



HAL
open science

Etude des films de Langmuir d'oxyde de graphène, de liquides ioniques et des systèmes mixtes

Nathalie Bonatout

► **To cite this version:**

Nathalie Bonatout. Etude des films de Langmuir d'oxyde de graphène, de liquides ioniques et des systèmes mixtes. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066291 . tel-01799639

HAL Id: tel-01799639

<https://theses.hal.science/tel-01799639v1>

Submitted on 25 May 2018

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

ED 397

INSP / Equipe Physico-Chimie et Dynamique des Surfaces

**Étude des films de Langmuir d'oxyde de graphène, de
liquides ioniques et des systèmes mixtes**

Par Nathalie Bonatout

Thèse de doctorat de Physico-Chimie des Matériaux

Dirigée par Michel Goldmann et François Muller

Présentée et soutenue publiquement le

23 Novembre 2017

Devant un jury composé de :

Mr Abhay Shukla, Professeur, Président du jury

Mme Laurence Navailles, Directrice de Recherche, Rapporteur

Mr Pierre-Henri Aubert, Professeur, Rapporteur

Mr Diego Pontoni, Chercheur

Mme Anne-Laure Rollet, Chargée de Recherche

Mr Alexei Vorobiev, Chercheur

Mr François Muller, Enseignant chercheur, Co-directeur de thèse

Mr Michel Goldmann, Professeur, Directeur de thèse

Remerciements

Le travail réalisé pendant ces trois années de thèse s'est déroulé en grande partie à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP), et s'est inscrit dans le cadre d'un projet entre la Direction Générale de l'Armement (DGA) et l'ECE Paris. Je tiens donc à remercier la DGA pour son soutien, et les deux institutions qui m'ont accueillie. À l'ECE, je tiens particulièrement à remercier Christophe Baujault qui m'a tout d'abord mise en contact avec mon futur co-directeur de thèse avant de m'accorder cette bourse de thèse. A l'INSP, je remercie Bernard Perrin puis Christophe Testelin de m'avoir accueillie à l'Institut des NanoSciences de Paris. J'ai réalisé cette thèse au sein de l'équipe Physuf, et suis très heureuse d'avoir pu passer ces trois années dans un cadre aussi chaleureux que celui-ci.

J'écris ces remerciements après ma soutenance, je ne saurais donc manquer de remercier les membres de mon jury de thèse pour leur courage (200 pages, quand même!), leur temps (200 pages, quand même!) et leur patience (3 heures de présentation – discussion, quand même!). Merci infiniment à Laurence Navailles, Anne-Laure Rollet, Pierre-Henri Aubert, Diego Pontoni, Abhay Shukla and Alexei Vorobiev.

Je tiens ensuite à remercier mes deux directeurs de thèse, pour leur encadrement scientifique comme humain. Michel Goldmann qui a toujours su être disponible – malgré son emploi du temps de ministre – et pédagogue – même lorsqu'il s'agissait d'expliquer la même chose une nième fois –. Je tiens aussi à le remercier pour l'autonomie qu'il m'a accordée durant ces trois ans. J'aimerais également remercier mon co-directeur François Muller, pour sa patience et son enthousiasme contagieux durant nos discussions scientifiques. Il m'a aussi aidée tout au long des trois ans sur la partie enseignements auprès des élèves de l'ECE.

Cette thèse aurait été beaucoup plus compliquée à réaliser sans la présence de Denis Limagne et sa bonne volonté de tout instant au sujet de tous les problèmes techniques auxquels j'ai pu être confrontée. Nos discussions à base d'électronique et les bidouillages de manip m'ont apporté une ouverture essentielle durant ma thèse. Les mesures sur synchrotrons sont un sport exigeant. A SOLEIL, l'expertise de Philippe Fontaine, sa passion et sa rigueur scientifique m'ont poussée à me plonger dans l'univers des expériences réalisées sur Synchrotron, à décortiquer ses codes et à m'intéresser au Python. Lors de nos mesures à l'ESRF, Oleg Konovalov a également été très présent et à l'écoute de tous nos problèmes (qui furent nombreux!). Je voudrais donc les remercier tous les deux pour leur grande patience.

Je remercie également Tomas Rego et Raquel Valente, qui m'ont beaucoup aidée sur la partie liquides ioniques. Helen Ibrahim a commencé une nouvelle étude sur les liquides ioniques et l'oxyde de graphène, dans la continuité de cette étude. J'ai apprécié travailler avec elle durant la toute fin de ma thèse. Ce travail n'aurait pas pu se faire sans les deux collaborations développées sur la thématique des liquides ioniques. Merci également infiniment à Eduardo Filipe et à Ignacio Gascon.

Je remercie également Richard Soucek qui m'a aidée pour la préparation de Pirahna et la subtilisation (pardon, « l'emprunt longue durée ») de verrerie au laboratoire de chimie. Rien n'a explosé durant ces trois ans, c'est en grande partie grâce à toi. Petit retour temporel en arrière maintenant. Laurent Pham Van m'a transmis son virus de l'électronique et de l'instrumentation. J'ai découvert ce qu'était vraiment un AFM grâce à lui ainsi que la puissance d'un Arduino utilisé astucieusement... Merci Laurent pour tes conseils et ton expertise impressionnante.

Farid et Jean-Ochin ont également joué un rôle important dans le bon déroulement de ma thèse. Nos déjeuners réguliers et les discussions qui s'en suivaient m'ont aidée à prendre du recul, à voir d'autres choses, et à avancer dans chaque étape de ma thèse. Merci en particulier à Farid d'avoir accepté de subir les premières versions de mes chapitres. Ça n'a probablement pas été une partie de plaisir, et tu as su te montrer très pédagogue!

L'équipe des doctorants du laboratoire a également participé activement à la bonne humeur générale présente durant ma thèse. Merci à Romain, Sébastien, Céline, Suzanne, Cyril, Camille, Lounès, Gerbold, Houda, Pierre-Yves, Lise, et tous ceux que je ne mentionne pas, mais qui, je l'espère, ne s'en offusqueront pas. Tous ces litres de café partagés avec vous m'ont permis d'avancer avec sérénité. Merci aussi à Vivien pour les discussions à base de musique, de romans et de pandas roux. J'ai eu beaucoup de chance de partager cette aventure avec vous, merci encore!

Ces trois années ne se seraient certainement pas aussi bien déroulées sans mes « deux frères de thèse », Mattia (l'aîné) et Louis (le cadet). Merci à vous deux d'être aussi géniaux (mais ne prenez pas la grosse tête si jamais vous lisez ça!). Merci d'avoir supporté trois ans de fangirl sans trop râler héhé! Just a quick switch to English, since I would also like to thank Stephanie. Working with you as really fun, I really hope we will keep on having some drinks afterwards. And Chester will be forever in our hearts!

Merci infiniment à mes amis de toujours (ou presque!). Nicolas... Merci pour tes récits. Tes aventures aux quatre coins du globe étaient à la fois terrifiantes et terriblement drôles, merci d'avoir partagé ça avec moi. Merci à Sarah pour tes techniques de motivation toniques. À chaque fois que j'en ai eu besoin, tu as été là. Et je pourrais te dire exactement la même chose, Quentin. On peut considérer que nous sommes les rois du caramel maintenant?! Merci à Jean aussi pour tes avis éclairés en termes de « Quest-cequejefaisplustard?!! » (il nous reste quand même à savoir ce qu'est devenu Ronan). Merci aussi à Daniel pour tous les moments partagés. Tu es, de loin, la personne la plus efficace en termes de réservation de places de concert, merci infiniment pour ça aussi! J'espère bien que nous n'arrêterons pas de sitôt!

Merci enfin à ma famille. Pour tout ce que vous avez fait, pour votre présence de chaque instant, votre bienveillance à toute épreuve et votre chaleur sans faille. Merci de m'avoir supportée (et écoutée!), d'être ceux que vous êtes. Merci de rendre mon monde plus coloré à chaque fois que je perds courage. Merci enfin à Pierre, pour tout.

Table des matières

Abréviations et acronymes	9
Introduction	11
1 Films de Langmuir	15
1.1 Les premières études des films de Langmuir	15
1.2 Définitions importantes pour les films de Langmuir	16
1.2.1 Grandeurs thermodynamiques	16
1.2.2 Autres grandeurs utiles	18
1.3 Les molécules amphiphiles	19
1.4 Isotherme : Description thermodynamique	20
2 Techniques expérimentales	25
2.1 Les cuves de Langmuir	26
2.1.1 Transfert des films de Langmuir sur substrat solide	27
2.2 La caractérisation par rayons X	29
2.2.1 Interaction rayons X/Matière	29
2.2.2 La Réflectivité de Rayons X (XRR)	31
2.2.3 La Diffraction de Rayons X sous Incidence Rasante (GIXD)	39
2.2.4 La Fluorescence de Rayons X (XRF)	45
2.2.5 Les dispositifs expérimentaux : les synchrotrons	47
2.3 La Microscopie à Angle de Brewster (BAM)	50
2.3.1 Des coefficients de Fresnel à la Microscopie à Angle de Brewster	51
2.3.2 Application à la microscopie	52
2.4 La Microscopie à Force Atomique (AFM)	54
2.4.1 Principe Physique	54
2.5 AFM à courant Tunnel (TUNA)	58
2.5.1 Les pointes utilisées	59
3 Liquides Ioniques	61
3.1 Contexte	61
3.1.1 Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?	61
3.1.2 Principaux facteurs d'organisation des liquides ioniques aux interfaces	62
3.1.3 Liquides ioniques à l'interface liquide-air	63
3.2 Pyrazolium : Ipz et Ipz-2	66
3.2.1 Ipz	68
3.2.2 Ipz-2	78
3.2.3 Conclusions sur l'organisation des pyrazolium	90
3.3 Imidazolium	91

3.3.1	Les imidazolium	91
3.3.2	$C_{18}mim^+NTf_2^-$	93
3.4	Conclusions générales sur les liquides ioniques	108
4	Oxyde de graphène	111
4.1	Graphène	111
4.1.1	Structure et Propriétés	112
4.1.2	Production du graphène	112
4.2	Oxyde de graphène	114
4.2.1	Synthèse : méthode de Hummers	114
4.2.2	Structure chimique de l'oxyde de graphène	114
4.2.3	Propriétés de l'oxyde de graphène	116
4.2.4	Réduction de l'oxyde de graphène	117
4.3	Étude des films réalisés par des techniques standards	118
4.3.1	Drop casting	118
4.3.2	Spin coating	121
4.4	Étude des films réalisés par la procédure de Langmuir	124
4.4.1	À l'interface air-eau	124
4.4.2	À l'interface air-substrat solide	136
4.4.3	Discussion sur les films de Langmuir d'oxyde de graphène	138
4.5	Réduction des films	139
4.5.1	Films déposés par spin coating sur SiO_2	140
4.5.2	Films déposés par Langmuir Blodgett sur or	142
4.5.3	Films déposés par Langmuir Blodgett sur SiO_2	146
4.5.4	Conclusion sur la réduction des films d'oxyde de graphène	148
4.6	Conclusions et perspectives	149
5	Films mixtes : liquides ioniques et oxyde de graphène	153
5.1	$C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène	155
5.1.1	Caractérisation macroscopique à l'interface air-eau	155
5.1.2	Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau	157
5.1.3	Conclusion sur l'organisation des films mixtes $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène	166
5.2	Ipz-2 et oxyde de graphène	166
5.2.1	Caractérisation macroscopique à l'interface air-eau	167
5.2.2	Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau	169
5.2.3	À l'interface air-solide	176
5.2.4	Conclusion sur l'organisation des films mixtes Ipz-2 et oxyde de graphène	177
5.3	Conclusions générales sur les films mixtes	178
	Conclusions	181

Bibliographie	185
1 Annexe	207
1.1 Ajustements des spectres de XRR	207
1.2 $C_{18}mim^+NTf_2^-$	210
1.3 $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$	210

Abréviations et acronymes

Techniques expérimentales

AFM Microscope à Force Atomique - *Atomic Force Microscopy*.

BAM Microscopie à Angle de Brewster - *Brewster Angle Microscopy*.

GIXD Diffraction de Rayons X en Incidence Rasante - *Grazing Incidence X-Ray Diffraction*.

TUNA Microscope à Force Atomique et à Effet Tunnel - *Tunneling Atomic Force Microscopy*.

TXRF Fluorescence de Rayons X en Réflexion Totale - *Total Reflection X-Ray Fluorescence*.

XRF Fluorescence de Rayons X - *X-Ray Fluorescence*.

XRR Réflectivité de Rayons X - *X-Ray Reflectivity*.

Composés chimiques

BF_4^- tétrafluoroborate.

$C_{12}C_{12}im^+$ 1,3-didodécylimidazolium.

$C_{18}mim^+$ 1-octadécyl-3-méthylimidazolium.

Cl^- chlorure.

NTf_2^- bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.

PF_6^- hexafluorophosphate.

$bmim^+$ 1-butyl-3-méthylimidazolium.

$emim^+$ 1-éthyl-3-méthylimidazolium.

$mmim^+$ 1,3-diméthylimidazolium.

$omim^+$ 1-octyl-3-méthylimidazolium.

Introduction

Cette thèse s'intéresse aux stockages de l'énergie. Ce domaine se développe de plus en plus avec la multiplication des systèmes embarqués [1]. Les batteries possèdent une durée de vie limitée, étant sensibles à la corrosion de leurs électrodes [2]. L'une des alternatives proposées est celle des supercondensateurs. Les supercondensateurs fonctionnent sur un principe physique de stockage de charges électrostatiques. Leur fonctionnement leur assure une durée de vie importante par rapport à celles des batteries commerciales, comme présenté dans le tableau 1. Toutefois il apparaît également que les supercondensateurs, s'ils possèdent une densité massique de puissance très élevée, ne peuvent aujourd'hui pas rivaliser avec les batteries commerciales en termes de densité massique d'énergie.

Stockage	Densité massique d'énergie, $Wh.kg^{-1}$	Densité massique de puissance, $W.kg^{-1}$	Durée de vie, Cycles charge/décharge
Plomb-Acide	30 – 50	75 – 300	500 – 1000
Nickel-Cadmium	50 – 75	150 – 300	2000 – 2500
Lithium-Ion	75 – 200	150 – 315	1000 – 10000
Supercondensateurs	2.5 – 15	500 – 5000	100000 ⁺

TABLE 1 – Caractéristiques de quelques stockages d'énergie adaptées de [3].

Pour augmenter la densité massique d'énergie, il est possible d'augmenter la capacité des supercondensateurs. Elle est limitée par l'organisation des deux composants des supercondensateurs à leur interface : l'électrolyte et l'électrode . L'électrolyte est une espèce qui doit typiquement être un bon conducteur ionique et un isolant, par exemple un liquide ionique [4]. L'électrode en revanche, doit être un très bon conducteur électrique ayant une grande surface spécifique [5] comme le graphène [6] par exemple. Le modèle le plus communément accepté pour décrire cette interface est aujourd'hui le modèle de Gouy-Chapman-Stern [7], représenté en figure 1. Ce modèle met en évidence l'organisation d'une double couche de contre-ions formée par l'électrolyte en contact avec l'électrode appelée couche d'Helmholtz et une couche plus loin de l'électrode, dans laquelle la concentration en contre-ion reste plus élevée qu'à distance de l'électrode : la couche diffuse.

Le modèle de Gouy-Chapman-Stern propose un calcul de la capacité en considérant les deux couches, la couche d'Helmholtz et la couche diffuse, comme deux condensateurs en série. La capacité s'écrit alors :

$$\frac{1}{C_{Gouy-Chapman-Stern}} = \frac{1}{C_{Helmholtz}} + \frac{1}{C_{diffuse}},$$

le terme dépendant de $C_{Helmholtz}$ étant dominant à proximité de l'électrode. Ce terme peut

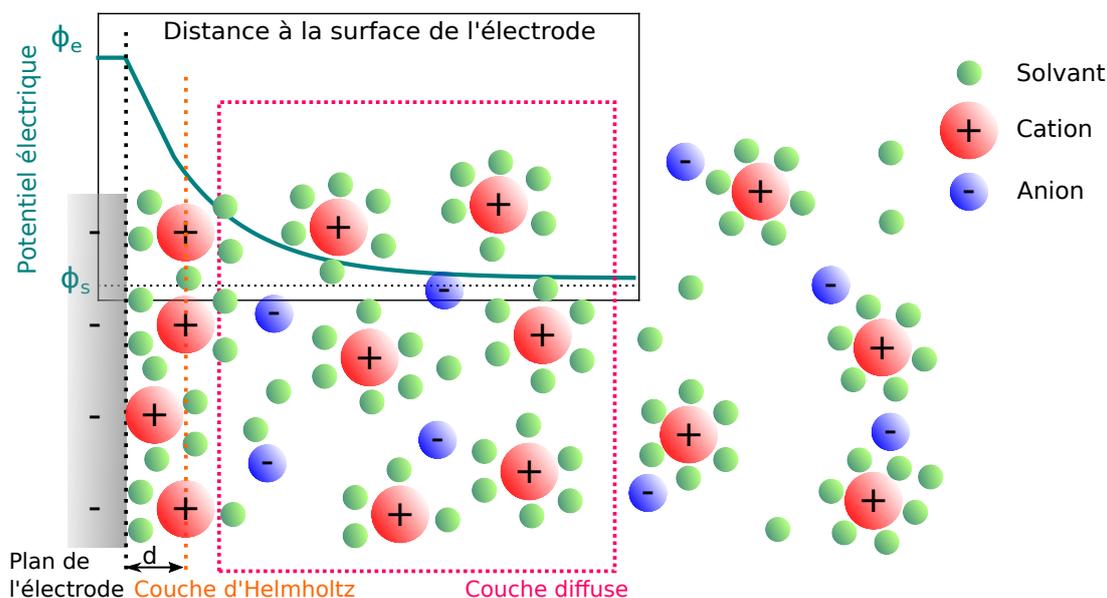


FIGURE 1 – Modèle de la double couche de Gouy-Chapman-Stern.

être déterminé grâce au calcul suivant :

$$C_{Helmholtz} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d},$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r la permittivité relative de l'électrolyte, d la distance entre l'électrode et la couche d'ions et A la surface d'interaction entre l'électrode et l'électrolyte. Ce calcul est équivalent à celui utilisé pour déterminer la capacité d'un condensateur classique. Néanmoins dans le cas d'un condensateur classique, la distance d est la distance qui sépare les deux électrodes (de l'ordre de quelques micromètres) [8], alors que pour un supercondensateur, la distance d peut être estimée comme le rayon des ions solvatés (de l'ordre de quelques Ångström) [9]. Ceci explique pourquoi la capacité d'un condensateur standard est en général comprise entre quelques nanofarads et quelques microfarads et celle d'un supercondensateur peut atteindre plusieurs kilofarads [10].

La caractérisation de cette interface entre l'électrode et l'électrolyte est donc primordiale. De nombreuses équipes réalisent des simulations de ces interfaces et ont observé des capacités importantes, notamment suite à l'intercalation de contre-ions dans les pores du matériau de l'électrode [11, 12]. Nous avons souhaité étudier l'organisation relative de l'électrolyte par rapport à l'électrode en adoptant un point de vue expérimental. Pour tenter de comprendre l'organisation des espèces à l'interface, il convient dans un premier temps de former des couches minces (*i.e.* composés par un petit nombre de couches) de ces espèces. Pour ce faire, nous avons choisi d'utiliser la procédure des films de Langmuir. Notre système d'étude a été, pour les électrolytes différents liquides ioniques et pour les électrodes l'un des précurseurs du graphène : l'oxyde de graphène. Nous avons tout d'abord étudié l'organisation aux interfaces de chaque espèce pure et avons ensuite réalisé des films mixtes composés d'un liquide ionique et d'oxyde de graphène.

L'étude développée dans ce manuscrit est organisée de la façon suivante :

Chapitre 1 : Nous présentons la technique des films de Langmuir.

Chapitre 2 : Ce chapitre est une introduction aux différentes techniques de caractérisation employées durant cette thèse (isothermes, Réflectivité, Diffraction en Incidence Rasante et Fluorescence de Rayons X, Microscopie à Angle de Brewster et Microscopie à Force Atomique).

Chapitre 4 : Nous présentons les différents résultats obtenus durant l'étude de films de Langmuir formés par différents liquides ioniques (des dérivés imidazolium et pyrazolium), à l'interface entre l'air et l'eau et transférés sur substrat solide.

Chapitre 3 : Ce chapitre présente les études de films épais et minces formés par des feuillets d'oxyde de graphène. Nous avons comparé l'organisation de films déposés par dépôt de goutte, par tournette et en film de Langmuir. Nous avons déterminé l'organisation spontanée des films de Langmuir composés de feuillets à l'interface entre l'air et l'eau. Nous présentons également des mesures de conductivité de monocouches d'oxyde de graphène partiellement réduites.

Chapitre 5 : Ce dernier chapitre porte sur l'étude de films mixtes composés d'oxyde de graphène et de liquides ioniques à l'interface air-eau. Nous avons caractérisé l'organisation de ces films en fonction de la pression superficielle par des techniques de diffusion de Rayons X.

Films de Langmuir

Sommaire

1.1	Les premières études des films de Langmuir	15
1.2	Définitions importantes pour les films de Langmuir	16
1.2.1	Grandeurs thermodynamiques	16
1.2.2	Autres grandeurs utiles	18
1.3	Les molécules amphiphiles	19
1.4	Isotherme : Description thermodynamique	20

Afin de réaliser des films minces de liquides ioniques et d'oxyde de graphène, nous avons choisi d'utiliser la procédure des films de Langmuir. Elle permet la création de films d'épaisseur monomoléculaire, ce qui nous permettra d'étudier leur organisation à l'interface et non en volume. Ce chapitre présentera cette technique et les principales notions physiques qui y sont associées. De plus amples informations peuvent être trouvées dans les ouvrages [13, 14]. Et maintenant, un peu d'histoire !

