_0 \sin i_1 x)} = A_{tr} e^{i(\omega t - k_0 n \sin i_2 x)}, \quad (2.19)$$

où  $A_{in}$ ,  $A_r$  et  $A_{tr}$  sont respectivement les amplitudes du champ incident, réfléchi et transmis. On a également noté  $i_1$  l'angle incident et  $i_2$  l'angle transmis (voir figure 2.2).

Cette équation devant être valide en tout point de la surface, on obtient la loi de Snell-Descartes et :

$$A_{in} + A_r = A_{tr}. \quad (2.20)$$

En supposant également que les milieux sont non-magnétiques de telle sorte que la composante tangentielle du champ magnétique soit continue.

$$(A_{in} - A_r) \cos i_1 = n A_{tr} \cos i_2. \quad (2.21)$$



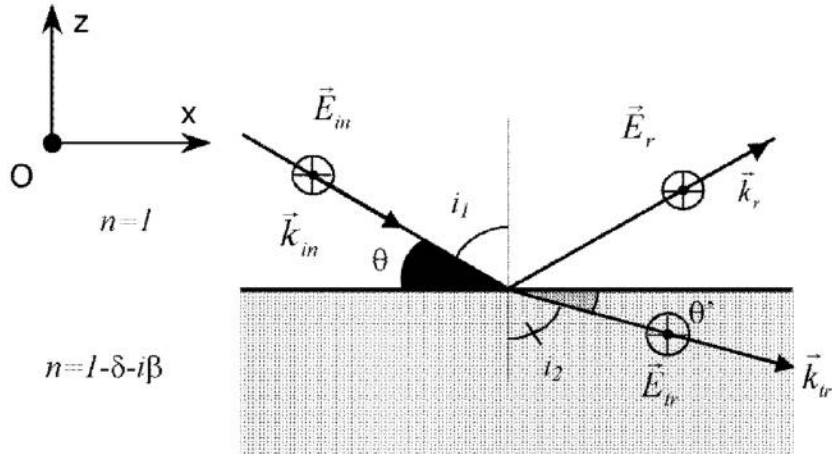


Fig. 2.2 – Géométrie de la réflexion à une interface d'après [42]

On a donc pour l'amplitude réfléchie  $r = A_r/A_{in}$  et pour l'amplitude transmise  $t = A_{tr}/A_{in}$  :

$$\begin{aligned} 1 + r &= t \\ 1 - r &= n t \frac{\cos i_2}{\cos i_1}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

En combinant ces deux équations, le coefficient de réflexion en amplitude dans le cas de la polarisation ( $s$ ) s'écrit :

$$r^{(s)} = r = \frac{\cos i_1 - n \cos i_2}{\cos i_1 + n \cos i_2}. \quad (2.23)$$

Cette équation est connue comme l'équation de Fresnel. On obtiendrait de même pour la polarisation ( $p$ ) :

$$r^{(p)} = \frac{\tan(i_2 - i_1)}{\tan(i_2 + i_1)}. \quad (2.24)$$

Dans la mesure où les angles d'incidence sont proches de 90 degrés il est plus pratique de travailler avec les angles rasants. On note  $\theta$  le complémentaire à  $i_1$ , et  $\theta_{tr}$  le complémentaire à  $i_2$  (Fig. 2.2).

On a alors :

$$r = \frac{\sin \theta - n \sin \theta_{tr}}{\sin \theta + n \sin \theta_{tr}}. \quad (2.25)$$

En appliquant la loi suivante de Snell-Descartes

$$\cos \theta = n \cos \theta_{tr}, \quad (2.26)$$

le coefficient de réflexion s'écrit alors

$$r(\theta) = \frac{\sin \theta - \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{n^2 - \cos^2 \theta}}. \quad (2.27)$$

Pour les petits angles ( $\cos \theta = 1 - \theta^2/2$ ) et pour une absorption nulle, l'indice de réfraction est donné sous la forme suivante

$$n^2 = 1 - 2\delta = 1 - \theta_c^2. \quad (2.28)$$

L'équation générale (2.27) devient

$$r(\theta) = \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}. \quad (2.29)$$

On note également que  $r^{(p)} \approx r^{(s)}$  pour des angles rasants. Les intensités réfléchies et transmises sont données par la réflectance  $R$  et la transmittance  $T$  :

$$R = |r|^2 \text{ et } T = |t|^2. \quad (2.30)$$

Si on exprime la réflectivité en fonction des angles,  $R(\theta)$  s'écrit comme

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2. \quad (2.31)$$

Si on prend en compte l'absorption des rayons X par le matériau, l'indice de réfraction prend une valeur complexe et la réflectivité de Fresnel s'écrit alors :

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2. \quad (2.32)$$

La réflectivité peut être aussi donnée en fonction des vecteurs d'onde  $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$  et  $q_c = 4\pi \sin \theta_c / \lambda$ .

$$R(q) = rr^* = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2, \quad (2.33)$$

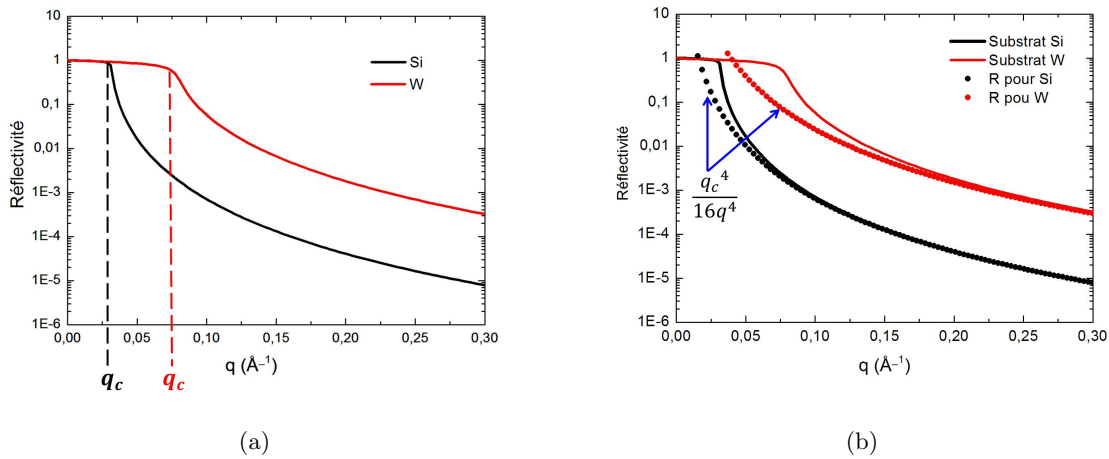
$$R(q) = \left| \frac{q_z - \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}}{q_z + \sqrt{q_z^2 - q_c^2 - \frac{32i\pi^2\beta}{\lambda^2}}} \right|^2. \quad (2.34)$$

Lorsque  $q_c \geq 3q_c$ , le comportement asymptotique suivant est observé :

$$R = \frac{q_c^4}{16q^4}. \quad (2.35)$$

La figure 2.3(a) montre que le profil de réflectivité se compose de trois régimes

- Un plateau de la réflexion totale externe  $R = 1$  quand  $q < q_c$
- Une décroissance très raide quand  $q \geq q_c$
- Une loi de puissance en  $1/q^4$  quand  $q > 3q_c$

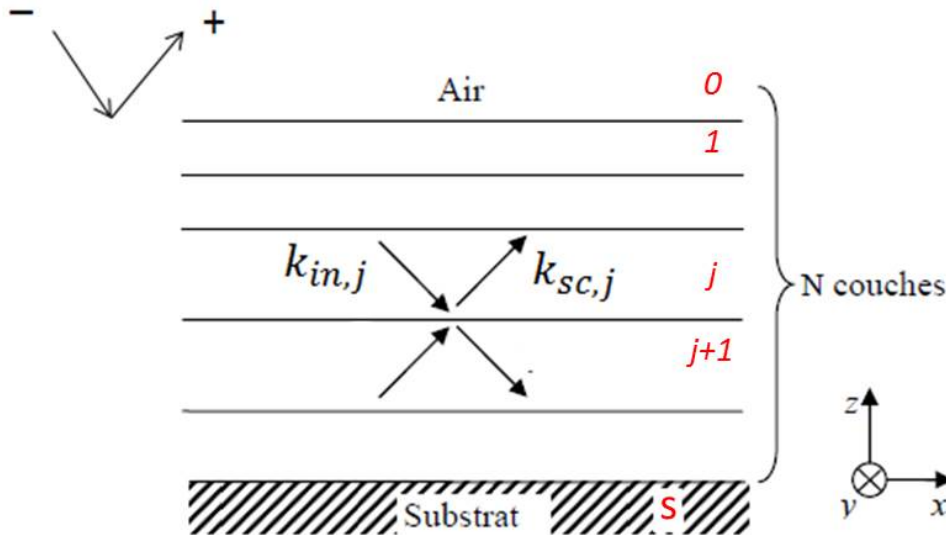


**Fig. 2.3** – (a) Réflectivité de Fresnel d'un substrat de silicium et de tungstène. (b) Comparaison de la réflectivité de Fresnel vis à vis de la loi asymptotique.

## 2.5 Réflectivité des multicouches : Calcul matriciel

Considérons une onde plane polarisée dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation(s)). Les axes sont choisis de sorte que l'onde se déplace dans le plan  $xOz$  comme le montre la figure.

Dans la suite, on note que la profondeur  $Z_{j+1}$  marque l'interface entre les couches  $j$  et  $j + 1$ .



**Fig. 2.4** – Illustration des ondes incidentes et réfléchies sur  $N$  couches déposées sur un substrat de Silicium.

L'onde se propageant à travers le matériau sera transmise et réfléchi à chaque interface et les amplitudes des ondes seront définies par  $A^+$  vers le haut et  $A^-$  vers le bas.

Les champs électriques totaux  $E_j(x, z)$  sont la superposition des ondes planes transmises et réfléchies à chaque interface satisfaisant l'équation de Helmholtz dont la solution est :

$$E_j(x, z) = (A_j^+ e^{ik_{inz,j}z} + A_j^- e^{-ik_{inz,j}z}) e^{+i(\omega t - k_{inx,j}x)}. \quad (2.36)$$

Notons que

$$\begin{aligned} k_{inx,j} &= k_j \cos \theta_j \\ k_{inz,j} &= -k_j \sin \theta_j = -\sqrt{k_j^2 - k_{inx,j}^2}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

L'amplitude des champs dans la couche  $j$  peut être écrite sous forme simplifiée en remplaçant  $k_{inz,j}$  par  $k_{z,j}$  :

$$U(\pm k_{inz,j}, z) = A_j^\pm e^{\pm ik_{inz,j}z}. \quad (2.38)$$

La condition de la continuité de la composante tangentielle du champ électrique et de la conservation de  $k_{x,j}$  à la profondeur  $Z_{j+1}$  de l'interface  $j, j+1$  conduisent à :

$$U(k_{z,j}, Z_{j+1}) + U(-k_{z,j}, Z_{j+1}) = U(k_{z,j+1}, Z_{j+1}) + U(-k_{z,j+1}, Z_{j+1}). \quad (2.39)$$

La composante tangentielle du champ magnétique est également continue. On peut écrire alors l'égalité suivante à l'interface  $j, j+1$ .

$$k_{z,j} [U(k_{z,j}, Z_{j+1}) - U(-k_{z,j}, Z_{j+1})] = k_{z,j+1} [U(k_{z,j+1}, Z_{j+1}) - U(-k_{z,j+1}, Z_{j+1})]. \quad (2.40)$$

La combinaison de ces deux équations peut s'écrire sous la forme d'une matrice :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,j}, Z_{j+1}) \\ U(-k_{z,j}, Z_{j+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U(k_{z,j+1}, Z_{j+1}) \\ U(-k_{z,j+1}, Z_{j+1}) \end{bmatrix}, \quad (2.41)$$

avec

$$\begin{aligned} p_{j,j+1} &= \frac{k_{z,j} + k_{z,j+1}}{2k_{z,j}} \\ m_{j,j+1} &= \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{2k_{z,j}}. \end{aligned} \quad (2.42)$$

La matrice qui transforme les grandeurs du champ électrique du milieu  $j$  au milieu  $j+1$  sera appelée matrice de réfraction  $\mathcal{R}_{j,j+1}$  :

$$\mathcal{R}_{j,j+1} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix},$$

De plus, l'amplitude du champ électrique à travers le milieu  $j$  varie avec la profondeur de la manière suivante :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,j}, z) \\ U(-k_{z,j}, z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U(k_{z,j}, z+h) \\ U(-k_{z,j}, z+h) \end{bmatrix}. \quad (2.43)$$

Cette matrice sera notée la matrice de translation  $\mathcal{T}$ .

$$\mathcal{T} = \begin{bmatrix} \mathcal{T}_{1,1} & \mathcal{T}_{1,2} \\ \mathcal{T}_{2,1} & \mathcal{T}_{2,2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-ik_{z,j}h} & 0 \\ 0 & e^{ik_{z,j}h} \end{bmatrix}. \quad (2.44)$$

L'amplitude du champ à l'interface ( $Z_1=0$ ) est obtenue en multipliant toutes les matrices de réfraction et de translation à chaque interface en commençant par le substrat (à  $z=Z_s$ ) comme suit :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,0}, Z_1) \\ U(-k_{z,0}, Z_1) \end{bmatrix} = \mathcal{R}_{0,1} \mathcal{T}_1 \mathcal{R}_{1,2} \dots \mathcal{R}_{N,s} \begin{bmatrix} U(k_{z,s}, Z_s) \\ U(-k_{z,s}, Z_s) \end{bmatrix}. \quad (2.45)$$

Toutes les matrices impliquées dans le produit ci-dessus sont des matrices 2x2 de sorte que leur produit qui est appelé matrice de transfert  $\mathcal{M}$ , est également une matrice 2x2.  $\mathcal{M} = \mathcal{R}_{0,1} \mathcal{T}_1 \mathcal{R}_{1,2} \dots \mathcal{R}_{N,s}$ .

L'équation (2.45) devient avec ces notations :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,0}, Z_1) \\ U(-k_{z,0}, Z_1) \end{bmatrix} = \mathcal{M} \begin{bmatrix} U(k_{z,s}, Z_s) \\ U(-k_{z,s}, Z_s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U(k_{z,s}, Z_s) \\ U(-k_{z,s}, Z_s) \end{bmatrix}. \quad (2.46)$$

Le coefficient de réflexion est défini comme étant le rapport entre le champ électrique réfléchi et le champ incident sur la surface, et est donnée par

$$r = \frac{U(k_{z,0}, Z_1)}{U(-k_{z,0}, Z_1)} = \frac{M_{11}U(k_{z,s}, Z_s) + M_{12}U(-k_{z,s}, Z_s)}{M_{21}U(k_{z,s}, Z_s) + M_{22}U(-k_{z,s}, Z_s)}. \quad (2.47)$$

Si les rayons X pénètrent quelques microns seulement dans le substrat, on suppose qu'aucune onde ne sera réfléchi par ce dernier, on a donc

$$U(k_{z,s}, Z_s) = 0, \quad (2.48)$$

et le coefficient de réflexion est simplement défini comme

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}}. \quad (2.49)$$

Le coefficient de transmission est défini comme étant le rapport entre le champ électrique transmis au champ incident et est donné par

$$t = U(-k_{z,s}, Z_s)/U(-k_{z,0}, Z_1), \quad (2.50)$$

Après simplification

$$t = 1/M_{22}. \quad (2.51)$$

Cette méthode matricielle de dérivation faite pour obtenir les coefficients de réflexion et transmission est une méthode générale qui est valable pour tout type d'onde électromagnétique.

### 2.5.1 Exemples

#### 2.5.1.1 Exemple 1 : Milieu homogène

Pour un matériau homogène, la matrice de transfert entre l'air (milieu 0) et le milieu 1 est simplement la matrice de réfraction, ce qui signifie que  $\mathcal{M} = \mathcal{R}_{0,1}$  de sorte que le coefficient de réflexion  $r$  devient

$$r = r_{0,1} = \frac{U(k_{z,0}, 0)}{U(-k_{z,0}, 0)} = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{0,1}}{p_{0,1}} = \frac{k_{z,0} - k_{z,1}}{k_{z,0} + k_{z,1}}. \quad (2.52)$$

Le coefficient de transmission est donné par

$$t = t_{0,1} = \frac{U(-k_{z,1}, 0)}{U(-k_{z,0}, 0)} = \frac{1}{M_{22}} = \frac{1}{p_{0,1}} = \frac{2k_{z,0}}{k_{z,0} + k_{z,1}}. \quad (2.53)$$

#### 2.5.1.2 Exemple 2 : Monocouche déposée sur un substrat

La matrice de transfert dans le cas d'une monocouche déposée sur un substrat d'épaisseur  $-h = Z_1 - Z_2$  ( $h$  et  $k_{z,1}$  sont négatifs) est donné comme suit

$$\mathcal{R}_{0,1} \mathcal{T}_1 \mathcal{R}_{1,2} = \begin{vmatrix} p_{0,1} & m_{0,1} \\ m_{0,1} & p_{0,1} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} e^{-ik_{z,1}h} & 0 \\ 0 & e^{+ik_{z,1}h} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} p_{1,2} & m_{1,2} \\ m_{1,2} & p_{1,2} \end{vmatrix}, \quad (2.54)$$

et le coefficient de réflexion devient

$$r = \frac{M_{12}}{M_{22}} = \frac{m_{0,1}p_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + m_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}h}}{m_{0,1}m_{1,2}e^{ik_{z,1}h} + p_{1,2}p_{0,1}e^{-ik_{z,1}h}}. \quad (2.55)$$

En divisant le numérateur et le dénominateur par  $p_{0,1}p_{1,2}$  et introduisant les coefficients de réflexion  $r_{i-1,i} = m_{i-1,i}/p_{i-1,i}$  pour les deux milieux  $i$  et  $i - 1$ , le coefficient de réflexion du champ électrique pour la monocouche est alors

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h}}. \quad (2.56)$$

Il est à noter que le produit des deux coefficients de réflexion  $r_{0,1}r_{1,2}$  correspond aux réflexions multiples dans le matériau.

Dans le cas où l'absorption peut être négligée, l'intensité réfléchie est donc

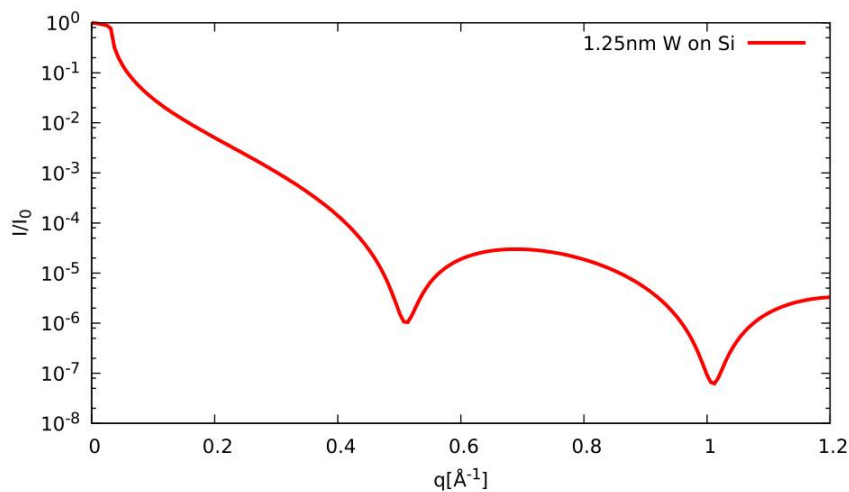
$$R = rr^* = \frac{r_{0,1}^2 + r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}h}{1 + r_{0,1}^2 r_{1,2}^2 + 2r_{0,1}r_{1,2} \cos 2k_{z,1}h}. \quad (2.57)$$

La présence des termes cosinus dans l'équation (2.57) indique clairement que la courbe de réflectivité présente des oscillations dans l'espace réciproque. Ces oscillations sont à l'origine des interférences constructives entre les ondes réfléchies aux interfaces 1 et 2 dont la période sera définie par

$$2k_{z,1}h \approx q_{z,1}h = 2p\pi, \tag{2.58}$$

ou

$$q_{z,1} = \frac{2p\pi}{h}. \tag{2.59}$$

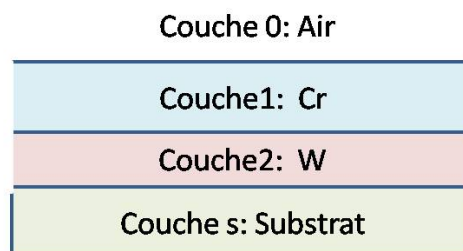


**Fig. 2.5** – Modèle d’une monocouche de 1.25nm de W déposée sur un substrat de Si.

La figure 2.5 montre que la réflectivité d’une couche de Tungstène de 1.25nm déposée sur un substrat de silicium fournit une bonne illustration de ce type de phénomène d’interférence. Ces oscillations se présentent sous forme de franges dites franges de Kiessig avec une périodicité directement liée à l’épaisseur de la couche comme le montre l’équation (2.58).

### 2.5.1.3 Exemple 3 : Bicouche déposée sur un substrat

Le calcul de la réflectivité peut également être réalisé par la technique des matrices dans le cas de deux couches déposées sur un substrat.



**Fig. 2.6** – Description du modèle de bicouche : Cr/W déposé sur un substrat de Si.

Après avoir multiplié les cinq matrices de réfraction et de translation pour obtenir la matrice de

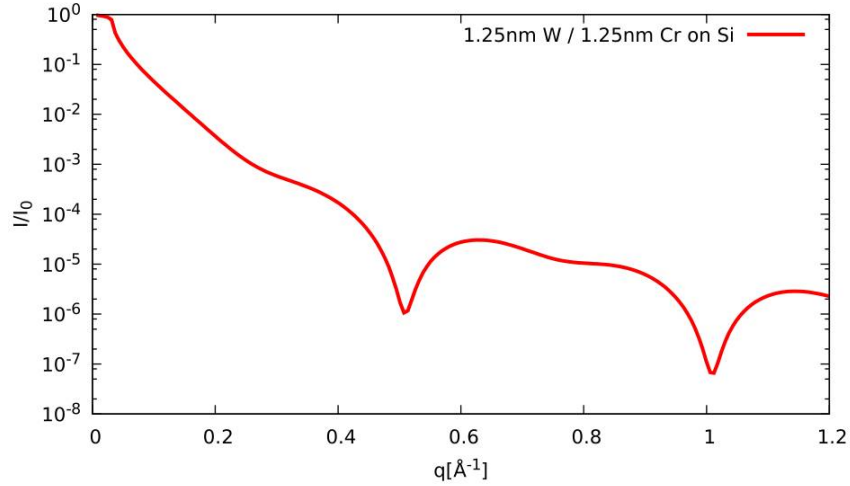
transfert  $\mathcal{R}_{0,1}\mathcal{T}_1\mathcal{R}_{1,2}\mathcal{T}_2\mathcal{R}_{2,3}$  , il est possible d'exprimer la coefficient de réflexion comme suit

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h_1} + r_{2,S}e^{-2i(k_{z,2}h_2+k_{z,1}h_1)} + r_{0,1}r_{1,2}r_{2,S}e^{-2ik_{z,2}h_2}}{1 + r_{0,1}r_{1,2}e^{-2ik_{z,1}h_1} + r_{1,2}r_{2,S}e^{-2ik_{z,2}h_2} + r_{2,S}r_{0,1}e^{-2i(k_{z,1}h_1+k_{z,2}h_2)}} \quad (2.60)$$

L'expression ci-dessus montre clairement que, pour deux couches sur un substrat, de multiples réflexions au niveau de chaque interface apparaissent dans le calcul de la matrice. Les déphasages dépendent de la différence de marche calculée dans chaque milieu et donc de l'épaisseur de chaque couche, et indirectement de l'angle d'incidence.

Les couches minces métalliques sont des exemples de ce type. Elles ont en effet tendance à s'oxyder lorsqu'elles sont placées dans l'air, impliquant la présence de deux couches.

La courbe de réflectivité d'une bicouche de Tungstène/Chrome chacune d'épaisseur  $1.25nm$  déposées sur un substrat de Silicium est représenté sur la figure 2.7.



**Fig. 2.7** – Modèle d'une bicouche de 1.25 nm de chrome sur 1.25 nm de tungstène déposée sur un substrat de Si .

## 2.6 Description du modèle de réflectivité

Les courbes de réflectivité mesurées seront analysées par un logiciel qui s'appelle REFLEX. C'est un programme écrit sur MATLAB par A.Gibaud et G.Vignaud pour modéliser les courbes de réflectivité. Nous avons choisi un modèle constitué d'un substrat, une multicouche, une couche de solution ionique et une membrane d'ultralène (c'est un polymère transparent aux rayons X et compatible avec notre dispositif expérimental).

La figure 2.8 présente le modèle choisi pour ajuster nos courbes avec plus de détails. Ce modèle est décrit pour n périodes de la multicouche constituée de 150 couches de Si/W.



Ultralène
Air/Eau
SiO <sub>2</sub>
Si
Cr
Si
W
Substrat Si

**Fig. 2.8** – Modèle du programme REFLEX adapté à notre système : Le film d'eau/d'air est confiné entre le ML et la membrane d'ultralène.

Pour chacune des couches, le nombre de paramètres est à fixer avant l'ajustement.

Ces paramètres sont :

- Les vecteurs d'ondes critiques  $q_c$  qui peuvent être calculés à partir des angles critiques  $\theta_c$  pour chaque matériau (SiO<sub>2</sub>, Si, W..);
- Les coefficients d'absorption  $\beta$  pour chaque couche;
- La rugosité de la multicouche dont la valeur donnée par l'ajustement reste autour de  $2\text{Å}$ . Pour la membrane d'ultralène et le film d'eau ou d'air la rugosité est très importante et peut aller jusqu'à  $30\text{nm}$ ;
- L'épaisseur : pour la multicouche, on sait que la période est de  $2.5\text{nm}$  donc  $1.25\text{ nm}$  pour le Si et  $1.25\text{nm}$  pour le W. Pour la couche de silice SiO<sub>2</sub> nous savons que cette couche peut aller jusqu'à  $20\text{ Å}$ . Pour la couche du chrome Cr, cette couche de référence est déposée au-dessus de la multicouche et fait environ  $10\text{ Å}$ . L'épaisseur de l'ultralène est aussi connue et fait  $4\mu\text{m}$ .

En se basant sur ces paramètres d'entrée décrits ci-dessus, le programme est utilisé pour les optimiser afin :

- d'ajuster la courbe de réflectivité de la cellule vide, avant injection de solution, qui va nous servir de référence.
- de déterminer l'épaisseur du film d'eau.

On note bien que la longueur d'onde et l'énergie des rayons X sont aussi des paramètres d'entrée pour REFLEX ( $\lambda = 1.7712\text{ Å}$  pour  $E = 7000\text{ eV}$ ). La taille du faisceau et de l'échantillon contribue aussi (voir figure 2.9).

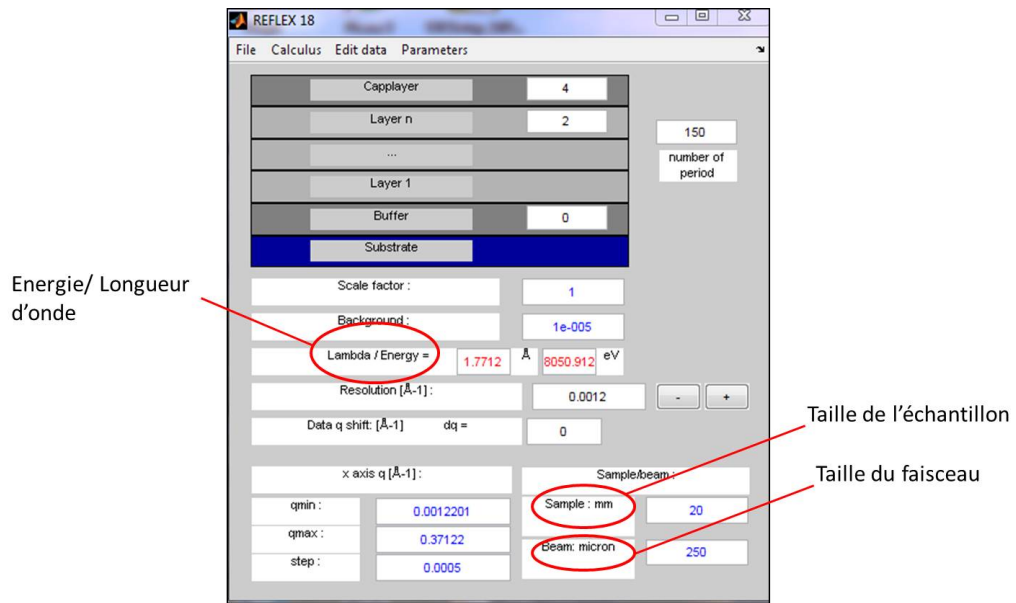


Fig. 2.9 – Quelques paramètres d’entrées de REFLEX adaptées à nos expériences.

### 2.6.1 Effet de la rugosité

La rugosité des interfaces est aussi un facteur important pour la réflectivité. Il est donc nécessaire d’ajouter ce paramètre pour assurer une bonne description du système étudié en plus de prendre en considération la variation de période. L’existence de rugosité aux interfaces va causer la diffusion des rayons X et réduire la réflectivité dans la direction spéculaire (voir figure 2.10).

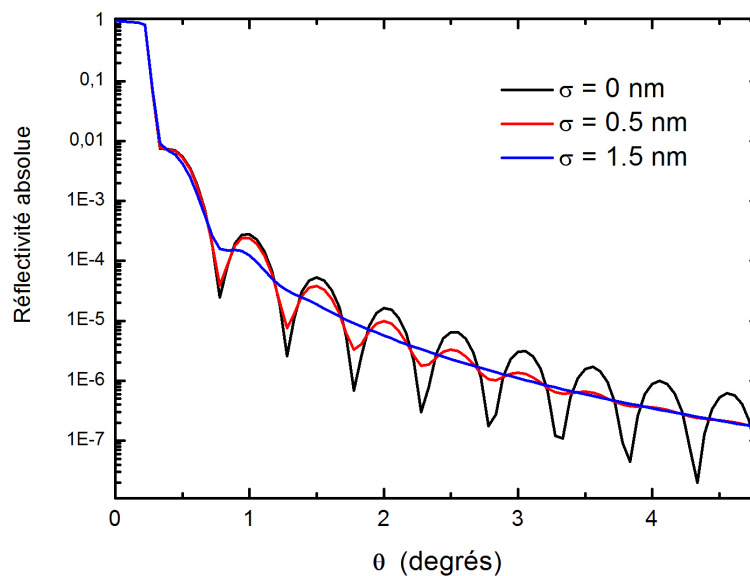


Fig. 2.10 – Effet de la rugosité sur une monocouche de 100 nm de SiO<sub>2</sub> sur un substrat de Si.

### 2.6.2 Impotrance de bin connaître le système

La technique de réflectivité, bien que puissante, est complexe. On peut avoir le même signal de réflectivité pour deux systèmes différents, ce qui complique l'analyse. Il est donc important et utile de connaître le maximum d'informations et de paramètres sur le système étudié.

## 2.7 Fluorescence des rayons X

Lorsqu'un atome est excité par des rayons X ou des électrons de forte énergie (supérieure au seuil d'ionisation), un électron peut être émis depuis une couche électronique interne, laissant un état vacant. Le système ainsi excité peut se désexciter en comblant la lacune électronique. Le retour de l'atome à l'état fondamental se fait soit par transition radiative : émission d'un photon X de fluorescence, soit par émission spontanée d'un électron : (électron Auger). Un autre électron vient alors combler la lacune de la couche interne. Ce phénomène est utilisé entre autre pour faire des analyses élémentaires de surface (voir figure 2.11).

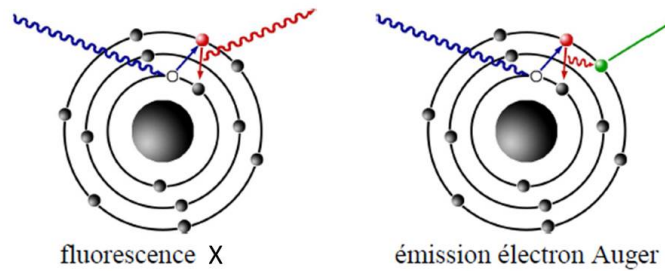


Fig. 2.11 – Emission du photon X et de l'électron Auger.

La spectrométrie de fluorescence X est une technique non destructive permettant l'analyse de la composition élémentaire d'un échantillon. Elle permet de mesurer des échantillons très variés, solides et liquides, comme les minéraux, les métaux, l'eau, les polymères... Cependant, la mesure des éléments légers ayant un faible numéro atomique comme l'hydrogène H n'est pas possible. La mesure de l'azote N et de l'oxygène O est aussi délicate.

Le rendement de fluorescence, qui définit le nombre de photons de fluorescence par photon incident, dépend du type de l'élément et peut, en première approximation, être décrit par une loi empirique. Cette loi relie le rendement de fluorescence  $\omega$  au numéro atomique  $Z$  de l'élément par :

$$\omega = Z^4 / (Z^4 + c) \quad (2.61)$$

où  $c$  est une constante qui dépend du type de raie, ( $c = 10^5$  pour les raies K,  $10^9$  pour les raies M).

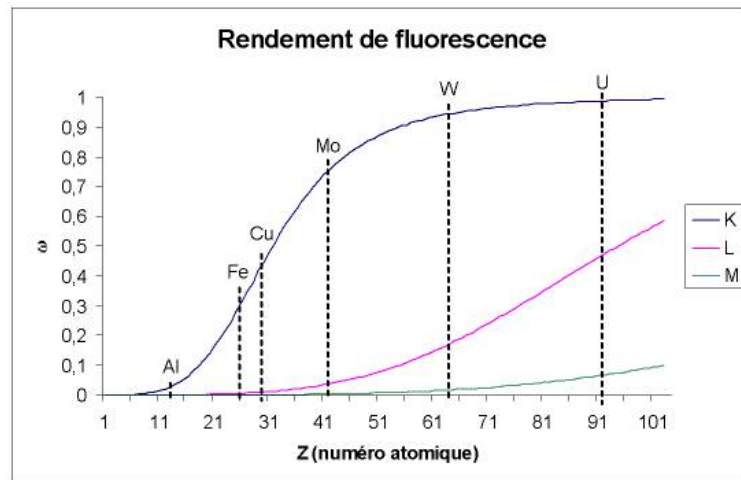


Fig. 2.12 – Rendement de la fluorescence en fonction du numéro atomique Z pour 3 différentes raies

### 2.7.1 Identification de la composition élémentaire du spectre de fluorescence

Lorsque l'échantillon est un composé ou un mélange, son spectre de fluorescence est lui aussi de nature complexe.

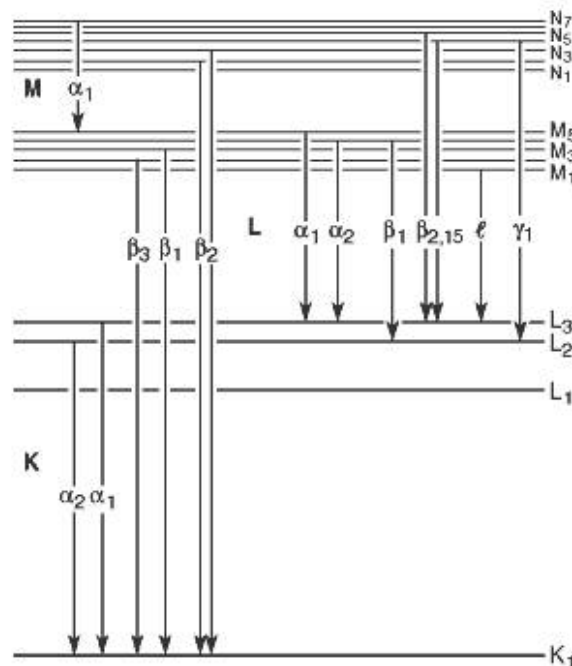


Fig. 2.13 – Représentation des transitions des raies K, L et M.

La figure 2.13 présente les transitions entre les couches K, L et M. Ces transitions sont données pour les éléments avec un numéro atomique  $3 \leq Z \leq 95$ . Les longueurs d'onde, données en Å, peuvent être obtenues à partir de la relation  $\lambda = 12.3984/E$ , où E est l'énergie en keV. Les données figurant dans le tableau sont issues de la référence [44].

Les spectres de fluorescence X sont dans une première approximation une superposition des spectres des constituants dans le domaine d'énergie qui nous intéresse. Ils se composent donc des différentes raies caractéristiques. Pour l'analyse qualitative de la composition de notre système, on commence par le marquage des raies présentes dans le spectre de fluorescence.

Ceci est réalisé à l'aide des valeurs d'un tableau d'énergies des raies caractéristiques. Les tableaux suivants répertorient les énergies des éléments chimiques dans notre zone d'intérêt en électron-Volt ainsi que leurs intensités en pourcentage de la raie la plus intense (voir fig. 2.14, 2.15). Il est à noter aussi que l'intensité mesurée dépend non seulement de la concentration de l'élément dans le système mais de l'environnement physique et chimique de l'élément à étudier. Il faut donc tenir compte d'autres facteurs comme la qualité de la surface et les propriétés géométriques de l'échantillon.

Élément et son numéro atomique Z	Les raies $K_\alpha$ et leurs intensités		Les raies $K_\beta$ et leurs intensités	
	Energie (eV)	Intensités en %	Energie (eV)	Intensités en %
<b>13 Al</b>	1485	100	1557	1.32
<b>14 Si</b>	1740	100	1836	2.78
<b>15 P</b>	2014	100	2139	4.44
<b>16 S</b>	2308	100	3464	6.17
<b>17 Cl</b>	2622	100	2816	8.07
<b>18 Ar</b>	2957	100	3190	10.2
<b>19 K</b>	3313	100	3587	11.56
<b>20 Ca</b>	3691	100	4014	12.57
<b>22 Ti</b>	4509	100	4933	13
<b>24 Cr</b>	5412	100	5948	13.28

**Fig. 2.14** – Tableau des raies K de fluorescence X et leur pourcentage en intensité.

Elément et son numéro atomique Z	Les séries L (eV)							
	$L_{\alpha}$	Intensité En %	$L\beta_1$	Intensité En %	$L\beta_2$	Intensité En %	$L\gamma_1$	Intensité En %
53 I	3938	100	4222	57.41	4510	16.73	4803	7.64
55 Cs	4288	100	4623	57.57	4937	17.48	5283	8.17
57 La	4653	100	5046	57.88	5384	18	5790	8.66
58 Ce	4842	100	5262	56.39	5614	15.63	6052	12.36
63 Eu	5843	100	6457	60.20	6839	18.74	7475	10.06
64 Gd	6055	100	6714	60.78	7098	18.82	7781	10.30

Elément et son numéro atomique Z	Les séries L (eV)							
	$L\beta_3$	Intensité En %	$L\beta_4$	Intensité En %	$L_l$	Intensité En %	$L\gamma_2$	Intensité En %
53 I	4313	11.30	4257	6.81	3485	3.54	5059	5
55 Cs	4717	11.10	4649	6.61	3798	3.56	5546	4.95
57 La	5144	11	5062	6.52	4123	3.6	6065	4.95
58 Ce	5365	10.42	5276	6.82	4287	3.92	6325	1.53
63 Eu	6570	10.75	6436	6.48	5176	3.79	7781	5.06
64 Gd	6830	10.75	6686	6.53	5363	3.83	8088	5.12

Fig. 2.15 – Tableau des Raies L de fluorescence X et leurr pourcentage en intensité.

2.7.2 Traitement des données pour les courbes de fluorescence

Un exemple de spectre de fluorescence est présenté dans la figure 2.16. Dans cette cellule, un mélange de chlorure d'euprium ( $\text{EuCl}_3$ ) et de chlorure de cérium ( $\text{CeCl}_3$ ) a été injecté. Dans ce spectre de fluorescence on reconnaît les éléments chimiques contenus dans la solution mais également d'autres éléments qui apparaissent avec différentes raies ( $K_\alpha$  et  $K_\beta$ ) et qui sont dus à la nature du substrat (Si), le calcium (Ca) du à la contamination de l'eau ou à sa présence dans la cellule (ultralène), et tout autre élément se trouvant sur le trajet des rayons X jusqu'au détecteur comme l'argon dans l'air (Ar) et le soufre (S) qui vient éventuellement du nettoyage du substrat si l'on utilise de l'acide sulfurique.

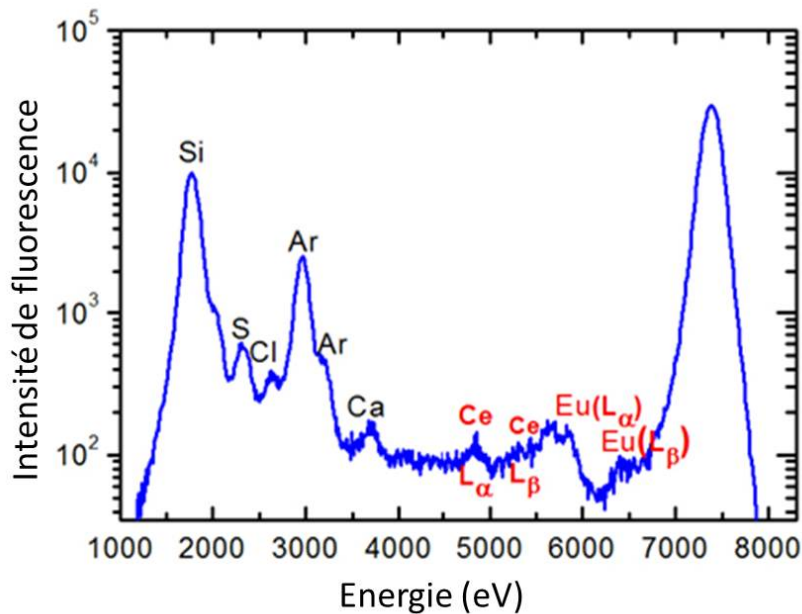


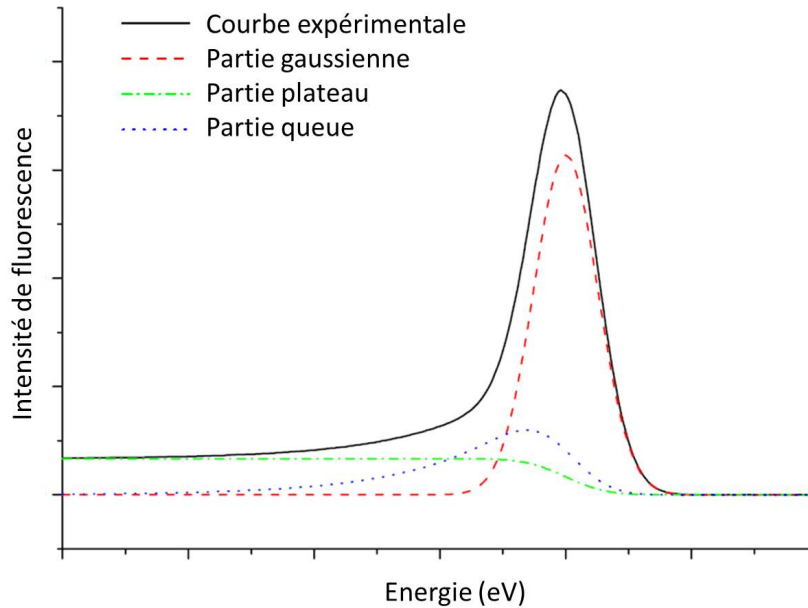
Fig. 2.16 – Spectre de Fluorescence pour un mélange de solutions de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$ .

Les mesures de fluorescence sont complexes. Il est donc nécessaire de développer des algorithmes basés sur les phénomènes physiques pour s'implifier l'analyse des données. Nous nous sommes basés essentiellement sur deux principaux codes numériques écrits en python par les membres de notre équipe, Jean Daillant et Luc Girard.

- Un premier programme qui permet d'identifier d'une manière rigoureuse la composition élémentaire du spectre de fluorescence, détecté grâce à l'onde stationnaire créée à l'interface, en fonction de l'angle d'incidence rasante .
- Un deuxième programme qui permet d'extraire le profil de densité et de déterminer la distribution des ions à l'interface.

Dans ce paragraphe nous nous intéressons à la description du premier programme. Il a pour but d'interpréter les spectres de fluorescence en utilisant un modèle relativement simple qui sera détaillé par la suite et des techniques mathématiques comme la méthode d'analyse des moindres carrés linéaire et l'algorithme de Levenberg-Marquardt non linéaire, qui sont basés sur la mini-

misation d'une fonction dépendant de plusieurs variables, pour ajuster ce modèle. Cela nous a conduit à l'élaboration d'un modèle qui combine une gaussienne (dont le maximum se situe à la valeur de l'énergie de fluorescence) ou une pseudo-courbe de voigt, une partie appelée plateau et une partie appelée queue. Ce modèle qui suit la référence [45] est basé sur la physique de la détection. Grâce à celui-ci l'évaluation du spectre complexe est facilitée et l'ajustement est plus robuste avec moins de paramètres.



**Fig. 2.17** – Modèle utilisé pour traiter les spectres de fluorescence contenant les différentes parties.

La fonction de réponse du détecteur, comme indiqué dans la figure 2.17, est donc modélisée par la somme d'une gaussienne, le plateau et la fonction exponentielle de la queue.

On attribue à chacune des 3 parties une fonction ainsi que des paramètres qui lui sont propres [45] : la gaussienne  $G(i, E_{jk})$  pour un élément  $j$  d'énergie  $E_{jk}$  où  $k$  est la raie de l'élément  $j$  dans un canal  $i$  du détecteur, la fonction plateau (Shelf)  $S(i, E_{jk})$  et la fonction queue (Tail)  $T(i, E_{jk})$ .  $f_S$  et  $f_T$  sont respectivement les coefficients des parties plateau et queue. Par exemple pour l'Aluminium  $j = Al$ , on a deux raies donc  $k=1,2$  et les énergies sont donc  $E_{Al,1}=1485\text{eV}$  et  $E_{Al,2}=1557\text{eV}$  d'après de tableau 2.14.

Ainsi la contribution de tous les pics du signal observé sur un canal  $i$  peut alors être écrit comme suit

$$y(i) = \sum_{j=1}^n A_j \sum_{k=1}^{n(j)} R_{j,k} [G(i, E_{jk}) + f_S S(i, E_{jk}) + f_T T(i, E_{jk})], \quad (2.62)$$

où  $A_j$  est l'amplitude du pic de l'élément  $j$  dans la liste de tous les éléments chimiques  $n$  sur laquelle va se baser l'ajustement,  $R_{j,k}$  est le pourcentage de la raie  $k$  défini auparavant dans les tableaux 2.14 et  $n(j)$  est la somme de toutes les raies pour chaque élément  $j$ . Pour faciliter, reprenons l'exemple de l'élément  $Al$ . Dans ce cas  $n(j)=2$  et  $R_{j,k}$  sont  $R_{Al,1}=100\%$  et  $R_{Al,2}=1.32\%$ .



On a

$$G(i, E_{jk}) = \frac{Gain}{\sqrt{2\pi}\sigma_{jk}} \exp - \frac{(E_i - E_{jk})^2}{2\sigma_{jk}^2}, \quad (2.63)$$

où  $\sigma_{jk}$  est la largeur du pic,  $E_i$  est l'énergie au canal  $i$ , et  $Gain$  est le gain du détecteur. Les énergies sont exprimées en électron-Volt.

$$S(i, E_{jk}) = \frac{Gain}{2E_{jk}} \times \text{erfc}\left(\frac{E_i - E_{jk}}{\sqrt{2}\sigma_{jk}}\right), \quad (2.64)$$

et

$$T(i, E_{jk}) = \frac{Gain}{2\beta\sigma_{jk}} \exp\left(\frac{E_i - E_{jk}}{\beta\sigma_{jk}} + \frac{1}{2\beta^2}\right) \times \text{erfc}\left(\frac{E_i - E_{jk}}{\sqrt{2}\sigma_{jk}} + \frac{1}{2\beta^2}\right). \quad (2.65)$$

$\beta$  est la pente de la fonction de queue et  $\text{erfc}$  est la fonction d'erreur complémentaire.

La partie plateau ajoute un paramètre supplémentaire,  $f_S$ , tandis que la partie queue nécessite deux paramètres,  $f_T$  et  $\beta$ .

La largeur du pic  $\sigma_{jk}$  comprend la contribution du bruit électronique et la résolution du détecteur intrinsèque due à la production d'une paire d'électron-trou et donnée par l'expression suivante

$$\sigma_{jk} = \sqrt{\left(\frac{Noise}{2\sqrt{2\ln 2}}\right)^2 + \varepsilon \cdot \text{Fano} \cdot E_{jk}}, \quad (2.66)$$

avec  $Noise$  est la contribution du bruit électronique exprimée en keV. Fano représente le facteur Fano ( $\sim 0.1$  pour le Si) qui peut être considéré comme une sorte de rapport bruit-signal mesurant la fiabilité.  $\varepsilon$  est l'énergie moyenne pour créer une paire de porteurs de charge dans le détecteur.

On remarque que  $S(i, E_{jk})$  est une convolution de la fonction d'erreur complémentaire avec une gaussienne alors que  $T(i, E_{jk})$  est une convolution de la fonction d'erreur complémentaire avec une exponentielle.

Des études ont montré [46] que les paramètres des parties queue et plateau dépendent de l'énergie et fortement du coefficient d'atténuation de masse du matériau du détecteur  $\mu_{Si}(E_{jk})$  qui lui aussi dépend de l'énergie. Il est donc possible de réduire le nombre de paramètres d'ajustement de manière significative.

Par conséquent, nous avons des relations qui décrivent  $f_S$  et  $f_T$  en fonction de l'énergie et du coefficient d'atténuation de masse comme suit [46] :

$$f_S = (a_0 + a_1 E_{jk}) \times \mu_{Si}(E_{jk}), \quad (2.67)$$

et

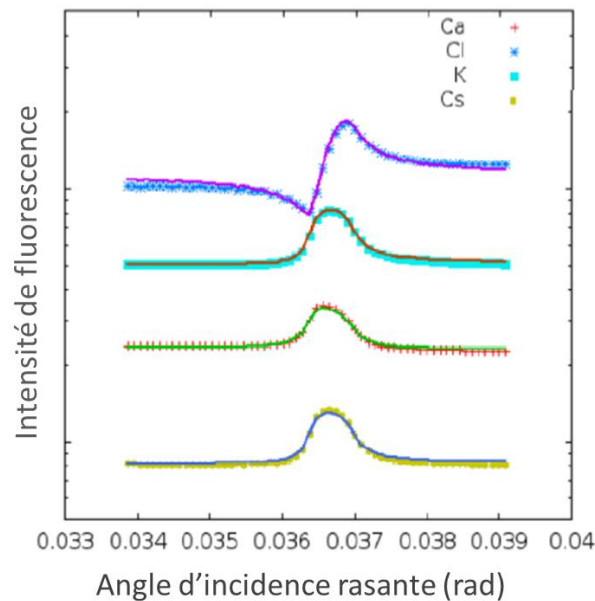
$$f_T = b_0 + b_1 \mu_{Si}(E_{jk}), \quad (2.68)$$

où  $a_0$  et  $a_1$  sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de  $f_S$ .

$b_0$  et  $b_1$  sont respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de  $f_T$ .

Le programme écrit en python, se base en premier lieu sur ce modèle constitué des différentes parties. En deuxième lieu, une optimisation par la méthode des moindres carrés et l'algorithme de Levenberg-Marquardt a été programmée pour ajuster ce modèle aux données expérimentales. L'ajustement joue plus précisément sur les paramètres de la gaussienne comme  $\sigma_{jk}$ , la largeur du pic, de la partie plateau comme  $a_0$  et  $a_1$  et la partie queue comme  $\beta$ ,  $b_0$  et  $b_1$ . On répète la procédure plusieurs fois en utilisant à chaque itération les nouvelles valeurs actualisées des paramètres afin d'obtenir un meilleur ajustement.

L'ajustement des courbes de fluorescence en fonction des énergies se fait pour différents angles. Nous rappelons que nous travaillons sur un intervalle d'angles autour du pic de Bragg. Si on regarde alors individuellement l'ajustement des éléments chimiques identifiés, on peut obtenir l'évolution de l'intensité de fluorescence en fonction des angles pour chacun d'eux. Un exemple est donné dans la figure 2.18 qui présente la forme des pics de fluorescence. Ce spectre sera présenté en détail dans le chapitre 4 pour expliquer comment l'obtenir et le traiter.



**Fig. 2.18** – Intensité de fluorescence pour différents éléments chimiques en fonction de l'angle d'incidence rasante autour du pic de Bragg.

Les courbes de fluorescence (figure 2.18) pour les différents éléments nous donnent en premier lieu des informations sur l'épaisseur du film liquide (solution épaisse ou fine). Dans le cas où la courbe de fluorescence suit le pic de Bragg, la solution présente une distribution massique des ions dont les effets de surface sont très faibles et difficilement détectables. C'est pour cette raison que nous cherchons à diminuer les épaisseurs en confinant nos liquides. Dans le cas où la courbe de fluorescence présente une forme légèrement différente et un décalage par rapport au pic de Bragg, c'est le signe des effets de surface et une indication de la position de l'ion par rapport à la multicouche.

### 2.7.3 Mesure de fluorescence

#### 2.7.3.1 Choix du détecteur

Le détecteur (Si) est largement utilisé dans les techniques de spectrométrie à rayons X énergie dispersive tels que EDXRF (fluorescence des rayons X à énergie dispersive), PIXE (émission des rayons X induite par des particules). C'est un détecteur à quatre éléments (Silicon drift) avec une fenêtre en béryllium de  $12.5\mu\text{m}$  d'épaisseur. Il offre une résolution de l'énergie et des performances supérieures à haut débit pour améliorer la performance analytique totale du système de spectrométrie. Il contient également des préamplificateurs de charge et un système de stabilisation de la température, ce qui élimine les problèmes liés à la variation de la température ambiante (Fig. 2.19).

#### Vortex®-ME4 X ray-Detector



**Fig. 2.19** – Détecteur à quatre éléments utilisé sur la ligne Diffabs et placé perpendiculairement à notre cellule.

#### 2.7.3.2 Configuration géométrique

Nous allons présenter dans ce paragraphe la configuration géométrique utilisée dans nos expériences pour effectuer la spectroscopie d'absorption des rayons X en incidence rasante. Cette géométrie est appropriée à une étude d'interfaces sous une couche de liquide d'épaisseur définie dont la diffusion et la fluorescence sont fortement atténuées. Cette configuration permet d'obtenir le signal de fluorescence de la couche de surface sans avoir une forte contribution de la diffusion élastique [47] qui peut saturer le détecteur.

Pour réduire au minimum la contribution de diffusion élastique, le détecteur de fluorescence doit être placé pour collecter les photons dans un angle solide centré sur la direction du vecteur de polarisation des rayons X entrants. Pour le rayonnement Synchrotron, le détecteur doit être placé dans le plan horizontal. Par contre, l'échantillon peut être placé dans les deux directions ou autour de l'axe  $z$ . Ces deux configurations présentées dans la figure 2.20 sont les plus faciles

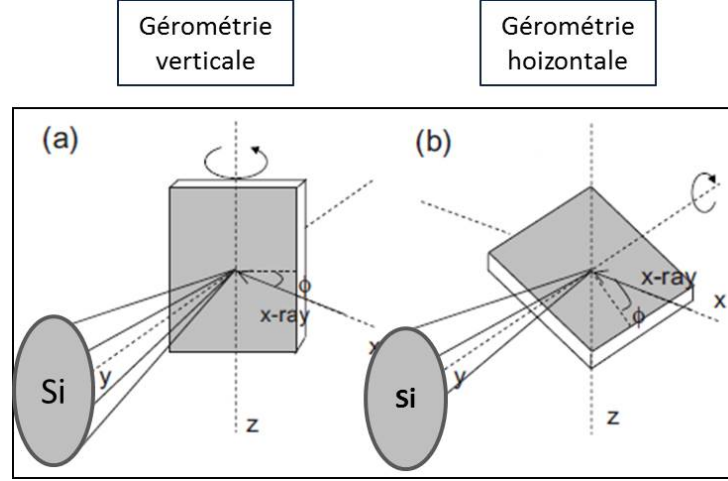


Fig. 2.20 – Configuration géométrique horizontale et verticale.

et pratiques. Pour nos expériences, nous avons choisi essentiellement la configuration verticale.

#### 2.7.4 Calcul de l'intensité de fluorescence

Pour calculer l'intensité de fluorescence, nous décomposons le système en couches, et sommes les intensités de fluorescence provenant de chaque couche.

L'intensité de fluorescence  $I_p(\theta)$  à l'angle  $\theta$  pour l'élément  $p$  est [48] :

$$I_p(\theta) = B \sum_{j=0}^s \int_{h_{j+1}}^{h_j} \rho_{p,j}(z) T_{p,j}(z) |E_j(z)|^2 dz, \quad (2.69)$$

où  $B$  est un facteur dépendant de l'angle  $\theta$  et déterminé par le rendement de fluorescence, l'efficacité de détection, et des facteurs géométriques.

$\rho_{p,j}(z)$  est la densité locale de l'élément  $p$  dans la couche  $j$ ,  $T_{p,j}(z)$  est la transmission de la fluorescence émise par l'élément  $p$  dans la couche  $j$  jusqu'au détecteur, et  $E_j(z)$  est le champ électrique dans la couche  $j$ .

Les profils de concentration que nous cherchons à déterminer sont d'épaisseur nanométrique. La transmission de l'intensité de fluorescence va donc essentiellement dépendre de l'absorption dans le film d'ultralene confinant la solution et dans le trajet jusqu'au détecteur. Elle sera approximativement la même pour un élément donné quelle que soit la couche  $j$  dans laquelle il se trouve :  $T_p(z) \approx T_{p,j} \approx T_p$ .

On définit également l'épaisseur des couches de telle sorte que la densité locale soit constante :  $\rho_p(z) = \rho_{p,j}$ .

On obtient finalement l'expression suivante :

$$I_p(\theta) = BT_p \sum_j \int_{h_{j+1}}^{h_j} |E_j(z)|^2 dz. \quad (2.70)$$

On rappelle que le champ électrique s'écrit

$$E_j(x, z) = (U(k_{z,j}, z) + U(-k_{z,j}, z)) \exp e^{+i(\omega t - k_{x,j}x)}, \quad (2.71)$$

$$E_j(x, z) = (A_j^+ e^{ik_{z,j}z} + A_j^- e^{-ik_{z,j}z}) e^{+i(\omega t - k_{x,j}x)}, \quad (2.72)$$

et il peut être calculé en utilisant le formalisme matriciel expliqué et développé précédemment dans ce chapitre. Cette approche permet d'écrire l'amplitude du champ électrique en tout point dans la couche  $j$ .