1.1 Les premières études des films de Langmuir

Lorsqu'on dépose une goutte d'huile à la surface de l'eau, la goutte s'étale à la surface, formant ainsi un film mince. Benjamin Franklin avait remarqué ce phénomène en 1774, en observant qu'en versant délicatement le contenu d'une cuillère d'huile à la surface d'un lac, l'huile semblait se répandre à la surface sur plus de 2000 m^2 [15]. Lord Rayleigh utilisa cette expérience en 1890 pour déterminer l'épaisseur d'une monocouche d'acide oléique (qu'il estima à 1.6 nm) [16]. La protagoniste suivante s'appelle Agnes Pockels. Entre la fin du 19ème et le début du 20ème, "être une femme" était rarement synonyme d'"aller à l'université et faire des études de physique". Ceci n'arrêta pas Agnes Pockels, qui avait néanmoins beaucoup d'ingéniosité et un frère à même de lui fournir une certaine littérature scientifique. Elle observa du fond de sa cuisine que les huiles étaient des tensio-actifs : si on dépose de l'huile à la surface d'une cuve remplie d'eau et qu'on modifie ensuite l'aire de l'eau, la tension superficielle varie. Ses travaux furent publiés grâce au soutien de Lord Rayleigh, qu'elle avait contacté après avoir pris connaissance de ses travaux [17, 18].

Au début des années 1910, Irving Langmuir commença également à s'intéresser à ces films de tensio-actifs. Il améliora la cuve de Pockels et parvint à montrer formellement que

les films formés à l'interface étaient réellement d'épaisseur monomoléculaire [19, 20]. En 1932, Langmuir reçut le prix Nobel pour avoir caractérisé les propriétés thermodynamiques de ces films bidimensionnels formés à l'interface air-eau, que l'on nomma "*Films de Langmuir*". Langmuir mit au point une technique de transfert vertical de ces films sur substrat solide lors de ces travaux avec Katherine B. Blodgett [21] et une technique de transfert horizontal avec Vincent J. Schaefer [22]. Ces techniques sont décrites dans le Chapitre 2. Une version moderne de la "cuve de Langmuir" est présentée en figure 1.1.

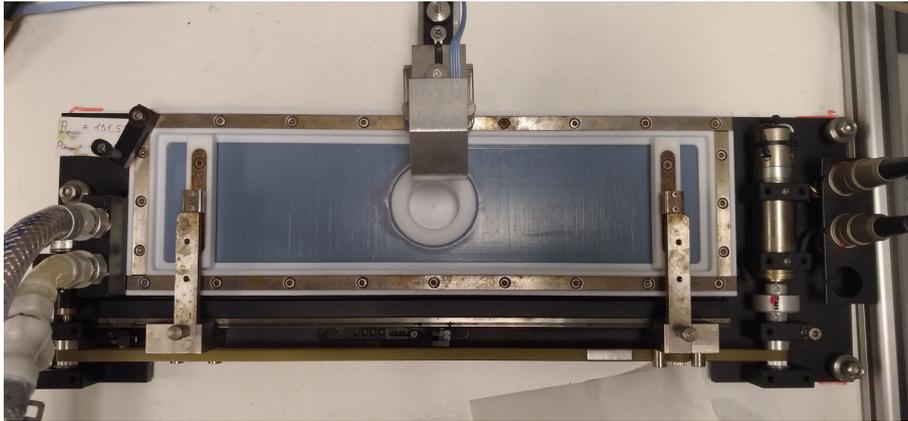


FIGURE 1.1 – Photographie d'une cuve de Langmuir.

1.2 Définitions importantes pour les films de Langmuir

1.2.1 Grandeurs thermodynamiques

La caractérisation réalisée lors de l'étude d'un film de Langmuir est tout d'abord une caractérisation thermodynamique. On retrouve donc les trois grandeurs thermodynamiques classiques que sont le volume, la pression et la température. Cependant, puisqu'on étudie des films bidimensionnels, ces trois grandeurs doivent être surfaciques plutôt que volumiques. On parlera donc de la "Pression superficielle" π , de l'aire A plutôt que du volume et de la température T :

Température du film T

Le film de Langmuir est en contact avec une surface d'eau. Les deux couches sont considérées comme étant en équilibre quasistatique. En imposant une température à l'eau (grâce à un bain thermostaté par exemple), on considère que le film de Langmuir est également à cette température.

Aire moléculaire moyenne A

Afin de réaliser un film de Langmuir, on procède de la façon suivante : des molécules

amphiphiles sont préalablement dispersées dans un solvant (appelé "solvant d'étalement"). On dépose une quantité déterminée de la solution contenant les molécules amphiphiles à la surface connue d'un liquide (également appelé "sous-phase") d'aire A_C . On peut donc déterminer l'aire moyenne moléculaire A . On parle généralement d'aire moléculaire pour désigner l'aire moyenne occupée par la tête polaire d'une molécule amphiphile. A s'exprime en $nm^2.molécule^{-1}$.

Si c la concentration de la solution et V le volume de solution déposé à la surface de la cuve sont connus, on connaît également le nombre de molécules à la surface. On détermine l'aire moyenne par molécule A en divisant l'aire de la cuve, A_{cuve} par le nombre de molécules déposées, autrement dit :

$$A = \frac{A_{cuve}}{c \mathcal{N}_A V} \quad (1.1)$$

On peut donc calculer l'aire moléculaire moyenne pour chacune des aires de la cuve.

Pression superficielle π

La pression est par définition une force par unité de surface. La pression superficielle est son équivalent à deux dimensions : une force par unité de longueur, notée π , s'exprimant en $mN.m^{-1}$.

Supposons l'existence de deux milieux. La pression est la force exercée par le milieu extérieur au milieu considéré sur la totalité de l'interface entre les deux milieux. Par le même raisonnement, supposons l'existence de deux films, par exemple un film d'huile et un film d'eau. La pression superficielle correspond donc aux forces exercées sur une ligne entre ces deux milieux.

La pression superficielle π est mesurée grâce à une lame de Wilhelmy, comme représenté sur la figure 1.2 [23]. Une lame de Wilhelmy est une lame (de papier, de platine ...) de longueur L , de largeur l et d'épaisseur e et de masse volumique (ρ_l) connues. Le liquide est quant à lui caractérisé par sa masse volumique ρ_e .

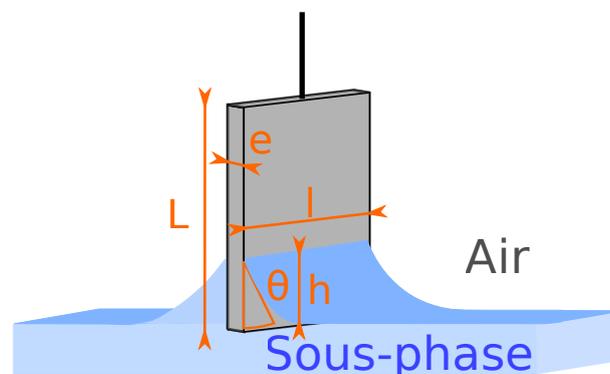


FIGURE 1.2 – Schéma d'une lame de Wilhelmy.

Cette lame est partiellement immergée d'une hauteur h et l'angle de contact du liquide sur celle-ci est θ . La tension de surface entre les deux milieux est notée γ et est homogène à une force par unité de longueur.

La somme des forces exercées verticalement sur la lame est donc :

$$F = \rho_l l L e g - \rho_e e h l g + 2(e + l)\gamma \cos(\theta) \quad (1.2)$$

Le premier terme $\rho_l l L e g$ correspond au poids de la lame, le second $\rho_e e h l g$ à la poussée d'Archimède et le dernier $2(e + l)\gamma \cos(\theta)$ au mouillage de la lame.

On choisit un matériau pour la lame qui permette un mouillage total, de sorte que $\theta \rightarrow 0$:

$$F = \rho_l l L e g + 2(e + l)\gamma$$

La pression superficielle π est une mesure différentielle, effectuée pour une profondeur d'immersion de la lame fixée :

$$\pi = \Delta F \propto \gamma_1 - \gamma_2, \quad (1.3)$$

où γ_1 est la tension superficielle mesurée pour le liquide pur (celle de l'eau si nous travaillons à l'interface entre l'air et l'eau) et γ_2 est la tension superficielle mesurée en présence d'un film à l'interface.

La pression superficielle dépend de la densité de surface, décrite par l'aire moléculaire. Durant une expérience de films de Langmuir, on mesure les variations de pression superficielle en fonction de l'aire moléculaire, ce qui permet de décrire l'état macroscopique du film.

1.2.2 Autres grandeurs utiles

Compressibilité

En considérant l'évolution de la pression superficielle relativement à celle de l'aire moléculaire, il est possible de calculer la compressibilité C_S . La compressibilité, exprimée en $N.m^{-1}$, décrit la rigidité et la densité d'un film. La compressibilité d'une monocouche est calculée de la manière suivante [13] :

$$C_S = -\frac{1}{A} \left(\frac{\delta A}{\delta \pi} \right)_{T,n}, \quad (1.4)$$

où n est le nombre de moles du composant (supposé constant) et T la température imposée au système.

Règle des phases

La règle des phases en surface, dérivée à partir de celle établie en volume [24, 25], permet

d'estimer, entre autres, combien de phases sont en équilibre à la surface. Cette règle s'écrit [13] :

$$F = (C^{volume} + C^{surface}) - (P^{volume} + P^{surface}) + 3$$

F est le nombre de degrés de liberté. C^{volume} est le nombre de composants en volume, P^{volume} est le nombre de phases en volume. $C^{surface}$ est le nombre de composants à la surface et $P^{surface}$ le nombre de phases à la surface.

Expérimentalement, supposons que nous ayons déposé à l'interface entre un gaz, l'air et du liquide, l'eau ($C^{volume} = 2$ et $P^{volume} = 2$) un film d'une espèce ($C^{surface} = 1$). Durant une mesure, la pression externe et la température sont considérées comme constantes. Lorsque le film est comprimé, deux situations peuvent se produire :

1. la pression superficielle π augmente. L'aire et la pression superficielle sont donc monovariantes : $F = 3$. On obtient donc $P^{surface} = 1$: il y a une unique phase en surface.
2. la pression superficielle π n'augmente pas. Il reste donc deux degrés de liberté ($F = 2$), ce qui nous permet d'obtenir $P^{surface} = 2$. Deux phases sont donc en équilibre dans le film en surface lorsque la pression superficielle π est constante.

1.3 Les molécules amphiphiles

L'eau est un solvant particulier. En effet, bien que la molécule d'eau soit électriquement neutre, elle possède un moment dipolaire. Les forces de Van Der Waals entre les molécules d'eau font des surfaces d'eau des surfaces ayant des tensions superficielles relativement élevées ($\pi = 72.8 \text{ mN.m}^{-1}$ à 20° [26]). Le système le plus stable est celui dont l'énergie est la plus basse. L'énergie superficielle entre l'air et l'eau étant élevée, des molécules vont s'adsorber à la surface pour la diminuer. L'eau est donc une sous-phase intéressante pour réaliser des films de Langmuir.

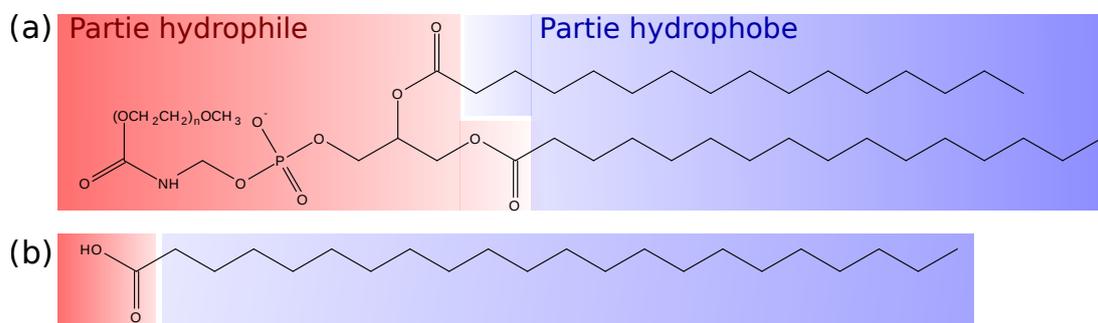


FIGURE 1.3 – Structures chimiques (a) de la DPPC et (b) de l'acide béhénique.

Des espèces classiquement utilisées pour réaliser des films de Langmuir sont les acides gras à longues chaînes. Ce sont des molécules dissymétriques, comportant une partie polaire (*i.e.* hydrophile), soluble dans l'eau et une partie apolaire (*i.e.* hydrophobe), non soluble

dans l'eau, comme l'acide béhénique et la 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) représentés en figure 1.3. La coexistence de ces deux groupements en fait une molécule amphiphile. Ces molécules sont aussi appelées des surfactants ou des molécules tensio-actives. L'équilibre entre les caractères hydrophile et hydrophobe d'une molécule est appelé "balance amphiphile". L'énergie superficielle à l'interface entre l'air et l'eau étant élevée, les molécules dont la balance amphiphile sera favorable à leur adsorption à la surface vont diminuer cette énergie interfaciale en adoptant une position d'équilibre à l'interface entre les deux milieux. Pour les acides gras comportant une unique chaîne alkyle par exemple, si la chaîne est trop courte, le caractère hydrophile est plus fort que le caractère hydrophobe : cela entraîne alors la solubilisation des molécules. En revanche, si la chaîne alkyle est trop longue, le caractère hydrophobe sera trop prononcé par rapport au caractère hydrophile pour permettre leur adsorption à l'interface : leur balance amphiphile entraînera donc la formation de micelles ou d'agrégats [13].

Deux cas peuvent se présenter pour des molécules amphiphiles déposées à la surface :

1. Les molécules sont très peu solubles dans la sous-phase. Ces molécules sont solubilisées dans un solvant organique et volatil avant d'être déposées à la surface de la sous-phase. La solution déposée va s'étaler sur toute la surface disponible. Lorsque le solvant s'évapore, il se forme un film appelé "**Film de Langmuir**", d'épaisseur monomoléculaire, en équilibre entre la sous-phase pure et l'air.
2. Les molécules sont partiellement solubles dans la sous-phase. Un équilibre va s'établir entre les molécules dans la sous-phase et les molécules à l'interface. Il se forme alors à l'interface un film d'épaisseur monomoléculaire : on parle de "**Films de Gibbs**". Pour ces molécules, il existe une concentration critique (appelée "*Concentration Micellaire Critique*" ou CMC) au-delà de laquelle la densité des molécules adsorbées en surface ne peut plus augmenter. Les molécules vont alors former des micelles dans la sous-phase. Cet arrangement se fait sous la forme d'une sphère, les groupements polaires étant dirigés vers l'extérieur de la sphère (*i.e.* vers la sous-phase) et les groupements apolaires dirigés vers l'intérieur de la sphère [27]. En mesurant l'évolution de la tension superficielle γ en fonction de la concentration de la solution, on observe une rupture de pente lorsqu'on atteint la CMC, la tension superficielle n'évoluant plus lorsque la surface est saturée en molécule.

1.4 Isotherme : Description thermodynamique

Lors d'une expérience, on mesure la pression superficielle tout en modifiant l'aire moléculaire après avoir déposé des molécules à l'interface. La figure 1.4 est représentative des courbes typiquement obtenues et décrit l'évolution de la pression superficielle en fonction de l'aire moléculaire à température constante. Expérimentalement, ces courbes sont obtenues en comprimant le film en surface. Une isotherme offre une description thermodynamique du système étudié et est propre à l'espèce déposée en surface, à la sous-phase utilisée ...

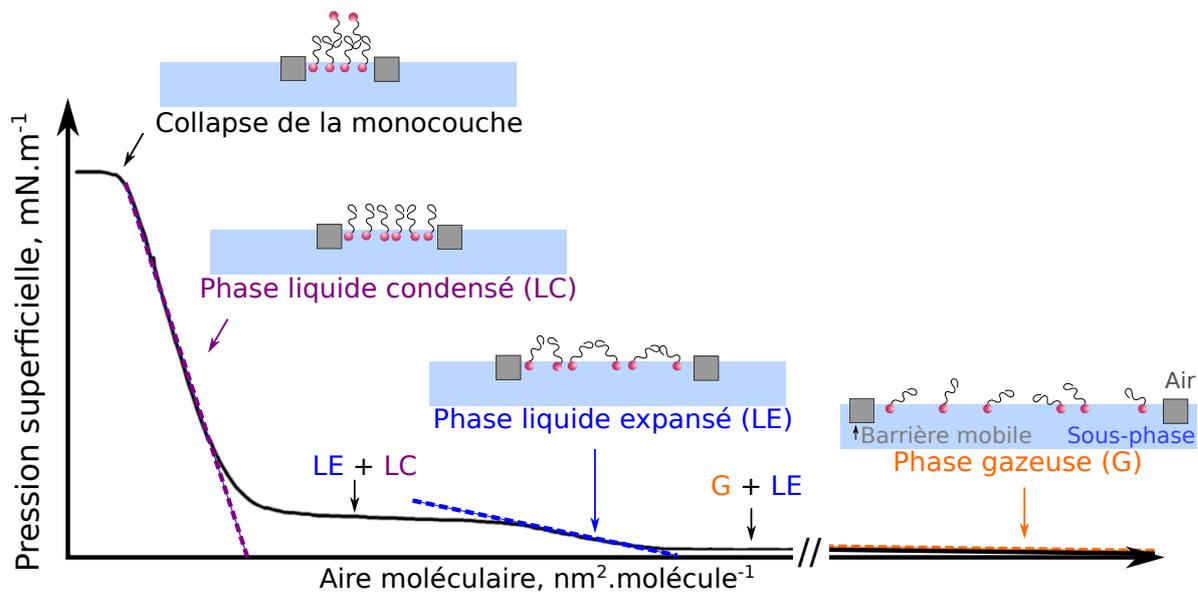


FIGURE 1.4 – Isotherme typique pour un composé organique amphiphile (ici le DPPC).

Sur cette figure, on distingue trois sections dont les coefficients directeurs sont nuls (trois plateaux) et trois sections pour lesquelles ce n'est pas le cas. Chaque pente et chaque plateau correspondent à un état physique du système superficiel :

1. À grandes aires moléculaires, les molécules interagissent faiblement entre elles. La compressibilité est élevée dans cette région, la phase à la surface est donc fluide : il s'agit de la phase dite "Gazeuse" (G). Cette phase n'est cependant pratiquement jamais observée expérimentalement, du fait des faibles pressions superficielles. En diminuant l'aire moléculaire moyenne, on observe une première transition de phases, qui donne lieu au premier plateau.
2. La seconde pente de l'isotherme, correspondant à des aires moléculaires intermédiaires, traduit les premières interactions entre les chaînes aliphatiques. La compressibilité est de l'ordre de quelques dizaines de $m.N^{-1}$: il s'agit de la phase dite "Liquide Expansé" (LE). Cette phase est une phase condensée, relativement à la phase gazeuse.
3. Le second plateau de l'isotherme décrit à nouveau une coexistence de phases. À petites aires moléculaires, les molécules sont arrangées dans un état proche de leur compacité maximale. Les aires moléculaires sont en général proches des dimensions transverses des molécules. La pente est forte et la compressibilité faible (de l'ordre de $8 m.N^{-1}$ pour l'acide béhénique) [28]), caractéristique d'une couche rigide. Il s'agit de la phase "Liquide Condensé" (LC).
4. Enfin, pour des aires moléculaires plus petites que la section de la partie hydrophile des molécules, la couche très dense en surface commence à transiter vers un système tridimensionnel (phénomène que nous appellerons par la suite du terme anglais "collapse"). On observe alors deux phases coexister, la phase tridimensionnelle et la phase Liquide Condensé.

Ces mesures thermodynamiques nous permettent donc d'étudier l'organisation macroscopique d'un système amphiphile.

Techniques expérimentales

Sommaire

2.1	Les cuves de Langmuir	26
2.1.1	Transfert des films de Langmuir sur substrat solide	27
2.2	La caractérisation par rayons X	29
2.2.1	Interaction rayons X/Matière	29
2.2.2	La Réflectivité de Rayons X (XRR)	31
2.2.3	La Diffraction de Rayons X sous Incidence Rasante (GIXD)	39
2.2.4	La Fluorescence de Rayons X (XRF)	45
2.2.5	Les dispositifs expérimentaux : les synchrotrons	47
2.3	La Microscopie à Angle de Brewster (BAM)	50
2.3.1	Des coefficients de Fresnel à la Microscopie à Angle de Brewster	51
2.3.2	Application à la microscopie	52
2.4	La Microscopie à Force Atomique (AFM)	54
2.4.1	Principe Physique	54
2.5	AFM à courant Tunnel (TUNA)	58
2.5.1	Les pointes utilisées	59

Les films de Langmuir sont des systèmes qui imposent des contraintes fortes sur les techniques de caractérisation. Tout d'abord, il nous faut souvent (mais pas systématiquement) travailler à l'interface air-liquide. Nous travaillons sur un petit nombre de molécules, impliquant des techniques très sensibles. Par ailleurs, il est évident que nous ne pouvons pas travailler sous vide.

Nous avons utilisé des techniques de caractérisation à plusieurs échelles :

- macroscopique grâce aux isothermes, qui nous apportent des descriptions thermodynamiques de nos systèmes ;
- mésoscopique, avec la Microscopie à Angle de Brewster (BAM) ;
- microscopique et nanométrique, avec la Microscopie à Force Atomique (AFM) ;
- nanométrique, avec la diffusion de Rayons X notamment la Réflectivité de Rayons X (XRR), la Diffraction en Incidence Rasante (GIXD) et la Fluorescence (XRF).

2.1 Les cuves de Langmuir

Les isothermes constituent la première caractérisation de nos systèmes. Toutes les cuves de Langmuir utilisées durant cette thèse sont fabriquées en polytétrafluoroéthylène (également appelé téflon®), un polymère composé d'atomes de carbone et de fluor. Les liaisons fortes entre ces atomes permettent au téflon d'être un matériau chimiquement quasiment inerte (ce qui est un point primordial dans la mesure où nous utilisons des solvants tels que du chloroforme). Le téflon est également un matériau hydrophobe et lipophile [29] ce qui permet d'éviter l'adsorption des molécules déposées à sa surface. Certaines cuves ont été construites au laboratoire, d'autres ont été fabriquées par la société Riegler & Kirstein.