### 2.7.5 Calcul de l'amplitude du champ électrique pour une seule couche

Sachant que la norme de  $e^{+i(\omega t - k_{x,j}x)}$  est égale à 1 et que  $k_z$  est complexe  $k_z = k_z^r + ik_z^i$  et après développement de l'Eq. (2.72) on a alors :

$$\begin{aligned} \int_0^h |E(z)|^2 dz &= \int_0^h |A^{+*} A^+| \exp(-2k_z^i z) dz \\ &+ \int_0^h |A^{-*} A^-| \exp(2k_z^i z) dz \\ &+ \int_0^h |A^{+*} A^-| \exp(-2ik_z^r z) dz \\ &+ \int_0^h |A^+ A^{-*}| \exp(2ik_z^r z) dz \end{aligned} \quad (2.73)$$

Après une simple intégration on obtient :

$$\begin{aligned} \int_0^h |E(z)|^2 dz &= \frac{|A_j^+|^2}{2k_z^i} [1 - \exp(-2k_z^i h)] \\ &+ \frac{|A_j^-|^2}{2k_z^i} [\exp(2k_z^i h) - 1] \\ &+ \frac{|A_j^{+*} A_j^-|}{2ik_z^r} [1 - \exp(-2ik_z^r h)] \\ &+ \frac{|A_j^+ A_j^{-*}|}{2ik_z^r} [\exp(2ik_z^r h) - 1] \end{aligned} \quad (2.74)$$

Pour obtenir les  $A_j$ , on multiplie tout d'abord les matrices de 0 à m-1 en s'arrêtant après la transmission sur le substrat qui est le milieu m-1. Le nombre de matrices de transmission et de propagation est m-2. On obtient (résultat déjà démontré) :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,0}, Z_1 = 0) \\ U(-k_{z,0}, Z_1 = 0) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U(k_{z,s}, Z_s) \\ U(-k_{z,s}, Z_s) \end{bmatrix}. \quad (2.75)$$

Sachant que la réflexion par la face inférieure du substrat est nulle, à cette étape du calcul et au niveau du substrat, le champ électrique réfléchi est nul et le champ électrique transmis est connu et égal à :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,s}, Z_s) \\ U(-k_{z,s}, Z_s) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1/M_{22} \end{bmatrix}. \quad (2.76)$$

En deuxième lieu, pour calculer le champ dans la couche  $j$ , on part du substrat et on fait les multiplications de matrices en remontant les couches par la relation vue précédemment qui relie la couche  $j$  et la couche  $j + 1$  :

$$\begin{bmatrix} U(k_{z,j}, Z_{j+1}) \\ U(-k_{z,j}, Z_{j+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p_{j,j+1} & m_{j,j+1} \\ m_{j,j+1} & p_{j,j+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U(k_{z,j+1}, Z_{j+1}) \\ U(-k_{z,j+1}, Z_{j+1}) \end{bmatrix}, \quad (2.77)$$

jusqu'à obtenir les  $A_j^\pm$ . On a alors tous les éléments pour calculer l'intensité de fluorescence des ondes stationnaires.



# 3

## Expériences (système étudié)

### Sommaire :

---

<b>3.1</b>	<b>Généralités sur le Synchrotron</b>	<b>76</b>
<b>3.2</b>	<b>Les lignes de lumière utilisées</b>	<b>76</b>
<b>3.3</b>	<b>Multicouche</b>	<b>77</b>
3.3.1	Description de la multicouche et choix du couple Si/W	77
<b>3.4</b>	<b>Techniques de fabrication des cellules fluidiques</b>	<b>78</b>
3.4.1	Membrane de nitrure de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4$	80
3.4.2	Membrane flexible ultralène	81



### 3.1 Généralités sur le Synchrotron

Les mesures présentées dans ce chapitre ont été effectuées sur les lignes de lumière DiffAbs et SIRIUS du Synchrotron SOLEIL "Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE". C'est un Synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération situé sur le plateau de Saclay, à Saint-Aubin (Essonne).



**Fig. 3.1** – Vue de dessus du Synchrotron SOLEIL.

L'intérêt de coupler la spectroscopie d'absorption des rayons X aux mesures de diffraction est d'assurer que les deux expériences sont réalisées sur la même région de l'échantillon, dans des conditions physico-chimiques tout à fait identiques, ce qui est très important pour établir des corrélations entre les informations fournies par les deux types de mesures.

### 3.2 Les lignes de lumière utilisées

Les deux lignes de lumière utilisées ont sensiblement le même équipement si ce n'est que la ligne DiffAbs permet de travailler avec un faisceau dont la gamme d'énergie est comprise entre 3 keV et 23 keV et SIRIUS avec un faisceau dont la gamme d'énergie est comprise entre 1.4 keV et 10 keV. Elles possèdent toutes les deux un monochromateur à double cristal qui permet de sélectionner les énergies désirées. Les cristaux sont des Siliciums orientés (111). Le faisceau incident standard a une taille de 300  $\mu\text{m}$  sur l'échantillon. Le système de détection est constitué de quatre éléments SDD (Silicon Drift Detector) pour la détection de la fluorescence, un détecteur par scintillation, d'une photodiode APD (Avalanche Photo Diode) et une camera 2D. Un goniomètre à 6 axes est placé pour positionner l'échantillon. La ligne DiffAbs est équipée d'un système de microfocalisation du faisceau permettant d'effectuer des cartographies de fluorescence

(EXAFS, XANES) avec une taille de ( $10 \mu m \times 10 \mu m$ ).

### 3.3 Multicouche

#### 3.3.1 Description de la multicouche et choix du couple Si/W

Les miroirs multicouches sont de bons candidats pour la réflexion des rayons X très puissants en énergie (quelques keV) [49]. Ces miroirs sont constitués de plusieurs couches qui jouent le rôle de réflecteurs de rayons X.

Nous présentons dans la figure 3.2 la structure des multicouches utilisée au cours de nos expériences d'ondes stationnaires et de fluorescence X. La multicouche consiste en un empilement de deux matériaux, silicium (Si) et tungstène (W) déposés sur un substrat de silicium. La multicouche présente une période de  $2.5 \text{ nm}$  qui va fixer la résolution de nos expériences à quelques Å et est formée de 150 couches. Une fine couche de chrome (Cr) de  $4.5 \text{ Å}$  suivi d'une couche de  $14 \text{ Å}$  de silicium finissent la multicouche. La couche de chrome servira de référence pour la fluorescence.

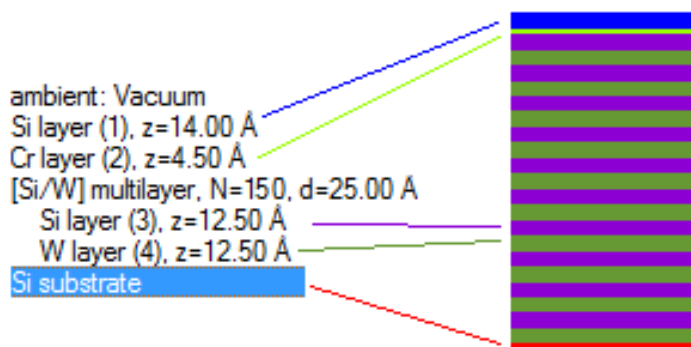


Fig. 3.2 – Structure de la Multicouche donnée par le fournisseur.

Une meilleure réflectivité est obtenue pour une faible absorption et une forte réflectivité pour chacune des interfaces. En d'autres termes le couple de matériau doit présenter un fort contraste d'indice optique.

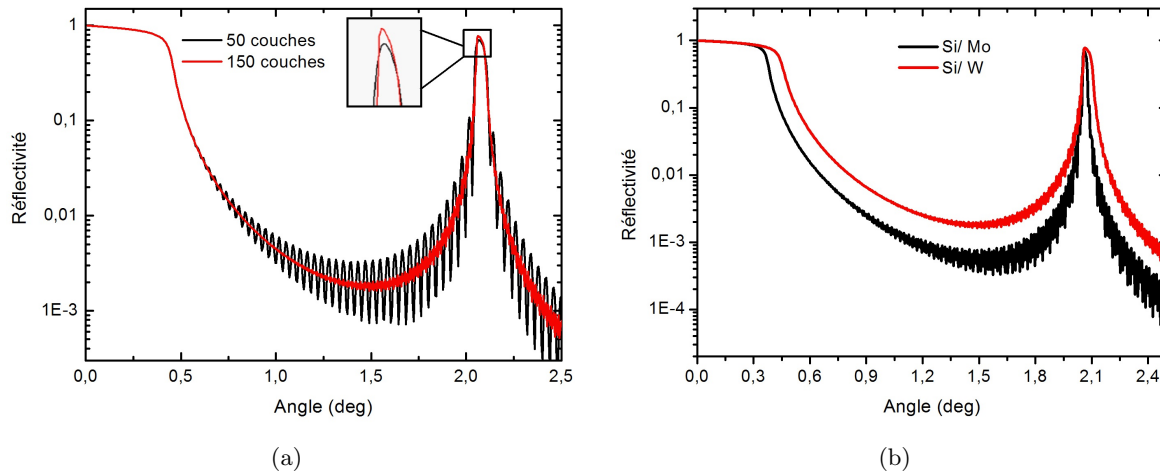
Un des matériaux est léger et transparent (Silicium) et un deuxième est lourd et absorbant (Tungstène). Le couple de matériaux optimise l'intensité réfléchi qui dépend du domaine d'énergie et de l'incidence visée.

La courbe 3.3(b) illustre un exemple de deux couples : Silicium/Tungstène (Si/W) et Silicium/Molybdène (Si/Mo). Bien que ces deux couples de matériaux présentent des caractéristiques similaires en réflectivité [50], nous avons cependant choisi le couple Si/W pour des raisons de compatibilité et de facilité de nos expériences en fluorescence. En effet le molybdène (Mo) fluoresce dans la gamme d'énergie de notre étude.

D'autre part l'intensité de réflectivité varie avec le nombre de couches traversées. Nous présentons dans la figure 3.3(a) une multicouche à 50 couches Si/W et une deuxième avec 150 couches Si/W. Le nombre de périodes joue un rôle important dans l'intensité de la réflectivité.

Au pic de Bragg l'intensité réfléchie est plus importante lorsque le nombre de couches est plus important.

Un des paramètres majeurs ayant aussi une influence sur le taux de réflectivité est la qualité des interfaces et donc leurs rugosités. L'ensemble de ces critères améliore l'efficacité de la structure globale de la multicouche.



**Fig. 3.3** – (a) Réflectivité d'une Multicouche de Si/W pour 50 et 150 couches à 7000 eV.  
(b) Réflectivité de différentes Multicouches : Si/Mo et Si/W pour 150 couches à 7000 eV.

### 3.4 Techniques de fabrication des cellules fluidiques

Une partie de ce travail de thèse a consisté à concevoir et fabriquer des cellules fluidiques pour le confinement des solutions ioniques. Plusieurs approches ont été envisagées. Dans un premier temps nous nous sommes tournés vers les techniques de micro/nanofabrication [51] pour créer des espaceurs nanométriques dans lesquels les mélanges de sels sont injectés. Nous avons utilisé principalement des membranes commerciales en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

Dans un second temps, nous avons utilisé une technique d'assemblage différente avec une membrane flexible en polymère d'ultralène. Nous verrons que c'est cette dernière technique qui a été retenue.

Notons que ce travail se fait dans une salle blanche afin de maintenir de faibles niveaux de particules dans l'air au moment de l'assemblage. Nous utilisons des méthodes spécifiques pour le nettoyage des substrats et des membranes avant l'assemblage. L'un des méthodes est le "nettoyage standard 1" en anglais connu sous le nom de "Standard cleaning RCA" [52]. La solution de nettoyage est composée d'eau déminéralisée MilliQ, d'une solution d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  et du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Les rapports volumiques de la solution de nettoyage utilisée sont de  $5(\text{H}_2\text{O})/1(\text{H}_2\text{O}_2)/1(\text{NH}_4\text{OH})$ . Le mélange est ensuite chauffé à  $75 - 80^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. Les composés nettoyés sont ensuite abondamment rincés dans de l'eau MilliQ.

Cette méthode de nettoyage permet d'éliminer par dissolution les substances organiques en surface par oxydation. D'autres part plusieurs métaux sont dissous et éliminés par l'efficacité de

complexation de l'hydroxyde d'ammonium [52]. Un point délicat de cette méthode est qu'une fois nettoyées les surfaces sont activées et peuvent être re-contaminées très rapidement c'est notamment la raison pour laquelle les nettoyages et les assemblages se font en salle blanche sous une hotte à flux laminaire de catégorie ISO 5 (moins de 800 particules  $>5\mu\text{m}$  par  $\text{m}^3$ ).

Nous avons effectué une mesure en microscopie à force atomique afin d'imager la surface de nos substrats après nettoyage et de vérifier ainsi leur propreté. La figure 3.4 montre que la surface ne présente aucune poussière ou saleté.



**Fig. 3.4** – Mesure d'AFM (image en phase) d'une multicouche après nettoyage.

Dans le cas des espaceurs nanométriques nous avons utilisés des techniques de photolithographie et également de dépôts métallique par vaporisation. Nous avons eu accès à deux méthodes de photolithographie :

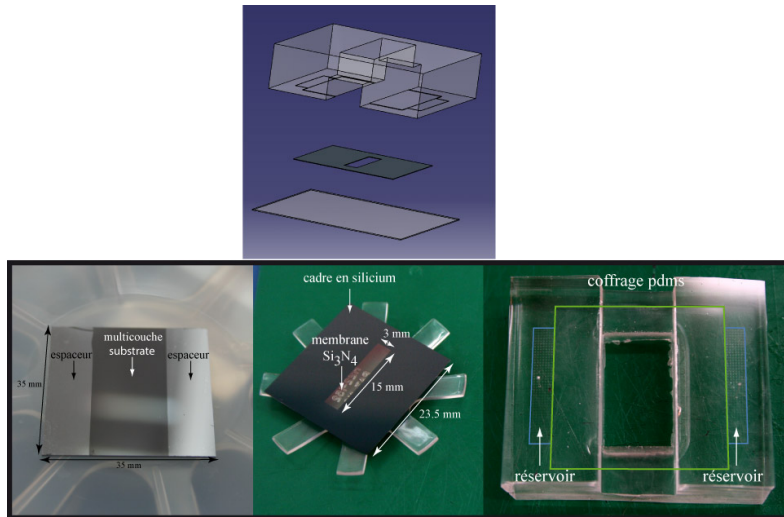
- 1) La photolithographie standard se base sur l'utilisation d'un masque définissant le contour d'une forme bidimensionnelle. La forme géométrique représentée sur le masque est reproduite sur une résine par projection photographique. Cette résine photosensible est déposée par centrifugation (spincoating) sur un substrat en l'occurrence les multicouches dans notre cas. L'épaisseur de la résine et donc de l'espaceur est notamment contrôlée par la vitesse de rotation lors du dépôt. L'insolation par une lampe ultra violet à travers le masque entraîne la réticulation de la résine seulement au niveau des zones insolées (résine dites négative). La résine non réticulée est dissoute dans un solvant appelé développeur.

- 2) L'impression par insolation laser permet de travailler directement sur la résine sans passer par un masque. La taille du faisceau laser défini la résolution spatiale accessible. Les résines et le principe de réticulation restent les mêmes que pour la photolithographie standard.

### 3.4.1 Membrane de nitrure de silicium $\text{Si}_3\text{N}_4$

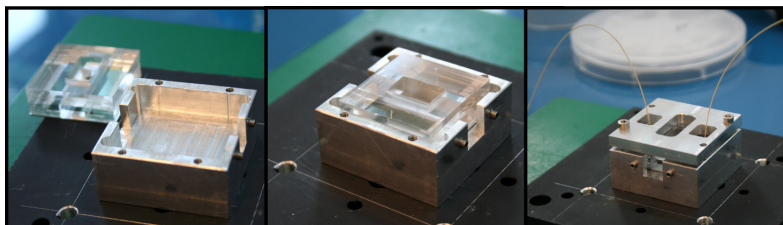
Une première version consiste à fabriquer des espaceurs entre la multicouche et une membrane commerciale de nitrure de silicium. La cellule se décompose de la manière suivante :

- le substrat (ici la multicouche) avec les espaceurs,
- la membrane,
- un coffrage en polydiméthylsiloxane (pdms) pour la connexion fluïdique et pour assurer l'étanchéité.



**Fig. 3.5** – Montage expérimental. Différents éléments d'assemblage : réservoir, ML, support en PDMS.

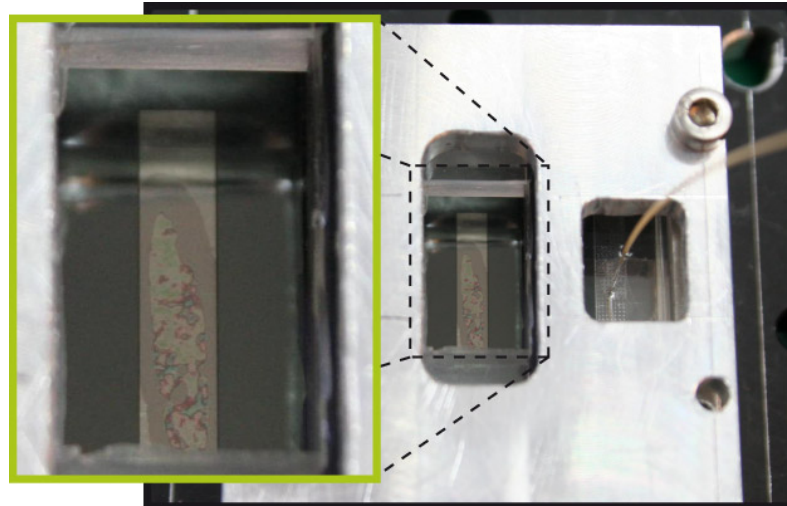
Le principe de l'assemblage ainsi que les différents composants sont montrés sur la figure 3.5. Les espaceurs sont fabriqués soit par dépôt métallique ou bien par photolithographie directement sur la multicouche. Les membranes font 15 mm de longueur, 3 mm de largeur et  $1\mu\text{m}$  d'épaisseur. Elles sont supportées par un cadre en silicium de 23.5 mm x 23.5 mm. Le coffrage est obtenu par réticulation du pdms sur un moule fabriqué par photolithographie : c'est ce qu'on appelle la "Soft Lithography" [53]. Le tout est ensuite inséré dans une pièce métallique (Fig. 3.6) pour ensuite être montée sur la ligne de faisceau X.



**Fig. 3.6** – Montage expérimental : coffrage métallique utilisé pour monter la pièce sur la ligne Diffabs.

Une fois les capillaires connectés, le liquide est amené dans la cellule grâce à des pousse-seringues et la cellule se remplit (Fig. 3.7).





**Fig. 3.7** – Montage expérimental : connexion fluide.

Avec un tel montage nous avons réussi à confiner les liquides sur quelques micromètres uniquement. Nous avons essayé de diminuer la taille des espaceurs mais sans succès. Les membranes se cassaient lors de l'assemblage. Nous pensons que compte tenu de la grande surface à assembler il y avait toujours quelques poussières présentes au moment du montage. Une autre possibilité envisagée est que les membranes présentent une légère flèche qui empêche un assemblage avec un espacement inférieur au micron.

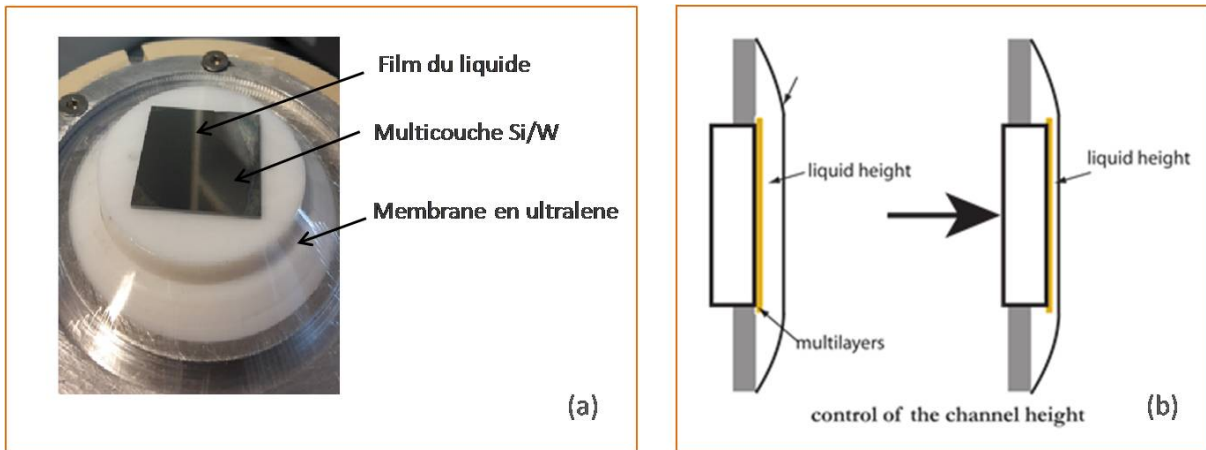
En conclusion bien que nous ayons réussi à fabriquer une cellule fluide confinant le fluide sur quelques micromètres d'épaisseur nous n'avons pas retenu cette solution pour deux raisons. La première est que nous avons remarqué un pic de fluorescence important pour le chlore alors même qu'il n'y avait pas de solution avec des ions chlorure dans la cellule. Nous avons testé deux fabricants différents en stipulant bien que nous ne voulions aucune étape comportant des solutions chlorées lors de la conception notamment le nettoyage se fait souvent avec de l'acide chlorhydrique. Dans les deux cas nous avons toujours trouvé une contamination au chlore dans les membranes. La deuxième raison est que nous voulions obtenir un meilleur confinement i.e. sub-micrométrique.

#### 3.4.2 Membrane flexible ultralène

Compte tenu des problèmes rencontrés nous avons cherché une membrane transparente aux rayons X et avec une faible contamination pour les expériences de fluorescence. De plus, nous avons cherché une membrane moins fragile qui permette de confiner même en présence de particules sub-micrométriques. Notre choix c'est donc porté sur une membrane flexible faite en polymère, l'ultralène, qui a une signature en fluorescence ne présentant pas de pic de chlore. Nous avons donc adopté une nouvelle stratégie pour l'assemblage. La figure 3.8 (a) montre l'assemblage finalisé. Désormais la multicouche est fixée sur un piston en téflon que l'on déplace à l'aide d'une vis micrométrique. La membrane d'ultralène est tendue et placée au-dessus du piston. Un volume de la solution à analyser est déposé sur la multicouche puis la goutte est

confinée contre la membrane.

La figure 3.8 (b) illustre ce principe. La membrane flexible permet de confiner même s'il y a des particules/poussières.



**Fig. 3.8** – (a) Photo de l'assemblage avec l'ultralène. (b) Liquide confiné entre la membrane ultralène et la multicouche.

En revanche l'épaisseur du liquide confiné n'est pas connue et pour chaque expérience nous devons la mesurer par réflectivité X.

Avec ce montage nous avons réussi à confiner des liquides entre 50nm et plusieurs micromètres. La majorité des expériences reportées dans cette thèse ont été obtenues avec cette cellule.







# 4

## Ions monovalents

### Sommaire :

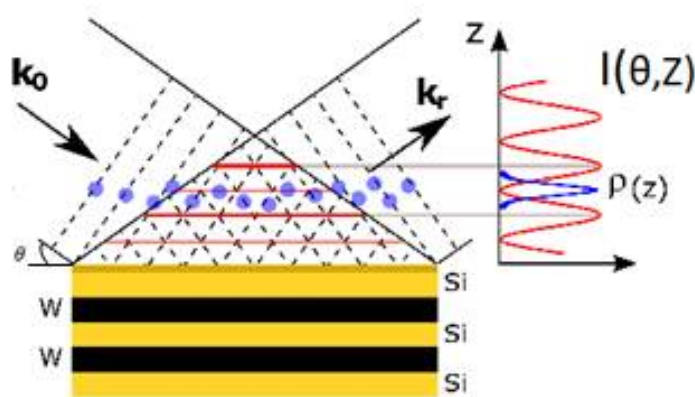
---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>86</b>
<b>4.2</b>	<b>Caractérisation des cellules : Réflectivité des rayons X</b>	<b>86</b>
4.2.1	Référence de réflectivité : Cellule vide	87
4.2.2	Détermination des épaisseurs	91
<b>4.3</b>	<b>Ondes stationnaires</b>	<b>96</b>
4.3.1	Mesures de fluorescence	96
4.3.2	Optimisation des multicouches	97
4.3.3	Mesure du Chlore	99
4.3.4	Autres éléments présents dans la multicouche	100
4.3.5	Solution de KCl et CsCl	100
4.3.6	Différentes formes de l'onde stationnaire	102
4.3.6.1	Sans ions	102
4.3.6.2	En présence d'ions	103
4.3.7	Détermination des profils de distribution des ions	105
4.3.8	Comparaison de l'intensité de fluorescence pour deux épaisseurs : fine et épaisse	105
<b>4.4</b>	<b>Discussion</b>	<b>107</b>
4.4.1	Analyse préliminaire	107
4.4.2	Résolution du modèle de Gouy-Chapman-Stern	108
4.4.3	Partition entre la couche de Stern et la solution	110
4.4.4	Distribution des ions dans la couche de Stern	111
<b>4.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>113</b>
<b>4.6</b>	<b>Annexe</b>	<b>114</b>

## 4.1 Introduction

Le but des expériences décrites dans ce chapitre est de déterminer la distribution d'ions monovalents à l'interface solide/liquide. Deux mesures complémentaires seront considérées : dans un premier temps, c'est l'intensité réfléchie des rayons X, qui est mesurée. La réflectivité nous servira essentiellement à déterminer l'épaisseur de nos cellules, qui est un paramètre essentiel de l'analyse. Nous travaillons en incidence rasante depuis la réflexion totale jusqu'au premier pic de Bragg voire jusqu'au deuxième pic de Bragg pour certaines mesures de réflectivité, d'où une gamme d'angles rasants allant de  $0^\circ$  à  $5^\circ$ .

Dans un deuxième temps, c'est le spectre de fluorescence qui sera mesuré autour du premier pic de Bragg. On analysera ce spectre pour déterminer l'intensité de fluorescence pour chaque élément en fonction de l'angle d'incidence rasante. Ce sont ces courbes qui serviront à déterminer le profil de concentrations élémentaires près de l'interface.



**Fig. 4.1** – Principe de l'onde stationnaire des rayons X - Représentation de la forme de l'onde stationnaire.

L'onde stationnaire représentée sur la figure 4.1 comprend des ventres et des nœuds qui vont se déplacer perpendiculairement à l'interface en fonction de l'angle d'incidence. En analysant la fluorescence, on peut donc remonter à la distribution d'un élément donné.

Comme décrit dans le chapitre 3, notre système est constitué d'une cellule où le film liquide est confiné dans un espace entre la multicouche de Si/W et la fenêtre d'ultralène transparente aux rayons X. Une photo de la cellule montée sur la ligne DIFFABS au synchrotron SOLEIL est présentée sur la figure 4.2.

## 4.2 Caractérisation des cellules : Réflectivité des rayons X

Pour commencer la caractérisation en réflectivité, il est nécessaire de mesurer la réflectivité pour une cellule vide. Cette mesure sera la référence pour les cellules pleines après injection de solutions aqueuses.

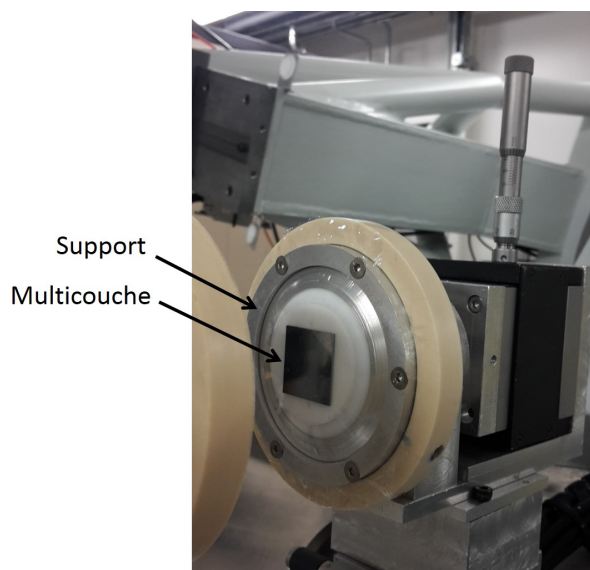


Fig. 4.2 – Photo de la cellule montée sur la ligne Diffabs

#### 4.2.1 Référence de réflectivité : Cellule vide

Comme expliqué dans le chapitre 2, le programme REFLEX, utilisé pour ajuster les courbes de réflectivité, est basé sur un modèle constitué d'un substrat, d'une multicouche, d'une couche de film liquide (eau), et d'une membrane d'ultralène. Ce programme prend en compte plusieurs paramètres d'ajustement tels que la rugosité, l'épaisseur, l'absorption et l'angle critique de chaque matériau du modèle. Le programme optimise ces paramètres afin de déterminer l'épaisseur du film liquide.

On répète l'opération d'optimisation plusieurs fois dans le but de comparer les ajustements et surtout de rectifier les paramètres qui peuvent parfois converger vers des valeurs non raisonnables.

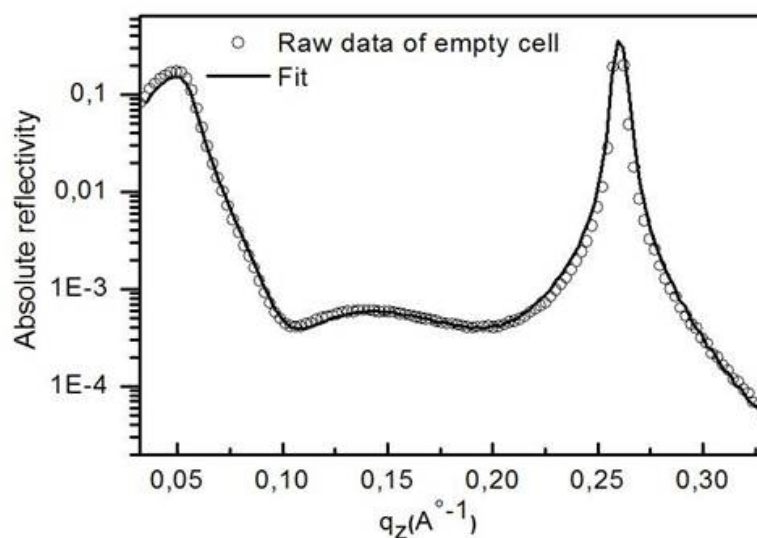


Fig. 4.3 – Réflectivité pour une cellule vide - Courbe de référence ajustée par REFLEX.

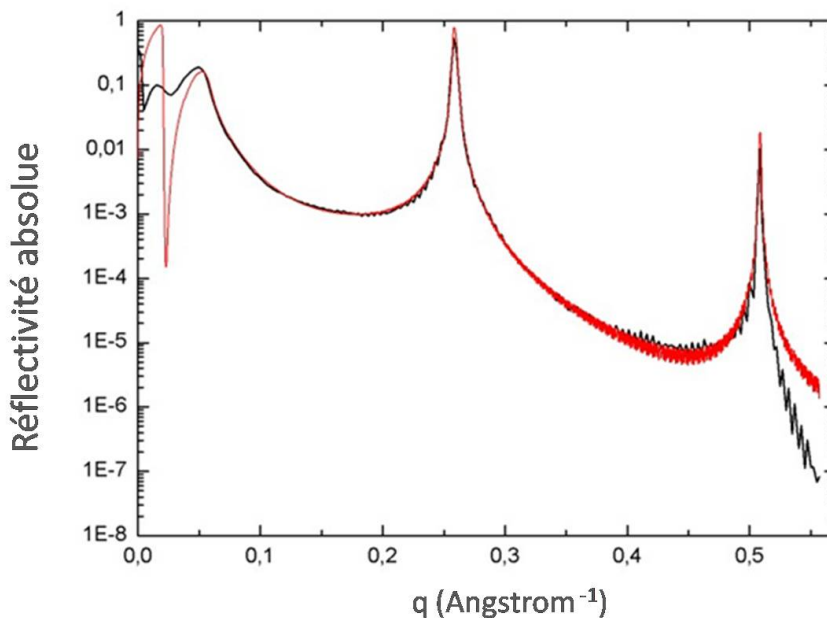
Dans cette partie, nous allons utiliser le programme REFLEX afin d'ajuster les courbes de réflectivité en fonction du module du transfert de vecteur d'ondes :  $q_z = 4\pi \sin \theta / \lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.

La figure 4.3 présente une courbe de réflectivité expérimentale (symboles) ainsi que son ajustement (ligne continue) obtenu par le programme REFLEX.

La courbe présente un plateau pour des angles d'incidence inférieurs à l'angle critique : on est dans le régime de réflexion totale. Une fois l'angle critique dépassé, l'angle d'incidence augmente et l'onde commence à pénétrer dans le matériau. La pénétration des rayons X augmente tandis que la réflectivité diminue.

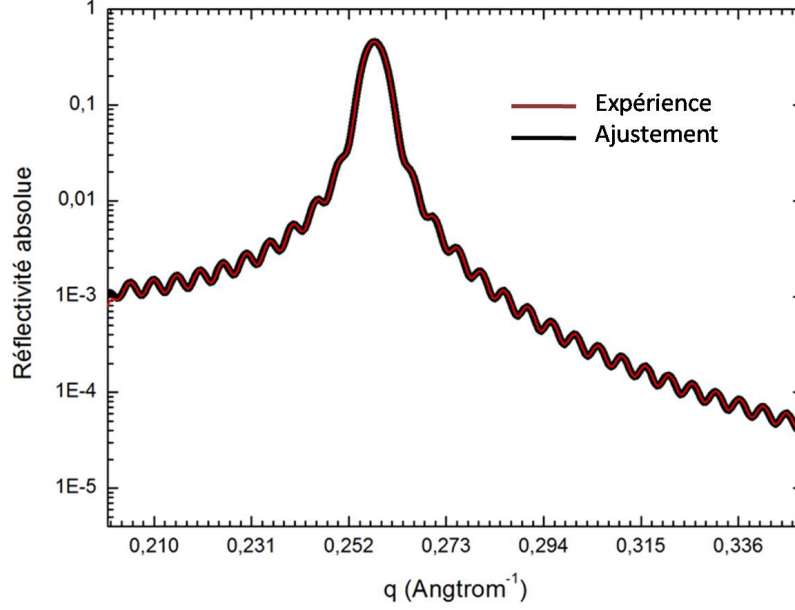
Dans les conditions de Bragg, les interférences entre les ondes réfléchies par les différentes interfaces dans la multicouche deviennent constructives. La profondeur de pénétration diminue fortement et la réflexion du faisceau incident augmente de nouveau pour atteindre un maximum à l'angle de Bragg.

D'une manière analogue la figure 4.4 présente une courbe expérimentale de réflectivité jusqu'au deuxième pic de Bragg. Les données expérimentales sont présentées en noir et leur ajustement est présenté en rouge. La diminution d'intensité observée après le deuxième pic de Bragg est due au fait qu'une partie du faisceau est bloquée par la géométrie du montage. Cela n'a pas d'incidence sur nos expériences car nous nous restreignons au premier pic de Bragg pour les expériences de fluorescence X.



**Fig. 4.4** – Réflectivité d'une cellule vide au second ordre : courbe expérimentale (noir), ajustement (rouge).

Sur une autre courbe de réflectivité mieux ajustée, on zoome autour du premier pic de Bragg sur la courbe de la figure 4.4, nous observons que les oscillations dues à la présence de la multicouche sont très bien ajustées par le modèle (cf figure 4.5).



**Fig. 4.5** – Réflectivité zoomée sur les franges : oscillations claires et bien ajustées de la ML.

Des paramètres comme l'énergie et la taille du substrat sont connus. Ils sont donc fixés dans le programme REFLEX (voir figure 4.6).

La figure 4.7 présente d'autres paramètres obtenus par l'ajustement de la courbe de réflectivité pour une cellule vide.

Les paramètres des vecteurs d'ondes critiques obtenus par REFLEX sont comparés avec les valeurs théoriques calculées, par exemple pour le silicium de densité  $\rho_e = 0.701 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$  et pour une énergie égale à 7000 eV on a :

$$\delta = \frac{r_e}{2\pi} \lambda^2 \rho_e = \frac{2.815 \cdot 10^{-15}}{2\pi} (1.7714)^2 \times (0.701) = 9.85 \cdot 10^{-6}. \quad (4.1)$$

Or

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \sqrt{2 \times 9.84 \times 10^{-6}} = 4.43 \text{ mrad}, \quad (4.2)$$

ce qui donne un vecteur d'onde  $q_c(Si) = 0.0314 \text{\AA}^{-1}$ .

De la même manière on obtient le vecteur d'ondes du tungstène  $q_c(W) = 0.0813 \text{\AA}^{-1}$ .

Si on compare la valeur de  $q_c(Si) = 0.0362 \text{\AA}^{-1}$  de la multicouche donnée par REFLEX à celle calculée  $q_c(Si) = 0.0318 \text{\AA}^{-1}$  on remarque qu'il y a une légère différence expliquée par la diffusion du Silicium dans la couche de Tungstène dans la multicouche.

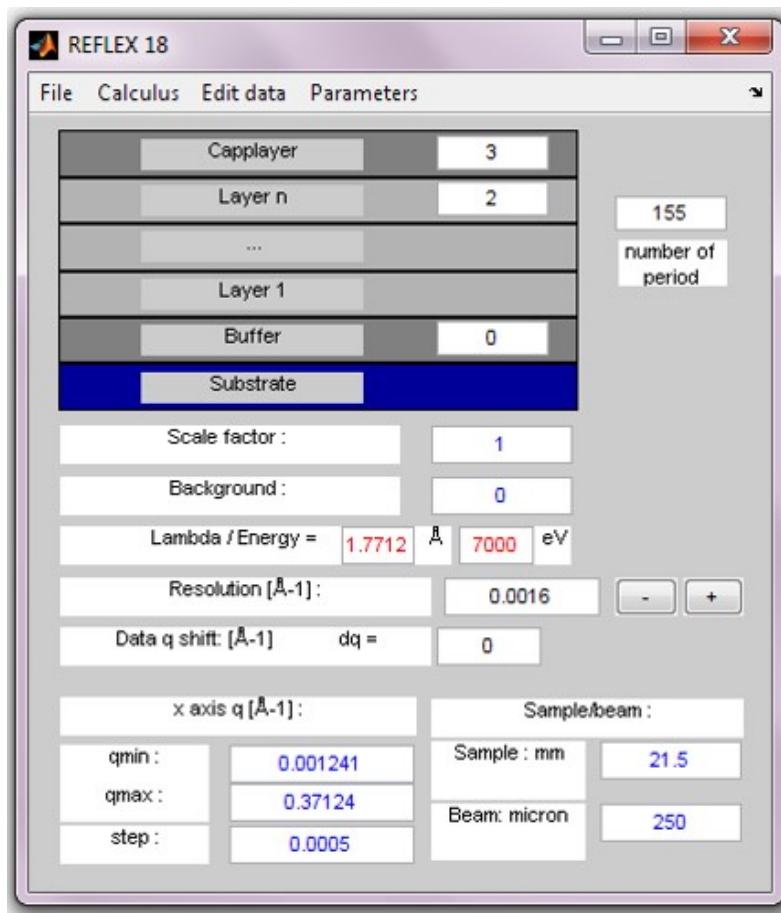


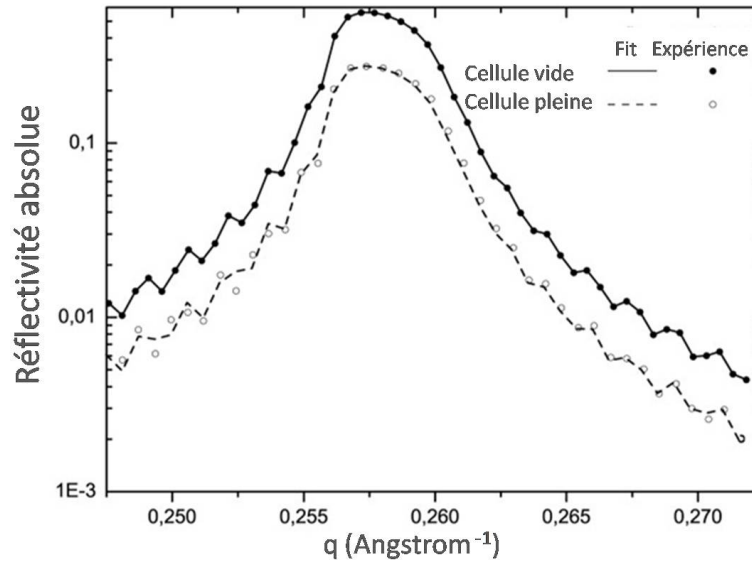
Fig. 4.6 – Paramètres d’entrées pour le programme REFLEX.

qc		roughness	absorption(e-7)	thickness
0.031227	Substrat	1.7782	3.0017	
0.071021	W	1.8443	64.0105	12.4653
0.036246	Si	1.4199	3.0041	12.228
0.049146	Cr	1.4159	35.0091	9.6447

Fig. 4.7 – Quelques paramètres d’ajustement pour une cellule vide (la couche d’air et la membale d’ultralène ne sont pas représentés ici).

### 4.2.2 Détermination des épaisseurs

La manière la plus simple de déterminer l'épaisseur est d'utiliser la loi de Beer-Lambert. Pour une cellule très épaisse (plusieurs  $\mu\text{m}$ ), le chemin traversé par le faisceau dans la solution est long. À l'angle de Bragg la diminution d'intensité est visible (voir figure 4.8) et permet de déterminer l'épaisseur.



**Fig. 4.8** – Réflectivité d'une cellule avant et après injection de solution montrant l'absorption au niveau de l'angle de Bragg et son ajustement par REFLEX.

La diminution de l'intensité lors de l'injection de solution s'explique par l'absorption qui satisfait la loi de Beer-Lambert :

$$I(x) = I_0 \exp -(x/l_{att}), \quad (4.3)$$

avec  $I_0$  l'intensité incidente et  $l_{att}$  la longueur d'atténuation (voir figure 4.9). Dans ce cas :

$$x = 2L = 2e/\sin \theta \quad (4.4)$$

Pour l'eau à 7 keV,  $n = 1 - 4.73 \cdot 10^{-6} - i \cdot 2.12 \cdot 10^{-8}$ ;  $\beta = 2.12 \cdot 10^{-8}$ .  
 $\mu = 4 \pi \beta / \lambda = 1505 \text{ m}^{-1}$  et  $l_{att} = 664 \mu\text{m}$ .

Si on remplace l'équation (4.4) dans l'équation (4.3) on obtient :

$$e = \frac{1}{2} \ln \frac{I_0}{I} l_{att} \sin \theta \quad (4.5)$$



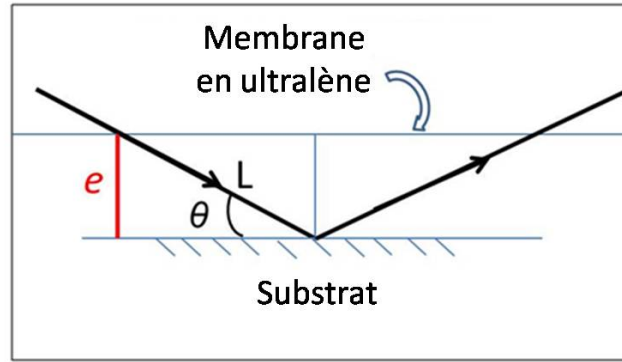


Fig. 4.9 – Représentation du chemin traversé par le faisceau X à travers notre système qui peut être décrit par la loi de Beer Lambert.

Prenons l'exemple de la courbe de réflectivité de la figure 4.10 d'épaisseur  $e = 5\mu m$  obtenue par REFLEX, la loi de Beer-Lambert donne :

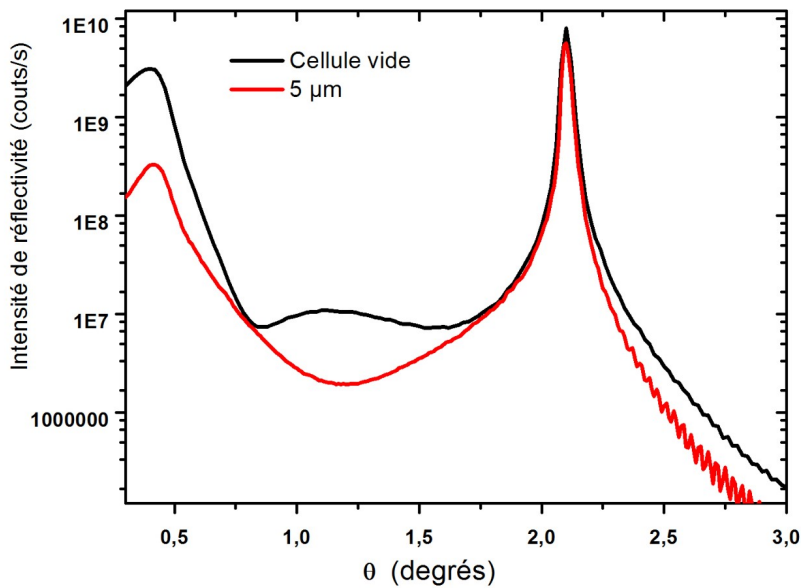
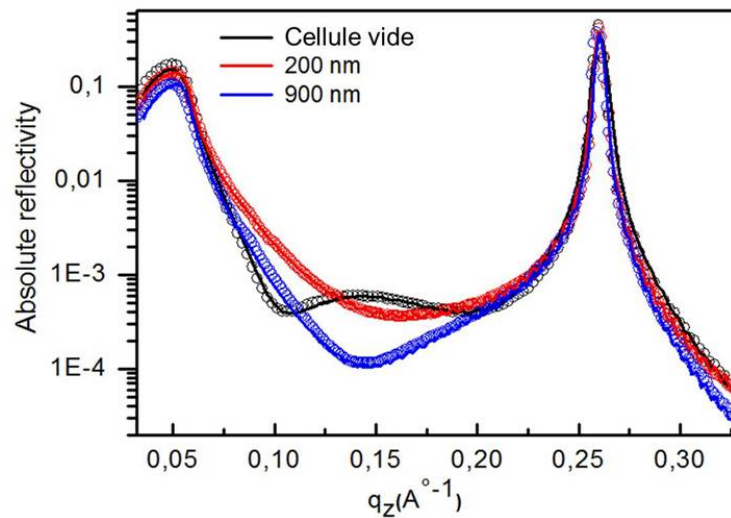


Fig. 4.10 – Réflectivité pour une cellule d'épaisseur  $5\mu m$  en fonction des angles d'incidence rasante.

$$e = \frac{1}{2} \ln \frac{8.18 \cdot 10^9}{5.72 \cdot 10^9} \times 664 \times \sin(2.1^\circ) = 4.35\mu m. \quad (4.6)$$

Ce résultat est donc en accord avec le résultat obtenu avec l'ajustement donné par le programme REFLEX. Pour une couche très épaisse (figure 4.10), l'intensité à l'angle critique peut en effet être réduite d'un ordre de grandeur par rapport à la cellule vide : le faisceau réfléchi de rayons X a en effet traversé plusieurs centaines de micromètres de solution absorbante.

En pratique, on utilise le fit complet des courbes de réflectivité. La figure 4.11 montre trois courbes de réflectivité : une cellule vide présentée en noir (référence) et deux cellules d'épaisseurs différentes. Les données expérimentales sont présentées en symboles alors que l'ajustement est en ligne continue. Si on regarde les courbes des cellules de 200nm et 900nm d'épaisseur comparées à la cellule vide (courbe noire) le décalage, dû à l'absorption après injection, est plus visible autour de l'angle critique ( $q \simeq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ) qu'au pic de Bragg où la trajectoire dans l'eau est plus courte (angle d'incidence plus élevé). L'épaisseur peut être déterminée à partir de la forme de la courbe de réflectivité dans cette zone.



**Fig. 4.11** – Réflectivité pour deux cellules d'épaisseurs différentes et son ajustement par REFLEX.

On remarque tout de même un changement net de la forme des courbes entre les vecteurs d'ondes  $q_z \simeq 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  et  $q_z \simeq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ . L'origine de ce changement est le contraste entre le substrat, l'eau et l'ultralène avant et après injection de solution.

La décroissance de l'intensité au-dessous de l'angle critique est due à un effet géométrique. À des angles très rasants, l'empreinte du faisceau est supérieure à la surface de l'échantillon de sorte que seulement une partie de l'intensité est réfléchi. Une correction doit alors être appliquée pour décrire cette partie de la courbe de réflectivité.

Quand la différence entre les épaisseurs est de l'ordre de quelques centaines de nm, la détermination d'épaisseur est plus difficile car l'absorption dans la solution est faible. La figure 4.12 montre qu'autour de l'angle critique ( $q \simeq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ), les deux courbes des cellules pleines (220 et 380nm) sont très proches, ce qui rend la détermination des épaisseurs moins précise.

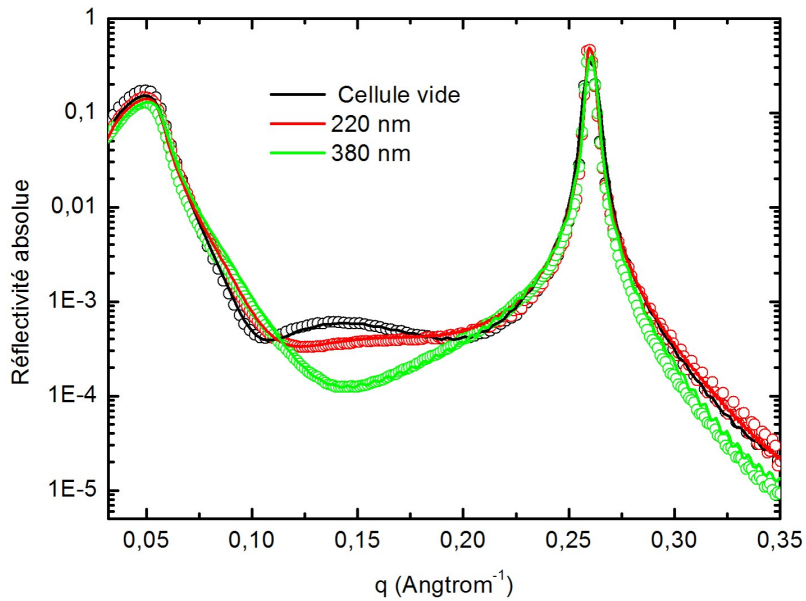


Fig. 4.12 – Réflectivité pour deux cellules d'épaisseurs différentes et son ajustement par REFLEX.

La détermination devient encore plus difficile pour des épaisseurs de l'ordre de 100nm. En effet, comme le montre la figure 4.13, il est difficile de distinguer entre la courbe de référence et celle de la cellule pleine : les deux courbes se superposent au niveau de l'angle critique, d'où la limite du programme d'ajustement pour déterminer les épaisseurs.

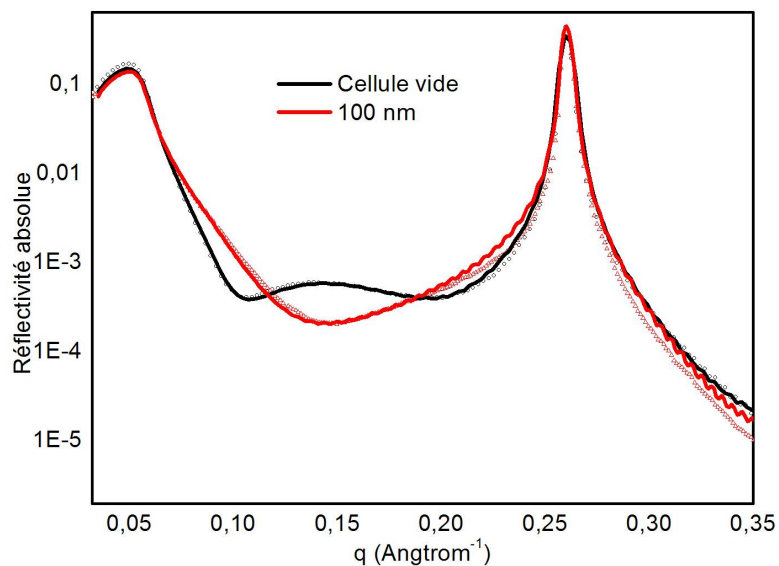
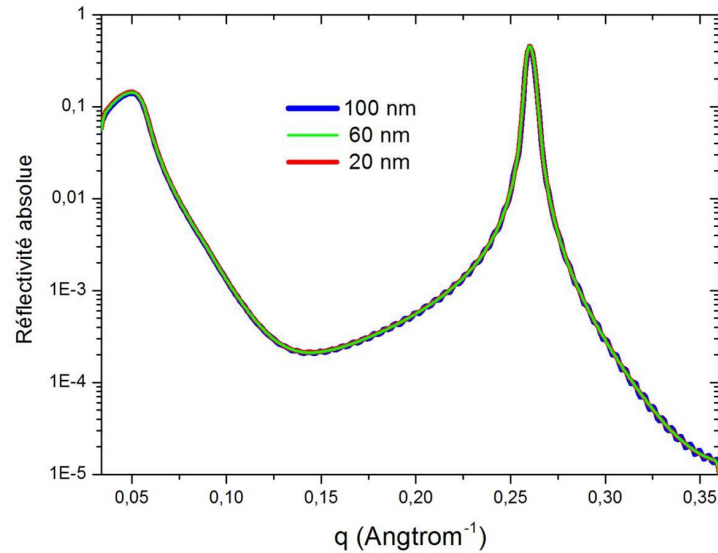


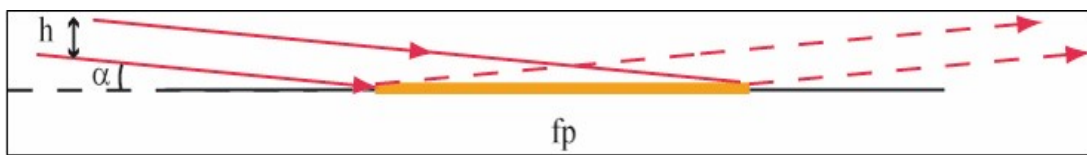
Fig. 4.13 – Réflectivité pour une cellule de 100 nm et son ajustement par REFLEX.

Pour des épaisseurs inférieures à  $100\text{nm}$ , nous avons calculé les courbes de réflectivité pour  $60\text{nm}$  et  $20\text{nm}$  par REFLEX. Il est bien clair que nous ne pouvons plus distinguer entre les épaisseurs à cette échelle (voir figure 4.14).



**Fig. 4.14** – Réflectivité calculée par REFLEX pour des épaisseurs fines.

Il faut également noter que l'épaisseur calculée est une valeur moyenne sur une surface du substrat qu'on définit comme l'empreinte du faisceau, notée  $f_p$  et illustrée dans la figure 4.15.



**Fig. 4.15** – Représentation graphique de l'empreinte du faisceau X.

Dans le cas où l'on travaille avec une multicouche de période  $2,5\text{nm}$  et un pic de Bragg de  $\theta = 2,1^\circ$ , et un faisceau de hauteur  $h = 250\mu\text{m}$ , l'empreinte du faisceau est donné par :

$$\tan \alpha = \frac{h}{f_p} \quad (4.7)$$

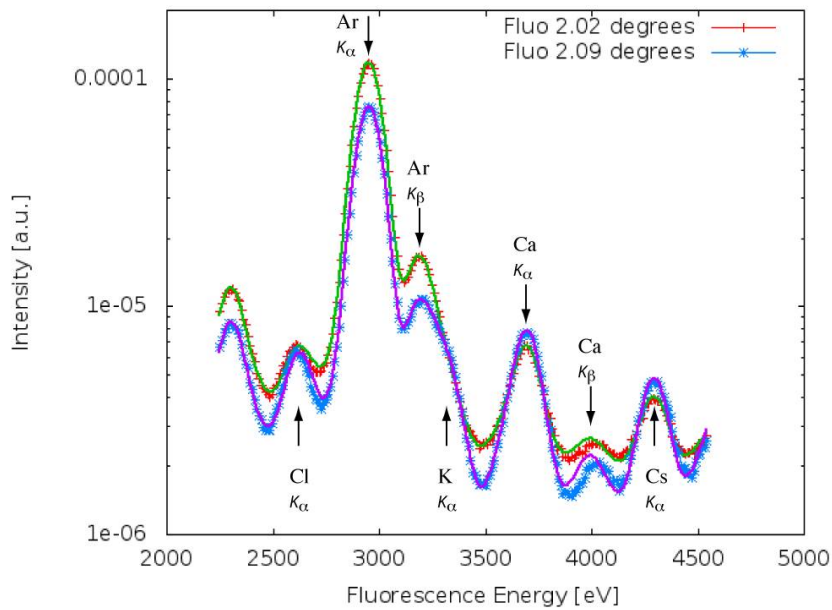
or  $\tan \alpha \approx \alpha$  ce qui nous donne une empreinte de :

$$f_p = \frac{h}{\alpha} = \frac{0,250}{(2,1 \times \pi/180)} = 6,818\text{mm} \quad (4.8)$$

## 4.3 Ondes stationnaires

### 4.3.1 Mesures de fluorescence

La figure 4.16 montre un spectre de fluorescence obtenu sur la ligne DIFFABS du synchrotron Soleil. En se basant sur le tableau caractéristique des raies de fluorescence donné dans le chapitre 2 et sur la composition du mélange qu'on utilise ( $KCl$  et  $CsCl$  à  $10^{-3}M$  chacune), tous les pics sont identifiés.



**Fig. 4.16** – Spectre de fluorescence d'une cellule pleine : Mélange de  $KCl$  et  $CsCl$  à  $10^{-3}M$  chacun pour deux différents angles d'incidence.

D'après l'exemple donné dans la figure 4.16, on peut identifier la raie  $K_{\alpha}$  du Soufre  $S$  à 2308eV, la raie  $K_{\alpha}$  du Chlore  $Cl$  à 2622eV, les raies  $K_{\alpha}$  à 2957eV et  $K_{\beta}$  à 3190eV de l'Argon  $Ar$ , la raie  $K_{\alpha}$  du Potassium  $K$  à 3313eV, les raies  $K_{\alpha}$  à 3691eV et  $K_{\beta}$  à 4014eV du Calcium  $Ca$  et finalement la raie  $K_{\alpha}$  à 4288eV du Césium  $Cs$ .