Le schéma 2.1 représente une cuve de Langmuir. Deux barrières mobiles permettent de contrôler l'aire de la surface, donc l'aire moléculaire, et une lame de Wilhelmy assure la mesure de la pression superficielle. Un bain thermostaté fixe la température de la cuve, donc du film en surface, grâce à une circulation d'eau à température contrôlée dans le cadre de la cuve. Nous travaillons en général à des températures proches de la température ambiante, et attendant environ une heure entre le démarrage du bain et le début d'une expérience pour atteindre l'équilibre thermique. Pour mesurer la pression superficielle, une lame de Wilhelmy est associée à un galvanomètre. La lame de Wilhelmy est faite de papier filtre, un matériau qui, par capillarité, permet un mouillage total de la lame (on peut donc considérer dans l'équation 1.2 que $\theta \rightarrow 0$).

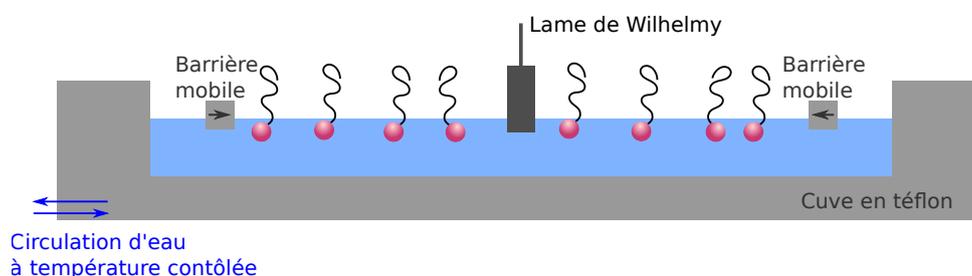


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une cuve de Langmuir à deux barrières utilisées durant la thèse.

Un film de Langmuir est réalisé selon le protocole suivant :

1. On nettoie soigneusement la cuve. Afin de vérifier sa propreté, on la remplit d'eau ultra-pure et on réalise une compression. Si la surface est propre (donc s'il n'y a pas -ou peu- de molécule adsorbée à l'interface), la pression superficielle ne doit pas varier.
2. Une fois cette condition remplie, on peut passer à l'étape suivante : le dépôt des molécules à l'interface. Les solutions utilisées ont des concentrations comprises en général entre $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les volumes à déposer sont donc, pour les cuves utilisées à l'INSP, de l'ordre de quelques centaines de microlitres. À

l'aide d'une seringue en verre préalablement nettoyée, on dépose goutte à goutte la solution à la surface de l'eau.

3. L'étape suivante consiste en l'attente de l'évaporation du solvant d'étalement (pour du chloroforme, étant donnés les volumes employés, une attente d'une quinzaine de minutes suffit). Si l'on n'attend pas suffisamment, le solvant va participer aux variations de la pression superficielle.
4. Enfin, on peut comprimer le film en surface, et enregistrer l'évolution de la pression superficielle en fonction de l'aire moléculaire.

Il est possible de transférer sur des substrats solides les films de Langmuir formés à l'interface entre une sous-phase et l'air.

2.1.1 Transfert des films de Langmuir sur substrat solide

2.1.1.1 Protocoles de transfert

Deux types de transfert existent pour les films de Langmuir : les transferts par la procédure de Langmuir Schaefer (LS) et les transferts par la procédure de Langmuir Blodgett (LB). Chaque type de transfert peut être réalisé sur substrat hydrophobe (en mode direct) et sur substrat hydrophile (en mode inversé). Les quatre méthodes de transfert résultantes sont présentées en figure 2.2.

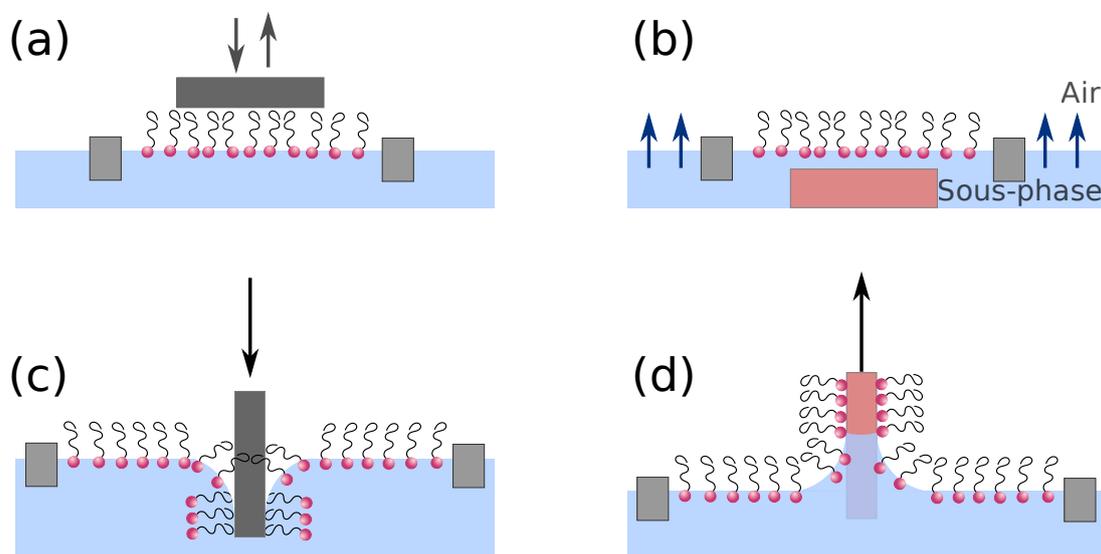


FIGURE 2.2 – Schéma des différents types de transfert : (a) Langmuir Schaefer direct, (b) Langmuir Schaefer inversé, (c) Langmuir Blodgett direct et (d) Langmuir Blodgett inversé. Les objets représentés dans des teintes de roses sont hydrophiles, ceux représentés en gris sont hydrophobes.

Les transferts réalisés en LS sont réalisés avec un substrat horizontal. Pour les transferts en LS direct (a), on approche un substrat hydrophobe d'une couche comprimée à l'aire

moléculaire (ou à la pression superficielle) souhaitée et on le dépose délicatement à la surface de sorte qu'il l'effleure, avant de le relever. Les parties hydrophobes vont s'adsorber sur le substrat. Les transferts en LS inversé (b) sont réalisés à partir d'un substrat hydrophile initialement déposé au fond de la cuve. On comprime la couche jusqu'à atteindre l'aire souhaitée, avant de vider délicatement l'eau de la cuve par l'extérieur des barrières. Le film se dépose alors sur le substrat avec sa partie hydrophile en contact avec le substrat.

Les transferts réalisés en LB sont réalisés avec un substrat vertical. Pour les transferts en LB direct (c), la couche est comprimée jusqu'à atteindre l'aire moléculaire souhaitée. On immerge ensuite lentement ($v \sim 1 \text{ mm.min}^{-1}$) le substrat hydrophobe dans la sous-phase à une pression superficielle constante. Les parties hydrophobes vont progressivement s'adsorber sur le substrat. On peut ainsi déposer une seconde couche de molécules si on retire l'échantillon verticalement de la sous-phase. Enfin les transferts en LB inversé (d) sont réalisés à partir d'un substrat hydrophile initialement immergé dans la sous-phase. On dépose ensuite les molécules en surface, avant de comprimer jusqu'à l'aire souhaitée. On fait ensuite émerger lentement ($v \sim 1 \text{ mm.min}^{-1}$) le substrat en le remontant grâce à une platine motorisée. Les parties hydrophiles (polaires) des molécules sont en contact avec la surface du substrat, et les parties hydrophobes (apolaires) sont en contact avec l'air.

Afin d'obtenir des dépôts uniformes par les deux procédures de LB, il est nécessaire de maintenir la pression superficielle constante durant le transfert. L'aire de la cuve va donc varier pour contrôler la pression superficielle. Appelons cette variation ΔA_{cuve} .

Le rapport entre la variation d'aire de la cuve nécessaire pour maintenir la pression constante, et $A_{substrat}$ l'aire du substrat permet d'évaluer la qualité d'un transfert. On définit ainsi le taux de transfert τ :

$$\tau = \frac{\Delta A_{cuve}}{A_{substrat}} \quad (2.1)$$

Si τ est proche de 1, cela signifie que les molécules qui occupaient l'aire de la cuve ont été transférées sur le substrat. Si τ est inférieur à 1, la variation d'aire de la cuve est inférieure à la surface du substrat : le film transféré est donc moins dense sur le substrat que ce qu'il était à l'interface air-eau. Enfin, si τ est supérieur à 1, la variation d'aire de la cuve est plus grande que la surface du substrat. Il peut donc y avoir eu des pertes de molécules à l'interface air-eau, ou une réorganisation du film durant le transfert.

Nous avons réalisé la très grande majorité de nos échantillons sur des wafers de silicium hydrophiles par la procédure de Langmuir Blodgett inversé.

2.1.1.2 Préparation des substrats

Le silicium présente un avantage majeur comme substrat par rapport à des lames de verre par exemple. Sa rugosité (plus exactement celle de l'oxyde de silicium) est très faible ($r_q = 0.468 \text{ nm}$ - calculée d'après la formule 2.30 - pour une surface de $20 \mu\text{m}^2$

caractérisée par mesures AFM) ; or nous allons manipuler des films d'épaisseur moléculaire (i.e. de l'ordre de quelques *nanomètres*). Par ailleurs, nous voulons travailler à l'interface air-solide sur des monocouches, nous devons donc travailler avec des transferts inversés, réalisés sur substrats hydrophiles.

Le silicium s'oxyde à l'air libre, et une couche de silice se forme à sa surface. Cette dernière est hydrophile et se couvre donc spontanément d'impuretés. Pour enlever ces pollutions et la couche de silice native, nous réalisons un nettoyage avec une solution "Pirahna". C'est une solution composée de deux volumes d'acide sulfurique (H_2SO_4) et d'un volume de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ce milieu très oxydant va éliminer tous résidus organiques et faire croître une couche d'oxyde en surface, mieux contrôlée que la couche d'oxyde native. Les substrats sont laissés pendant quinze minutes dans cette solution Pirahna et sont ensuite rincés une dizaine de fois à l'eau ultra pure. On peut enfin réaliser les transferts.

2.2 La caractérisation par rayons X

En 1895, Wilhelm Röntgen produisait et détectait les rayons X (ce qui lui valut de recevoir le prix Nobel en 1901). En 1912, Max Von Laue suggérait qu'ils pouvaient être diffractés par des cristaux, en supposant que leur longueur d'onde était de l'ordre des distances interatomiques (ce qui lui valut de recevoir le prix Nobel en 1914). Ceci ouvrit un champ incroyablement vaste de techniques de caractérisation des surfaces grâce aux rayons X, parmi lesquelles la Réflectivité, la Diffraction en Incidence Rasante, et la Fluorescence de surface. De plus amples informations pourront être trouvées dans ces références [30, 31].

2.2.1 Interaction rayons X/Matière

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques qui se propagent avec une longueur d'onde de l'ordre de l'Ångstrom. Ils permettent de sonder des structures ayant des dimensions de cet ordre de grandeur : des structures atomiques [32].

Un paquet de photons est associé à une onde électromagnétique X. L'énergie de ce photon est déterminée par la relation de Planck Einstein :

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

h est la constante de Planck ($h \simeq 4.136 \cdot 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$) et c la célérité de l'onde dans le vide. L'énergie associée à ce photon est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde λ . En fixant l'énergie, on fixe donc sa longueur d'onde. En travaillant à 8 keV par exemple, on obtient donc une longueur d'onde $\lambda = 1.55 \text{ \AA}$. L'énergie des rayons X est comprise entre 100 eV et 100 keV .

Un photon peut avoir deux types d'interaction avec un atome :

- **Diffusion élastique (ou diffusion de Thomson)** : les photons sont diffusés sans modification de leur énergie. Cette diffusion est cohérente : on observe alors des interférences entre les ondes diffusées. C'est le phénomène utilisé pour la Réflectivité et la Diffraction de rayons X.
- **Diffusion inélastique** : si un électron d'une couche électronique interne est arraché à un atome suite à l'absorption d'un photon, des transitions électroniques vont entraîner l'émission de photons (dont l'énergie est mesurée en Fluorescence de Rayons X), ou d'un photon-électron (effet Auger).

2.2.1.1 Indice de réfraction aux rayons X

L'indice de réfraction d'un milieu n pour les rayons X peut être décomposé en une composante réelle δ et une composante imaginaire β , sans unité :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (2.2)$$

Le terme δ caractérise la diffusion et le terme β l'absorption du milieu étudié, tels que :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e \rho_e}{2\pi} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi}$$

r_e est la longueur de diffusion de Thomson ($r_e = 2.818 \cdot 10^{-15} \text{ m}$) et ρ_e la densité électronique du milieu considéré. Le produit $r_e \rho_e$ décrit la densité de longueur de diffusion. μ est le coefficient d'absorption linéaire du matériau. On remarque que δ et β dépendent de la longueur d'onde utilisée. Typiquement pour l'eau à 8 keV , $\delta = 3.63 \cdot 10^{-6}$ et $\beta = 1.23 \cdot 10^{-8}$.

Dans l'air, l'indice de réfraction aux rayons X vaut $n_{air} = 1$. Quel que soit le milieu étudié, son indice de réfraction sera donc inférieur à celui de l'air, δ et β étant des termes positifs (ou nuls).

2.2.1.2 Existence d'un angle critique de réflexion totale α_{iC}

Dans le "monde" des rayons X, les angles sont définis par rapport aux interfaces (comme représenté en figure 2.4) et non à la normale à ces interfaces comme en optique classique. Considérons un dioptre séparant l'air (le milieu incident) et l'eau (le milieu dans lequel se propage le faisceau réfracté). On nommera α_i l'angle existant entre le faisceau incident et l'interface air-eau, et α_t celui formé entre le faisceau réfracté et l'interface. On peut alors utiliser la relation de Snell-Descartes :

$$n_{air} \cos(\alpha_i) = n_{eau} \cos(\alpha_t) \quad \text{avec}$$

$$n_{air} = 1 - \delta_{air} - i\beta_{air} \quad \text{et} \quad n_{eau} = 1 - \delta_{eau} - i\beta_{eau}$$

La densité électronique de l'air étant bien plus faible que celle de l'eau, on a donc

$$n_{eau} < n_{air} \quad \iff \quad \cos(\alpha_t) > \cos(\alpha_i)$$

$$\text{or } (\alpha_i, \alpha_t) \in \left[0; \frac{\pi}{2}\right] \iff \alpha_t < \alpha_i$$

Il existe donc un angle critique α_{iC} tel que pour tout angle $\alpha_i < \alpha_{iC}$, le faisceau incident sera entièrement réfléchi à l'interface. Autrement dit :

$$\begin{aligned} \exists \alpha_{iC}, \quad n_{air} \cos(\alpha_{iC}) &= n_{eau} \cos(0) \quad \text{or} \quad n_{air} = 1 \\ \iff \quad 1 - \sin^2(\alpha_{iC}) &= n_{eau}^2 = (1 - \delta_{eau} - i\beta_{eau})^2 \end{aligned}$$

Or le terme lié à l'absorption β_{eau} est négligeable pour l'eau pour la gamme d'énergie dans laquelle nous travaillons (de 8 à 22 *keV*), et le terme lié à la diffusion $\delta_{eau} \ll 1$. On sait également que $\alpha_{iC} \ll 1 \iff \sin(\alpha_{iC}) \sim \alpha_{iC}$ d'où :

$$\alpha_{iC} \simeq \sqrt{2\delta_{eau}} \quad (2.3)$$

À 8 *keV*, on trouve donc un angle critique de réflexion totale $\alpha_{iC} = 2.77 \text{ mrad}$ s pour l'interface entre l'air et l'eau pure.

2.2.1.3 Profondeur de pénétration

Pour les angles d'incidence inférieurs à l'angle critique de réflexion totale, l'onde incidente est quasiment totalement réfléchi et l'onde réfractée se propage sous la forme d'une onde évanescente dans le milieu d'indice n_{eau} . La profondeur de pénétration ξ de cette onde dans le milieu, exprimée en nanomètres, peut alors être calculée [33] :

$$\xi(\alpha_i) = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi\sqrt{\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - 2\delta)}} \quad (2.4)$$

La figure 2.3 montre l'influence de l'énergie et de l'angle d'incidence sur la profondeur de pénétration. Il est donc primordial de bien choisir ces paramètres pour sonder uniquement l'organisation à la surface de l'eau et non en volume. Par exemple, toujours à 8 *keV*, pour une incidence $\alpha_i = 2.3 \text{ mrad}$ s, la profondeur de pénétration vaut $\xi = 8.78 \text{ nm}$. Pour une incidence de $\alpha_i = 2.6 \text{ mrad}$ s, la profondeur de pénétration vaut $\xi = 17.5 \text{ nm}$. Pour les mesures de GIXD par exemple, on cherchera en général à avoir une profondeur de pénétration inférieure à 10 *nm* pour l'étude des films de Langmuir.

Il est également important de noter que pour des angles incidents petits devant l'angle critique de réflexion totale ($\alpha_i < 0.5 \alpha_{iC}$), la profondeur de pénétration devient indépendante de la longueur d'onde telle que $\xi = 4.6 \text{ nm}$ [32].

2.2.2 La Réflectivité de Rayons X (XRR)

La réflectivité de rayons X donne des informations sur le profil de densité électronique d'un échantillon dans le plan normal à l'interface. La réflexion d'une onde électromagnétique

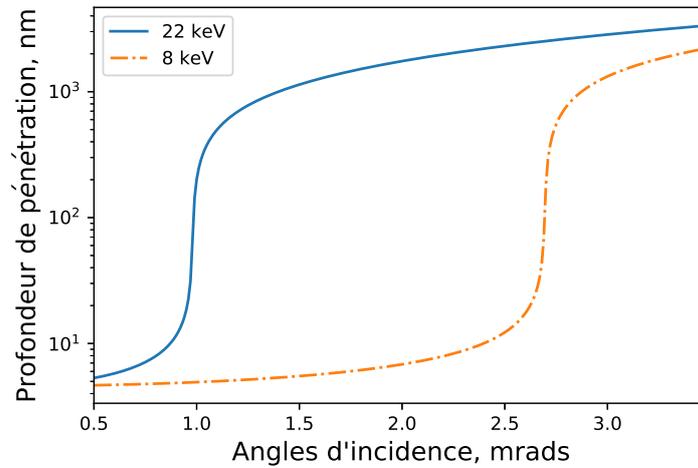


FIGURE 2.3 – Évolution de la profondeur de pénétration des rayons X dans l'eau en fonction de l'angle d'incidence à plusieurs énergies.

sur une surface est utilisée pour caractériser le profil de densité électronique de l'échantillon. Afin de lier l'intensité réfléchie à l'organisation de l'échantillon, nous avons besoin des relations de Fresnel. Tous les calculs présentés par la suite sont détaillés dans les ouvrages [31, 34, 35].

2.2.2.1 Les relations de Fresnel

Les relations de Fresnel relient l'amplitude des ondes incidente, réfléchie et transmise. Elles peuvent être obtenues grâce aux conditions limites des champs électrique et magnétique à l'interface entre deux milieux.

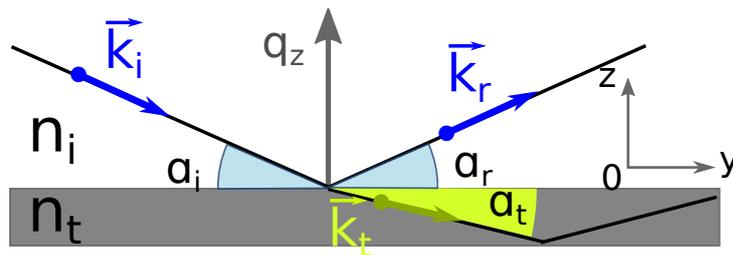


FIGURE 2.4 – Schéma d'une onde réfléchie et transmise à l'interface entre deux milieux.

Considérons tout d'abord une onde électromagnétique se propageant dans le plan d'incidence xOy à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction aux rayons X n_i et n_t différents. Soient α_i l'angle formé entre le faisceau incident et l'interface, α_r l'angle formé entre le faisceau réfléchi et l'interface et α_t l'angle formé entre le faisceau réfracté et l'interface, tels que représentés sur la figure 2.4. La propagation d'un champ électrique \vec{E} dans un milieu homogène est décrite par l'équation d'Helmholtz, obtenue par combinaison

des équations de Maxwell :

$$\Delta(\vec{E}) + k^2 \vec{E} = \vec{0} \quad (2.5)$$

L'équation d'Helmholtz a pour solutions des champs de la forme :

$$\vec{E} = A \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \vec{u},$$

où ω est la pulsation temporelle, \vec{k} le vecteur d'onde, \vec{u} un vecteur unitaire et \vec{r} le vecteur position d'un point M quelconque de l'espace pour lequel nous résolvons ces calculs.

Considérons le cas d'une onde dont le champ électrique est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence - *i.e.* polarisation électrique transverse, ou polarisation \perp , selon l'axe Ox (le raisonnement est identique pour une polarisation magnétique transverse - ou polarisation \parallel). Pour les ondes incidente (indice i), réfléchie (indice r) et transmise (indice t), les vecteurs d'onde s'écrivent pour le champ électrique :

$$\vec{k}_l = k_{y,l} \vec{e}_y + k_{z,l} \vec{e}_z, \quad \text{avec } l \in \{i, r, t\}$$

D'après la seconde loi de Descartes, la réflexion est spéculaire. La réflexion se produit à un angle de réflexion α_r égal à l'angle d'incidence α_i :

$$\alpha_r = \alpha_i$$

Considérons le processus comme élastique :

$$\left| \frac{\vec{k}_t}{n_t} \right| = |\vec{k}_r| = |\vec{k}_i| = k_0$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \vec{k}_i &= k_0 (\cos(\alpha_i) \vec{e}_y - \sin(\alpha_i) \vec{e}_z) \\ \vec{k}_r &= k_0 (\cos(\alpha_r) \vec{e}_y + \sin(\alpha_r) \vec{e}_z) = k_0 (\cos(\alpha_i) \vec{e}_y + \sin(\alpha_i) \vec{e}_z) \\ \vec{k}_t &= k_0 n_t (\cos(\alpha_t) \vec{e}_y - \sin(\alpha_t) \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (2.6)$$

Le repère est défini tel que le dioptre soit placé en $z = 0$, comme présenté sur la figure 2.4. La continuité de la composante tangentielle du champ électrique au passage du dioptre s'écrit :

$$\begin{aligned} (\vec{E}_i + \vec{E}_r) \cdot \vec{e}_x &= \vec{E}_t \cdot \vec{e}_x, \quad \forall t \\ \iff A_i \exp(i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})) + A_r \exp(i(\omega t - \vec{k}_r \cdot \vec{r})) &= A_t \exp(i(\omega t - \vec{k}_t \cdot \vec{r})) \end{aligned}$$

D'après la définition des vecteurs d'onde donnée dans l'équation 2.6 pour un dioptre situé en $z = 0$:

$$(A_i + A_r) \exp(-iyk_0 \cos(\alpha_i)) = A_t \exp(-iyk_0 n_t \cos(\alpha_t))$$

Cette relation est vérifiée pour tous (x, y) , d'où :

$$A_i + A_r = A_t \quad \text{et} \quad k_0 \cos(\alpha_i) = k_0 n_t \cos(\alpha_t) \quad (2.7)$$

Nous venons de redémontrer la relation de Snell-Descartes.

Intéressons-nous maintenant au champ magnétique. D'après l'équation de Maxwell-Faraday :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = i\omega \vec{B}$$

En projetant le vecteur \vec{B} sur le vecteur \vec{e}_y , on obtient la composante tangentielle du champ magnétique :

$$\vec{B} \cdot \vec{e}_y = B_y = \frac{\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) \cdot \vec{e}_y}{i\omega}$$

La polarisation est électrique transverse, le champ électrique est donc polarisé selon l'axe des x :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = \frac{\delta E_x}{\delta z} \vec{e}_y - \frac{\delta E_x}{\delta y} \vec{e}_z$$

Ainsi :

$$B_y = \frac{1}{i\omega} \frac{\delta E_x}{\delta z}$$

La continuité de la composante tangentielle du champ magnétique à la traversée du dioptre (toujours placé en $z = 0$) s'écrit donc :

$$(\vec{B}_i + \vec{B}_r) \cdot \vec{e}_y = \vec{B}_t \cdot \vec{e}_y$$

$$\iff k_0(A_i - A_r) \sin(\alpha_i) = k_0 n_t A_t \sin(\alpha_t) \quad (2.8)$$

Introduisons maintenant les coefficients de réflexion r et de transmission t en amplitude, comme étant respectivement le rapport de l'amplitude réfléchie sur l'amplitude incidente et le rapport de l'amplitude transmise sur l'amplitude incidente :

$$1 + r = t \quad \text{où} \quad r = \frac{A_r}{A_i} \quad t = \frac{A_t}{A_i} \quad (2.9)$$

En intégrant la définition 2.9 dans l'équation 2.8 pour une polarisation \perp , on aura donc r_\perp et t_\perp égaux à :

$$1 - r = n_t t \frac{\sin(\alpha_t)}{\sin(\alpha_i)}$$

$$r_\perp = \frac{\sin(\alpha_i) - n_t \sin(\alpha_t)}{\sin(\alpha_i) + n_t \sin(\alpha_t)} \quad \text{et} \quad t_\perp = \frac{2 \sin(\alpha_i)}{\sin(\alpha_i) + n_t \sin(\alpha_t)} \quad (2.10)$$

Par des raisonnements identiques, on obtient, pour une polarisation \parallel :

$$r_\parallel = \frac{n_t \sin(\alpha_i) - \sin(\alpha_t)}{n_t \sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_t)} \quad \text{et} \quad t_\parallel = \frac{2 \sin(\alpha_i)}{n_t \sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_t)} \quad (2.11)$$

2.2.2.2 Des coefficients de Fresnel à la Réflectivité de Rayons X

En XRR, les relations de Fresnel en polarisation parallèle et perpendiculaire sont équivalentes, puisqu'on travaille avec des angles incidents très petits ($\alpha_i \ll 1$ et $\alpha_t \ll 1$). On pose alors r , la réflectivité, avec $r \simeq r_{\perp} \simeq r_{\parallel}$.

L'équation 2.7 combinée à l'équation 2.10 nous donne :

$$r = \frac{\sin(\alpha_i) - \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}}{\sin(\alpha_i) + \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}} \quad (2.12)$$

Expérimentalement, on mesure l'intensité réfléchie, c'est-à-dire le module au carré du coefficient de réflexion, notée R :

$$R = r\bar{r} = \left| \frac{\sin(\alpha_i) - \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}}{\sin(\alpha_i) + \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}} \right|^2 \quad (2.13)$$

Retournons maintenant à la définition de l'indice de réfraction aux rayons X donnée dans l'équation 2.2. Pour un milieu liquide et étant données les faibles épaisseurs des couches étudiées (de l'ordre de quelques nanomètres), on considère le terme d'absorption comme négligeable dans la gamme d'énergies considérée, comme mentionné précédemment. On a donc, puisque $\delta \ll 1$ et d'après l'équation 2.3 :

$$n_t = 1 - \delta \quad \leftrightarrow \quad n_t^2 \simeq 1 - 2\delta \simeq 1 - \alpha_{iC}^2$$

Les angles étant petits, on a également :

$$\sin(\alpha_i) \simeq \alpha_i$$

D'où pour les $\alpha_i > \alpha_{iC}$:

$$R = \left| \frac{\alpha_i - \sqrt{1 - \alpha_{iC}^2 - (1 - \sin^2(\alpha))}}{\alpha_i + \sqrt{1 - \alpha_{iC}^2 - (1 - \sin^2(\alpha))}} \right|^2 = \left| \frac{\alpha_i - \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_{iC}^2}}{\alpha_i + \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_{iC}^2}} \right|^2$$

Usuellement, l'intensité réfléchie est exprimée en fonction de la norme du vecteur d'onde de transfert. Le vecteur d'onde de transfert \vec{Q} décrit le changement de vecteur d'onde à la réflexion (les vecteurs sont tels que représentés sur la figure 2.4) :

$$\vec{Q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$$

La diffusion étant élastique, on a donc conservation de la norme des vecteurs d'ondes :

$$|\vec{k}_r| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

D'après l'équation 2.6, la norme du vecteur d'onde de transfert est donc égale à :

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin(\alpha_i)}{\lambda} = Q_z \quad (2.14)$$

Pour $\alpha_i = \alpha_{iC}$ l'angle critique, le vecteur d'onde critique \vec{Q}_{zC} a pour norme :

$$|\vec{Q}_{zC}| = \frac{4\pi \sin(\alpha_{iC})}{\lambda} \simeq \frac{4\pi\alpha_{iC}}{\lambda} = Q_{zC}$$

Ainsi, l'intensité réfléchie vaut donc :

$$R(Q_z) = \left| \frac{Q_z - \sqrt{Q_z^2 - Q_{zC}^2}}{Q_z + \sqrt{Q_z^2 - Q_{zC}^2}} \right| \quad (2.15)$$

Les courbes de réflectivité présentent trois régimes différents :

- un plateau de réflexion totale pour $Q_z < Q_{zC}$,
- l'intensité diminue à partir de $Q_z = Q_{zC}$,
- la décroissance devient proportionnelle à $\frac{1}{Q_z^4}$ lorsque Q_z est de l'ordre de $3Q_{zC}$.

Ce dernier point est d'ailleurs l'un des facteurs déterminant le fait que l'on doive effectuer les mesures sur synchrotron pour nos échantillons. En effet, on y dispose d'une résolution angulaire suffisante due à la faible divergence du faisceau.

La figure 2.5 présente des spectres de XRR réalisés (a) à la surface de l'eau et (b) lorsqu'un film de liquide ionique est déposé à l'interface air-eau. L'intensité multipliée par Q_z^4 permet d'identifier le troisième régime. Lorsqu'une couche est déposée à la surface de l'eau, on ajoute des interfaces au système, ce qui induit l'apparition d'oscillations sur les courbes de XRR.

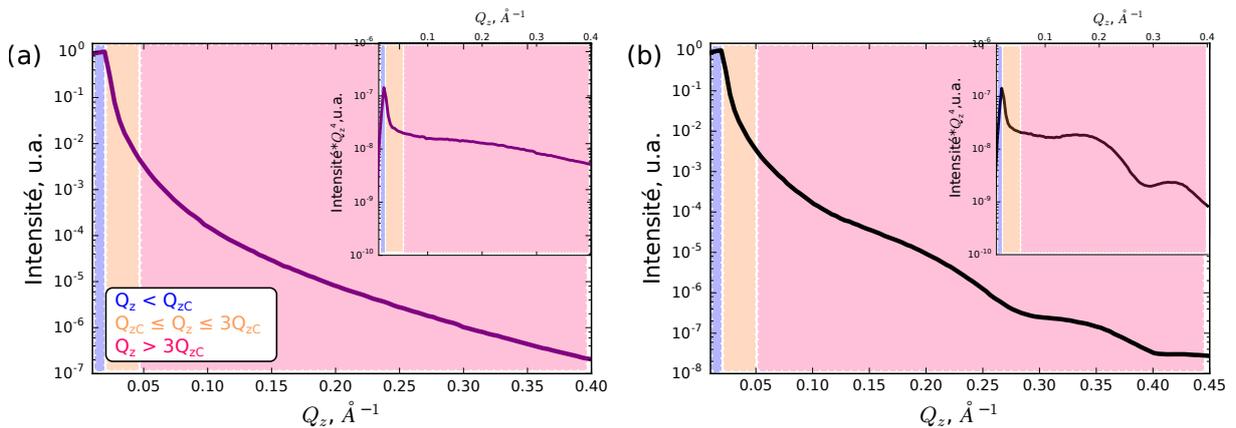


FIGURE 2.5 – Spectres de XRR réalisés (a) à la surface de l'eau et (b) sur un film de liquide ionique Ipz.

Pour analyser les données expérimentales, nous avons utilisé le formalisme de Parratt.

2.2.2.3 Le formalisme de Parratt

Dans le cas de plusieurs interfaces entre des milieux successifs, le formalisme de Parratt [36] inspiré de celui d'Abelès [37] permet de modéliser l'échantillon en le découpant en N tranches. Chaque couche j de l'échantillon est caractérisée par son épaisseur e_j , sa densité électronique ρ_j et sa rugosité σ_j . Le formalisme de Parratt relie l'intensité réfléchie R_j et transmise T_j à l'interface entre la couche j et la couche $j + 1$ avec la formule suivante :

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2iq_{z,j}e_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2iq_{z,j}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2iq_{z,j}z_j)}$$

$r_{j,j+1}$ est le coefficient de l'amplitude de l'onde réfléchie en l'absence de réflexions multiples entre les couches j et $j + 1$ comme définie dans la section précédente. On a également $q_{z,j}$ la norme du vecteur d'onde pour la réflexion entre la couche j et $j + 1$ définie d'après l'équation 2.14 :

$$q_{z,j} = k_0 \sqrt{n_j^2 - \cos^2(\alpha_i)}$$

L'amplitude des oscillations est déterminée par la densité électronique des couches, la période des oscillations caractérise quant à elle l'épaisseur des différentes couches. La réflectivité est une technique extrêmement sensible à la rugosité. Cependant, le flux dont on dispose sur synchrotron permet d'aller explorer des gammes de q_z satisfaisantes dans le cas des liquides.

Ces calculs correspondent à des réflexions entre interfaces non rugueuses. Si l'on souhaite prendre en compte la rugosité, il convient de considérer $r'_{j,j+1}$ défini comme le coefficient de l'amplitude de l'onde réfléchie à l'interface rugueuse entre les couches j et $j + 1$. On a alors :

$$r'_{j,j+1} = r_{j,j+1} \exp(-2q_{z,j}q_{z,j+1}\sigma_j^2)$$

où σ_j est la rugosité entre la couche j et $j + 1$. On peut alors calculer X'_j en considérant la rugosité aux interfaces :

$$X'_j = \exp(-2iq_{z,j}e_j) \frac{r'_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2iq_{z,j}z_j)}{1 + r'_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2iq_{z,j}z_j)}$$

Le formalisme de Parratt est un processus itératif. Pour déterminer l'intensité réfléchie à l'interface entre les couches $j - 1$ et j , il est nécessaire d'avoir déterminé au préalable l'intensité réfléchie entre les couches j et $j + 1$. La récursion est résolue en utilisant le fait qu'il n'existe aucune réflexion pour une couche qui serait inférieure au substrat (*i.e.* $R_{N+1} = 0$) et que l'onde incidente est totalement transmise avant de se propager dans le premier milieu de réfraction (*i.e.* $T_1 = 1$).

2.2.2.4 Analyse des données

Pour modéliser nos systèmes, nous avons utilisé le logiciel GenX [38]. Ce logiciel permet de réaliser des modélisations grâce au formalisme de Parratt, sur un algorithme

génétique. Un algorithme génétique est un processus itératif qui, à partir d'un ensemble de solutions, va éliminer progressivement les solutions les moins adaptées. Ce processus va donc converger vers la solution qui nous donnera le Facteur de Mérite (ou *Figure Of Merit*, FOM) minimal à partir d'un ensemble de solutions initial. C'est un logiciel Open-Source, dont la prise en main est relativement facile et qui dispose d'une documentation importante [39].

On définit un modèle composé d'une ou de plusieurs couches (par exemple la partie hydrophile d'une molécule amphiphile dans la première couche et sa partie hydrophobe dans la seconde couche). Chaque couche sera caractérisée par une épaisseur, une densité électronique et une rugosité. Ces trois paramètres constituent les paramètres d'ajustement de nos modèles de XRR. On choisit les paramètres qui vont être fixés et les paramètres qui vont être ajustés pour converger vers un modèle satisfaisant tant au niveau physique qu'au niveau mathématique.

La qualité d'un ajustement est évaluée dans GenX au moyen d'une FOM. Nous avons choisi d'utiliser la FOM calculant la somme des différences logarithmiques absolues entre l'intensité mesurée expérimentalement et l'intensité calculée pour nos paramètres pour chaque point. Cette formule permet de pondérer le résultat par le nombre de paramètres utilisés dans le modèle par rapport au nombre de points et on cherchera à minimiser sa valeur. Soient N le nombre de points d'un spectre et p le nombre de paramètres d'ajustement :

$$FOM = \frac{1}{N - p} \sum_{i=1}^N |\log(I_{mesurée}(i)) - \log(I_{calculée}(i))| \quad (2.16)$$

Dans le cas particulier des monocouches, nous sommes capables d'estimer l'aire moléculaire moyenne $A_{réelle}$, par la concentration et le volume de la solution déposée à la surface et l'aire de la surface. À partir du modèle de XRR, nous obtenons une densité électronique ρ_e et une épaisseur e . Connaissant le nombre d'électrons Z par molécule, il est possible d'estimer une densité moléculaire ρ_m . Ainsi, on peut obtenir une aire moléculaire :

$$A_{modèle} = \frac{1}{\rho_m e}$$

La différence entre $A_{modèle}$ et $A_{réelle}$ est un autre indicateur de la qualité d'un ajustement. On définit r_{Aire} tel que :

$$r_{Aire} = \frac{A_{modèle}}{A_{réelle}} \quad (2.17)$$

Si ce ratio est proche de 1, l'aire estimée à partir du modèle est cohérente avec celle déterminée en utilisant le volume déposé et la concentration de la solution. S'il est inférieur à 1, les molécules dans notre modèle occupent moins d'espace qu'à la surface de la sous-phase et si au contraire, le ratio est supérieur à 1, les molécules du modèle occupent trop d'espace à la surface de l'eau.

La XRR permet de décrire les profils de densité électronique d'un échantillon. La Diffraction de rayons X permet de décrire l'organisation de l'échantillon dans un plan parallèle à la surface de la sous-phase.

2.2.3 La Diffraction de Rayons X sous Incidence Rasante (GIXD)

Pour les mesures de Diffraction de Rayons X sous Incidence Rasante (GIXD), l'angle d'incidence α_i est inférieur à l'angle critique de réflexion totale α_{iC} (nous sommes en incidence rasante - *Grazing Incidence*), de sorte qu'on soit dans le régime d'onde évanescente pour l'onde réfractée. On élimine ainsi en partie la diffusion liée à la sous-phase.

La GIXD à l'interface air-liquide ne peut s'effectuer que sur synchrotron. En effet, l'intensité des pics que nous cherchons à observer est bien plus faible que celle des cristaux plus classiquement étudiés. De fait, la brillance d'une source synchrotron est nécessaire pour l'étude de ces films. Les calculs présentés ci-dessous sont issus des ouvrages suivants [40, 41, 42].

2.2.3.1 Intensité diffusée

Dans cette section, nous allons déterminer l'intensité diffusée par un film de Langmuir sur lequel arrive une onde électromagnétique étape par étape.

Pour une charge ponctuelle

Soit une charge q de masse m placée en O sur laquelle arrive une onde électromagnétique. Soient E_i l'onde incidente et E_d l'onde diffusée par la charge q en un point M quelconque de l'espace, \vec{k}_i et \vec{k}_d leur vecteur d'onde respectif et w leur pulsation temporelle, comme représentés dans la figure 2.6 :

$$E_i(M, t) = E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \overrightarrow{OM})) \quad \text{et} \quad E_d(M, t) = \frac{q^2}{mc^2 |\overrightarrow{OM}|} E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \overrightarrow{OM})),$$

avec c la vitesse de la lumière dans le vide.

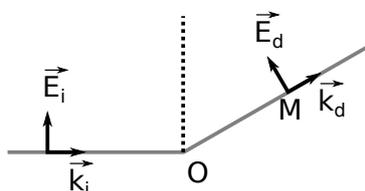


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de la diffusion d'une onde par une particule.

L'intensité diffusée I_d vaut :

$$I_d = |E_d|^2$$

Dans le cas où la particule est un électron, on posera $E_d = E_e$ le champ diffusé par un électron.

Pour une distribution volumique de charges (par exemple un atome)

La masse d'un proton ($m_p = 1.672 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$) étant très supérieure à la masse d'un électron ($m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$), on négligera l'intensité de l'onde diffusée par les protons. On considère une distribution de charges volumique. Soit P un point appartenant à cette distribution, à une distance $|\overrightarrow{OP}|$ de l'origine O du repère, comme représenté en figure 2.7. La distribution de charges est caractérisée par sa densité électronique $\rho(\overrightarrow{OP})$.

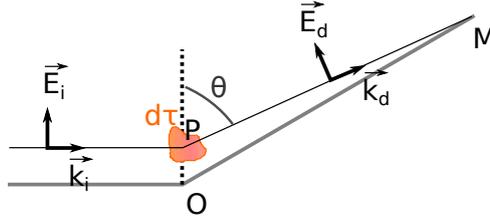


FIGURE 2.7 – Représentation schématique de la diffusion d'une onde pour une distribution volumique de charges.

Le champ élémentaire diffusé dE_d pour un volume élémentaire $d\tau$ en un point M quelconque est donc :

$$dE_d(M, t) = \frac{e^2}{m_e c^2 |\overrightarrow{PM}|} \rho(\overrightarrow{OP}) d\tau E_0 \sin(\theta) \exp(i \vec{k}_i \cdot \overrightarrow{OP}) \exp(i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \overrightarrow{PM}))$$

or $\overrightarrow{PM} = \overrightarrow{OM} - \overrightarrow{OP}$ avec $\overrightarrow{OM} \gg \overrightarrow{OP} \Leftrightarrow |\overrightarrow{PM}| \simeq |\overrightarrow{OM}|$, d'où :

$$dE_d(M, t) = \frac{e^2}{m_e c^2 |\overrightarrow{OM}|} E_0 \sin(\theta) \exp(i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \overrightarrow{OM})) \rho(\overrightarrow{OP}) \exp(i(\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \overrightarrow{OP}) d\tau \quad (2.18)$$

On définit le vecteur d'onde de transfert :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$$

L'amplitude du champ total diffusé par un atome est donc :

$$E_d(M, t) = \int_V dE_d(M, t),$$

où V est le volume éclairé.

$$E_d(M, t) = \frac{e^2}{m_e c^2 |\overrightarrow{OM}| E_0 \sin(\theta)} \exp(i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \overrightarrow{OM})) \int_{Volume} \rho(\overrightarrow{OP}) \exp(i \vec{q} \cdot \overrightarrow{OP}) d\tau \quad (2.19)$$

Dans cette expression, le terme à intégrer correspond à la transformée de Fourier de la densité spatiale de charges, on le notera $TF(\rho(\vec{OP}))$. L'autre terme correspond au champ électrique diffusé par un électron, noté E_e . Ainsi :

$$E_d(M, t) = E_e TF(\rho(\vec{OP})) \quad (2.20)$$

L'intensité diffusée par une distribution volumique de charges est finalement :

$$I_d = |E_d|^2 = |E_e|^2 |TF(\rho(\vec{OP}))|^2 \quad (2.21)$$

L'intensité diffusée est donc le produit l'intensité diffusée par un électron unique et de la transformée de Fourier de la densité électronique élevée au carré.