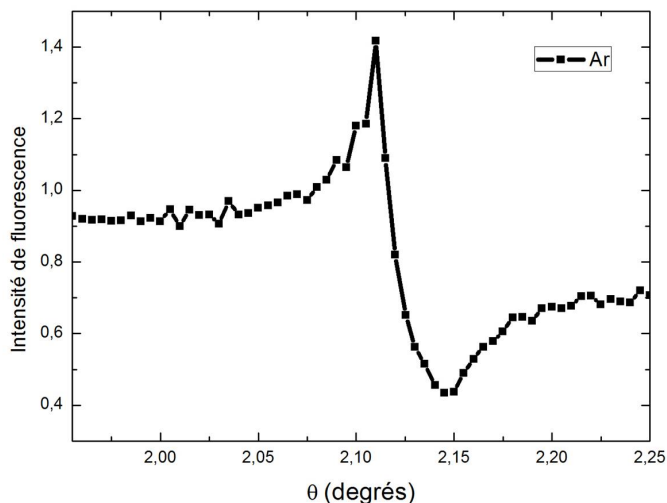
En effet, on reconnaît les éléments chimiques présents dans la solution mais aussi tout autre élément se trouvant sur le trajet des rayons X jusqu'au détecteur comme la présence importante de l'Argon dans l'air et éventuellement dans la multicouche, le soufre  $S$  qui contribue éventuellement lors du nettoyage du substrat et le calcium  $Ca$  dû à la contamination de l'eau.

Pendant nos expériences, le spectre de fluorescence en fonction de l'énergie est mesuré pour chaque angle dans l'intervalle de  $\theta = 1.95^{\circ}$  et  $\theta = 2.25^{\circ}$  pour 40 à 60 points. On peut alors obtenir un spectre de fluorescence en fonction des angles pour chaque énergie donc pour chaque élément.

Nous utilisons le programme écrit en python décrit dans le chapitre 2 pour traiter les courbes de fluorescence. Pour un spectre donné, sa composition est un paramètre d'entrée sur lequel se base le programme afin d'ajuster les positions et les intensités pour chaque élément.

### 4.3.2 Optimisation des multicouches

On commence tout d'abord par analyser le spectre de fluorescence pour une multicouche nue. Nous présentons dans la figure 4.17, le signal de fluorescence de l'Argon en fonction de l'angle incident.



**Fig. 4.17** – Fluorescence de l'Argon en fonction des angles d'incidence rasante pour une ML sans ultralène : expériences (symboles), ajustement (ligne).

La forme de la courbe de fluorescence de l'Argon passe par un maximum qui ne peut être expliqué seulement par l'Argon présent dans l'air. On obtiendrait en effet un pic à l'angle de Bragg, ressemblant au pic de Bragg, dû à l'excitation de l'Argon par le faisceau réfléchi. Ceci implique que l'Argon est effectivement présent dans la multicouche et pas seulement dans l'air.

Après vérification auprès du fabricant, nous avons eu confirmation que de l'Argon était utilisé lors du processus de fabrication. Nous pensons que des atomes d'Argon sont piégés dans la multicouche et ceci explique la présence de l'Argon dans les spectres de fluorescence.

Malheureusement, ces analyses et ces interprétations ont été constatées après une première série d'expériences au synchrotron SOLEIL. Nous avons alors agi pour résoudre ces problèmes survenus avant la deuxième série d'expériences.

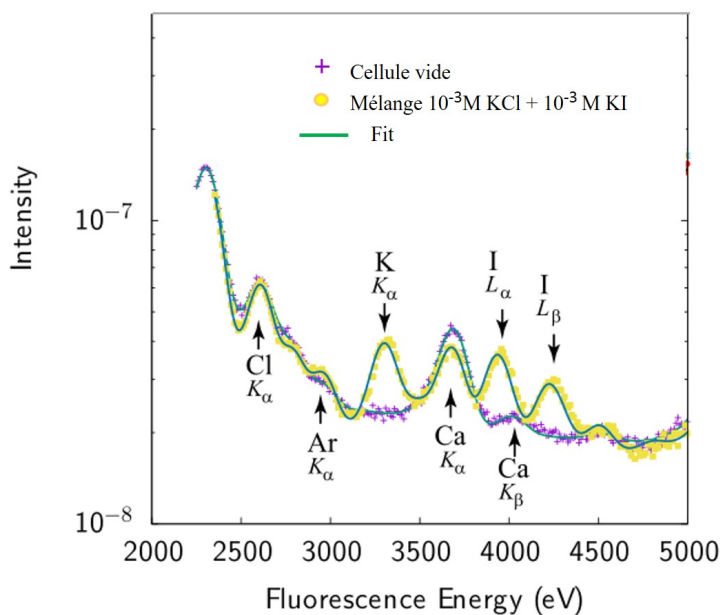
1- Nous avons pu commander de nouvelles multicouches sans Argon en remplaçant ce dernier par du Krypton lors de la fabrication. Le pic de fluorescence du Krypton n'est pas dans la plage d'énergie qui nous intéresse.

2- Pour l'Argon se trouvant dans l'air, nous avons fabriqué une enceinte permettant de remplacer l'air par de l'Azote ou de l'Hélium afin d'éliminer au maximum le pic d'Argon qui nous gênait dans les analyses (pic de fluorescence très proche de celui du Chlore).

La spectre de fluorescence présenté dans la figure 4.16 montre une présence de Chlore dans la multicouche (contribution du *Cl* lors de la fabrication des sous couches du substrat). Pour une deuxième série d'expériences, le fabricant a réussi à réduire au maximum la quantité de *Cl*.

Nous avons aussi remplacé les fenêtres transparentes aux rayons X en  $Si_3N_4$  qui contenaient une quantité de  $Cl$  par l'ultralène.

Dans une deuxième série d'expériences sur la ligne DIFFABS au synchrotron SOLEIL, nous présentons un nouvel exemple d'une mesure de fluorescence après optimisation en fonction des énergies d'une cellule vide et d'une cellule pleine qui contient un mélange de  $KCl$  et  $KI$  à  $10^{-3}M$  chacune.



**Fig. 4.18** – Comparaison du spectre de fluorescence d'une cellule vide à une cellule pleine sans Argon dans la multicouche.

La superposition des deux courbes permet de distinguer les nouveaux éléments après injection de la solution. On peut identifier la raie  $K_\alpha$  du Chlore  $Cl$  à 2622eV, les raies  $K_\alpha$  à 2957eV et  $K_\beta$  à 3191eV de l'Argon  $Ar$  mais qui sont beaucoup plus faible en intensité que pour le spectre dans la figure 4.18, la raie  $K_\alpha$  du Potassium  $K$  à 3313eV, les raies  $K_\alpha$  à 3690eV et  $K_\beta$  à 4014eV du Calcium  $Ca$  et finalement la raie  $L_\alpha$  à 3938eV du l'iode  $I$ .

Dans cet exemple, les pics de fluorescence des éléments du  $K$  et  $I$  sont importants pour la cellule pleine après injection de la solution par rapport à la cellule vide. La fluorescence de ces éléments est clairement observée.

Nous présentons dans la figure 4.19 les solutions que nous avons étudié pendant les expériences sur la ligne DIFFABS au synchrotron SOLEIL.

### 4.3.3 Mesure du Chlore

Le Chlore est un élément très important pour nos expériences. Pour cette raison, on doit bien analyser sa présence dans la multicouche pour bien interpréter les données expérimentales et plus précisément la quantité de Chlore existant dans les solutions.

Solution	Concentration	pH
KCl-CsCl	$10^{-4}$ M	7
	$10^{-3}$ M	7
	$10^{-2}$ M	7
KI-CsI	$10^{-4}$ M	7
KI-CsCl	$10^{-3}$ M	7

Fig. 4.19 – Concentration et pH des solutions étudiées dans la première série d'expériences

Nous présentons alors dans la figure 4.20, le signal de fluorescence du *Cl* en fonction de l'angle incident pour une multicouche sans ultralène.

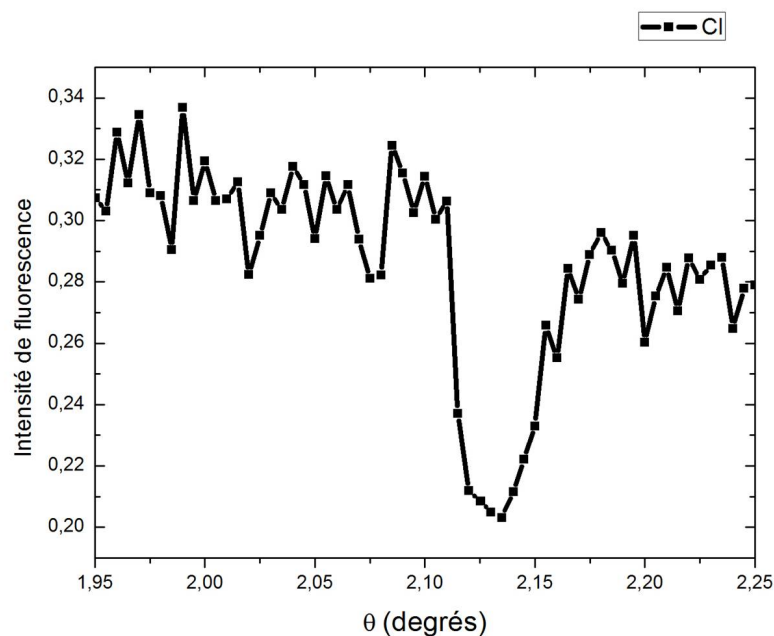


Fig. 4.20 – Fluorescence du Chlore pour une ML sans ultralène.

L'intensité de fluorescence de la figure 4.20 présente un creux autour du pic de Bragg ( $2,12^\circ$ ).



Comme expliqué précédemment, autour du pic de Bragg, on est au maximum de réflexion et au minimum de pénétration dans les différentes couches du substrat. La fluorescence est alors minimale. Le creux est donc expliqué par la présence du Chlore dans la multicouche.

#### 4.3.4 Autres éléments présents dans la multicouche

Si on revient à la première série d'expériences et pour une multicouche nue, le spectre de fluorescence d'autres éléments est présenté dans la figure 4.21 en fonction des angles d'incidence : l'Argon en rouge, le Soufre en bleu, le Chlore en noir et le Calcium en vert. Cette technique d'ondes stationnaire met en évidence la sensibilité à tout élément qui fluoresce même si sa quantité est très limitée.

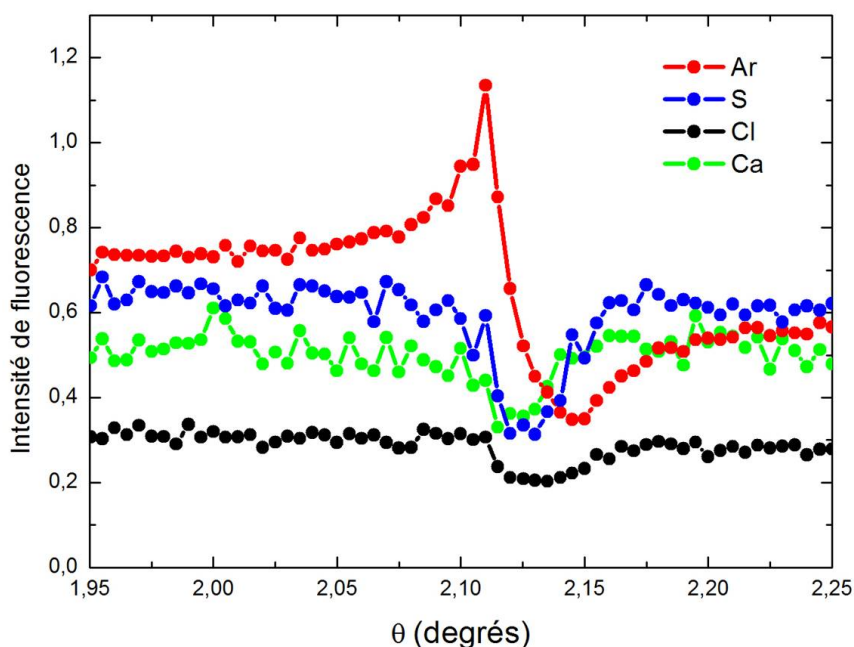
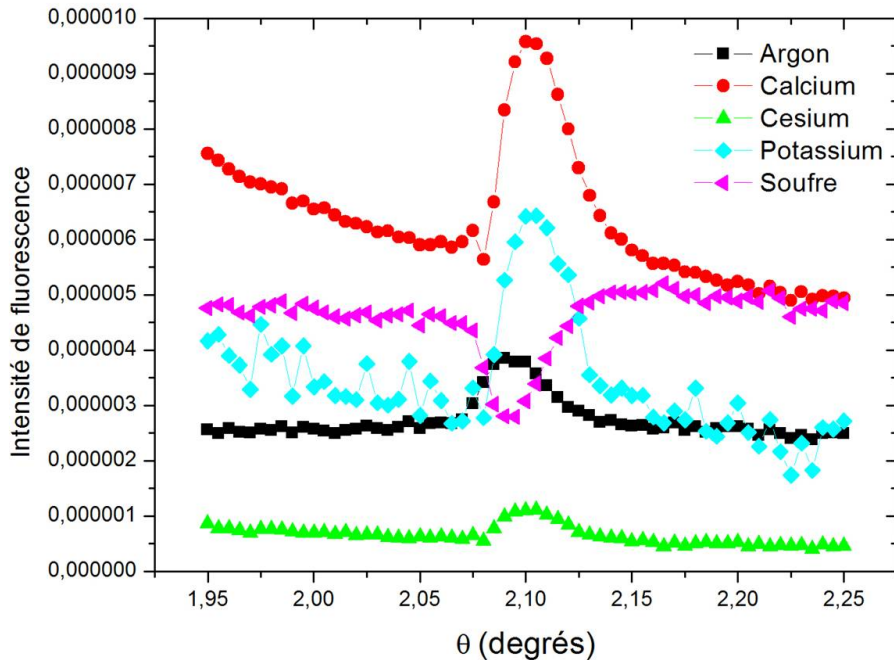


Fig. 4.21 – Fluorescence des différents éléments pour une ML sans ultralène.

La forme des spectres montrent que ces éléments sont présents dans la multicouche. En effet, avec un maximum de réflectivité à cet angle, l'onde stationnaire créée à l'interface multicouche/film d'eau est maximale. Par ailleurs la pénétration est minimale ce qui explique la tendance générale des courbes qui se manifeste par un minimum autour de l'angle de Bragg.

#### 4.3.5 Solution de KCl et CsCl

La figure 4.22 présente la fluorescence des différents éléments pour un mélange de solutions  $KCl$  et  $CsCl$  à  $10^{-3}M$  chacune. On remarque que la forme de plusieurs éléments comme l'Argon, le Calcium, le Potassium et le Césium suivent le pic de Bragg. Cela montre bien que ces éléments sont présents dans la solution ou pas. Par contre pour le soufre sa forme présente un creux il est donc présent dans la multicouche.



**Fig. 4.22** – Fluorescence des différents éléments pour une cellule comprenant un mélange de solutions  $KCl$  et  $CsCl$  à  $10^{-3}M$  chacune.

Pour ces expériences, le calcium est un signe de contamination. Il peut donc nous renseigner sur la propreté de la solution. La figure 4.23 présente une comparaison du Calcium pour plusieurs cellules.

La comparaison des éléments des cellules nous permet de bien comparer les éléments afin d'extraire la distribution de ces ions à l'interface. Cependant, pour le Chlore, un travail supplémentaire est nécessaire pour extraire le bon profil. La meilleure méthode est de soustraire le profil du Chlore dans la cellule vide au profil correspondant à la solution. Pour faire cette soustraction, nous nous sommes basé sur le Soufre qui est un élément présent que dans la multicouche pour normaliser le chlore des différentes cellules.

Si on compare maintenant la forme géométrique de la fluorescence de chaque élément, on remarque qu'elle diffère d'un élément à un autre. Cela est lié à la position de l'élément par rapport à l'interface qui sera expliqué dans le paragraphe suivant.

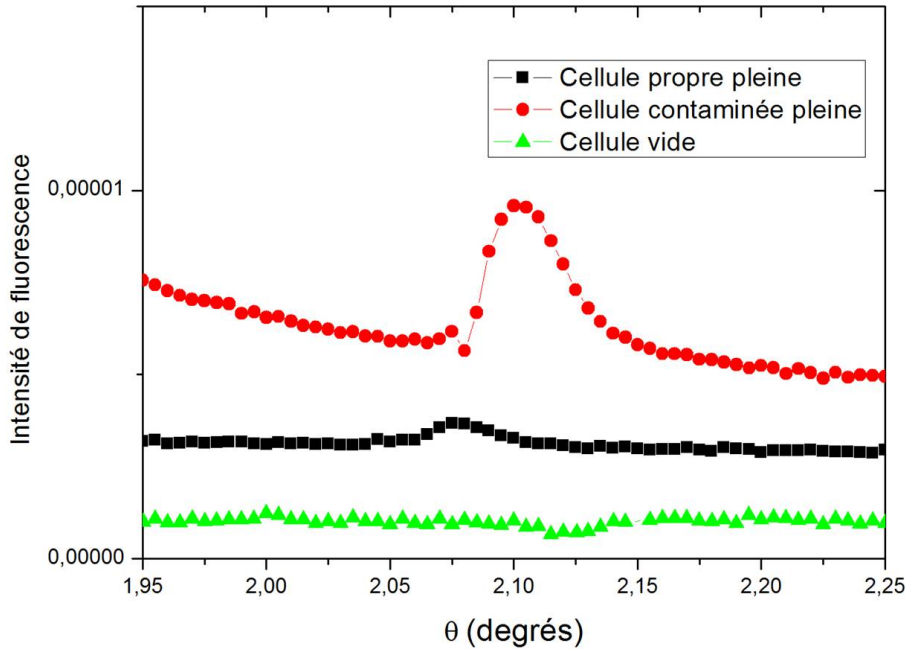


Fig. 4.23 – Comparaison des fluorescences du Calcium avec différents degés de propreté de la cellule.

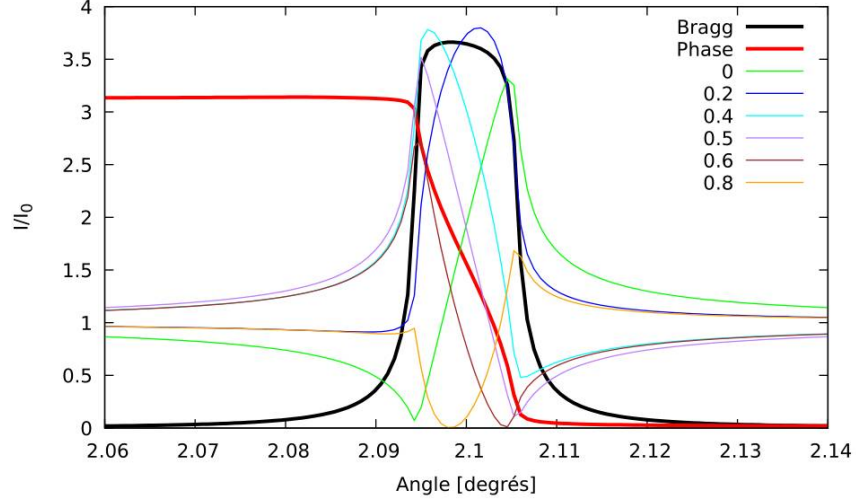
### 4.3.6 Différentes formes de l'onde stationnaire

#### 4.3.6.1 Sans ions

Comme expliqué précédemment, l'intensité de l'onde stationnaire s'écrit sous la forme suivante [43] :

$$I(\theta, z) = [1 + R(\theta) + 2\sqrt{R(\theta)} \cos(2\pi z/a - \phi(\theta))] \quad (4.9)$$

La fluorescence va donc dépendre à la fois de l'angle d'incidence et de la position de l'élément qui fluoresce dans l'onde stationnaire. Dans le cas d'un simple réseau périodique, la théorie dynamique des rayons X permet de calculer analytiquement la réflectivité  $R(\theta)$  au pic de Bragg et la phase  $\phi(\theta)$  de l'onde stationnaire qui décroît de  $\pi$  quand  $\theta = 0$ , à zéro quand  $\theta = \theta_c$  en traversant le pic de Bragg (Fig. 4.24). On peut donc calculer simplement la fluorescence en fonction de l'angle d'incidence pour différentes positions de l'onde par rapport à l'interface. Celle-ci est représentée sur la figure 4.24.



**Fig. 4.24** – Forme du pic de Bragg, phase de l’onde stationnaire et fluorescence pour un élément situé à différentes positions selon la théorie dynamique des rayons X.

#### 4.3.6.2 En présence d’ions

Dans ce cas, il est nécessaire d’effectuer un calcul numérique en utilisant la méthode matricielle décrite dans le chapitre 2. L’échantillon est divisé en couches ( $j$ ) pour décrire la distribution élémentaire. Ces couches doivent être suffisamment minces pour que la densité locale  $\rho_{k,j}(z)$  de l’élément  $k$  dans la couche  $j$  soit constante.

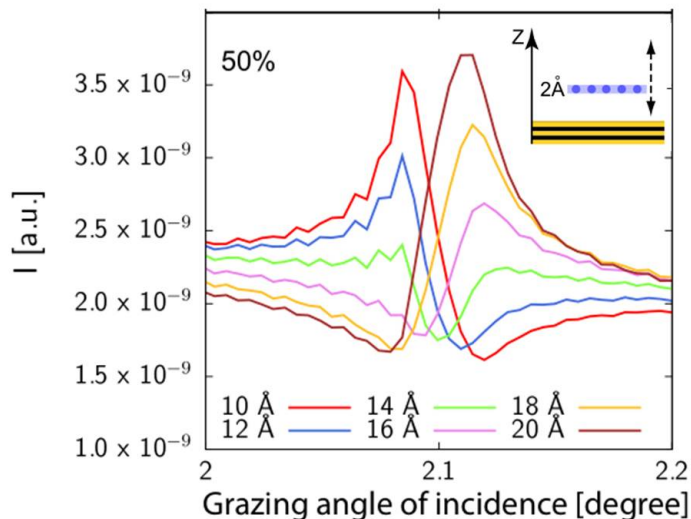
Nous rappelons que l’intensité de fluorescence pour l’élément  $k$  à l’angle rasant d’incidence  $\theta$  est donnée par :

$$I_k(\theta) = B_k \sum_{j=0}^s \int_{h_{j+1}}^{h_j} \rho_{k,j}(z) T_{k,j}(z) |E_j(z)|^2 dz \quad (4.10)$$

où  $E_j(z)$  est le champ électrique calculé dans chaque couche  $j$  par la méthode matricielle développée dans le chapitre 2.

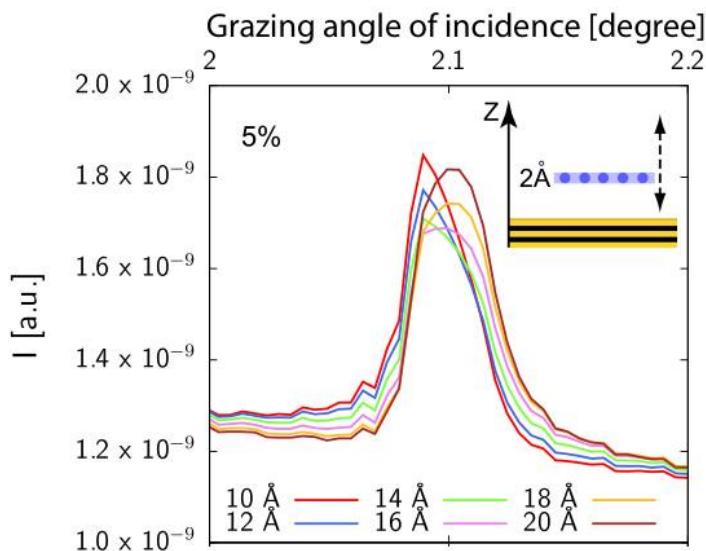
La figure 4.25 présente un calcul de l’intensité de fluorescence en utilisant un modèle constitué d’une couche fine de  $2\text{\AA}$  d’ions adsorbés dans une solution de  $1\mu\text{m}$ . L’intensité de fluorescence est représentée dans la figure 4.25 à différentes distances de l’interface ( $z = 10\text{\AA}$ ,  $z = 12\text{\AA}$ ..). On remarque que dans ce cas, les courbes ressemblent à celles obtenues dans le cas où la théorie dynamique s’applique.

Nous devons mentionner que pour cet exemple 50% de l’ensemble des ions de la solution sont adsorbés à l’interface. On est alors dans le cas où on les effets de surface apparaissent et que les courbes des ions présentent un décalage par rapport au pic de Bragg. La proportion des ions à l’interface est un facteur très important agissant donc sur la forme de l’onde stationnaire.



**Fig. 4.25** – Courbes de fluorescence calculée pour une couche fine de 2Å d’ions adsorbés dans une solution d’épaisseur  $1\mu\text{m}$  où 50 % d’ions sont placés à différentes positions de l’interface (10 Å, 12 Å, 14 Å..).

Prenons, maintenant l’exemple de la figure 4.26 où nous présentons une proportion différente des ions. Dans ce cas ils ne présentent que 5% de l’ensemble à l’interface.



**Fig. 4.26** – Courbes de fluorescence calculée pour pour une couche fine de 2Å d’ions adsorbés dans une solution d’épaisseur  $1\mu\text{m}$  où 5% d’ions sont placés à l’interface par rapport à ceux en volume.

De toute évidence, la sensibilité est beaucoup plus élevée dans le cas de 50%. Cependant, dans le cas où 5% des ions sont à l’interface, l’emplacement différent des ions peut encore se distinguer et la forme de la courbe est significativement différente.

### 4.3.7 Détermination des profils de distribution des ions

Les spectres de fluorescence sont calculés en utilisant le programme décrit au chapitre 2 qui a pour avantage de réduire le nombre de paramètres ajustables et de soustraire automatiquement la partie du bruit de fond liée à la physique du détecteur. Pour calculer les courbes de fluorescence en fonction de l'angle, nous utilisons la méthode matricielle comme expliqué également au chapitre 2.

Nous procédons pour chaque élément de la manière suivante en considérant un terme de surface (couche de Stern) et un terme de volume (reste du film) dont l'épaisseur a été déterminée par réflectivité.

Le seul paramètre de fit pour le terme de volume est donc un paramètre déterminant son intensité qui est proportionnel à la concentration. Le terme de proportionnalité est le facteur  $B$  dans l'équation (4.10). Il n'est pas connu a priori mais peut être déterminé à partir du nombre total d'ions introduits dans la cellule qui est lui connu.

En ce qui concerne la couche de Stern, deux méthodes ont été utilisées. La plus simple consiste à assimiler la couche de Stern à une couche de concentration constante et d'épaisseur à déterminer (typiquement quelques Å). Les trois paramètres de fit sont alors la position, la "concentration" et l'épaisseur de cette couche.

Une autre méthode a également été utilisée, assimilant la couche de Stern à une gaussienne. Les trois paramètres de fits sont alors la position de la gaussienne, sa largeur et sa hauteur. La gaussienne est alors décomposée en un grand nombre de couches (100 couches) de concentration constante, permettant de décrire le profil, la fluorescence étant calculée par la méthode matricielle. Nous avons vérifié que les deux méthodes donnaient des résultats équivalents.

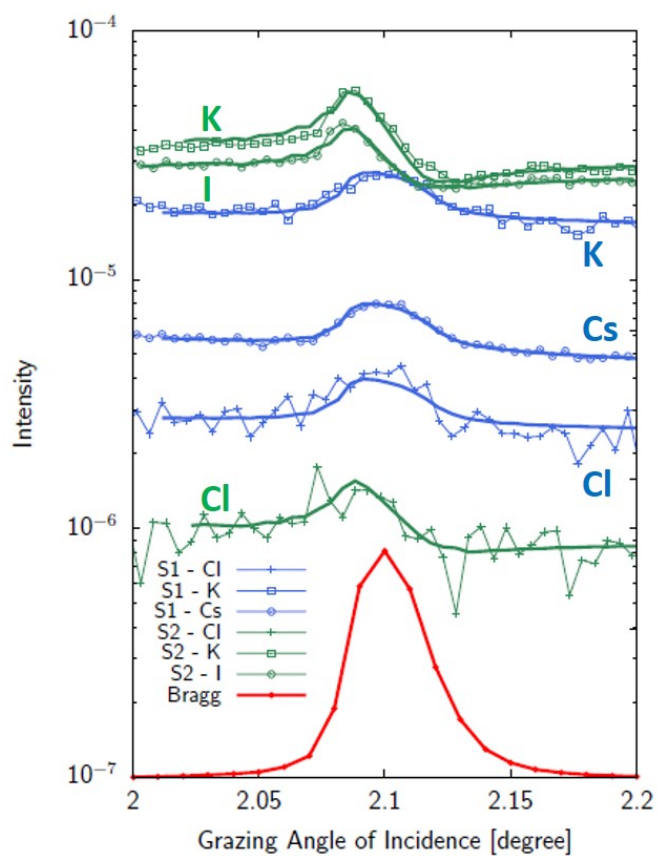
L'ensemble des paramètres est alors systématiquement exploré dans des bornes fixées et le jeu de paramètres minimisant l'écart avec la courbe expérimentale est sélectionné (minimisation de  $\chi^2$ ). Les barres d'erreur peuvent être estimée en déterminant quel écart par rapport au paramètre minimisant  $\chi^2$  conduit à un écart type donné.

### 4.3.8 Comparaison de l'intensité de fluorescence pour deux épaisseurs : fine et épaisse

La figure 4.27 présente des courbes de fluorescence pour chaque élément en fonction de l'angle d'incidence. Les courbes présentées en bleu correspondent à une solution S1 ( $KCl + CsCl$  à  $10^{-3}M$  chacune) d'une épaisseur de  $2.85\mu m$  et celles présentées en vert correspondent à une solution S2 ( $KCl + KI$  à  $10^{-2}M$  chacune) d'une épaisseur de  $250nm$ .