Pour un cristal tridimensionnel infini

Un cristal tridimensionnel est une distribution volumique périodique d'atomes. Un atome j est repéré dans le réseau par son vecteur position R_j . Nous avons vu précédemment que pour une distribution volumique de charges, l'intensité diffusée est égale au produit de l'intensité diffusée par une seule charge et du module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique. La densité électronique du cristal est la somme des contributions des différents motifs du réseau ayant chacun une densité ρ_0 . La densité électronique du cristal s'écrit donc :

$$\rho(\vec{OP}) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \quad (2.22)$$

Le second terme de l'intensité diffusée totale devient donc pour un élément de surface élémentaire dV :

$$\begin{aligned} TF(\rho) &= \int_V \rho(\vec{OP}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) dV \\ &= \int_V \rho_0(\vec{OP}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) dV \\ &= \int_{\tau} \sum_{j=0}^{\infty} \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) d^3\vec{OP} \\ &= \sum_{j=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \int_{\tau} \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) d^3\vec{OP}, \end{aligned} \quad (2.23)$$

où τ est le volume d'une maille du réseau. Le premier terme de cette expression est appelé "facteur de structure" et est noté $s(\vec{Q})$. Ce terme est caractéristique de la géométrie de la maille répétée. Le second terme est appelé "facteur de forme" d'un atome et est noté $f(\vec{Q})$. Ainsi :

$$TF(\rho) = f(\vec{Q})s(\vec{Q}) \quad (2.24)$$

La figure de diffraction d'une structure périodique est donc le produit de la figure de diffraction du motif et d'une fonction s qui caractérise la structure et sa périodicité.

Intéressons-nous plus particulièrement à ce terme décrivant le réseau $s(\vec{Q})$:

$$s(\vec{Q}) = \sum_{j=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j)$$

Afin d'étudier l'influence de la somme des contributions du réseau sur le facteur de structure, on pose $\vec{R}_j = \vec{R}_i + \vec{R}$, où \vec{R} est un vecteur de translation du réseau. On a alors :

$$s(\vec{Q}) = \sum_{i=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i + \vec{R})) = \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}) \sum_{i=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i) = \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}) s(\vec{Q})$$

D'où :

$$s(\vec{Q}) (1 - \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R})) = 0$$

Ceci impose une condition sur le produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{R}$ pour obtenir une intensité non nulle : le terme entre parenthèses doit être différent de zéro. Ceci impose donc que :

$$\vec{Q} \cdot \vec{R} = 2p\pi, \text{ où } p \text{ est un nombre entier.}$$

L'intensité diffusée sera donc non nulle pour un ensemble de vecteurs de diffusion \vec{Q} définis par la relation précédente. Soient \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} les vecteurs directeurs du réseau dans l'espace direct. Les vecteurs de base du réseau réciproque \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* sont définis tels que :

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{cases}$$

On a donc :

$$\vec{R} = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}, \text{ où } m, n \text{ et } p \text{ sont des nombres entiers}$$

$\vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$, où h, k et l sont des nombres entiers appelés indices de Miller.

Pour un cristal bidimensionnel fini

Le cas du cristal bidimensionnel nous intéresse particulièrement, puisqu'il décrit le comportement d'une monocouche dense. Supposons que le cristal appartient au plan défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} et que son motif est répété N_a fois dans la direction de \vec{a} et N_b fois dans la direction de \vec{b} . Dans le cas d'un cristal bidimensionnel, le facteur de structure s'écrit :

$$s(\vec{Q}) = \sum_{m=0}^{N_a-1} \sum_{n=0}^{N_b-1} \exp(i\vec{Q} \cdot (m\vec{a} + n\vec{b}))$$

$$s(\vec{Q}) = \sum_{m=0}^{N_a-1} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{a})^m \sum_{n=0}^{N_b-1} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{b})^n$$

Il s'agit du produit de deux sommes de séries géométriques de raisons respectives $\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{a})$ et $\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{b})$. On peut donc réécrire le facteur de structure :

$$s(\vec{Q}) = \frac{1 - \exp(iN_a \vec{Q} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{a})} \frac{1 - \exp(iN_b \vec{Q} \cdot \vec{b})}{1 - \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{b})}$$

$$s(\vec{Q}) = \exp\left(i\frac{\vec{Q} \cdot \vec{a}}{2}(N_a - 1)\right) \frac{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{a} N_a/2)}{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{a}/2)} \exp\left(i\frac{\vec{Q} \cdot \vec{b}}{2}(N_b - 1)\right) \frac{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{b} N_b/2)}{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{b}/2)}$$

Le second terme de l'intensité diffusé est :

$$|TF(\rho)|^2 = |f(\vec{Q})|^2 |s(\vec{Q})|^2$$

D'où

$$|TF(\rho)|^2 = |f(\vec{Q})|^2 \left| \frac{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{a} N_a/2)}{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{a}/2)} \right|^2 \left| \frac{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{b} N_b/2)}{\sin(\vec{Q} \cdot \vec{b}/2)} \right|^2 \quad (2.25)$$

Finalement, d'après les équations 2.21 et 2.25, l'intensité diffusée par un cristal bidimensionnel est donc :

$$I_d = I_0 |E_e|^2 |f(\vec{q})|^2 \left| \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{a} L/2)}{\sin(\vec{q} \cdot \vec{a}/2)} \right|^2 \left| \frac{\sin(\vec{q} \cdot \vec{b} M/2)}{\sin(\vec{q} \cdot \vec{b}/2)} \right|^2 \quad (2.26)$$

On suppose $N_a \gg 1$ et $N_b \gg 1$ (le nombre de mailles est grand). L'intensité diffusée sera nulle partout sauf lorsque les rapports de sinus seront maximaux, soit pour :

$$\begin{cases} \vec{Q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \\ \vec{Q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \end{cases}, \quad h \text{ et } k \text{ étant des entiers.}$$

Ces équations sont appelées les conditions de Laue. La condition de diffraction est cette fois indépendante de la composante suivant \vec{e}_z . L'intensité diffractée sera donc non nulle suivant des tiges perpendiculaires au plan du cristal. Ces tiges (ou "rods") sont appelées "tiges de Bragg".

La base du réseau réciproque est alors définie tel que :

$$\begin{cases} \vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{e}_z}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{e}_z)} \\ \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{e}_z}{\vec{b} \cdot (\vec{a} \times \vec{e}_z)} \end{cases},$$

où \vec{e}_z est le vecteur unitaire défini par la normale au plan auquel appartient le cristal, défini par les vecteurs \vec{a} et \vec{b} . On a donc :

$$\vec{Q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$$

D'après 2.18, on a :

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$$

La diffusion étant élastique :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Ainsi,

$$|\vec{Q}| = Q = |\vec{k}_i - \vec{k}_d| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (2.27)$$

L'équation 2.27 est la loi de Bragg. Elle relie l'angle d'incidence θ à la distance d entre les plans diffractants :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta),$$

où n est l'ordre de la réflexion.

2.2.3.2 Limites de la technique

Comme nous l'avons vu, la diffusion de rayons X est sensible à la densité de charges, *i.e.* aux cortèges électroniques des atomes. Le signal de diffraction de rayons X sera donc moins intense pour une structure organisée composée d'atomes légers que pour une structure organisée composée d'atomes plus lourds.

2.2.3.3 Analyse de données

La GIXD est sensible à l'organisation des films dans le plan parallèle à la surface de l'eau. En fonction de l'état du film à la surface, des pics de diffraction apparaissent pour des valeurs spécifiques de θ . Grâce à la loi de Bragg, il est possible de relier ces valeurs de θ à des valeurs de \vec{Q} , qui nous donnent ensuite accès à des dimensions du réseau. On ajuste les pics de diffraction par une fonction gaussienne ou lorentzienne. Les largeurs à mi-hauteur obtenues par les ajustements des pics dans le plan et hors du plan parallèle à l'interface air-eau vont nous permettre de déterminer l'organisation du film et les distances entre les plans diffractants. L'évolution de l'intensité en fonction de la pression superficielle π nous permet également de mieux comprendre les organisations en surface.

La XRR permet de décrire le profil de densité électronique d'un échantillon et la GIXD caractérise son organisation dans le plan parallèle à l'interface. La troisième technique de diffusion de rayons X que nous avons utilisée est une technique de caractérisation chimique : la Fluorescence de Rayons X.

2.2.4 La Fluorescence de Rayons X (XRF)

Les mesures de Fluorescence de Rayons X (XRF) permettent une caractérisation chimique d'un échantillon [43, 44]. Un faisceau de rayons X se propage jusqu'à atteindre l'échantillon. Si l'énergie du faisceau est supérieure à celle du seuil d'absorption d'un atome, un électron de cœur va être projeté hors de son orbite suite à l'adsorption d'un photon. Un électron de plus haute énergie va combler la lacune et ce faisant émettre un photon. L'énergie alors émise est caractéristique de la transition qui s'est effectuée et permet donc de déterminer quel est l'élément chimique excité. Il existe trois types de transition : les transitions K, L et M. Elles correspondent à la couche électronique à laquelle l'électron a été arraché. Les transitions K sont celles de plus haute énergie. On parle ensuite de transition α lorsque l'électron qui comble la lacune provient de la couche L et de transition β lorsqu'il vient de la couche M comme présenté schématiquement en figure 2.8. Enfin, si l'on étudie la transition d'un électron de la couche L_3 vers la couche K, on étudiera la transition appelée $K\alpha_1$. En XRF, on va donc mesurer les énergies émises lors de l'absorption du photon incident pour déterminer la composition chimique d'un échantillon.

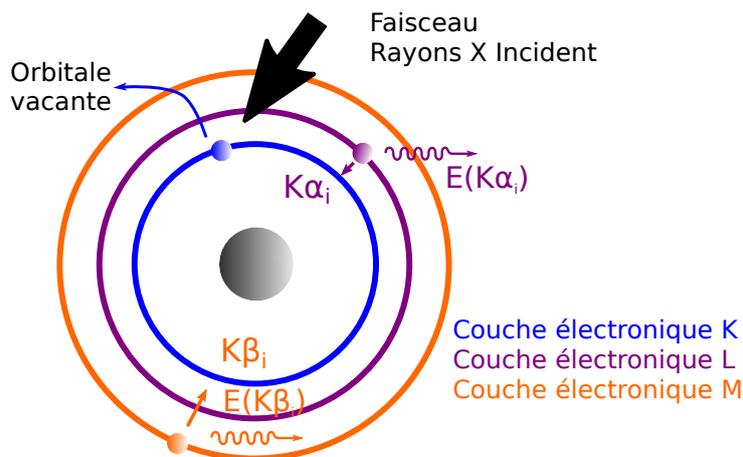


FIGURE 2.8 – Schéma des transitions électroniques détectées en XRF.

Considérons un atome de Soufre par exemple. Le tableau 2.1 présente les énergies pour une transition K et les probabilités qu'ont ces transitions d'arriver. Toutes ces transitions sont tabulées [45].

	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta_1$	$K\beta_2$
Énergie, keV	2.30660	2.30780	2.46400	2.46400
Probabilité	0.31616	0.62569	0.01946	0.03869

TABLE 2.1 – Énergie émise pour les transitions électroniques d'un atome de soufre.

Pour ces mesures, il faut que l'énergie du faisceau incident soit au moins supérieure à l'énergie de la transition la plus probable afin d'exciter l'atome.

La profondeur de pénétration tient un rôle crucial pour cette mesure. Comme nous l'avons montré dans la section 2.3, pour une énergie fixée, la profondeur de pénétration varie avec l'angle d'incidence. On peut donc réaliser deux types de mesures :

1. Fixer la pression superficielle π et modifier l'angle d'incidence α_i du faisceau de rayons X. On observe ainsi pour une pression superficielle donnée la concentration d'éléments chimiques en fonction de la distance à l'interface. C'est une mesure de Fluorescence de Rayons X (XRF).
2. Fixer l'angle d'incidence α_i à une valeur inférieure à celle de l'angle critique α_{iC} et faire varier la pression superficielle π . On observe ainsi pour une profondeur donnée l'évolution de la concentration des éléments chimiques en fonction de la pression superficielle (ou de l'aire moléculaire). C'est une mesure de Fluorescence de Rayons X en Réflexion Totale (TXRF).

Nous avons employé ces deux stratégies, la première lors de nos mesures à l'ESRF et la seconde pour nos mesures réalisées à SOLEIL, afin d'obtenir deux informations complémentaires : l'évolution de la concentration par rapport à la profondeur de pénétration et l'évolution de la concentration en fonction de la pression superficielle.

2.2.4.1 Limites de la technique

En pratique, les transitions électroniques pour l'oxygène ($K\alpha_1 = 0.525 \text{ keV}$), l'azote ($K\alpha_1 = 0.392 \text{ keV}$) et pour le carbone ($K\alpha_1 = 0.277 \text{ keV}$) sont à trop faibles énergies pour être détectées avec nos montages expérimentaux. En effet, pour les détecter, il faudrait travailler à bien plus faible énergie pour le faisceau incident ; or plus l'énergie diminue, plus la diffusion augmente. L'absorption à des énergies aussi basses est également très importante dans l'air. Par exemple, à une énergie de 8 keV , sur une distance de 20 cm dans l'air, 2.4% du signal est absorbé. À 0.525 keV , sur cette même distance, le signal est presque intégralement absorbé (à 99%). De plus, nous travaillons à la surface de l'eau, ce qui nous empêche aussi bien évidemment de détecter un signal issu de notre échantillon pour des énergies proches de celle de l'oxygène. On ne pourra donc pas utiliser la XRF pour l'oxyde de graphène, puisqu'il est uniquement composé d'atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. La XRF sera cependant très utile pour la caractérisation des liquides ioniques et plus particulièrement de leurs anions.

2.2.4.2 Analyse des données

Pour déterminer l'évolution de la concentration d'un élément à partir des mesures de XRF (que ce soit à angle fixé ou à pression superficielle fixée), on commencera par ajuster le pic du signal obtenu à l'énergie de l'élément considéré (par exemple, le pic du K_{α_1} situé en 2.307 keV si l'on s'intéresse au Soufre) au moyen d'une fonction gaussienne. On obtient

ainsi $I(X)$, l'intensité intégrée de ce pic. Il faut ensuite ajuster le pic élastique, issu de la diffusion du faisceau incident (donc centré autour de 8 keV si nous travaillons à une énergie de 8 keV) en tenant compte de la diffusion Compton. On obtient ainsi l'intensité intégrée $I(El)$ de ce pic. Le signal de Fluorescence finalement utilisé est le ratio entre $I(X)$ et $I(El)$, que nous appellerons $I(X)_{Normalisée}$. L'utilisation de ce ratio est nécessaire puisqu'une variation de la hauteur de l'eau même faible modifie l'intensité mesurée et cette variation n'est pas représentative de l'évolution de la concentration du système. Mais cette variation se répercute aussi sur l'intensité intégrée du pic élastique. En normalisant l'intensité du pic d'intérêt par celle du pic élastique, on s'affranchit donc de certains biais expérimentaux sur la variation de concentration.

2.2.5 Les dispositifs expérimentaux : les synchrotrons

Les échantillons étudiés par diffusion de rayons X durant cette thèse sont des échantillons réalisés sur des substrats liquides. Ceci impose des contraintes fortes sur les montages expérimentaux. En effet, sur substrat solide typiquement, si l'on veut modifier l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon, il suffit de modifier l'orientation de l'échantillon. Dans le cas d'un substrat liquide, il n'est pas possible de déplacer l'échantillon. De plus, les intensités des structures mesurées sont relativement faibles par rapport à des échantillons plus standards [32]. Ceci nous impose donc de faire ces expériences de GIXD de XRR et de XRF (TXRF) sur synchrotron.

Nous avons pu disposer de différents créneaux expérimentaux dans deux synchrotrons : l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne de lumière ID10 sous la supervision d'Oleg Konovalov et SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) sur la ligne de lumière SIRIUS sous la supervision de Philippe Fontaine.

2.2.5.1 La production sur synchrotron

Un synchrotron est un accélérateur de particules. Il est composé de quatre éléments principaux : l'accélérateur linéaire (1) va accélérer des paquets d'électrons grâce à un champ électrique. À l'ESRF, les électrons y atteignent une énergie de 0.2 GeV. Ils sont ensuite injectés dans un anneau d'accélération (2). Il est composé de deux sections courbes reliant deux sections droites allongées, les sections droites permettant l'accélération des électrons (augmentation de leur énergie cinétique) jusqu'à atteindre, à l'ESRF, une énergie de 6 GeV. Ces électrons sont ensuite transférés dans l'anneau de stockage (3), composé de segments rectilignes séparés par des ondulateurs. Un ondulateur est composé de deux séries d'aimants. Les électrons, en les traversant, adoptent une trajectoire ondulée. À chaque changement de direction, les électrons émettent un rayonnement synchrotron. Les ondulateurs permettent d'avoir une grande sélectivité d'énergie. Les électrons, accélérés à une vitesse proche de la vitesse de la lumière dans des champs magnétiques, émettent donc une lumière très intense. Cette lumière est ensuite transmise sur différentes lignes

de lumières (4) sur lesquelles sont réalisées les mesures. Cette lumière est principalement produite dans le domaine des rayons X (leur longueur d'onde λ varie entre 10^{-5} et 10^{-11} m à SOLEIL) [46].

2.2.5.2 Les lignes de lumière

Les lignes de lumière sont composées des mêmes éléments principaux, représentés schématiquement en figure 2.9 :

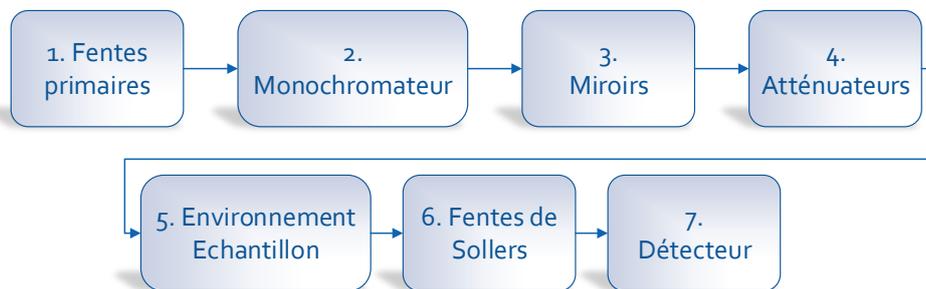


FIGURE 2.9 – Représentation schématique des éléments d'une ligne de lumière.

1. Les fentes primaires servent à définir les dimensions latérales du faisceau
2. Le monochromateur permet d'obtenir un faisceau monochromatique à partir du faisceau polychromatique présent en sortie de l'anneau. Le monochromateur est un double cristal utilisé en conditions de Bragg pour obtenir la longueur d'onde λ souhaitée.
3. Des miroirs vont modifier la divergence verticale et horizontale du faisceau et fixer l'angle d'incidence sur l'échantillon. Ils permettent également de supprimer les harmoniques qui ne sont pas éliminées par le monochromateur, ce qui aura pour conséquence de diminuer le bruit de fond et d'éviter la création de "faux pics" de diffraction.
4. Les atténuateurs servent à modifier l'intensité du faisceau incident et donc du signal mesuré par les détecteurs. Ils servent donc à protéger les détecteurs de trop fortes intensités qui pourraient les endommager.
5. L'environnement échantillon a toujours été dans notre cas une cuve de Langmuir. Que ce soit sur la ligne ID10 ou sur la ligne SIRIUS, les cuves sont réalisées en Téflon. Afin d'éviter la diffusion liée à la présence d'oxygène, les cuves sont placées dans une enceinte hermétiquement fermée dont l'atmosphère est saturée en hélium. Des fenêtres en Kapton, un matériau transparent aux rayons X, permettent d'assurer l'étanchéité de l'enceinte. Des pieds antivibrations isolent l'expérience des vibrations extérieures.

6. Les fentes de Sollers sont utilisées pour les mesures de GIXD. Il s'agit d'un réseau de plaques parallèles. L'espacement régulier entre ces plaques va fixer la résolution angulaire dans le plan de l'interface de l'expérience.
7. Enfin le détecteur est le dernier élément qui va nous permettre de réaliser une mesure. Il s'agit d'un détecteur 1D (*Position Sensitive Detector - PSD*) placé verticalement (mesures dans l'axe des Q_z) pour les mesures de GIXD, d'un PSD et/ou d'un détecteur ponctuel XRR et d'un détecteur de dérive en silicium (*Silicon Drift Detector*) [47] pour les mesures de XRF/TXRF que nous avons réalisées.

Intéressons-nous maintenant aux spécificités des deux lignes de lumières.

2.2.5.2.1 SOLEIL : SIRIUS (GIXD et TXRF)

Nos mesures sur la ligne SIRIUS ont été réalisées à des énergies de 8 *keV* ou de 10.5 *keV*. Le flux sur l'échantillon est annoncé à $10^{13} \text{ photon.s}^{-1}.\text{mm}^{-2}.\text{mrad}^{-2}$ pour une énergie de 8 *keV*.

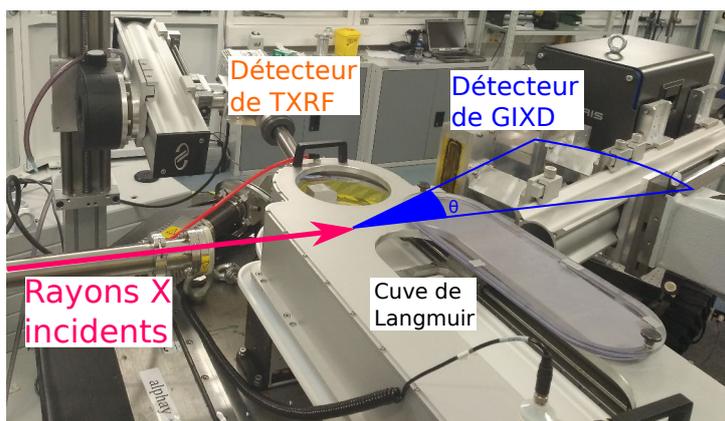


FIGURE 2.10 – Photographie de la cabane expérimentale sur la ligne de lumière SIRIUS.

Sur SIRIUS, le monochromateur (2) est un cristal de silicium (111). Concernant la cuve de Langmuir (5), son aire maximale est de 600 cm^2 et son aire minimale de 200 cm^2 . Le tensiomètre utilisé est un tensiomètre de la marque Riegler & Kirstein. Les fentes de Sollers (6) nous permettent d'avoir une résolution $\Delta Q = 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ pour les mesures de GIXD. Enfin, nous avons utilisé un détecteur à 4 éléments de dérive du silicium développé par Bruker. Sa résolution en énergie est de l'ordre de $\sim 130 \text{ eV}$. La XRF étant anisotrope, le détecteur de fluorescence est monté latéralement à la cuve comme présenté sur la figure 2.10 afin de maximiser l'intensité du signal.