On note que les courbes ont été décalées sur l'axe des  $y$  pour plus de clarté et que le pic de Bragg a été présenté en rouge comme référence.

Pour la solution épaisse ( $2.85\mu m$ ), les courbes de fluorescence présentées en bleu ont un profil qui ressemble beaucoup à la forme du pic du Bragg présenté en rouge. Cela est expliqué par la distribution ionique homogène dans le liquide en volume : plus le nombre d'ions est important

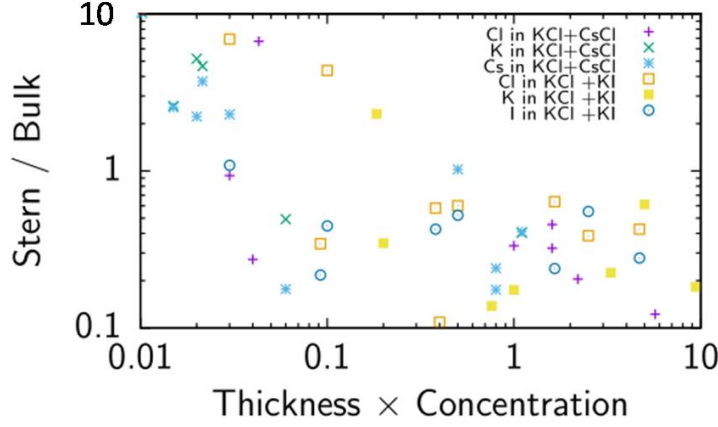


**Fig. 4.27** – Fluorescence des deux différentes épaisseurs : les courbes vertes pour une solution d'épaisseur  $250\text{nm}$  et les courbes bleues pour une solution d'épaisseur  $2.85\mu\text{m}$ . Le pic de Bragg est présenté en rouge comme référence.





Une autre façon de mettre en évidence la cohérence de nos expériences, était de tracer le rapport du nombre d'ions dans la couche de Stern par le nombre d'ions en volume en fonction du produit de l'épaisseur et la concentration pour tous les échantillons que nous présentons dans la figure 4.29.



**Fig. 4.29** – Rapport du nombre d'ions dans la couche de Stern par le nombre d'ions en volume en fonction du produit de l'épaisseur et la concentration pour tous les échantillons.

D'après la figure 4.29, dans le cas où les épaisseurs sont faibles et les solutions sont diluées, le rapport est supérieur à 1, autrement dit, le nombre d'ions de la couche de Stern est dominant et les effets de surface apparaissent. Dans le cas contraire, le rapport est inférieur à 1 pour des solutions épaisses et concentrées. Le signal de fluorescence des ions en volume domine.

#### 4.4.2 Résolution du modèle de Gouy-Chapman-Stern

Le modèle le plus simple pour calculer la distribution d'ions aux interfaces est le modèle de Gouy-Chapman-Stern décrit au chapitre 1, [54],[9] que nous rappelons dans un premier temps (Fig. 4.30) pour une solution d'un sel monovalent dont les cations sont notés  $C^+$ . On se place de plus par simplicité dans un modèle à un seul type de silanols de surface.

Les concentrations en silanols dissociés  $\Gamma_{SiO^-}$  et hydrogénés  $\Gamma_{SiOH}$  sont liées par :

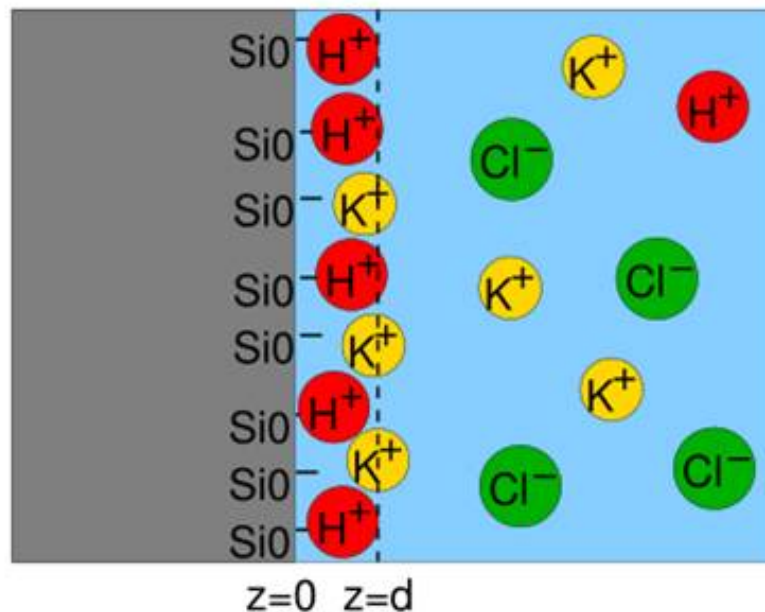
$$\begin{aligned} \Gamma_{SiO^-} [H^+]_{z=0} &= \Gamma_{SiO^-} [H^+] \exp\left(-\frac{e\phi(0)}{k_B T}\right) \\ &= K_H \Gamma_{SiOH}, \end{aligned} \quad (4.11)$$

qui demande de connaître le potentiel en  $z=0$   $\phi(0)$ . Il en va de même pour l'adsorption des cations  $\Gamma_{SiOC}$  :

$$\begin{aligned} \Gamma_{SiO^-} [C^+]_{z=d} &= \Gamma_{SiO^-} [C^+] \exp\left(-\frac{e\phi(d)}{k_B T}\right) \\ &= K_{C^+} \Gamma_{SiOC}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

avec le potentiel en  $z=d$ . Ces deux potentiels sont liés par :

$$\phi(d) - \phi(0) = \sigma_0 / C_{Stern}. \quad (4.13)$$



**Fig. 4.30** – Modèle de Gouy-Chapman-Stern pour une surface de Silice.  $z=d$  est la position du plan de Helmholtz.

où  $C_{\text{Stern}}$  est la capacité de la couche de Stern. Le nombre total de charges de surface est :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{SiO}^-} + \Gamma_{\text{SiOH}} + \Gamma_{\text{SiOC}}. \quad (4.14)$$

Enfin, le potentiel au plan de Helmholtz  $\phi(d)$  et la charge de la double couche  $\sigma_{DL}$  sont reliées par l'équation de Grahame :

$$\sigma_{DL}^2 = 2k_B T \epsilon_0 \epsilon_r \sum_i z_i n_{i\infty} \left[ \exp\left(-\frac{z_i e \phi(d)}{k_B T}\right) - 1 \right], \quad (4.15)$$

et  $\sigma_{DL}$  doit compenser la charge de surface qui peut être calculée à partir des concentrations de surface.

Les équations (4.11) - (4.15) forment un système de 5 équations à 5 inconnues  $\phi(0)$ ,  $\phi(d)$ ,  $\Gamma_{\text{SiO}^-}$ ,  $\Gamma_{\text{SiOH}}$  et  $\Gamma_{\text{SiOC}}$  qui doit être résolu numériquement. Nous avons écrit à cet effet un script python basé sur le module "optimize" de Scipy. Les résultats sont présentés sur la figure 4.31.

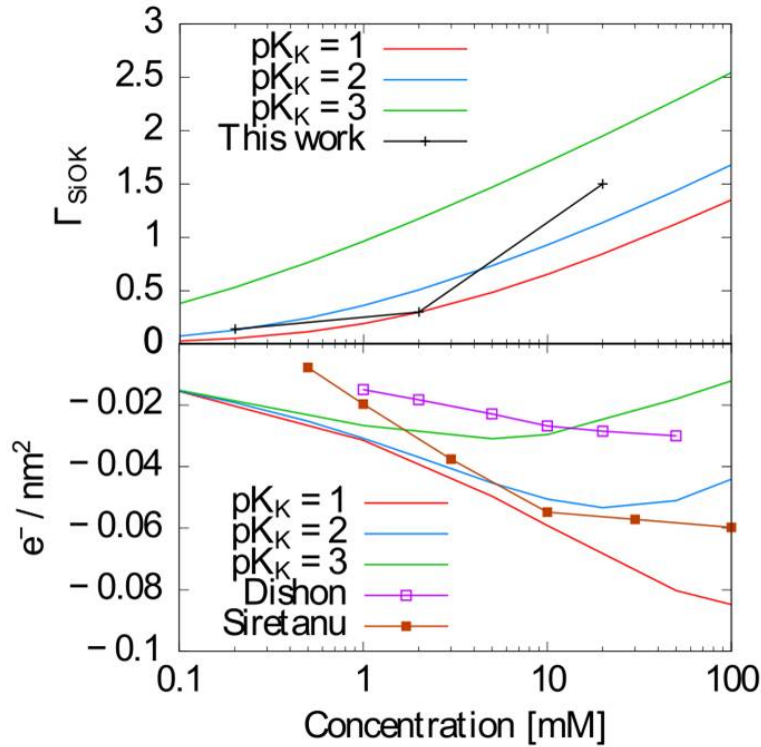
Une densité de sites de surface  $\Gamma = 8 \text{ SiO}^- \text{ sites / nm}^2$  est une valeur communément admise dans la littérature. De même, nous prenons comme valeur de la capacité de la couche de Stern  $C_{\text{Stern}} \approx 2.9 \text{ F/m}^2$ , et l'on a  $K_H = 10^{-7.5} - 10^{-7}$  [10]. Les constantes de complexation des cations sont moins connues.

Davis et al.[55] rapportent des adsorptions spécifiques beaucoup plus faibles pour  $\text{SiO}_2$  que pour les autres oxydes avec une constante d'équilibre pour les ions  $K^+$ ,  $\text{pK}_K \approx 0.5$ , et Sonnefeld[56] suggère une adsorption encore plus faible.

Au contraire, Tao et collaborateurs [57] and Zhao et collaborateurs [58] donnent  $\text{pK}_K = 1$  et  $\text{pK}_K = 2$  respectivement, et les résultats de Dishon et al.[59] impliquent des valeurs encore plus élevées (Fig. 4.31, bas).

## 4.4.3 Partition entre la couche de Stern et la solution

Il convient tout d'abord de noter qu'à la différence des mesures antérieures, nos résultats donnent un accès direct aux concentrations de surface.



**Fig. 4.31** – Haut :  $\Gamma_{SiOK}$  mesuré dans cette thèse et calculé par le modèle de Gouy-Chapman-Stern comme expliqué dans le texte avec  $pK_K=2$ . Bas : charge de surface calculée en utilisant le même modèle avec  $pK_K=1,2$  et  $3$ , avec les résultats de Dishon et collaborateurs [59] et de Siretanu et collaborateurs [60].

Nous trouvons des concentrations de surface en potassium dans la couche de Stern de  $0.14/nm^2$ ,  $0.3/nm^2$  and  $1.5/nm^2$  pour des solutions de concentration  $0.1mM$ ,  $1mM$  and  $10mM$  respectivement dans des mélanges  $KCl / KI$  (voir figure 4.31). A titre d'exemple, une concentration de surface de  $1/nm^2$  correspondrait pour une couche de  $2\text{\AA}$  d'épaisseur à une concentration de  $3mol/l$ .

Nous pouvons maintenant comparer ces résultats au modèle de Gouy-Chapman-Stern.

Avec  $pK_K = 2$ , nous obtenons  $\Gamma_{SiOK} \approx 0.13/nm^2$  pour une solution  $0.1mM$  de  $KCl$  à  $pH=7$ ,  $\Gamma_{SiOK} \approx 0.5/nm^2$  pour une solution  $1mM$ , et  $\Gamma_{SiOK} \approx 1.13/nm^2$  pour une solution  $10mM$  solution, en assez bon accord avec nos résultats expérimentaux (Fig. 4.31, haut).

Comme on le voit sur la figure 4.31 (haut), l'accord est moins bon avec  $pK_K=1$  pour la solution de  $10mM$  et significativement moins bon à toutes les concentrations avec  $pK_K=3$ .

Les expériences antérieures donnaient accès à la charge de surface effective  $\Gamma_{SiO^-}$  par des mesures d'électrophorèse ou de forces par AFM et pas directement à la concentration en  $K^+$  dans la couche de Stern.

En utilisant notre modèle de Gouy-Chapman-Stern, nous pouvons calculer  $\Gamma_{SiO^-}$  en utilisant les mêmes paramètres pour les différentes concentrations, ce qui nous permet de faire une comparaison indirecte avec les expériences antérieures [59][60].

Il convient ici de noter que dans les références [59] et [60], les surfaces de silices étaient nettoyées par plasma, et non en suivant la méthode RCA, ce qui peut conduire à une chimie de surface différente.

Alors que [59] est en meilleur accord avec  $pK_K=3$ , [60] donne  $pK_K=2$  comme dans notre cas.

Une différence entre les mesures et le modèle est toutefois que le réservoir d'ions est fini dans nos expériences, alors que le modèle suppose un réservoir infini, avec une concentration en volume fixée.

En utilisant le modèle de Gouy-Chapman-Stern, on s'attend à avoir entre  $\approx 0.4 \times 10^{14}$  et  $\approx 6 \times 10^{14}$  ions dans la couche de Stern sur un substrat de  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  (pour  $\Gamma_{SiOK} \approx 0.1/\text{nm}^2$  et  $\Gamma_{SiOK} \approx 1.5/\text{nm}^2$  respectivement).

Nous déposons des gouttes de 500nl à 1  $\mu\text{l}$  sur nos substrats, contenant  $3 - 6 \times 10^{14}$  ions pour une solution millimolaire. Ce calcul simple nous montre que le rapport entre le nombre d'ions dans la couche de Stern et dans l'épaisseur du film doit être de l'ordre de 0.1 à 10. Ce rapport est présenté figure 4.29. Il varie effectivement entre 0.1 pour les films les plus épais et les solutions les plus concentrées et  $\approx 5$  pour les films les plus minces et les solutions les plus diluées pour lesquelles la majorité des ions se trouve dans la couche de Stern en accord avec l'estimation précédente.

Ceci implique cependant que la modélisation précédente utilisant l'approche de Poisson-Boltzmann-Stern qui suppose un réservoir infini ne peut pas être utilisée sans précaution, au moins pour les solutions les plus diluées (0.1mM).

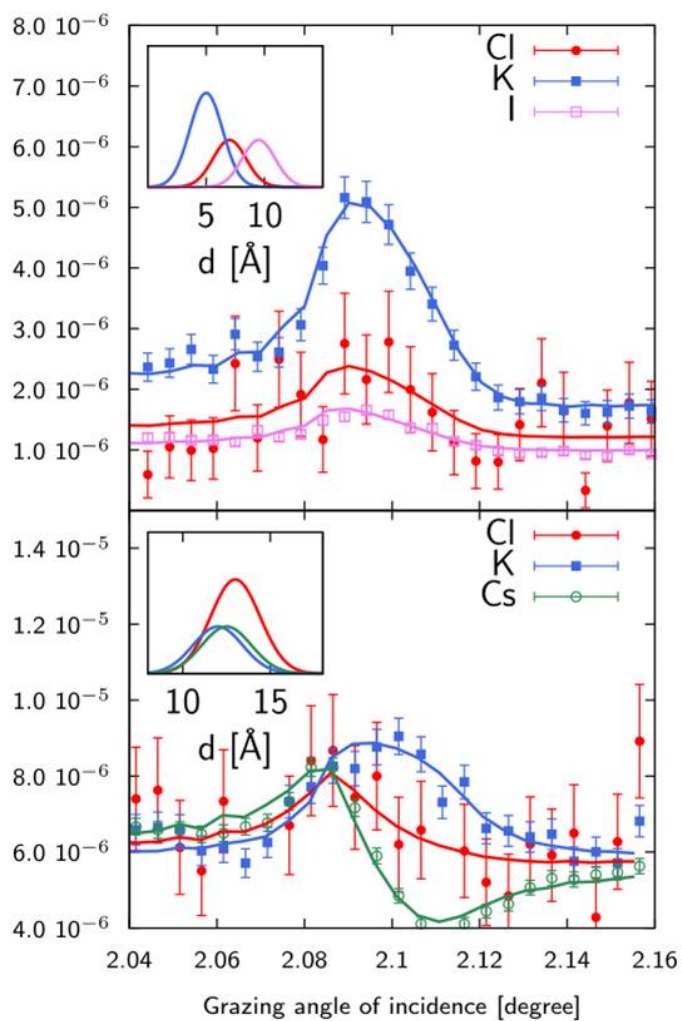
Un rapport du nombre total d'ions dans la couche de Stern et le reste du film compris entre 1 et 10 donne une sensibilité suffisante à la source pour déterminer la composition de la couche de Stern.

#### 4.4.4 Distribution des ions dans la couche de Stern

La technique d'ondes stationnaires permet la détermination de la position des ions relativement à la multicouche, et donc leur position relative au sein de la couche de Stern. Du point de vue de la spécificité ionique, le plus intéressant est évidemment la compétition entre  $K^+$  et  $Cs^+$  dans des mélanges de KCl et CsCl et entre  $Cl^-$  et  $I^-$  dans des mélanges de KCl et KI.

Deux exemples sont donnés sur la figure 4.32 pour un mélange KCl 1mM / CsCl 1mM dans un film de 50 nm d'épaisseur ainsi qu'un mélange KCl 1mM / KI 1mM dans un film de 120 nm d'épaisseur avec un pH neutre pour les deux solutions. On constate d'abord une grande concentration de cations et d'anions dans une couche de 4 à 5 Å d'épaisseur, avec des concentrations environ 100 fois plus élevées dans le reste du film.

On constate aussi que dans tous les cas, les cations sont localisés plus près de la surface que les anions, comme on pouvait s'y attendre pour une surface chargée négativement.



**Fig. 4.32** – Profils de fluorescence en fonction de l'angle et distribution des ions (inserts) pour un mélange KCl 1mM / CsCl 1mM dans un film de 50 nm d'épaisseur (bas) ainsi qu'un mélange KCl 1mM / KI 1mM dans un film de 120 nm d'épaisseur (haut).

$K^+$  et  $Cs^+$  montrent une attraction équivalente pour la surface. Par contre, si l'on s'intéresse à la compétition entre  $Cl^-$  et  $I^-$ , l'on constate que le centre de la distribution des chlorures est systématiquement plus proche de la surface que celui de la distribution des iodures (insert de la figure 4.32, haut). Ceci est en opposition avec les résultats obtenus à l'interface solution-air, où les iodures montrent une plus grande attirance pour la surface que les chlorures [25].

De manière très intéressante, cette plus grande attirance se reflète également dans la concentration de la couche de Stern dans la mesure où nous trouvons une concentration  $\approx 1.6 \pm 0.3$  plus élevée en chlorures qu'en iodures.

Ces résultats ne sont pas nécessairement en contradiction dans la mesure où la chimie de surface, qui conditionne les interactions à courte portée, incluant les interactions avec les autres ions et les interactions de van der Waals est différente, comme expliqué au chapitre 1. Des simulations seraient nécessaire pour déterminer si en particulier la différence de contraste diélectrique eau-air et eau-silicium peut expliquer nos résultats.

## 4.5 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre que la technique d'ondes stationnaires pouvait être utilisée efficacement pour déterminer la concentration de la couche de Stern. Nos résultats sont compatibles quantitativement avec un modèle simple basé sur l'approche de Gouy-Chapman-Stern.

De manière surprenante, nous trouvons que les chlorures sont plus fortement attirés par la surface que les iodures. Si ce résultat pourrait être lié à l'effet des forces de van der Waals, une explication complète demandera des simulations poussées.

## 4.6 Annexe

KCl/CsCl - 1mM – sample thickness 2850nm					
Element	$\chi^2$	Bulk intensity	Distribution center	Gaussian intensity	Distribution width
Cl <sup>-</sup>	1.38470764917e-13	3500.0	4e-10	6100000.0	3e-10
K <sup>+</sup>	1.60761377038e-12	26000.0	2.3e-09	2660000.0	3e-10
Cs <sup>+</sup>	9.58101287097e-12	86000.0	2.7e-09	240000.0	3e-10
KCl/KI - 10mM– sample thickness 250nm					
Element	$\chi^2$	Bulk intensity	Distribution center	Gaussian intensity	Distribution width
Cl <sup>-</sup>	3.62499735301e-14	12000.0	10e-10	5800000.0	3e-10
K <sup>+</sup>	2.05963691888e-12	340000.0	9e-10	260000000.0	3e-10
I <sup>-</sup>	1.58886462558e-12	304000.0	1.15e-09	210000000.0	3e-10
KCl/CsCl - 10mM– sample thickness 50nm					
Element	$\chi^2$	Bulk intensity	Distribution center	Gaussian intensity	Distribution width
Cl <sup>-</sup>	1.50054004061e-13	79799.0	1.3e-09	5250000.0	3e-10
K <sup>+</sup>	2.18166868968e-12	1045000.0	1.2e-09	1950000.0	3e-10
Cs <sup>+</sup>	1.05948627026e-11	2070000.0	1.25e-09	437000000.0	3e-10
KCl/KI - 1mM– sample thickness 120nm					
Element	$\chi^2$	Bulk intensity	Distribution center	Gaussian intensity	Distribution width
Cl <sup>-</sup>	2.27770568154e-14	9500.0	7e-10	1500000.0	3e-10
K <sup>+</sup>	6.8041650254e-13	66000.0	5e-10	70000000.0	3e-10
I <sup>-</sup>	1.41055008938e-13	130000.0	9.5e-10	13000000.0	3e-10

Fig. 4.33 – Annexe : Table des paramètres utilisés pour les ajustements des courbes de fluorescence.

# 5

## Les lanthanides

### Sommaire :

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>116</b>
<b>5.2</b>	<b>Solutions des lanthanides</b>	<b>116</b>
<b>5.3</b>	<b>Caractérisation des cellules : Réflectivité des rayons X</b>	<b>117</b>
<b>5.4</b>	<b>Caractérisation des cellules : Fluorescence des rayons X</b>	<b>122</b>
5.4.1	Identifications des spectres	122
5.4.2	Profil des distributions ioniques pour les lanthanides	125
<b>5.5</b>	<b>Discussion</b>	<b>128</b>
<b>5.6</b>	<b>Annexe</b>	<b>131</b>



### 5.1 Introduction

Au cours de la dernière décennie, la séparation et la récupération des lanthanides, leurs interactions avec l'argile et les membranes biologiques et plus généralement leur comportement biogéochimique ont fait l'objet de nombreuses études [61], [62]. Il y a plusieurs raisons à cet intérêt : l'augmentation des besoins industriels à cause d'une disponibilité limitée de ces éléments, les technologies d'enrichissement et de la métallurgie, et les produits finis métalliques.

Certains lanthanides sont également des sous-produits du cycle du combustible nucléaire. La séparation et la récupération des actinides et des lanthanides des déchets hautement actifs des cycles du combustible nucléaire sont d'une grande importance pour le développement durable de l'énergie nucléaire ainsi que pour la protection de l'environnement [63]. Leur valence est également similaire à certains des actinides, ce qui les rend de bons analogues pour comprendre le comportement de ces éléments [64].

Les lanthanides ont également été répandus dans l'environnement, car ils ont été utilisés comme fertilisants en Chine [65], ce qui affecte directement les micro-organismes dans le sol avec un effet toxique potentiel.

Pour ces raisons, comprendre le comportement interfacial de lanthanides pourrait être d'une grande importance. Cependant, la détermination de la distribution interfaciale des ions avec suffisamment de précision, à savoir quelques Angströms représente un défi.

Parmi toutes les techniques disponibles pour sonder les ions à l'interface solide/liquide, nous avons vu que la technique des ondes stationnaires des rayons X développée dans les chapitres précédents peut combiner simplement la résolution élémentaire et la résolution spatiale autrement dit la position de l'ion par rapport à l'interface solide-liquide.

Dans ce chapitre, l'adsorption compétitive à l'interface des multicouches de Si/W et les solutions de chlorures de lanthanides légers ( $\text{LaCl}_3$ ,  $\text{CeCl}_3$ ) et moyen ( $\text{GdCl}_3$  et  $\text{EuCl}_3$ ) a été mesurée puis analysée.

### 5.2 Solutions des lanthanides

Le Chlorure de Lanthane hydraté ( $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), le Chlorure de Cérium hydraté ( $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), le Chlorure d'Europium hydraté ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) et le Chlorure de Gadolinium hydraté ( $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich (99.99% de degré de pureté). Les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau Millipore Milli-Q (18.2  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$  resistivity) puis diluées et mélangées juste avant les expériences. La figure 5.1 présente les solutions que nous avons étudié pendant les expériences.

Solution	Concentration
LaCl <sub>3</sub> + GdCl <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M
CeCl <sub>3</sub> + GdCl <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M
EuCl <sub>3</sub> + GdCl <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M
LaCl <sub>3</sub> + EuCl <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M
CeCl <sub>3</sub> + EuCl <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M
LaCl <sub>3</sub> + CeCl <sub>3</sub>	10 <sup>-3</sup> M

Fig. 5.1 – Différents mélanges des lanthanides utilisés pour nos expériences.

Après les expériences, des mesures d'électrophorèse capillaire ont été réalisées pour les 6 mélanges des lanthanides afin de vérifier les concentrations des échantillons dilués utilisés pour les expériences d'ondes stationnaires. Ces résultats sont présentés dans le tableau 5.2.

Concentration des mélanges = 10 <sup>-3</sup> M	Mélange LaCl <sub>3</sub> + GdCl <sub>3</sub>	Mélange CeCl <sub>3</sub> + GdCl <sub>3</sub>	Mélange EuCl <sub>3</sub> + GdCl <sub>3</sub>	Mélange LaCl <sub>3</sub> + EuCl <sub>3</sub>	Mélange CeCl <sub>3</sub> + EuCl <sub>3</sub>	Mélange LaCl <sub>3</sub> + CeCl <sub>3</sub>
Concentration attendue en M	[La <sup>3+</sup> ]=[Gd <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M	[Ce <sup>3+</sup> ]=[Gd <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M	[Eu <sup>3+</sup> ]=[Gd <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M	[La <sup>3+</sup> ]=[Eu <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M	[Ce <sup>3+</sup> ]=[Eu <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M	[La <sup>3+</sup> ]=[Gd <sup>3+</sup> ] = 10 <sup>-3</sup> M
Concentration mesurée en M	[La <sup>3+</sup> ]= 5.6 10 <sup>-4</sup> M	[Ce <sup>3+</sup> ]= 5.7 10 <sup>-4</sup> M	[Eu <sup>3+</sup> ]= 8.9 10 <sup>-4</sup> M	[La <sup>3+</sup> ]= 5.6 10 <sup>-4</sup> M	[Ce <sup>3+</sup> ]= 5.9 10 <sup>-4</sup> M	[La <sup>3+</sup> ]= 5.2 10 <sup>-4</sup> M
	[Gd <sup>3+</sup> ]= 6.4 10 <sup>-4</sup> M	[Gd <sup>3+</sup> ]= 6.3 10 <sup>-4</sup> M	[Gd <sup>3+</sup> ]= 6.1 10 <sup>-4</sup> M	[Eu <sup>3+</sup> ]= 8.9 10 <sup>-4</sup> M	[Eu <sup>3+</sup> ]= 9.1 10 <sup>-4</sup> M	[Ce <sup>3+</sup> ]= 5.6 10 <sup>-4</sup> M

Fig. 5.2 – Mesures des concentrations des éléments présents dans les six mélanges des lanthanides par électrophorèse.

On note que les incertitudes des mesures de concentrations sont :  $\Delta[\text{La}^{3+}] = 0.0115 \mu\text{M}$ ,  $\Delta[\text{Gd}^{3+}] = 0.0102 \mu\text{M}$ ,  $\Delta[\text{Ce}^{3+}] = 0.0105 \mu\text{M}$  et pour l'euprimum  $\Delta[\text{Eu}^{3+}] = 0.0114 \mu\text{M}$ .

On constate que les concentrations ne sont pas exactement celles attendues, probablement à cause de l'hygroscopicité des sels. Ce sont ces concentrations que nous avons prises en considération lors de la détermination des profils de concentration des ions dans la couche de Stern.

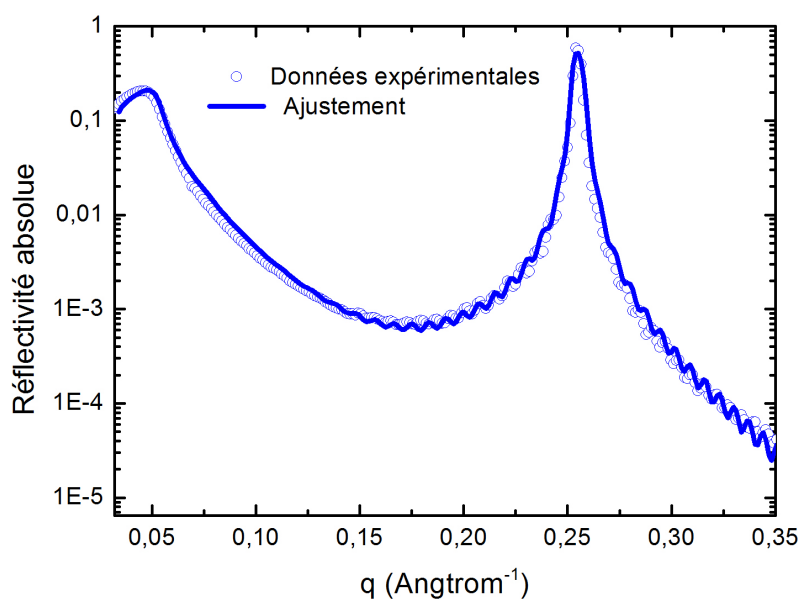
### 5.3 Caractérisation des cellules : Réflectivité des rayons X

La réflectivité et les mesures d'ondes stationnaires des rayons X ont été réalisées sur la ligne de lumière DIFFABS au Synchrotron Soleil. Les expériences ont été effectuées en utilisant une énergie incidente de 7.4 keV avec un faisceau incident ( $250 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ ) permettant de résoudre les détails du pic de Bragg. Ce choix d'énergie a été effectué pour pouvoir exciter l'ensemble des raies L des lanthanides à la même énergie.