Nous avons réalisé nos mesures de GIXD sur la ligne SIRIUS en utilisant systématiquement un angle d'incidence α_i tel que :

$$\alpha_i = 0.8\alpha_c$$

Ceci nous permet à 8 keV par exemple d'avoir une profondeur de pénétration de $\xi = 7.6 \text{ nm}$. Le signal sera donc effectivement issu de structures de surface.

2.2.5.2.2 ESRF : ID10 (XRR et XRF)

Nos mesures sur la ligne ID10 ont été réalisées à des énergies de 8 keV ou de 22 keV . Le flux est annoncé à $2 \cdot 10^{14} \text{ photon.s}^{-1}.\text{mm}^{-2}.\text{mrad}^{-2}$ sur l'échantillon pour une énergie de 8 keV . La résolution déterminée par les fentes de Sollers (6) est $\Delta Q = 0.007 \text{ \AA}^{-1}$.

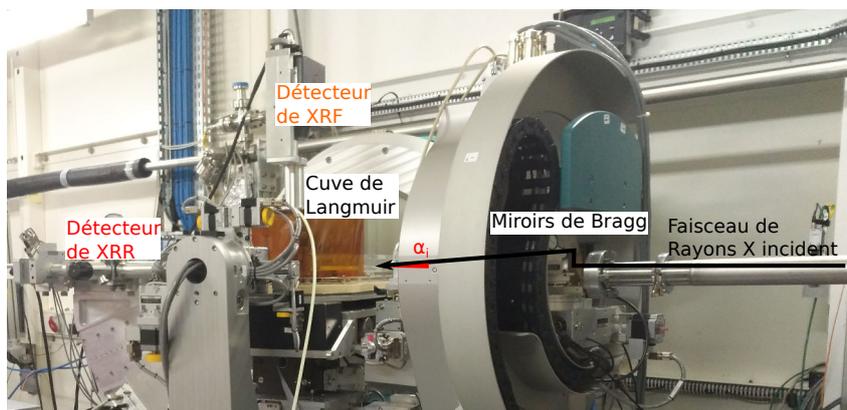


FIGURE 2.11 – Photographie de la cabane expérimentale sur la ligne de lumière ID10.

Sur ID10, le monochromateur (2) est également un cristal de silicium (111) utilisé dans les conditions de Bragg. Les miroirs (3) sont quant à eux réalisés en Silicium, Palladium et Platine. Concernant la cuve de Langmuir (5), son aire maximale est de 710.6 cm^2 et son aire minimale de 103.7 cm^2 . Le tensiomètre utilisé est un tensiomètre de la marque Nima. Le détecteur de XRR (7) est un PSD 1D de la marque Vantec. Le détecteur de XRF (7) est positionné au-dessus de la cuve, pour maximiser l'intensité du signal détecté.

Pour les mesures de XRR, un élément doit être ajouté à la ligne de lumière : en effet, on ne peut pas déplacer ou incliner l'échantillon puisqu'il est liquide. Il faut donc modifier directement l'angle d'incidence du faisceau pour modifier l'angle d'incidence sur l'échantillon. Ceci est fait grâce à deux cristaux en position de Bragg en Germanium (111) situés juste avant les atténuateurs (4). En déplaçant les cristaux, on modifie l'angle d'incidence α_i du faisceau sur l'échantillon comme représenté schématiquement sur la figure 2.11.

2.3 La Microscopie à Angle de Brewster (BAM)

La Microscopie à Angle de Brewster est une technique utilisée pour caractériser un film à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents. Les références [48, 49] permettent d'approfondir le sujet.

2.3.1 Des coefficients de Fresnel à la Microscopie à Angle de Brewster

Supposons une interface entre deux milieux (par exemple l'air et l'eau), d'indices de réfraction optiques respectifs n_1 et n_2 . Nous avons vu dans la partie 2.2.2.1 que le coefficient de Fresnel lié à la réflexion vaut pour une onde polarisée magnétique transverse (\parallel) :

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \sin(\alpha_1) - n_1 \sin(\alpha_2)}{n_2 \sin(\alpha_1) + n_1 \sin(\alpha_2)},$$

où α_1 et α_2 sont les angles formés respectivement entre l'interface et le faisceau avant passage du dioptre et après passage du dioptre. Quittons le monde des rayons X. En optique classique, les angles sont définis par rapport à la normale à l'interface. On appelle respectivement θ_1 et θ_2 ces angles, complémentaires des angles α_1 et α_2 (comme représentés sur la figure 2.12). Par construction, θ_1 et θ_2 appartiennent à l'intervalle $[0, \frac{\pi}{2}]$. Les indices de réfraction n_1 et n_2 des deux milieux étant supposés différents, la relation de Snell-Descartes impose que θ_1 et θ_2 soient différents. Le coefficient de Fresnel pour la réflexion est alors :

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \cos(\theta_1) - n_1 \cos(\theta_2)}{n_2 \cos(\theta_1) + n_1 \cos(\theta_2)} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)}$$

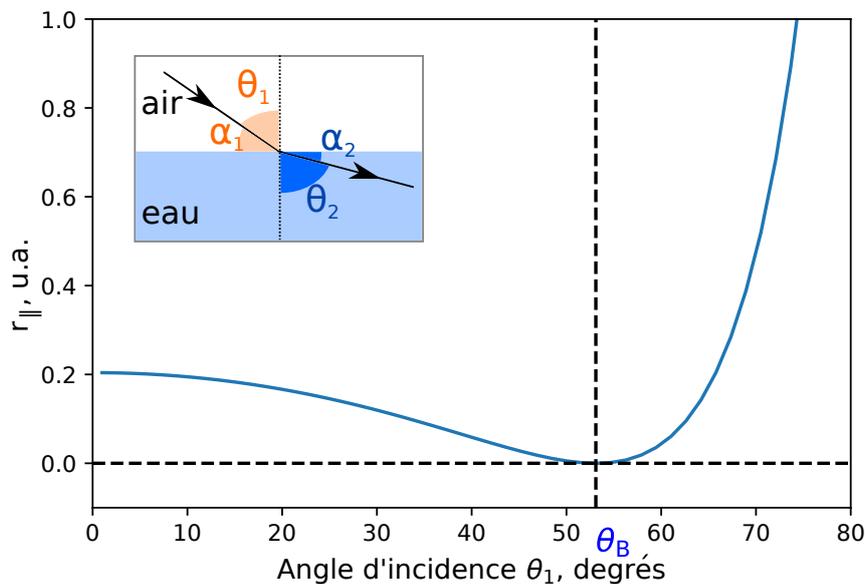


FIGURE 2.12 – Réflectivité pour une polarisation de l'onde incidente parallèle en fonction de l'angle d'incidence θ_1 à l'interface air-eau.

La figure 2.12 montre que r_{\parallel} s'annule en un point : lorsque $\theta_1 + \theta_2 = \frac{\pi}{2}$. On obtient ainsi, grâce à la relation de Snell-Descartes, la valeur de l'angle de Brewster $\theta_1 = \theta_B$:

$$\tan \theta_B = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.28)$$

Il existe donc pour l'interface entre certains milieux un angle θ_B tel qu'il n'y ait aucune réflexion à l'interface entre deux milieux.

2.3.2 Application à la microscopie

La microscopie à angle de Brewster, développée en 1991 [48, 50] s'appuie sur ce principe. Pour une lumière polarisée parallèlement au plan d'incidence, il existe un angle pour lequel un faisceau incident est entièrement transmis, *i.e.* pour lequel il n'y a aucune réflexion à l'interface. Dans le cas d'une interface air-eau, cet angle vaut $\theta_B = 53.1^\circ$. Un faisceau laser se propage dans l'air jusqu'à atteindre la surface de l'eau, en formant un angle θ_B avec la normale à l'interface. Une fois la polarisation ajustée, il n'existe théoriquement plus de réflexion à l'interface. Cette propriété est exacte pour une interface non rugueuse et qui ne fluctue pas. Expérimentalement, ce n'est pas le cas d'une surface d'eau à température ambiante et dont la rugosité vaut environ 4 \AA . Il subsiste donc une réflexion qu'il convient, en l'occurrence, de minimiser.

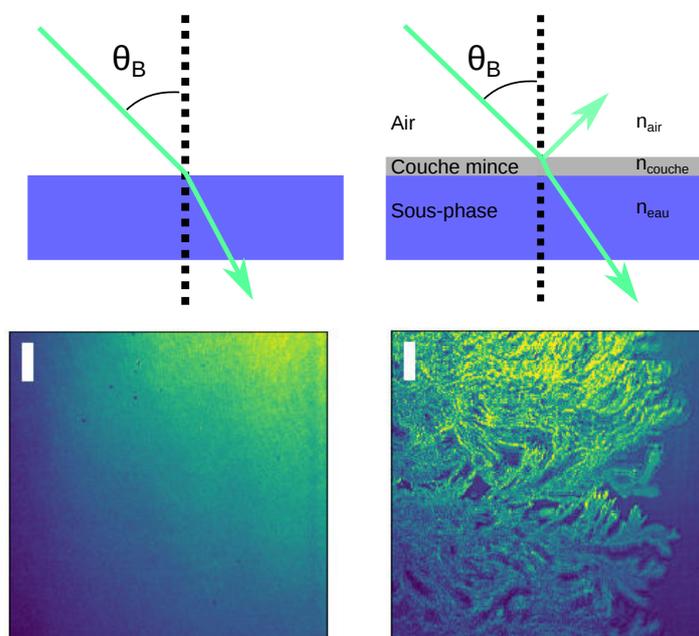


FIGURE 2.13 – Schéma du principe de fonctionnement d'un BAM et images de Brewster correspondantes aux deux cas (échelle : $50 \mu\text{m}$).

Si des molécules sont adsorbées à la surface de l'eau, l'indice de réfraction optique du second milieu est modifié. Il apparaît alors une réflexion à l'interface air-molécule. Une monocouche peut ainsi être détectée par contraste, si tant est que son indice de réfraction optique soit différent de celui de l'eau (ou de la sous-phase utilisée). On obtient ainsi une information qualitative sur les transitions de phase du système étudié.

La figure 2.13 présente schématiquement le principe du BAM, avec une image prise dans les deux cas : à l'interface air-eau et avec un film adsorbé à la surface de l'eau (de liquide ionique, dont nous aurons l'occasion de reparler dans le Chapitre 3). Il nous suffit pour l'instant de constater simplement que la coexistence entre différentes phases entraîne des différences de contrastes que l'on peut observer en BAM.

2.3.2.1 Le montage expérimental

La longueur d'onde du laser utilisé est $\lambda = 532 \text{ nm}$. L'épaisseur de la couche sondée est de quelques *nanomètres*. On considère que pour une longueur d'onde λ donnée, il est possible de sonder des structures ayant au minimum des dimensions de l'ordre de $\frac{\lambda}{4}$. Dans notre cas, on peut donc théoriquement sonder des objets ayant des dimensions de l'ordre d'une centaine de *nanomètres*. On pourrait alors s'interroger sur l'usage de cette technique dans notre contexte expérimental. La technique du BAM est une technique "binaire", basée sur la présence ou l'absence de signal. Pour un indice de réfraction d'un milieu de réfraction, il existe ou non une réflexion à l'interface. Cette technique n'est donc pas une technique quantitative au sens où elle ne permet pas d'évaluer l'épaisseur des couches en présence. Mais elle permet de faire une évaluation macroscopique des couches effectivement en présence, en termes de taux de couverture par exemple, ou de dimensions latérales des domaines.

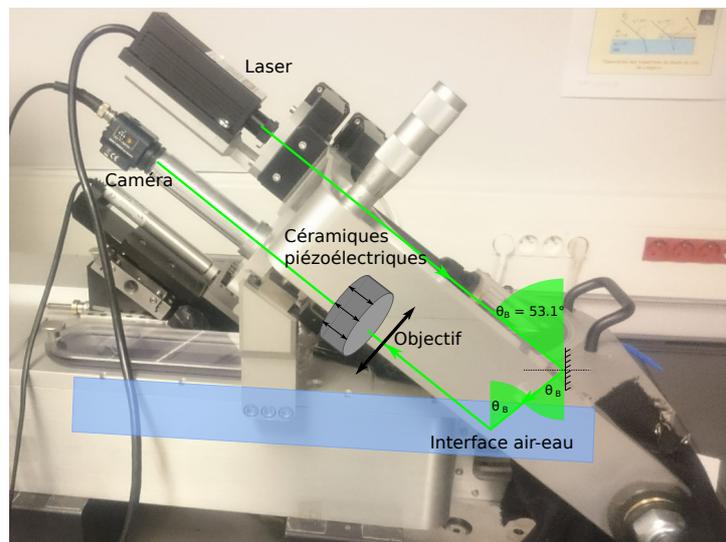


FIGURE 2.14 – Montage expérimental du Microscopie à Angle de Brewster.

Pour acquérir l'image, nous avons un objectif (x10) qui va permettre de former une image de la surface de l'eau infiniment loin de l'objectif et une caméra CCD (Charged-Coupled Device) va enregistrer l'information. Cependant notre objectif est incliné par rapport à la surface de l'eau : l'objet n'est donc pas perpendiculaire à son axe optique (*i.e.* il n'est pas inclus entièrement dans le plan focal objet de l'objectif). Seules les lignes de l'image issues de la zone sur l'eau appartenant à l'axe optique de l'objectif seront nettes ! Une astuce ingénieuse permet de corriger ce problème : des céramiques piézoélectriques sont insérées dans le chemin optique, sur l'objectif. On va définir une vitesse de balayage des céramiques (leur vitesse de déformation) et elles vont alors se déformer progressivement pour que toutes les lignes de l'image soient successivement dans le plan focal objet de l'objectif grâce au déplacement de l'objectif par les céramiques piézoélectriques. Le montage expérimental utilisé pour nos mesures de BAM est présenté en figure 2.14.

C'est une technique qui permet de répondre à des questions du type : peut-on observer des transitions de phases à l'échelle macroscopique et sont-elles corrélées à des changements de pente sur l'isotherme ?

Il est possible de transférer les films de Langmuir sur des substrats solides. Pour de caractériser la surface de ces échantillons, nous avons choisi d'utiliser la Microscopie à Force Atomique.

2.4 La Microscopie à Force Atomique (AFM)

La Microscopie à Force Atomique [51, 52] est une technique de microscopie en champ proche relativement récente permettant notamment l'étude de surface à l'échelle microscopique. C'est une technique qui, en termes de résolution, se situe à l'interface entre la microscopie optique et les techniques de diffusion de rayons X. L'AFM permet de caractériser la topologie d'un échantillon grâce à des mesures ne dégradant pas (ou peu) sa surface.

2.4.1 Principe Physique

Une pointe d'AFM montée sur un levier (ou *Cantilever*) va balayer une zone de l'échantillon mesurant généralement quelques *micromètres* carrés (la résolution latérale pour des AFM actuels utilisés à l'air est de l'ordre de quelques *nanomètres* [53]) à quelques nanomètres de distance de la surface (leur résolution verticale est inférieure au *nanomètre*). À cette distance, ce sont les forces de Van Der Waals qui dominent les interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon. La pointe sensible à ces forces va être déviée de sa position initiale. Grâce à un laser et à des photodiodes, la déflexion de la pointe va être enregistrée, permettant ainsi un accès à la topologie de la zone balayée. Il existe d'autres types d'AFM que ceux fonctionnant au moyen d'un laser. Les AFM à diapason [54] par exemple, fonctionnent grâce à un diapason sur lequel est fixée la pointe de l'AFM. Le diapason est excité mécaniquement à sa fréquence de résonance. Les forces de Van Der Waals entre la pointe et la surface vont modifier la fréquence de vibration du diapason, ce qui va modifier l'amplitude de vibration du diapason, qu'il va alors convenir de réguler pour déterminer la distance entre la pointe et l'échantillon. Les AFM fonctionnant grâce à un laser sont cependant les plus répandus commercialement.

Il est à noter que la microscopie à force atomique est une microscopie à sonde locale. De plus, il s'agit d'un type de mesures dit "différentiel". Elle donnera accès à des différences de topologie, à des différences de phase ... On mesure ainsi la différence de hauteurs entre un point et le point le plus bas de la zone scannée et non pas directement l'épaisseur du film étudié (à moins que le substrat ne soit accessible dans la zone considérée). Les interactions entre la pointe et l'échantillon sont approximées par un modèle simple, le potentiel de Lennard-Jones. Il exprime le potentiel d'interaction entre une paire d'atomes

(ou de molécules) non chargée et traduit donc la compétition entre les interactions longue portée et les interactions courte portée [55] :

$$V_{L-J} = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{d} - \frac{\sigma^6}{d} \right) \quad (2.29)$$

Le potentiel V_{L-J} est exprimé en fonction de ϵ , qui est homogène à un potentiel (qui fixe la profondeur du puits de potentiel) et σ , homogène à une longueur (distance entre les particules correspondant à un potentiel nul). Ces termes sont des constantes. Le potentiel dépend également de d , la distance entre les atomes en interactions. Le premier terme, élevé à la puissance douze, décrit les interactions répulsives entre la pointe et la surface. Ce terme est dominant lorsque la pointe et la surface sont en contact. Le second terme, élevé à la puissance six, décrit les interactions de longue portée, les interactions attractives entre la pointe et la surface. Ce terme est dominant lorsque la pointe et l'échantillon ne sont pas en contact.

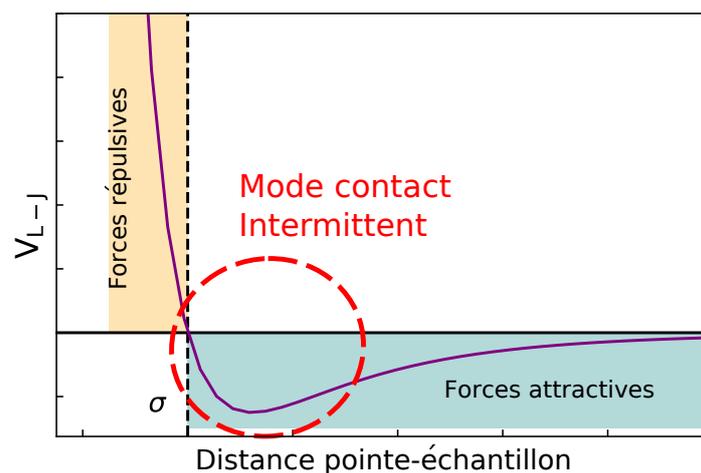


FIGURE 2.15 – Potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance pointe-échantillon

Il existe plusieurs modes de fonctionnement des AFM. Deux d'entre eux vont être présentés ici, ceux ayant été utilisés au cours de cette thèse.

2.4.1.1 Le mode Contact Intermittent (Tapping Mode)

Pour effectuer des mesures d'AFM en Contact Intermittent, il convient de considérer le levier sur lequel est fixée la pointe comme un oscillateur mécanique. Cet oscillateur est excité mécaniquement à une fréquence proche de sa fréquence de résonance f'_0 . Lorsque la pointe est approchée de la surface, les forces de Van der Waals établies vont modifier la fréquence à laquelle vibre la pointe. Ce déphasage va modifier l'amplitude du signal issu de la résonance du levier.

Le Mode Contact Intermittent est ensuite une boucle de rétroaction, qui peut adopter plusieurs formes : AFM à Modulation d'Amplitude (AM-AFM), AFM à Modulation de

Fréquence (FM-AFM) [56] et AFM à Modulation de Phase [57]. Au cours de cette thèse, les mesures en Contact Intermittent ont été intégralement réalisées en Amplitude Modulation.

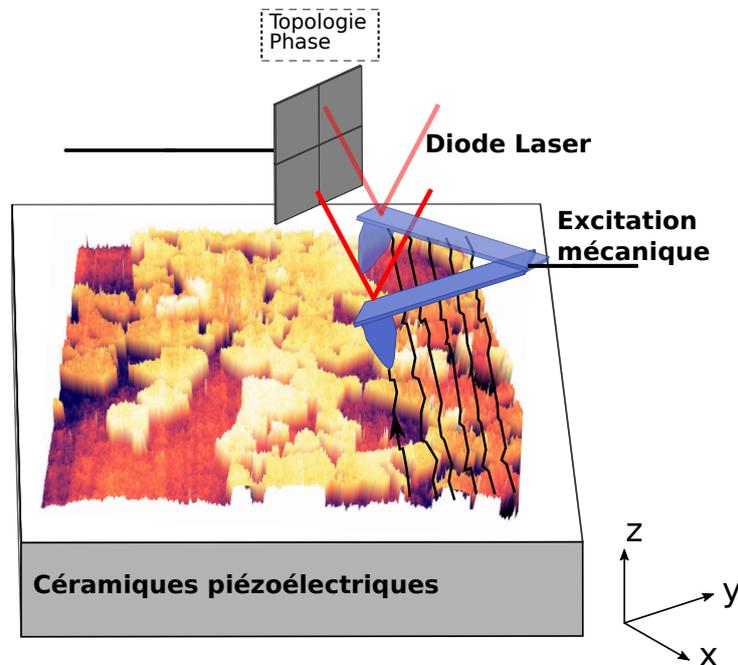


FIGURE 2.16 – Schéma du principe du balayage d'un AFM. L'échantillon est déplacé sous la pointe et la boucle de rétroaction permet de modifier l'amplitude du signal appliqué au cantilever en fonction de la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon.