Nous avons utilisé des multicouches d'une génération précédente à celles utilisées dans le chapitre 4 car la raie  $K_{\alpha}$  du Chrome dont une fine couche avait été introduite dans la multicouche pour

faciliter la détermination de la phase des ondes stationnaires (5412eV) tombe dans le domaine d'énergie de l'ensemble des raies L des lanthanides. La présence de cette raie compliquerait la mesure, et nous avons décidé de ne pas utiliser ces multicouches. Le dépôt de ces multicouches a été fait sous Argon comme gaz porteur.

La figure 5.3 présente la courbe de réflectivité d'une cellule vide et son ajustement qui va nous permettre de déterminer par la suite l'épaisseur de la couche liquide.



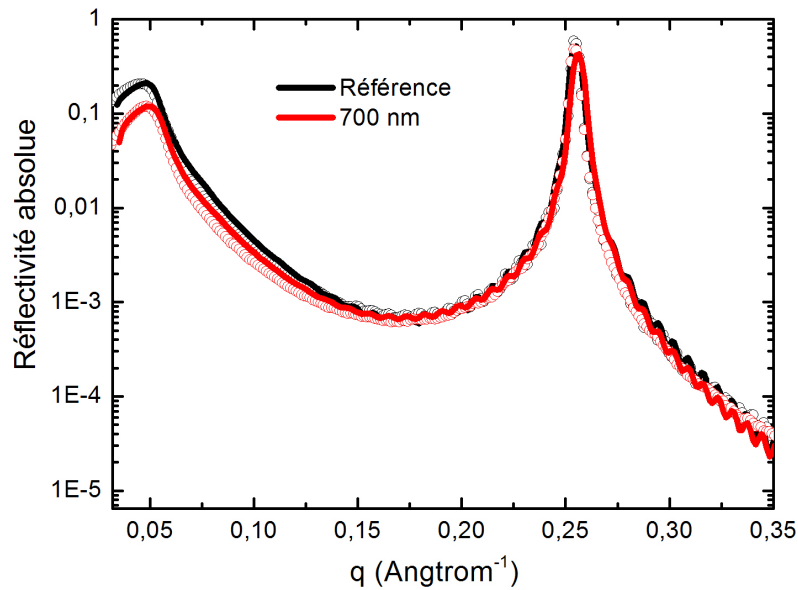
**Fig. 5.3** – Réflectivité de la cellule vide et son ajustement par REFLEX.

La figure 5.4 présente quelques paramètres obtenus par l'ajustement de la courbe de réflectivité pour une cellule vide. On trouve une période de la multicouche de 24,8Å comme attendu d'après les paramètres demandés au fabricant (25Å). Les paramètres déterminés dans le tableau 5.4 sont utilisés sans modifications pour ajuster les cellules pleines, avec comme seul paramètre ajustable l'épaisseur de la cellule. Ces paramètres sont peu différents que ceux obtenus dans le chapitre 4 car nous avons utilisé une autre génération de multicouches comme expliqué dans le paragraphe ci-dessus.

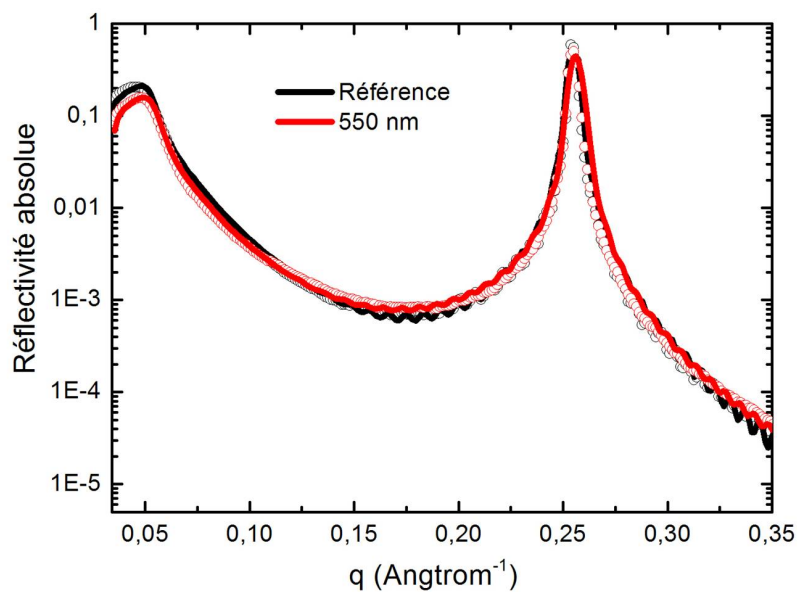
qc		roughness	absorption(e-7)	thickness
0.0318	Substrat	1	2.4	
0.076249	W	2.8291	52.164	12.3633
0.031888	Si	1.462	2.4	12.416
0.037635	SiO2	2.6056	2.4	8.7855
0	Air	100	0	0

**Fig. 5.4** – Paramètres d'ajustement du programme REFLEX pour une cellule vide.

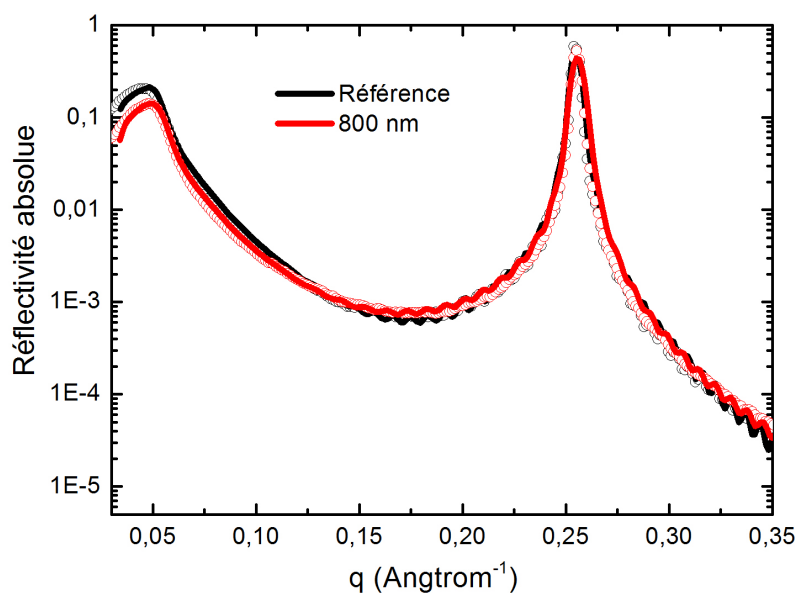
Nous allons présenter maintenant les courbes de réflectivité et leur ajustement pour les 6 mélanges de lanthanides. Après ajustement, le programme REFLEX nous donne une épaisseur de 700nm pour le mélange de  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ , 550nm pour le mélange de  $\text{CeCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ , 800nm pour le mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ , 580nm pour le mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{LaCl}_3$ , 1050nm pour le mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$  et 600nm pour le mélange de  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$ . Les courbes de réflectivité des 6 mélanges sont représentées dans les figures suivantes.



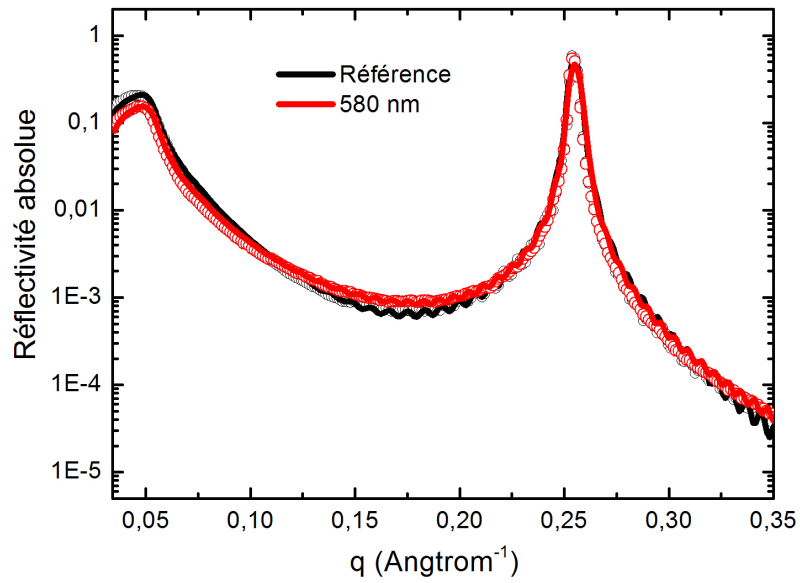
**Fig. 5.5** – Réflectivité d’une cellule remplie avec un mélange de  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ . L’épaisseur de la cellule est de 700 nm.



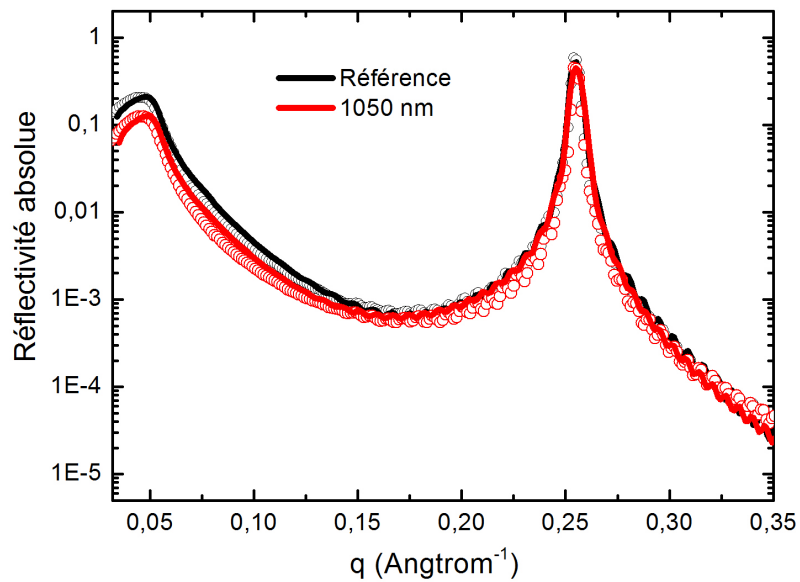
**Fig. 5.6** – Réflectivité d’une cellule remplie avec un mélange de  $\text{CeCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ . L’épaisseur de la cellule est de 550 nm.



**Fig. 5.7** – Réflectivité d’une cellule remplie avec un mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ . L’épaisseur de la cellule est de 800 nm.



**Fig. 5.8** – Réflectivité d’une cellule remplie avec un mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{LaCl}_3$ . L’épaisseur de la cellule est de 580 nm.



**Fig. 5.9** – Réflectivité d’une cellule remplie avec un mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$ . L’épaisseur de la cellule est de 1050 nm.

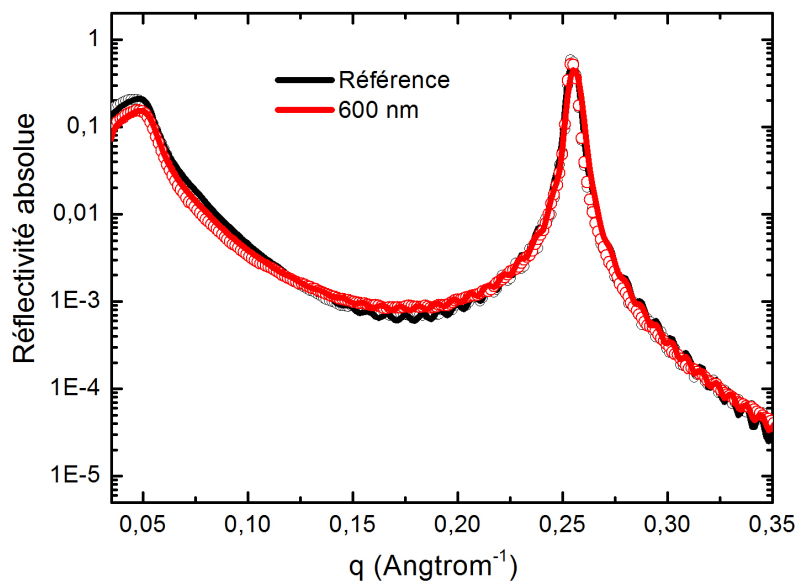


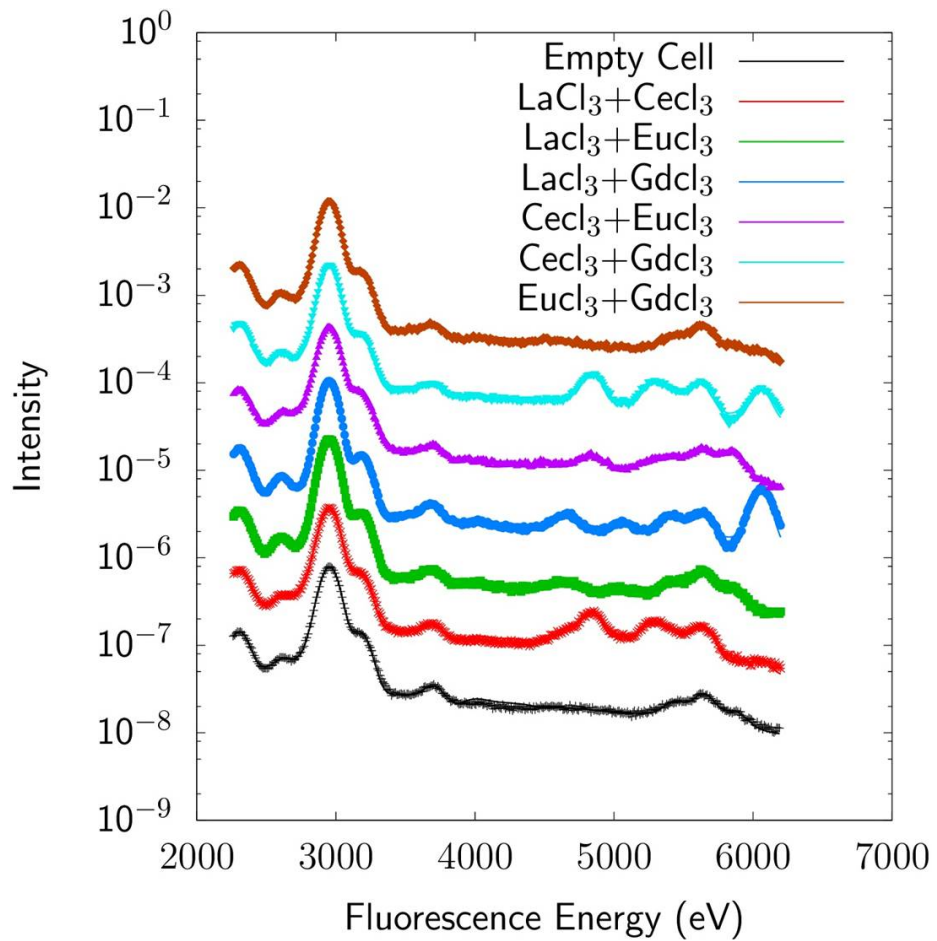
Fig. 5.10 – Réflectivité d’une cellule pleine de 600nm du mélange de  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$ .

## 5.4 Caractérisation des cellules : Fluorescence des rayons X

### 5.4.1 Identifications des spectres

La figure 5.11 montre un spectre de fluorescence obtenu pour les 6 mélanges de lanthanides. En se basant sur le tableau (Tab. 5.12) des raies caractéristiques de fluorescence que nous rappelons et sur la composition du mélange qu’on utilise, tous les pics sont identifiés.

Sur la figure 5.11, on reconnaît la raie  $K_\alpha$  du Soufre à  $2308\text{eV}$ , la raie  $K_\alpha$  du Chlore à  $2622\text{eV}$ , les raies  $K_\alpha$  à  $2957\text{eV}$  et  $K_\beta$  à  $3190\text{eV}$  de l’Argon qui sont intenses (gaz porteur pour ces multicouches) et les raies  $K_\alpha$  à  $3691\text{eV}$  et  $K_\beta$  à  $4014\text{eV}$  du Calcium. Pour les lanthanides, on reconnaît principalement les raies  $L_\alpha$  à  $4653\text{eV}$  et  $L_{\beta_1}$  à  $5046\text{eV}$  du Lanthane, les raies  $L_\alpha$  à  $4842\text{eV}$  et  $L_{\beta_1}$  à  $5262\text{eV}$  du Cérium, les raies  $L_\alpha$  à  $5843\text{eV}$  et  $L_{\beta_1}$  à  $6457\text{eV}$  de l’Europium et finalement les raies  $L_\alpha$  à  $6055\text{eV}$  et  $L_{\beta_1}$  à  $6714\text{eV}$  du Gadolinium.



**Fig. 5.11** – Spectre de fluorescence en fonction des énergies pour les 6 mélanges de lanthanides.



Elément et son numéro atomique Z	Les séries L (eV)							
	$L\alpha$	Intensité En %	$L\beta_1$	Intensité En %	$L\beta_2$	Intensité En %	$L\gamma_1$	Intensité En %
53 I	3938	100	4222	57.41	4510	16.73	4803	7.64
55 Cs	4288	100	4623	57.57	4937	17.48	5283	8.17
57 La	4653	100	5046	57.88	5384	18	5790	8.66
58 Ce	4842	100	5262	56.39	5614	15.63	6052	12.36
63 Eu	5843	100	6457	60.20	6839	18.74	7475	10.06
64 Gd	6055	100	6714	60.78	7098	18.82	7781	10.30

Elément et son numéro atomique Z	Les séries L (eV)							
	$L\beta_3$	Intensité En %	$L\beta_4$	Intensité En %	$L\gamma_1$	Intensité En %	$L\gamma_2$	Intensité En %
53 I	4313	11.30	4257	6.81	3485	3.54	5059	5
55 Cs	4717	11.10	4649	6.61	3798	3.56	5546	4.95
57 La	5144	11	5062	6.52	4123	3.6	6065	4.95
58 Ce	5365	10.42	5276	6.82	4287	3.92	6325	1.53
63 Eu	6570	10.75	6436	6.48	5176	3.79	7781	5.06
64 Gd	6830	10.75	6686	6.53	5363	3.83	8088	5.12

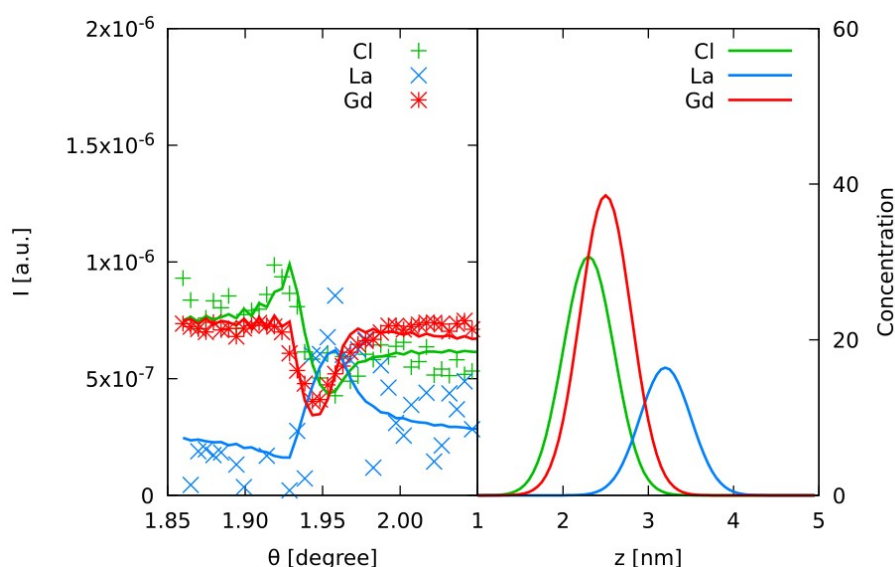
Fig. 5.12 – Tableau des raies L des lanthanides.

## 5.4.2 Profil des distributions ioniques pour les lanthanides

La fluorescence de chaque ion en fonction de l'angle d'incidence rasante autour du pic de Bragg est déterminée en ajustant le spectre de fluorescence pour chaque angle d'incidence. Chaque courbe d'onde stationnaire est enfin analysée pour obtenir les profils de la distribution ionique.

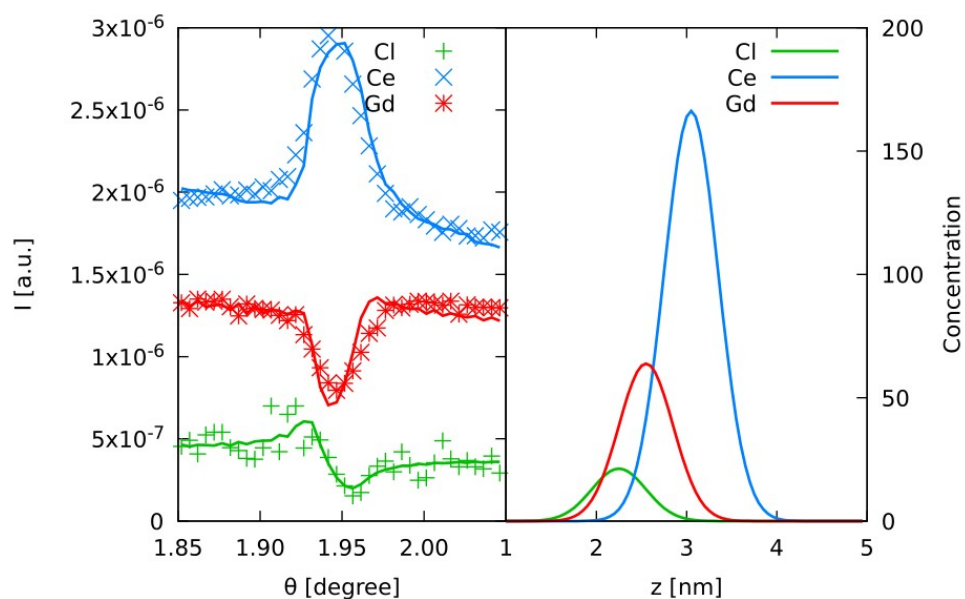
Pour extraire les profils, nous avons utilisé un modèle basé sur une concentration constante pour l'épaisseur du film en volume et une gaussienne de mi-largeur à mi-hauteur de  $3\text{\AA}$ , de position et de hauteur à déterminer par le programme en python pour la couche de Stern. La position nous renseigne sur la distance des ions par rapport à l'interface et la hauteur sur leur concentration à ces positions. Dans notre référentiel dont le zéro est à la base de la dernière période, l'interface se trouve donc d'après le tableau 5.4 à  $21.3\text{\AA}$ .

Dans les figures suivantes, à gauche, nous allons présenter les courbes de fluorescence en fonction des angles d'incidence rasants pour les 6 mélanges de lanthanides. Pour chacune des courbes nous traçons la fluorescence du Chlore ainsi que des deux lanthanides du mélange en question. À gauche, nous présentons leurs profils de concentration en fonction de leur position par rapport à l'interface. Il ne s'agit pas de profils de concentration à proprement parler mais de profils proportionnels à la concentration. Le facteur de proportionnalité est  $B \times T$  dans l'équation (2.70) (chapitre 2) qui dépend de la nature de l'ion. Les concentrations peuvent être estimées en connaissant la quantité de solution déposée (750 nl), sa concentration déterminée par électrophorèse capillaire, et l'épaisseur du film liquide. Comme attendu pour ces ions trivalents, plus de 90% des ions initialement présents en solution sont adsorbés à l'interface.



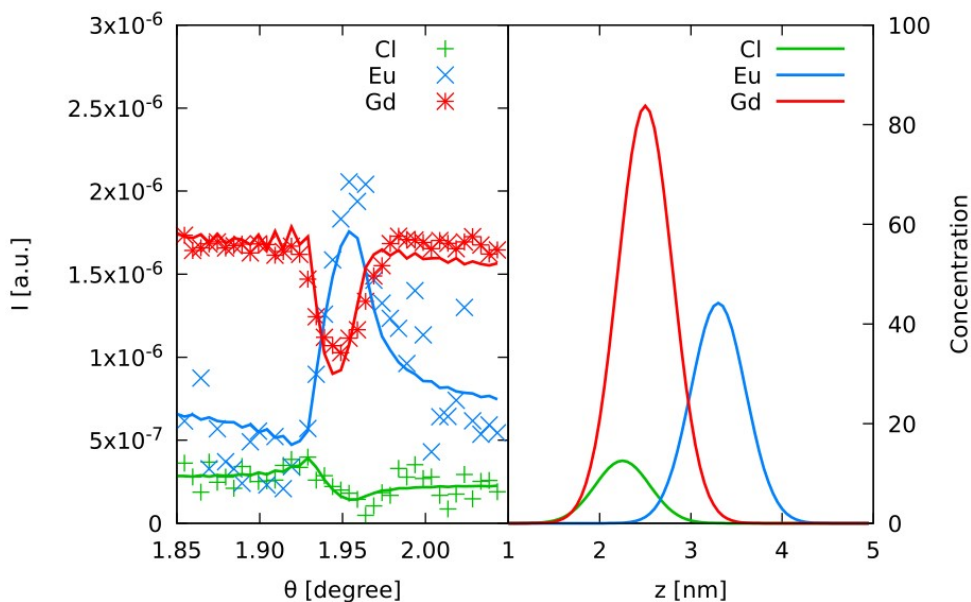
**Fig. 5.13** – (Gauche) Spectre de fluorescence. (Droite) Profil de concentration pour un mélange de  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ .

Le profil de concentration montre que le Gadolinium est plus proche de l'interface que le Lanthane ( $\text{Gd}^{3+} < \text{La}^{3+}$ ).



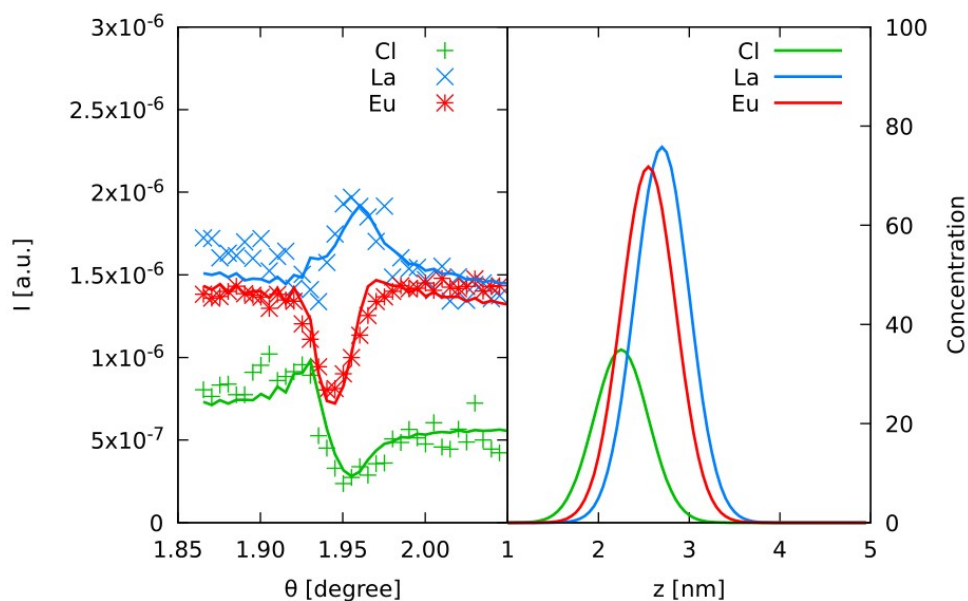
**Fig. 5.14** – (Gauche) Spectre de fluorescence. (Droite) Profil de concentration pour un mélange de  $\text{CeCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ .

Le profil de concentration montre que le Gadolinium est plus proche de l'interface que le Cérium ( $\text{Gd}^{3+} < \text{Ce}^{3+}$ ).



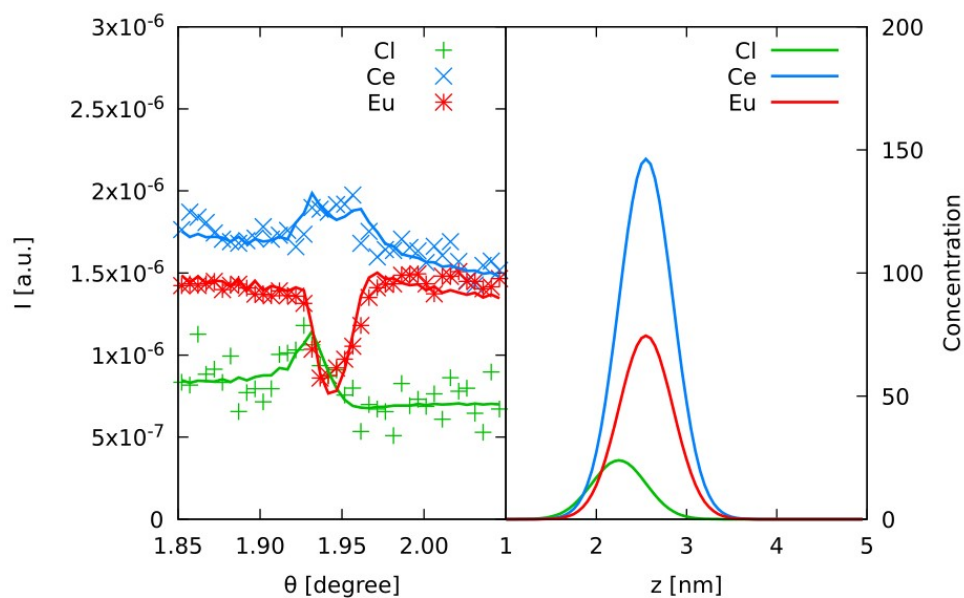
**Fig. 5.15** – (Gauche) Spectre de fluorescence. (Droite) Profil de concentration pour un mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{GdCl}_3$ .