Le déphasage lié aux forces de Van der Waals entre la pointe et l'échantillon va modifier l'amplitude de ce signal A . A va donc dépendre de l'intensité du gradient de ces forces, qui elles-mêmes vont dépendre de la distance entre pointe et échantillon. En AM-AFM, l'amplitude du signal issu de la pointe est enregistrée. On fixe une valeur consigne d'amplitude, que l'on notera A_m . L'échantillon est placé sur des céramiques piézoélectriques, qui peuvent donc être déformées si on leur applique un champ électrique. Les céramiques piézoélectriques vont donc modifier la position de l'échantillon relativement à la pointe (ou inversement, modifier la position de la pointe relativement à l'échantillon), pour maintenir la distance entre la pointe et l'échantillon constante, afin que l'amplitude A soit égale à A_m . Cette modification de hauteur de l'échantillon au cours du balayage de la surface nous donne accès à la topologie de l'échantillon, comme représenté schématiquement sur la figure 2.16. Le déphasage également enregistré grâce à une détection synchrone (*Lock-In Amplifier*) traduit la réponse élastique de la surface de l'échantillon à la pointe.

Les mesures en Contact Intermittent ont été réalisées sur un AFM Dimension 3100 de la marque Veeco.

2.4.1.2 Le mode Peak Force

Le mode Peak Force est un mode développé récemment, commercialisé par la société Bruker en 2010 [58]. À l'inverse du Mode Contact Intermittent, le levier n'est pas considéré comme un oscillateur mécanique. Pour chaque pixel de l'image, on enregistre une courbe de forces lors de l'approche et du retrait de la pointe. Une amplitude maximale des forces entre la pointe et l'échantillon va être fixée et la pointe va être approchée de la surface de l'échantillon jusqu'à ce que les forces atteignent cette amplitude consigne. La pointe est ensuite éloignée de l'échantillon avant de recommencer la mesure pour le pixel suivant.

La courbe de forces, qui a l'aspect d'un potentiel de Lennard-Jones, donne accès à plusieurs informations. Tout d'abord, évidemment la topologie de l'échantillon, mais également l'adhésion (la différence entre le minimum de force pendant l'éloignement de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon et un régime de forces nulles lorsque la pointe et l'échantillon n'interagissent plus) ou la déformation [59] ... À la différence du Tapping Mode, en Peak Force, on ne mesure plus les différences de phase, puisque le levier n'est pas excité à sa fréquence de résonance.

Les mesures de Peak Force ont été réalisées sur un AFM Multimode 8 de la marque Bruker.

2.4.1.3 Les pointes utilisées

Les pointes utilisées pour les mesures en Contact Intermittent et de Peak Force sont des pointes en silicium. Le cantilever a un revêtement réfléchissant en aluminium afin de faciliter les réglages de l'AFM préliminaires aux mesures. Leur constante de raideur est de 40 N.m^{-1} et leur fréquence de résonance est de l'ordre de 300 kHz . Une fréquence de résonance élevée permet, en Tapping Mode, une vitesse de balayage élevée. L'apex à la pointe est de l'ordre de 8 nm de rayon.

2.4.1.4 Calcul de la rugosité

Pendant le balayage d'une zone, on enregistre donc des variations de hauteur. Plus ces variations sont importantes, plus la rugosité de l'échantillon sera importante. Pour quantifier cette rugosité, nous avons utilisé la moyenne quadratique de la hauteur. Cette dernière nous permet en effet de ne pas être trop sensibles aux effets de pointe ou à des défauts locaux du film. Soit une image AFM de M pixels de large et de N pixels de long et z_{moyen} la valeur moyenne de hauteur de cette image. La rugosité r_q s'exprime donc comme suit [60] :

$$r_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N-1} (z(x_i, y_j) - z_{moyen})^2}, \quad (2.30)$$

où x et y sont les positions latérales du pixel et z sa hauteur.

2.5 AFM à courant Tunnel (TUNA)

En Microscopie à Effet Tunnel (Scanning Tunneling Microscopy - STM), on réalise une cartographie des densités électroniques de surface en mettant en place une différence de potentiel entre la pointe et la surface [61]. Pour des échantillons conducteurs, celle-ci peut être directement reliée à la topologie. Ce type de mesures fonctionne également avec des échantillons isolants. L'AFM à courant tunnel (ou TUNnelling AFM - TUNA) permet de coupler ces deux mesures : on mesure les variations de hauteur de la surface de l'échantillon grâce à des mesures AFM et on mesure également la conductivité de surface grâce à des mesures de STM. Nous avons réalisé des mesures de Peak Force TUNA, dont le schéma est présenté en figure 2.17. Les mesures AFM et STM sont simultanées. On enregistre donc une courbe de courant tunnel durant l'approche et l'éloignement de la pointe par rapport à la surface. Nous utilisons dans cette thèse la valeur du courant moyennée sur un cycle approche-retrait, afin de ne pas être trop sensible aux effets de charges locales sur l'échantillon.

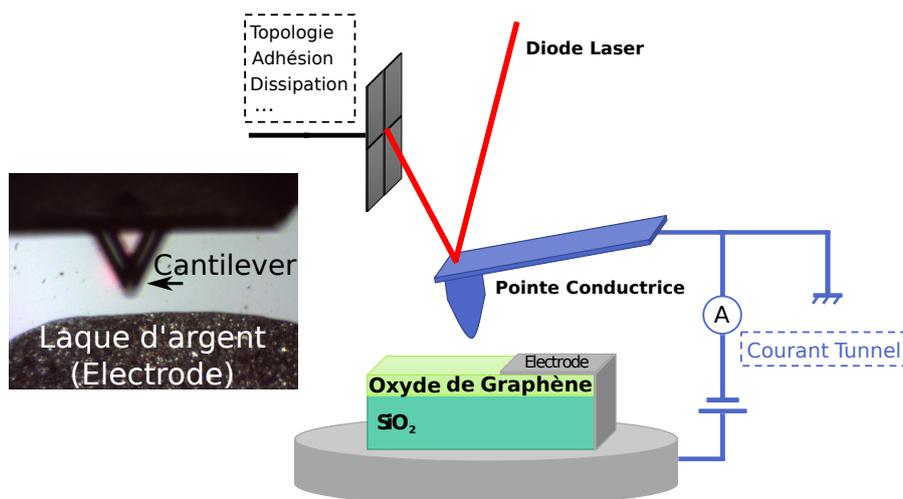


FIGURE 2.17 – Schéma de fonctionnement du TUNA.

Le TUNA permet donc de décorrélérer la topologie de la conductivité de surface, ce qui va nous permettre d'étudier *in situ* la réduction de l'oxyde de graphène à l'échelle microscopique. Un autre type d'AFM permet de mesurer la conductivité de surface d'un échantillon : le Conductive AFM [62]. Cependant le Conductive AFM permet une mesure des courants lorsque la pointe et la surface sont en contact. Cette technique est donc plus intrusive et plus destructrice (notamment pour la pointe) que le TUNA. Pour réaliser un contact électrique entre la surface de l'échantillon et le support de l'échantillon, nous avons utilisé de la laque d'argent, comme le montre l'image à gauche en figure 2.17.

Le TUNA permet de réaliser deux types de mesures de conductivité. Le premier type de mesure est la cartographie de courant tunnel. Cette mesure est réalisée simultanément à la mesure de topologie AFM. Le second type de mesure est celui des courbes I-V. Pour

réaliser ces mesures, la pointe est mise au contact de la surface de l'échantillon et on mesure l'intensité (I) en modifiant la tension (V).

Le TUNA est une technique très récente et de fait encore assez peu utilisée. Il est plus fréquent pour l'instant de trouver dans la littérature des courbes I-V que des cartographies réalisées avec un TUNA [63]. L'analyse des données obtenues n'est pas triviale, et reste sujette à cautions et à discussions. Ces remarques sont d'autant plus importantes que des artefacts de mesures tels que des inversions de contrastes ont déjà été observés pour de l'oxyde de graphène étudié par Microscopie à Effet Tunnel [64].

2.5.1 Les pointes utilisées

Les pointes utilisées pour les mesures de TUNA sont des pointes en platine iridium. Leur constante de raideur vaut 0.4 N.m^{-1} et leur fréquence de résonance est de l'ordre de 70 kHz . La fréquence de résonance diffère de celle des pointes utilisées en Tapping Mode. En effet, en mode Peak Force, le levier n'est pas excité à sa fréquence de résonance. L'apex à la pointe est de l'ordre de 25 nm de rayon.

Liquides Ioniques

Sommaire

3.1	Contexte	61
3.1.1	Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?	61
3.1.2	Principaux facteurs d'organisation des liquides ioniques aux interfaces	62
3.1.3	Liquides ioniques à l'interface liquide-air	63
3.2	Pyrazolium : Ipz et Ipz-2	66
3.2.1	Ipz	68
3.2.2	Ipz-2	78
3.2.3	Conclusions sur l'organisation des pyrazolium	90
3.3	Imidazolium	91
3.3.1	Les imidazolium	91
3.3.2	$C_{18}mim^+NTf_2^-$	93
3.4	Conclusions générales sur les liquides ioniques	108

3.1 Contexte

3.1.1 Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?

Les liquides ioniques sont des espèces composées d'un anion et d'un cation, qui sont liquides à des températures inférieures à $100^\circ C$ [65] à la différence des sels plus "classiques", comme le chlorure de sodium (Na^+Cl^-), dont la température de fusion est de $801^\circ C$. Le champ d'application des liquides ioniques aujourd'hui est extrêmement vaste [66] : le domaine de l'énergie [67], de la biologie ou dans les sciences des matériaux [68]. en effet, les liquides ioniques sont composés d'un anion et d'un cation ; leur nature permet d'adapter les structures chimiques (en choisissant la paire ionique) aux propriétés souhaitées. Par ailleurs, les liquides ioniques ont une pression de vapeur quasiment nulle à température ambiante [69], ce qui en fait des solvants de choix.

Historiquement, les liquides ioniques les plus étudiés sont ceux formés avec des mélanges d'haloaluminate [70] qui trouvent des applications dans des domaines tels que le stockage d'énergie [71]. Cette famille de liquides ioniques présente cependant des inconvénients certains : ils sont très sensibles aux conditions d'humidité ambiante et s'hydrolysent

facilement [72]. De plus, les synthèses de ces liquides ioniques sont particulièrement néfastes pour l'environnement. Depuis le début des années 2000, d'autres types de liquides ioniques ont fait leur apparition : les pyridiniums, les imidazoliums, les pyrrolidiniums, les pyrazoliums ... Nous avons présenté quelques-uns de ces cations en figure 3.1.

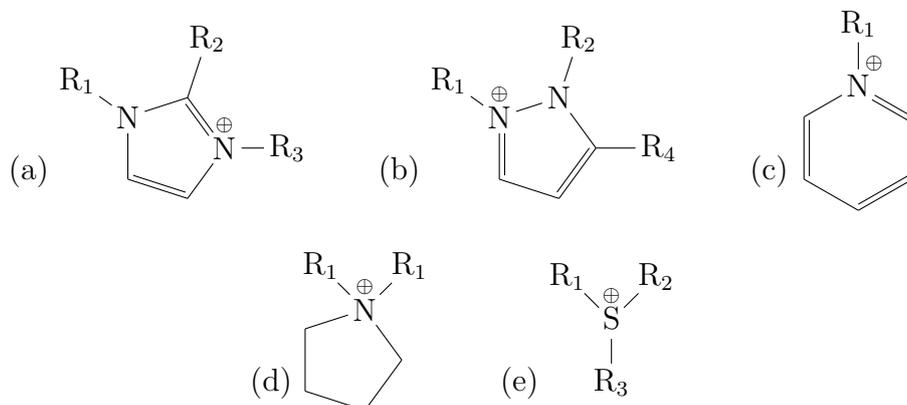


FIGURE 3.1 – Structures moléculaires des principales familles de cations (a) Imidazolium, (b) Pyrazolium, (c) Pyridinium, (d) Pyrrolidinium et (e) Sulfonium.

Les anions jouent également un rôle crucial dans les propriétés spécifiques des liquides ioniques [73, 74]. La figure 3.2 présente les anions principalement utilisés, par ordre d'hydrophilicité décroissante.

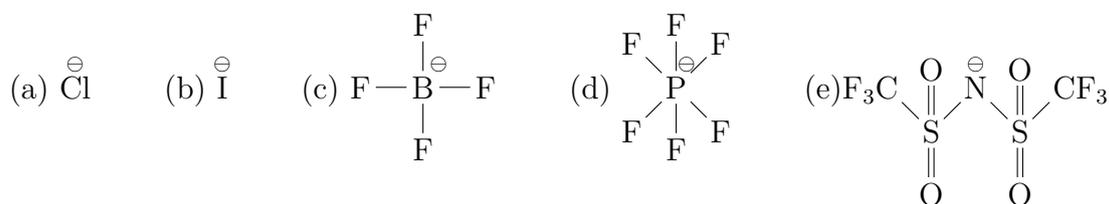


FIGURE 3.2 – Structures moléculaires des principales familles de cations (a) Chlorure, (b) Iodure, (c) Tétrahydroborate, (d) Hexafluorophosphate.

3.1.2 Principaux facteurs d'organisation des liquides ioniques aux interfaces

L'auto-organisation des liquides ioniques va être induite par plusieurs facteurs, dont voici les principaux [75] :

- 1) Le facteur le plus déterminant va être les interactions coulombiennes. En effet, la ségrégation de domaines polaires (formés par les parties chargées des anions et des cations) et de domaines apolaires (formés par exemple par les chaînes aliphatiques) a été observée avec différents liquides ioniques. En volume, chaque ion va interagir

avec plusieurs contre-ions, ce qui va lui conférer une plus grande mobilité. L'auto-organisation d'un liquide ionique fluide a été observée récemment à plus d'une centaine de nanomètres des surfaces du liquide ionique [76], ce qui en fait une exception parmi les fluides. Ces interactions entre ions vont être encore plus importantes pour l'organisation de films de liquide ionique. En effet, les ions alors confinés entre deux milieux vont s'auto-organiser pour conserver une neutralité électrostatique de la surface.

- 2) Que ce soit sur substrat solide ou liquide, les interactions avec le substrat vont également jouer un rôle important dans l'organisation du liquide ionique à sa surface. Cremer *et al.* ont étudié l'influence du substrat sur l'organisation de monocouches de 1,3-diméthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ($mmim^+NTf_2^-$) adsorbées sur des surfaces de Au(111) [77] et de mica [78]. Ils ont montré que sur la surface d'or, les parties chargées des cations et des anions étaient en contact avec le substrat, organisées en échiquier (avec alternance anion/cation) et les chaînes alkyles courtes étaient dirigées vers l'air. En revanche sur la surface de mica, ils ont observé le démouillage de la monocouche, qui entraînait la croissance de domaines tridimensionnels.
- 3) Le troisième facteur important est la géométrie des anions et des cations utilisés. Shimizu *et al.* ont étudié l'organisation de certains liquides ioniques de la famille des chlorure de N-alkyl-3-méthylimidazolium ($C_nmim^+Cl^-$, $n \in \{8, 10, 12\}$) dans l'eau. Ils ont montré que la longueur de la chaîne alkyle avait une influence sur les phases formées à température ambiante [79].

3.1.3 Liquides ioniques à l'interface liquide-air

Les liquides ioniques sont donc des liquides nanostructurés, principalement par la compétition entre les interactions entre ions et les interactions entre les parties chargées et les parties non chargées des anions et des cations [79]. Ces dernières entraînent la ségrégation entre domaines chargés et domaines apolaires, qui fait des liquides ioniques des fluides organisés à température ambiante, comme l'ont montré Triolo *et al.* en étudiant l'organisation en volume des chlorure de 1-alkyl-3-méthylimidazolium en fonction de la longueur de la chaîne alkyle [80]. Les surfaces des liquides ioniques ont également été intensément étudiées. Solutskin *et al.* ont réalisé des mesures de réflectivité de Rayons X sur deux liquides ioniques ayant le même cation : les 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate et hexafluorophosphate ($bmim^+BF_4^-$ et $bmim^+PF_6^-$). Ils ont observé une stratification à proximité de l'interface avec les deux liquides ioniques, les couches alkyles étant en contact avec l'air et précédant une couche de parties chargées [81]. Cette structure a également été observée pour d'autres liquides ioniques, tels que le 1-méthyl-3-octadécylimidazolium tris(perfluoroéthyl)trifluorophosphate [82].

L'organisation des films de liquides ioniques à l'interface air-liquide a, quant à elle, était beaucoup moins étudiée. À notre connaissance, les articles traitant de films de

Langmuir formés par des liquides ioniques portent aujourd'hui sur quatre familles de cations différentes :

Les pyrrolidiniums Parmi les premiers liquides ioniques ayant été étudiés à l'interface air-liquide ceux dont le cation est un pyrrolidinium (dont la structure est présentée en figure 3.1 (d)) figurent en bonne position. Tamam *et al.* ont étudié l'organisation du 1-méthylpyrrolidinium tris(fluoroéthyl)trifluorophosphate (ou $C_4mpyr^+FAP^-$) à l'interface mercure-air et l'ont caractérisée par spectroscopie de Rayons X [83]. Ils ont montré qu'à forte densité superficielle, les films formés par le $C_4mpyr^+FAP^-$ s'organisaient en une alternance de cations et d'anions, dans une structure dite "d'échiquier", représentée schématiquement en figure 3.3. Les contre-ions doivent être présents à la surface si les cations y sont, afin d'obtenir la neutralité électrostatique. Le liquide ionique utilisé possède une chaîne aliphatique courte (composée de quatre atomes de carbone), empêchant la formation de domaines polaires et de domaines apolaires.

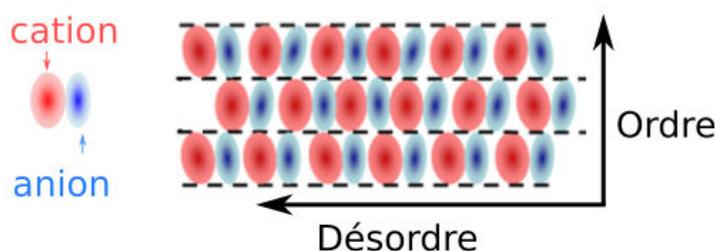


FIGURE 3.3 – Structure d'échiquier formée par le $C_4mpyr^+FAP^-$ à la surface du mercure à une aire moléculaire de $0.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, vue de dessus. Reproduit de [83].

Les phosphoniums La formation de films de Langmuir à l'interface air-eau par les trihexyl(tetradécyl)phosphonium dicyanamide ($P_{66614}^+N(CN)_2^-$) et bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($P_{66614}^+NTf_2^-$) a été étudiée et comparée à des simulations de dynamique moléculaire par Shimizu *et al.* [84]. Ils ont montré que l'anion modifiait de manière importante les isothermes obtenues pour ce cation. Les structures moléculaires des liquides ioniques sont présentées dans la figure 3.4 (a-c).

L'anion du $P_{66614}^+N(CN)_2^-$ est très hydrophile. Les isothermes obtenues avec ce liquide ionique ne présentent pas d'aire de lift-off claire. Shimizu *et al.* ont associé cela à la faible cohésion des molécules à la surface. Les simulations montrent également que des anions peuvent être situés dans la sous-phase. Les cations étant trop hydrophobes pour être dissous dans l'eau, l'organisation du liquide ionique à la surface est alors contrôlée par des répulsions entre cations. Pour des densités superficielles élevées, la surface est alors essentiellement couverte par des chaînes aliphatiques, comme présenté dans la figure 3.4 (d).

Pour le $P_{66614}^+NTf_2^-$, à faible densité de surface, le liquide ionique forme des domaines qui ne couvrent pas entièrement la surface. Lorsque l'aire de lift-off est atteinte, le liquide

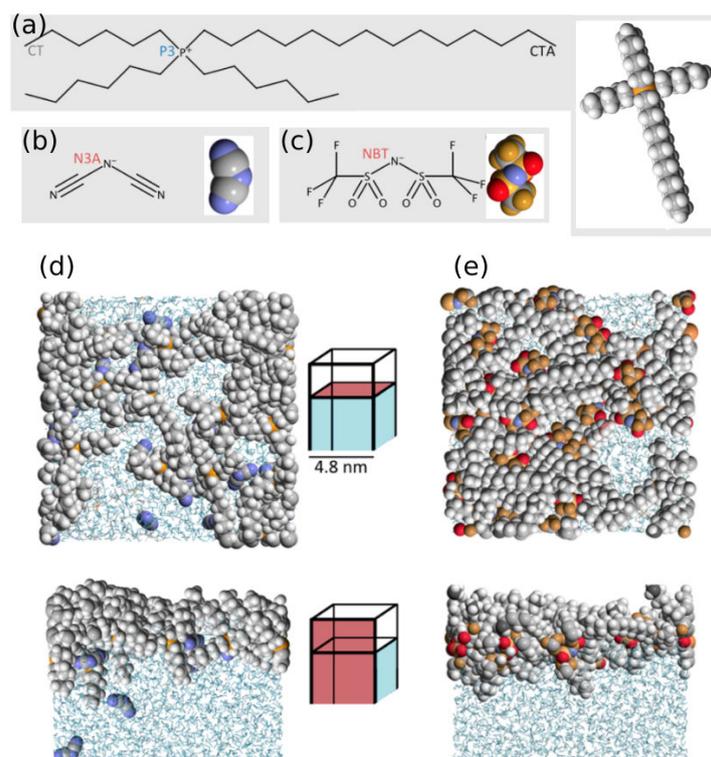


FIGURE 3.4 – Structures moléculaires (a) du cation (b) de l’anion $N(CN)_2^-$ et (c) de l’anion NTf_2^- . Résultats des simulations de dynamique moléculaire obtenus à une aire de $1.44 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ pour (d) le $P_{6\ 6\ 6\ 14}^+ N(CN)_2^-$ et (e) le $P_{6\ 6\ 6\ 14}^+ NTf_2^-$. Reproduit de [84].

ionique forme une monocouche continue, qui se densifie lorsqu’on comprime le film. Les cations possèdent trois chaînes de six atomes de carbone et une de treize. Les simulations font apparaître un phénomène surprenant pour des molécules amphiphiles, lié à la structure moléculaire du cation, lorsque la pression superficielle commence à augmenter : une couche de chaînes de six atomes de carbone est située à l’interface entre la surface de l’eau et une couche composée d’anions et de cations. La chaîne aliphatique longue est quant à elle systématiquement orientée vers l’air, au-dessus de la couche ionique. Cette organisation est présentée dans la figure 3.4 (e).