Le profil de concentration montre que le Gadolinium est plus proche de l'interface que l'Europium ( $\text{Gd}^{3+} < \text{Eu}^{3+}$ ).



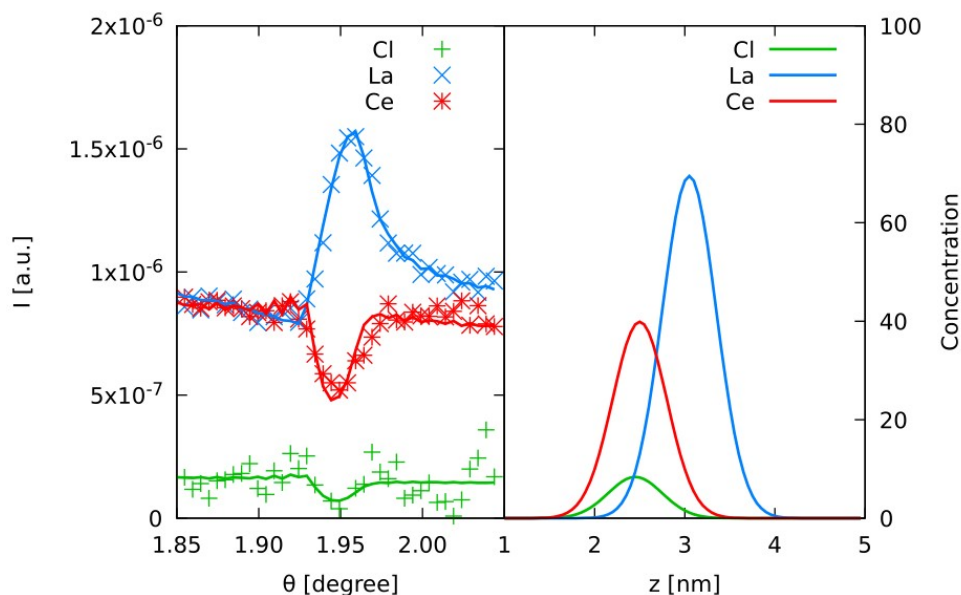
**Fig. 5.16** – (Gauche) Spectre de fluorescence. (Droite) Profil de concentration pour un mélange de  $\text{EuCl}_3$  et  $\text{LaCl}_3$ .

Le profil de concentration montre que l'Europium est plus proche de l'interface que le Lanthane ( $\text{Eu}^{3+} < \text{La}^{3+}$ ).



**Fig. 5.17** – (Gauche) Spectre de fluorescence. (Droite) Profil de concentration pour un mélange de  $\text{CeCl}_3$  et  $\text{EuCl}_3$ .

Le profil de concentration montre que l'Europium et le Cérium sont à la même distance de l'interface ( $\text{Eu}^{3+} \sim \text{Ce}^{3+}$ ).



**Fig. 5.18** – (Gauche) Spectre de fluorescence. (Droite) Profil de concentration pour un mélange de  $\text{LaCl}_3$  et  $\text{CeCl}_3$ .

Le profil de concentration montre que le Cérium est plus proche de l'interface que le Lanthane ( $\text{Ce}^{3+} < \text{La}^{3+}$ ).

La synthèse de toutes les positions relatives des mélanges précédents donne au final la série suivante : le  $\text{Gd}^{3+}$  est plus proche de la surface que le  $\text{Ce}^{3+}$  qui est comparable à l' $\text{Eu}^{3+}$  et plus proche de la surface que  $\text{La}^{3+}$  ( $\text{Gd}^{3+} < \text{Ce}^{3+} \sim \text{Eu}^{3+} < \text{La}^{3+}$ ).

### 5.5 Discussion

Une première remarque est que la position de chaque ion est relativement constante sur toute la série d'expériences. Le tableau 5.19 montre la position du maximum de la distribution des ions. On rappelle que l'interface de la multicouche est positionnée dans ce cas à  $21.3\text{\AA}$ .

	Position des ions par rapport à l'interface en $\text{\AA}$				
	Cl	Gd	Eu	Ce	La
$\text{LaCl}_3 + \text{GdCl}_3$	23.5	25.5	-	-	32.5
$\text{CeCl}_3 + \text{GdCl}_3$	22	25.5	-	30	-
$\text{EuCl}_3 + \text{GdCl}_3$	23	25.5	33.5	-	-
$\text{LaCl}_3 + \text{EuCl}_3$	23	-	26	-	27.5
$\text{CeCl}_3 + \text{EuCl}_3$	22	-	25.5	25	-
$\text{LaCl}_3 + \text{CeCl}_3$	25	-	-	25.5	31

**Fig. 5.19** – Tableau présentant les positions des ions pour les 6 mélanges de lanthanides.

Un point intéressant est qu'à chaque fois que  $\text{Gd}^{3+}$  est impliqué dans la compétition, il est le plus proche de l'interface ( $\sim 4.2\text{\AA}$ ). Quand  $\text{Gd}^{3+}$  n'est pas présent dans la compétition c'est  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$  qui le remplace et se place à la même position.

A partir de ce tableau on vérifie si la distance trouvée entre  $Gd^{3+}$  et les autres cations est un effet de taille. Il est connue que la taille des ions lanthanides trivalents diminue progressivement du Lanthane au Gadolinium on parle alors de la contraction des lanthanides. Le tableau 5.20 présente le rayon ionique des ions ainsi que leur rayon hydraté (première et deuxième couche d'hydratation) [66]. D'après les rayons ioniques on peut penser que l'ordre de la série et donc la compétition observée est due à la taille des ions étudiés. Cependant si on prend l'exemple de  $Gd^{3+}$  et de  $La^{3+}$ , la différence de rayon ionique est de  $0.16\text{\AA}$  ce qui est insuffisant pour expliquer la distance de  $7\text{\AA}$  mesurée entre  $Gd^{3+}$  et de  $La^{3+}$ . Si on considère maintenant les rayons hydratés, on trouve le même ordre de grandeur ( $0.13\text{\AA}$ ) loin des  $7\text{\AA}$  mesurée. Cette observation est la même pour les autres cations. Par conséquent les effets de taille ne sont pas responsable de l'ordre trouvé.

Ion	Rayon ionique ( $\text{\AA}$ )	$r_{Ln-O}^{(1)}$ ( $\text{\AA}$ )	MRT <sup>(1)</sup>	$r_{Ln-O}^{(2)}$ ( $\text{\AA}$ )	MRT <sup>(2)</sup>
$La^{3+}_{(9)}$	1.216	2.52	1082	4.65	7.6
$Ce^{3+}_{(9)}$	1.196	2.50	1769	4.65	6.6
$Eu^{3+}_{(9)}$	1.120	2.45	782	4.61	8.0
$Eu^{3+}_{(8)}$	1.066	2.41	245	4.58	7.6
$Gd^{3+}_{(9)}$	1.107	2.44	426	4.61	8.4
$Gd^{3+}_{(8)}$	1.053	2.39	254	4.65	7.8

**Fig. 5.20** – Tableau des rayons ioniques et hydratés :  $Ln^{3+}$  sont des modèles de lanthanides correspondant à CN = 9 et CN = 8 respectivement. Le rayon ionique  $r_{Ln-O}(1)$  est pour la première hydratation et  $r_{Ln-O}(2)$  pour la seconde. MRT est le temps de résidence moyen (en picoseconde). [66] [67]

Si on considère maintenant le temps moyen de résidence des molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de l'ion du tableau 5.19 : une molécule d'eau restera en moyenne  $\sim 2.5 - 4$  fois plus de temps dans la première sphère d'hydratation de  $La^{3+}$  que dans celle de  $Gd^{3+}$ .  $Gd^{3+}$  est considéré comme l'ion le plus "mou" dans la série des lanthanides. En tant que tel, il est l'ion qui perdra le plus facilement des molécules d'eau. Quand  $Gd^{3+}$  n'est pas présent, c'est  $Eu^{3+}$  qui est l'ion le plus "mou" et par conséquent le plus à même de perdre des molécules d'eau. Il en est de même si c'est  $Ce^{3+}$  en solution au lieu de  $Eu^{3+}$ . Par contre lorsque  $Eu^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  sont en compétition ils se placent plus ou moins à la même position. Dans les mélanges que nous avons étudié  $La^{3+}$  est toujours le plus éloigné de l'interface.

Une hypothèse serait donc que le cation le plus "mou" perde plus facilement les molécules d'eau de sa première sphère d'hydratation et se place au plus proche de la paroi par interaction électrostatique.

Concernant le Chlore, les profils précédents montrent qu'il est toujours le plus proche de l'interface alors que cette dernière présente une charge négative due à une partie des silanols déprotonés. Cet effet n'est pour l'instant pas compris mais pourrait être lié soit à un artéfact d'expérience soit à des effets d'hydratation. Une étude plus approfondie couplée à des simulations numériques seraient très utiles pour mieux appréhender ce dernier point.



## 5.6 Annexe

LaCl <sub>3</sub> /GdCl <sub>3</sub> – 1 M – Epaisseur 700nm					
Element	$\chi^2$	Intensité De la solution en volume	Maximum de la Gaussienne en Å	Intensité de la Gaussienne	Largeur à mi-hauteur de la Gaussienne
Cl <sup>-</sup>	6.5887 10 <sup>-15</sup>	845.0	23.5	231000000.0	3 Å
Gd <sup>3+</sup>	3.1331 10 <sup>-15</sup>	207.0	25.5	123500000.0	3 Å
La <sup>3+</sup>	4.4790 10 <sup>-14</sup>	10.0	32.5	290000000.0	3 Å
EuCl <sub>3</sub> /GdCl <sub>3</sub> – 1 M – Epaisseur 800nm					
Element	$\chi^2$	Intensité De la solution en volume	Maximum de la Gaussienne en Å	Intensité de la Gaussienne	Largeur à mi-hauteur de la Gaussienne
Cl <sup>-</sup>	5.1224 10 <sup>-15</sup>	176.0	23	94500000.0	3 Å
Gd <sup>3+</sup>	1.2943 10 <sup>-14</sup>	945.0	25.5	630000000.0	3 Å
Eu <sup>3+</sup>	9.9680 10 <sup>-14</sup>	10.0	33.5	332500000.0	3 Å
LaCl <sub>3</sub> /EuCl <sub>3</sub> – 1 M – Epaisseur 580nm					
Element	$\chi^2$	Intensité De la solution en volume	Maximum de la Gaussienne en Å	Intensité de la Gaussienne	Largeur à mi-hauteur de la Gaussienne
Cl <sup>-</sup>	1.4459 10 <sup>-14</sup>	100.0	23	262500000.0	3 Å
La <sup>3+</sup>	8.8219 10 <sup>-14</sup>	12000.0	27.5	570000000.0	3 Å
Eu <sup>3+</sup>	8.0318 10 <sup>-15</sup>	816.0	26	540000000.0	3 Å
LaCl <sub>3</sub> /CeCl <sub>3</sub> – 1 M – Epaisseur 600nm					
Element	$\chi^2$	Intensité De la solution en volume	Maximum de la Gaussienne en Å	Intensité de la Gaussienne	Largeur à mi-hauteur de la Gaussienne
Cl <sup>-</sup>	6.0046 10 <sup>-15</sup>	35.0	25	63000000.0	3 Å
La <sup>3+</sup>	1.1841 10 <sup>-15</sup>	31900.0	31	2090000000.0	3 Å
Ce <sup>3+</sup>	2.7739 10 <sup>-15</sup>	805.0	25.5	300000000.0	3 Å

Fig. 5.21 – Annexe : Table des paramètres utilisés pour le calcul des profils ioniques.





# Conclusion

Au cours de cette thèse nous avons montré qu'il était possible d'utiliser des ondes stationnaires de rayons X pour étudier les distributions ioniques aux interfaces solide-liquide avec une résolution spatiale de quelques Å. La réussite de la mesure repose sur plusieurs aspects. En premier lieu, les rayons X en incidence rasante sur une multicouche composite de Si/W génèrent des ondes stationnaires de période et de phase bien déterminées. Les éléments chimiques excités par ces ondes stationnaires peuvent être quantifiés par leur fluorescence. C'est ainsi que nous avons déterminé la quantité ainsi que la position des ions.

Pour que la mesure ait une sensibilité suffisante, le trajet des ondes planes dans le liquide doit être minimisé afin d'être plus sensible aux effets de surface qu'aux effets de volume. C'est la raison pour laquelle nous avons confiné le liquide sur quelques centaines de nanomètres.

Une fois ces conditions réunies, nous avons non seulement pu déterminer la répartition des ions dans la couche de Stern par rapport aux ions dans le volume de la solution mais également leur distribution élément par élément.

Nous avons tout d'abord étudié des mélanges de différents halogénures monovalents d'intérêt en nanosciences et en science des colloïdes : KCl, CsCl, CsI et KI.

On note tout d'abord une large concentration des anions et des cations dans une couche de 4Å à 5Å d'épaisseur au niveau de la paroi solide avec une concentration environ cent fois plus grande que la concentration dans le volume.

Du point de vue de la spécificité ionique, le plus intéressant est la compétition entre  $K^+$  et  $Cs^+$  dans des mélanges de KCl et CsCl et entre  $Cl^-$  et  $I^-$  dans des mélanges de KCl et KI.

On constate que dans tous les cas, les cations sont localisés plus près de la surface que les anions, comme on pouvait s'y attendre pour une surface chargée négativement. Nous avons également constaté que le centre de la distribution des chlorures  $Cl^-$  est systématiquement plus proche de la surface que celui de la distribution des iodures  $I^-$  avec un décalage d'environ 2.5Å. Ce résultat détonne avec de précédents résultats à l'interface solution/air où l'ion iodure  $I^-$  avait une propension plus forte pour la surface que l'ion chlorure  $Cl^-$ . Il est important de noter que la surface étudiée était dans ce cas une interface eau/air et que donc nos résultats ne sont pas nécessairement en contradiction.

Nous avons ensuite étudié des mélanges de chlorure de Lanthane, de chlorure de Gadolinium, de chlorure de Cérium et de chlorure d'Europium. Cette étude nous a notamment permis d'établir une série pour les lanthanides utilisés qui s'écrit  $Gd^{3+} < Ce^{3+} \sim Eu^{3+} < La^{3+}$ . En comparant les temps moyens de résidence des molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation des ions nous avons pu expliquer en partie l'ordre de la série. Ces études mériteraient d'être confrontées à des études de simulation numérique pour pousser plus en avant le raisonnement.



# Bibliographie

- [1] C.-Y. LEE, G.-B. LEE, L.-M. FU, K.-H. LEE & R.-J. YANG, “Electrokinetically driven active micro-mixers utilizing zeta potential variation induced by field effect”, *Journal of Micromechanics and Microengineering* **14** (2004), 1390 (cf. p. 16)
- [2] A. WEERKAMP, H. UYEN & H. BUSSCHER, “Effect of zeta potential and surface energy on bacterial adhesion to uncoated and saliva-coated human enamel and dentin”, *Journal of Dental Research* **67** (1988), 1483–1487 (cf. p. 16)
- [3] M. A. BROWN, A. GOEL & Z. ABBAS, “Effect of Electrolyte Concentration on the Stern Layer Thickness at a Charged Interface”, *Angewandte Chemie International Edition* **55** (2016), 3790–3794 (cf. p. 16, 27)
- [4] J. LYKLEMA, *Fundamentals of interface and colloid science : soft colloids*, t. 5, Academic press, 2005 (cf. p. 18, 23, 27).
- [5] M. S. de MONREDON-SENANI, “Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux”, thèse de doct., UNIVERSITE PARIS VI, 2004 (cf. p. 21).
- [6] H.-F. FAN, F. LI, R. N. ZARE & K.-C. LIN, “Characterization of two types of silanol groups on fused-silica surfaces using evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy”, *Analytical chemistry* **79** (2007), 3654–3661 (cf. p. 21)
- [7] M. J. WIRTH, M. D. LUDES & D. J. SWINTON, “Spectroscopic observation of adsorption to active silanols”, *Analytical Chemistry* **71** (1999), 3911–3917 (cf. p. 21)
- [8] J. N. ISRAELACHVILI, *Intermolecular and surface forces : revised third edition*, Academic press, 2011 (cf. p. 22).
- [9] G. TREFALT, S. H. BEHRENS & M. BORKOVEC, “Charge Regulation in the Electrical Double Layer : Ion Adsorption and Surface Interactions”, *Langmuir* (2015) (cf. p. 22, 23, 108)
- [10] T. HIEMSTRA, W. VAN RIEMSDIJK & G. BOLT, “Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr) oxides : A new approach : I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants”, *Journal of colloid and interface science* **133** (1989), 91–104 (cf. p. 23, 109)
- [11] S. SALOMON, “Manipulation de microparticules exploitant la force de diélectrophorèse : applications dédiées au tri d’espèces biologiques et à l’assemblage de nano objets”, thèse de doct., Université Paul Sabatier-Toulouse III, 2011 (cf. p. 24).
- [12] I. LUCAS, “Reactivity of nanoparticles at charged interfaces : Electronic transfer in colloidal suspension and electrokinetic phenomena at the nanometric scale.”, thèse de doct., Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2007 (cf. p. 24).
- [13] H. BRUUS, *Theoretical Microfluidics*, sous la dir. de H. BRUUS, Oxford University Press, 2008 (cf. p. 24, 25).
- [14] J. KIJLSTRA, H. P. VAN LEEUWEN & J. LYKLEMA, “Low-frequency dielectric relaxation of hematite and silica sols”, *Langmuir* **9** (1993), 1625–1633 (cf. p. 25)

- [15] R. O'BRIEN, "Electroosmosis in porous materials", *Journal of colloid and interface science* **110** (1986), 477–487 (cf. p. 27)
- [16] D. EBELING, D. VAN DEN ENDE & F. MUGELE, "Electrostatic interaction forces in aqueous salt solutions of variable concentration and valency", *Nanotechnology* **22** (2011), 305706 (cf. p. 29)
- [17] M. A. BROWN, Z. ABBAS, A. KLEIBERT, R. G. GREEN, A. GOEL, S. MAY & T. M. SQUIRES, "Determination of Surface Potential and Electrical Double-Layer Structure at the Aqueous Electrolyte-Nanoparticle Interface", *Physical Review X* **6** (2016), 011007 (cf. p. 32, 33)
- [18] A. POYNOR, L. HONG, I. K. ROBINSON, S. GRANICK, Z. ZHANG & P. A. FENTER, "How water meets a hydrophobic surface", *Physical review letters* **97** (2006), 266101 (cf. p. 33)
- [19] G. V. FRANKS, "Zeta potentials and yield stresses of silica suspensions in concentrated monovalent electrolytes : isoelectric point shift and additional attraction", *Journal of colloid and interface science* **249** (2002), 44–51 (cf. p. 33)
- [20] F. HOFMEISTER, "Zur lehre von der wirkung der salze", *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology* **25** (1888), 1–30 (cf. p. 34)
- [21] J. L. M. POISEUILLE, *Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides de nature différente dans les tubes de très petits diamètres*, Bachelier, 1847 (cf. p. 34).
- [22] W. KUNZ, *Specific ion effects*, t. 325, World Scientific, 2010 (cf. p. 34, 35, 43).
- [23] W. KUNZ, "Specific ion effects in colloidal and biological systems", *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **15** (2010), 34–39 (cf. p. 34)
- [24] K. D. COLLINS & M. W. WASHABAUGH, "The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces", *Quarterly reviews of biophysics* **18** (1985), 323–422 (cf. p. 34)
- [25] V. PADMANABHAN, J. DAILLANT, L. BELLONI, S. MORA, M. ALBA & O. KONOVALOV, "Specific ion adsorption and short-range interactions at the air aqueous solution interface", *Physical review letters* **99** (2007), 086105 (cf. p. 34, 113)
- [26] S. LEWITH, "Zur lehre von der Wirkung der Salze", *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **24** (1887), 1–16 (cf. p. 35)
- [27] R. LIMBECK, "About the diuretic effect of salts", *Arch Exp Pathol Pharmakol* **25** (1888), 69–86 (cf. p. 35)
- [28] D. L. HALL & P. L. DARKE, "Activation of the herpes simplex virus type 1 protease", *Journal of Biological Chemistry* **270** (1995), 22697–22700 (cf. p. 35)
- [29] R. DELMAS, G. MÉGIE & V.-H. PEUCH, *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin, 2005 (cf. p. 35).
- [30] L. KOOPAL, T. SAITO, J. PINHEIRO & W. VAN RIEMSDIJK, "Ion binding to natural organic matter : general considerations and the NICA–Donnan model", *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **265** (2005), 40–54 (cf. p. 35)
- [31] W. J. HAMER & Y.-C. WU, "Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25fffd C", *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1** (1972), 1047–1100 (cf. p. 36)

- [32] R. A. ROBINSON & H. S. HARNED, “Some Aspects of the Thermodynamics of Strong Electrolytes from Electromotive Force and Vapor Pressure Measurements.”, *Chemical Reviews* **28** (1941), 419–476 (cf. p. 36)
- [33] G. JONES & M. DOLE, “The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride”, *Journal of the American Chemical Society* **51** (1929), 2950–2964 (cf. p. 37)
- [34] H. D. B. JENKINS & Y. MARCUS, “Viscosity B-coefficients of ions in solution”, *Chemical reviews* **95** (1995), 2695–2724 (cf. p. 37)
- [35] K. D. COLLINS, “Ions from the Hofmeister series and osmolytes : effects on proteins in solution and in the crystallization process”, *Methods* **34** (2004), 300–311 (cf. p. 37, 38, 41)
- [36] J. W. GIBBS, H. A. BUMSTEAD, W. R. LONGLEY et al., *The collected works of J. Willard Gibbs*, t. 1, Longmans, Green et Company, 1928 (cf. p. 38).
- [37] P. K. WEISSENBORN & R. J. PUGH, “Surface tension and bubble coalescence phenomena of aqueous solutions of electrolytes”, *Langmuir* **11** (1995), 1422–1426 (cf. p. 38, 39)
- [38] P. JUNGWIRTH & D. J. TOBIAS, “Specific ion effects at the air/water interface”, *Chemical reviews* **106** (2006), 1259–1281 (cf. p. 38, 41)
- [39] N. L. JARVIS & M. A. SCHEIMAN, “Surface potentials of aqueous electrolyte solutions”, *The Journal of Physical Chemistry* **72** (1968), 74–78 (cf. p. 40)
- [40] H. F. GIBBARD JR, G. SCATCHARD, R. A. ROUSSEAU & J. L. CREEK, “Liquid-vapor equilibrium of aqueous sodium chloride, from 298 to 373. deg. K and from 1 to 6 mol kg<sup>-1</sup>, and related properties”, *Journal of Chemical and Engineering Data* **19** (1974), 281–288 (cf. p. 42)
- [41] M. LUND, J. HEYDA & P. JUNGWIRTH, “Ion binding to bio-molecules”, *Specific Ion Effects* (2010), 217 (cf. p. 42)
- [42] J. DAILLANT & A. GIBAUD, éd., *X-ray and neutron reflectivity : principles and applications*, t. 770, Lecture notes in physics, Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2009 (cf. p. 48, 52).
- [43] M. BRUCHER, “X-ray standing waves analyses at solid/liquid interfaces”, thèse de doct., 2010 (cf. p. 49, 102).
- [44] J. A. BEARDEN, “X-ray wavelengths”, *Reviews of Modern Physics* **39** (1967), 78 (cf. p. 63)
- [45] M. VAN GYSEL, P. LEMBERGE & P. VAN ESPEN, “Implementation of a spectrum fitting procedure using a robust peak model”, *X-Ray Spectrometry* **32** (2003), 434–441 (cf. p. 67)
- [46] J. CAMPBELL & J.-X. WANG, “Improved model for the intensity of low-energy tailing in Si (Li) x-ray spectra”, *X-Ray Spectrometry* **20** (1991), 191–197 (cf. p. 68)
- [47] C. MAURIZIO, M. ROVEZZI, F. BARDELLI, H. PAIS & F. DFFFDACAPITO, “Setup for optimized grazing incidence x-ray absorption experiments on thin films on substrates”, *Review of Scientific Instruments* **80** (2009), 063904 (cf. p. 70)
- [48] E. SCHNECK & B. DEMÉ, “Structural characterization of soft interfaces by standing-wave fluorescence with X-rays and neutrons”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **20** (2015), 244–252 (cf. p. 71)

- [49] D. B. MCWHAN, p. 67–92, In: *The Structure of Multilayers : X-Ray Studies*, sous la dir. de P. DHEZ & C. WEISBUCH, Boston, MA : Springer US, 1988 (cf. p. 77)
- [50] V. VIDAL, “Tungsten-silicon multilayers for X-Ray optics at 0.154 nm : Evaluation of interfacial structure and methods for shaping the substrate.”, Theses, Université Paul Cézanne - Aix-Marseille III, 2009 (cf. p. 77).
- [51] C. MACK, *Fundamental Principles of Optical Lithography : The Science of Microfabrication*. Wiley-Interscience, 2007 (cf. p. 78).
- [52] S. RAGHAVAN, M. KESWANI & N. VENKATARAMAN, p. 1–36, In: *Surface and Colloidal Chemical Aspects of Wet Cleaning*, John Wiley & Sons, Inc., 2011 (cf. p. 78, 79)
- [53] Y. XIA & G. M. WHITESIDES, “Soft Lithography”, *Angewandte Chemie International Edition* **37** (1998), 550–575 (cf. p. 80)
- [54] J. LYKLEMA, “Fundamentals of interface and colloid science. Volume 2 : Solid-liquid interfaces. With special contributions by A. de Keizer, BH Bijsterbosch, GJ Fleer and MA Cohen Stuart.”, (1995) (cf. p. 108)
- [55] J. A. DAVIS, R. O. JAMES & J. O. LECKIE, “Surface ionization and complexation at the oxide/water interface : I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes”, *Journal of colloid and interface science* **63** (1978), 480–499 (cf. p. 109)
- [56] J. SONNEFELD, “Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions”, *Colloid and polymer science* **273** (1995), 932–938 (cf. p. 109)
- [57] T. ZUYI & Z. HONGXIA, “Acidity and Alkali Metal Adsorption on the SiO<sub>2</sub>-Aqueous Solution Interface”, *Journal of colloid and interface science* **252** (2002), 15–20 (cf. p. 109)
- [58] C. ZHAO, D. EBELING, I. SIRETANU, D. van den ENDE & F. MUGELE, “Extracting local surface charges and charge regulation behavior from atomic force microscopy measurements at heterogeneous solid-electrolyte interfaces”, *Nanoscale* **7** (2015), 16298–16311 (cf. p. 109)
- [59] M. DISHON, O. ZOHAR & U. SIVAN, “From repulsion to attraction and back to repulsion : the effect of NaCl, KCl, and CsCl on the force between silica surfaces in aqueous solution”, *Langmuir* **25** (2009), 2831–2836 (cf. p. 109–111)
- [60] I. SIRETANU, D. EBELING, M. P. ANDERSSON, S. S. STIPP, A. PHILIPSE, M. C. STUART, D. VAN DEN ENDE & F. MUGELE, “Direct observation of ionic structure at solid-liquid interfaces : a deep look into the Stern Layer”, *Scientific reports* **4** (2014) (cf. p. 110, 111)
- [61] J. WESTMAN & L. G. ERIKSSON, “The interaction of various lanthanide ions and some anions with phosphatidylcholine vesicle membranes A <sup>31</sup>P NMR study of the surface potential effects”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes* **557** (1979), 62–78 (cf. p. 116)
- [62] M. OCHSENKÜHN-PETROPULU, T. LYBEROPULU & G. PARISSAKIS, “Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method”, *Analytica Chimica Acta* **315** (1995), 231–237 (cf. p. 116)

- [63] H. L. SMITH & D. C. HOFFMAN, “Ion-exchange separations of the lanthanides and actinides by elution with ammonium alpha-hydroxy-isobutyrate”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **3** (1956), 243–247 (cf. p. 116)
- [64] P. VITORGE & H. CAPDEVILA, “Thermodynamic data for modelling actinide speciation in environmental waters”, *Radiochimica Acta/International journal for chemical aspects of nuclear science and technology* **91** (2003), 623–632 (cf. p. 116)
- [65] X. XU, W. ZHU, Z. WANG & G.-J. WITKAMP, “Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer”, *Science of the Total Environment* **293** (2002), 97–105 (cf. p. 116)
- [66] M. DUVAIL, P. VITORGE & R. SPEZIA, “Building a polarizable pair interaction potential for lanthanoids (III) in liquid water : A molecular dynamics study of structure and dynamics of the whole series”, *The Journal of chemical physics* **130** (2009), 104501 (cf. p. 129)
- [67] R. SHANNON & C. PREWITT, “Coordination and volume changes accompanying high-pressure phase transformations of oxides”, *Materials Research Bulletin* **4** (1969), 57–62 (cf. p. 129)