Ils ont donc montré dans leur étude l’importance du choix de la paire ionique pour former des films de Langmuir à l’interface air-eau.

Les pyrazoliums Parmi les pyrazoliums, deux liquides ioniques ont été étudiés par la technique des films de Langmuir : l’Ipz et l’Ipz-2. Ces deux espèces ont le même anion, un chlorure (Cl^-) et des cations ayant des structures très proches : ce sont des 3,5-diarylpyrazolium. Les groupements aryles sont fonctionnalisés avec une chaîne aliphatique de dix atomes de carbone pour l’Ipz et deux chaînes aliphatiques de la même longueur

pour l'Ipz-2. Nous présenterons plus en détail ces liquides ioniques dans la section 3.2. Ils ont été étudiés à la surface de l'eau dans laquelle des contre-ions ont été dissous à des concentrations faibles ($< 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Ces deux liquides ioniques forment des films de Langmuir stables et leur caractérisation par des mesures de spectroscopie UV-visible suggère des différences importantes dans leurs mécanismes de collapse [85, 86].

Les imidazolium La famille des imidazolium est celle qui a été le plus intensivement étudiée à l'interface liquide-air récemment. En 2016, Elfassy *et al.* ont étudié l'influence 1) de la longueur de la chaîne aliphatique du cation et 2) de l'anion sur l'organisation de films de Langmuir à la surface du mercure. La surface du mercure est moins rugueuse que celle de l'eau, ce qui leur a permis de réaliser des mesures de XRR très précises [87]. Ils ont donc étudié les films formés par des liquides ioniques dont le cation était un 1-alkyl-3-méthylimidazolium et l'anion un bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (les $C_n\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$, avec $n \in [4; 12; 18]$) et complété leur étude grâce au 1-méthyl-3-octadecylimidazolium tris(fluoroéthyl)trifluorophosphate (ou $C_{18}\text{mim}^+\text{FAP}^-$).

Suite à leurs mesures, ils ont observé que la densité électronique des couches était plus élevée lorsque la chaîne était courte. Ils ont associé ce paramètre à la pénétration des atomes de mercure, mobiles par rapport aux anions et aux cations, dans la couche. L'encombrement stérique induit par l'augmentation de la longueur de la chaîne aliphatique rend la couche de liquide ionique moins perméable au mercure, ce qui explique la différence de densités électroniques. En changeant l'anion, ils ont observé des comportements relativement similaires. Dans tous les cas, ils ont constaté que des atomes de mercure s'intercalaient dans la couche.

La grande diversité parmi les liquides ioniques semble ne pas permettre de discerner un comportement général, commun aux espèces. Pour notre étude, nous avons choisi de travailler avec les deux pyrazolium, l'Ipz et l'Ipz-2, et le $C_{18}\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$. En travaillant avec ces trois espèces, nous souhaitons mettre en évidence l'influence de l'anion dans l'organisation des films de Langmuir formés par ces liquides ioniques. En effet, pour des molécules amphiphiles classiques (l'acide stéarique par exemple), le contre-ion est dissous dans la sous-phase [13]. Mais il est clair que le rôle de l'anion est important durant la formation des films de Langmuir des liquides ioniques déjà étudiés.

3.2 Pyrazolium : Ipz et Ipz-2

Le cycle de pyrazolium qui porte la charge positive du cation est notamment utilisé comme ligand dans les domaines de la chimie organique, organométallique et bio-inorganique. Les 3,5-diarylpzazoles ont, en particulier, des propriétés de cristaux liquides, de luminescences et d'optique non linéaires, qui permettent d'envisager un très grand nombre d'applications parmi lesquelles la catalyse [88] ou même l'utilisation en tant qu'électrolyte [89, 90]. Nous nous sommes particulièrement intéressés à deux liquides ioniques :

l'Ipz et l'Ipz-2. Nous avons travaillé en collaboration avec l'équipe d'Ignacio Gascon qui synthétise ces composés et étudie les films de Langmuir qu'ils forment à l'interface air-eau [85, 86].

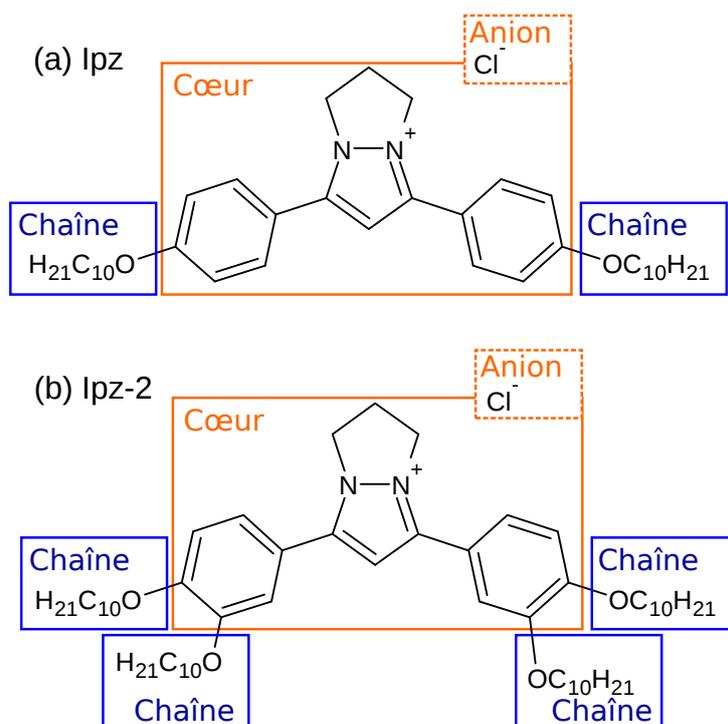


FIGURE 3.5 – Structures moléculaires de (a) l'Ipz et (b) l'Ipz-2

Les structures de ces liquides ioniques sont présentées en figure 3.5. Le premier, l'Ipz, possède deux chaînes alkyles de dix carbones. Le second, l'Ipz – 2, en possède quatre. Les chaînes sont situées sur les aryles. Ces liquides ioniques ne sont pas liquides à température ambiante, leur température de fusion étant respectivement égales à 208°C et à 119°C [85, 86]. Les Ipz sont des dérivés de la famille des pyrazoles et vont avoir le même anion Cl^{-} et des cations différents. Les dimensions de leurs cations sont largement supérieures à celles de leur anion. De plus, la structure particulière de leur cation, un 3,5-diarylepyrazole, leur confère des propriétés de cristaux liquides. Leurs isothermes sont très stables en fonction du temps par rapport celles de l'autre famille de liquides ioniques étudiée, ce qui nous a amenés à mettre l'accent sur ces liquides ioniques. Nous avons étudié leur organisation à l'interface air-eau tout d'abord thermodynamiquement et par des mesures de BAM. Nous nous sommes ensuite intéressés à leurs structures et leurs organisations nanométriques par XRR, par GIXD et par XRF. Enfin, nous avons comparé nos résultats avec ceux qui avaient été obtenus pour les films transférés sur substrat solide. De quelles manières la présence de deux ou de quatre chaînes aliphatiques va-t-elle changer l'organisation du liquide ionique ?

3.2.1 Ipz

L'Ipz est un dérivé de la famille des pyrazolium. Sa formule chimique est : $C_{38}H_{57}N_2O_2Cl$.

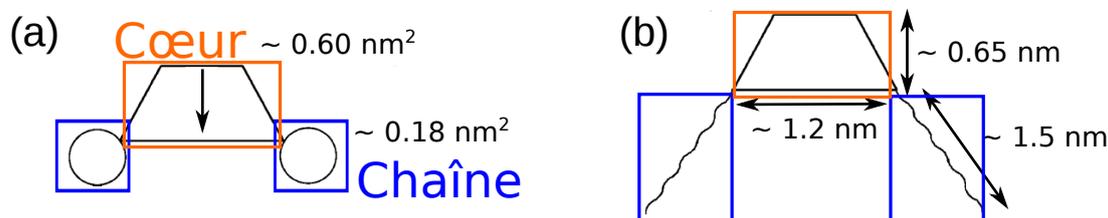


FIGURE 3.6 – Représentations schématiques de l'Ipz (a) avec les chaînes perpendiculaires au cœur à plat et (b) avec les chaînes étendues dans le plan du cœur. Reproduit de [85].

La structure moléculaire de l'Ipz est présentée en figure 3.5. Giner *et al.* ont déterminé les dimensions du liquide ionique dans les deux configurations présentées dans les figures 3.6 (a-b) par des simulations. La coexistence de ces groupements hydrophobes et hydrophiles permet la réalisation de films de Langmuir. L'étude de la transition monocouche-multicouche a été réalisée par études des isothermes des spectres de réflexion UV-visible *in situ*, durant la compression des films. À partir de ces expériences, Giner *et al.* suppose l'existence d'une tricouche sur le plateau de collapse, au sein de laquelle la bicouche supérieure a une organisation très différente de celle de la couche inférieure à l'interface air-eau [85]. Ils ont également transféré ces films sur substrat solide et réalisé des mesures de XRR.

Nous avons donc choisi de poursuivre la caractérisation de l'organisation du film d'Ipz à l'échelle macroscopique et de la compléter avec celle à une échelle plus petite, afin de la comparer à celle obtenue sur substrat solide.

3.2.1.1 Description macroscopique à l'interface air-eau

Nous devons travailler avec des solutions très faiblement concentrées en Ipz, qui est solubilisé dans du chloroforme. En effet, pour des concentrations supérieures à $c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, des agrégats sont formés en solution [85]. Par ailleurs des ions Na^+ et Cl^- sont dissous dans la sous-phase pour assurer un équilibre électrostatique de l'espèce en surface. La concentration en Na^+Cl^- de la sous-phase est toujours de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

La figure 3.7 (a) présente une isotherme typique de l'Ipz réalisée à $20^\circ C$, pour des vitesses de compression comprises entre 5 et $20 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$. Jusqu'à une aire moléculaire de $1.5 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, la pression superficielle est nulle : deux phases coexistent. La pression augmente ensuite jusqu'à une aire moléculaire de $0.9 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, atteignant alors $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$. Entre $0.9 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$ et $0.3 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, la pression superficielle augmente très faiblement : il s'agit d'un quasi-plateau. En considérant la

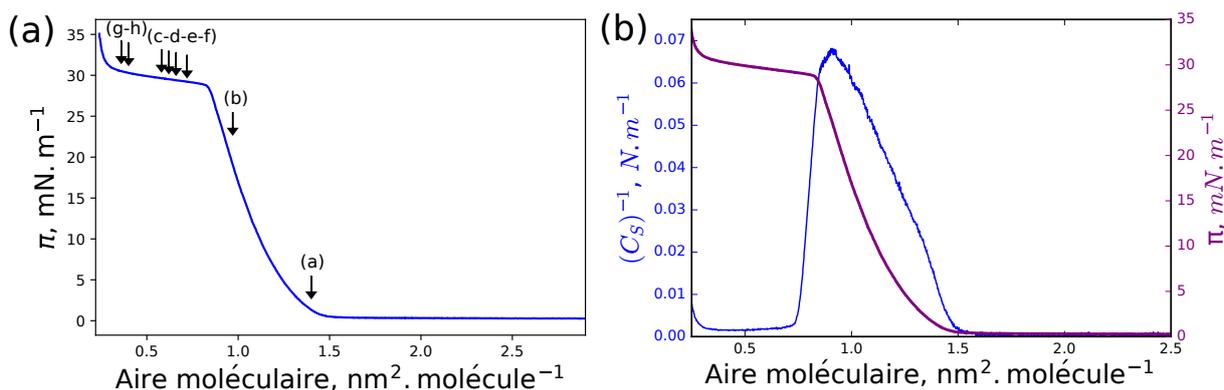


FIGURE 3.7 – (a) Isotherme de l'Ipz à 20°C. Les flèches correspondent aux différentes mesures de BAM. (b) Inverse de la compressibilité de l'Ipz à 20°C.

structure des cations de l'Ipz, il est raisonnable de supposer qu'une aire de 0.9 nm^2 peut convenir pour une molécule. En revanche, une aire de 0.3 nm^2 semble trop petite pour être l'aire occupée par un cation. Ce quasi-plateau correspond donc à un plateau de collapse. Par ailleurs, le rapport entre l'aire de début de plateau ($0.9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$) et l'aire de fin de plateau ($0.3 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$) est de trois : cette transition est donc vraisemblablement une transition de monocouche vers tricouche. La figure 3.7 (b) présente l'inverse de la compressibilité en fonction de l'aire moléculaire. On trace l'inverse de la compressibilité et non la compressibilité puisque la compressibilité diverge lorsque la pression ne varie pas, *i.e.* sur les plateaux de coexistence. Jusqu'au lift-off, l'inverse de la compressibilité est nul : il s'agit donc d'un plateau de coexistence de phases. L'inverse de la compressibilité augmente ensuite progressivement jusqu'à atteindre $0.07 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ à $0.9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Ceci correspond à une compressibilité $C_S = 14.3 \text{ m} \cdot \text{N}^{-1}$. Il s'agit donc d'une phase qui se rigidifie avec l'augmentation de la pression superficielle. Pour des aires moléculaires plus petites, l'inverse de la compressibilité devient nul : il s'agit d'un plateau de transition de phases. À la fin du plateau, à $0.25 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, elle commence à augmenter à nouveau : on observe alors à nouveau la densification d'une phase.

Nous avons également étudié la stabilité des films d'Ipz. La figure 3.8 présente l'évolution de l'aire moléculaire en fonction du temps lorsque la pression est maintenue constante à $\pi = 15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ pendant une période de plus de douze heures. L'aire moléculaire a été réduite de $\Delta A = 1 \text{ \AA}^2$, soit 6.7% de l'aire initiale, pour maintenir la pression constante. C'est une variation très faible, d'autant que sur cette échelle de temps, l'évaporation de la sous-phase n'est pas à négliger. On peut donc considérer que cette couche est stable en fonction du temps.

Des mesures de BAM présentées sur la figure 3.9 nous ont permis d'obtenir une description macroscopique du liquide ionique à l'interface air-eau. Avant le lift-off, on n'observe aucun domaine à la surface de l'eau (a). Le contraste entre les phases est trop faible pour que nous puissions l'observer à grandes aires moléculaires. Lorsque la pression superficielle commence à augmenter, quelques domaines isolés peuvent être observés (b).

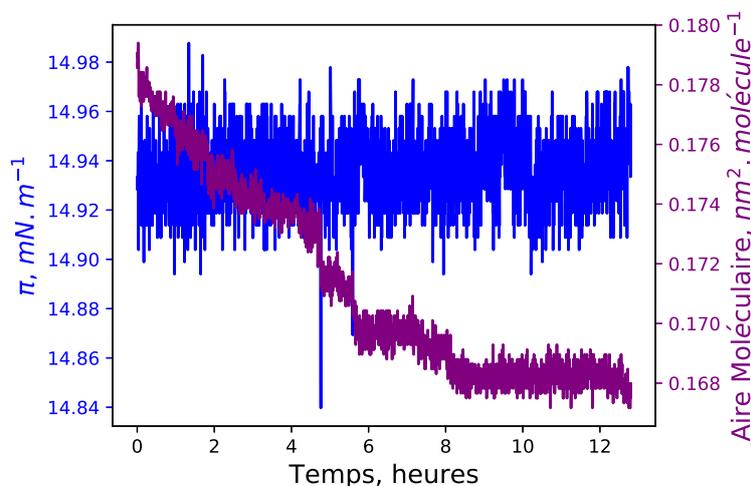


FIGURE 3.8 – Évolution de l’aire moléculaire en fonction du temps pour l’Ipz, à pression superficielle constante $\pi = 15 mN.m^{-1}$ à une température de $18^{\circ}C$.

Ils sont très peu nombreux et leur diamètre est petit, de l’ordre de la résolution de notre BAM (soit quelques micromètres de diamètre). Sur le plateau de collapse, on observe tout d’abord quelques domaines, très peu intenses (c), plutôt denses. En progressant sur le plateau (d-e-f), l’intensité réfléchiée par ces domaines comme leur densité augmentent progressivement. Enfin, le diamètre de ces domaines circulaires augmente à son tour (g), jusqu’à observer leur coalescence (h-i) en fin de plateau.

L’absence de domaines visibles avant le plateau est cohérente avec la densification d’une phase homogène. Les quelques domaines présents à ces pressions superficielles pourraient être des domaines de précollapse. Sur le plateau de collapse, on observe la coexistence de deux phases : la première, peu intense, est la phase qui se densifie avant le plateau. La seconde phase, composée de domaines multicouches, va progressivement se densifier et les domaines vont finalement coalescer à mesure que l’on progresse sur le plateau. Les images de BAM sont cohérentes avec la description thermodynamique proposée grâce à l’isotherme.

À l’échelle macroscopique, l’Ipz semble donc effectuer une transition d’une couche mince vers une phase plus épaisse à la surface de l’eau. Peut-on déterminer plus précisément les caractéristiques de ces phases en les transférant sur substrat solide ?

3.2.1.2 Dépôts sur substrats solides

Nous avons réalisé des transferts de films d’Ipz par la procédure de Langmuir Blodgett sur des wafers de silicium nettoyés avec une solution de Piranha (donc hydrophiles) et caractérisé la surface de ces échantillons par mesures AFM. Ces mesures sont présentées en figure 3.10. Pour chacun des transferts, le taux de transfert τ était compris entre 0.9 et 1.1, ce qui suggère un bon transfert du film sur le substrat.

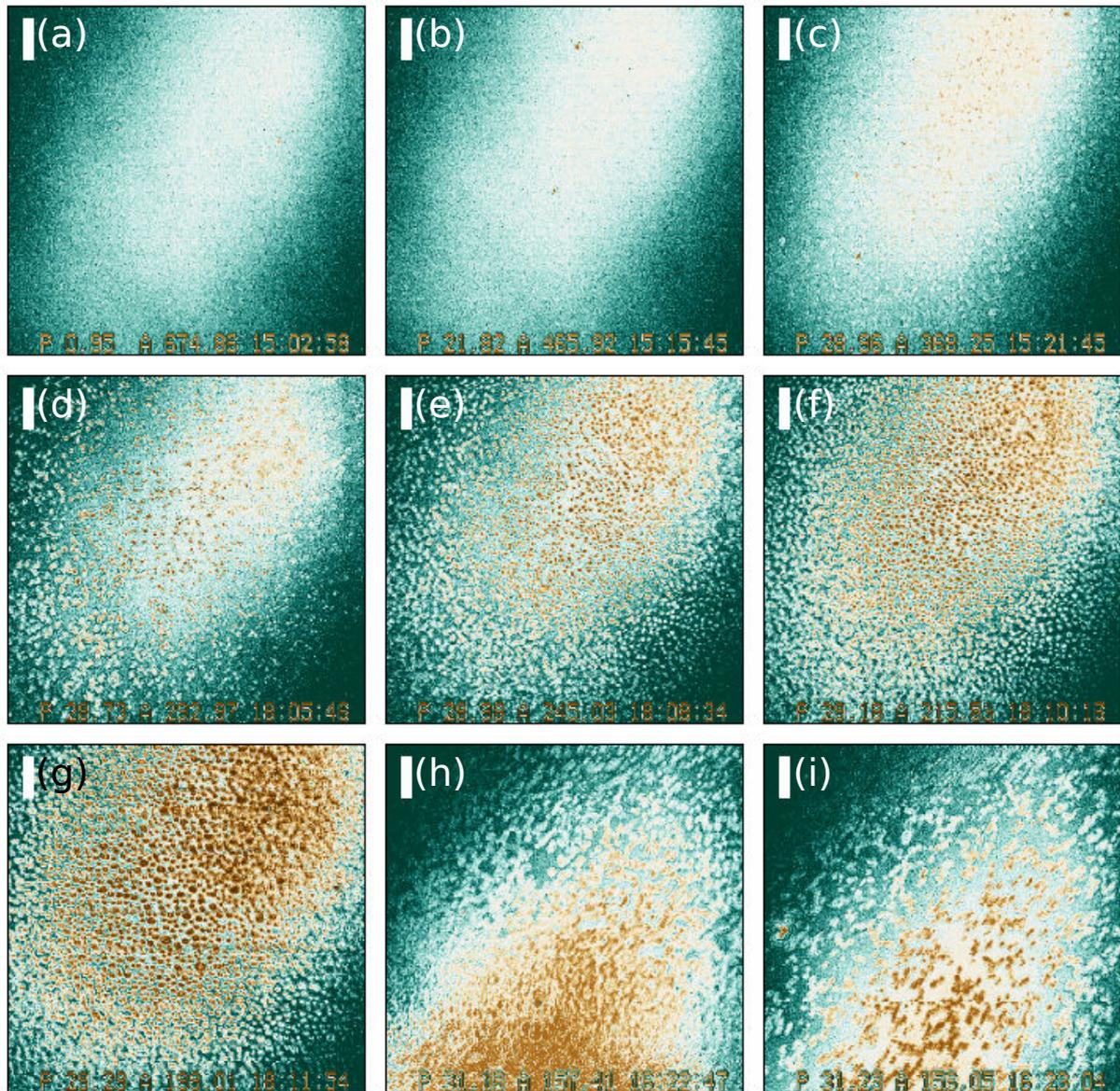


FIGURE 3.9 – Images de BAM sur l'Ipz à différentes pressions superficielles (échelle : $50 \mu m$).

À faibles pressions superficielles (**i**) ($\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$), le film semble plutôt homogène, malgré quelques défauts 3D, épais d'environ 3 nm , qui peuvent soit être dus à des mécanismes de transfert ou de séchage, soit être présents dans le film à l'interface air-eau. Les mesures de BAM semblent plutôt en faveur de la première hypothèse : en effet, on observe un film relativement homogène à l'échelle macroscopique pour des pressions superficielles inférieures à celle de collapse, comme le montre l'image 3.9 (b).

En continuant à comprimer (**ii**) (sans toutefois atteindre le plateau de collapse, à $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$), on observe deux choses : le nombre de domaines épais de $e = 3.5 \text{ nm}$ croît et leur diamètre augmente également, pouvant atteindre jusqu'à quelques micromètres.

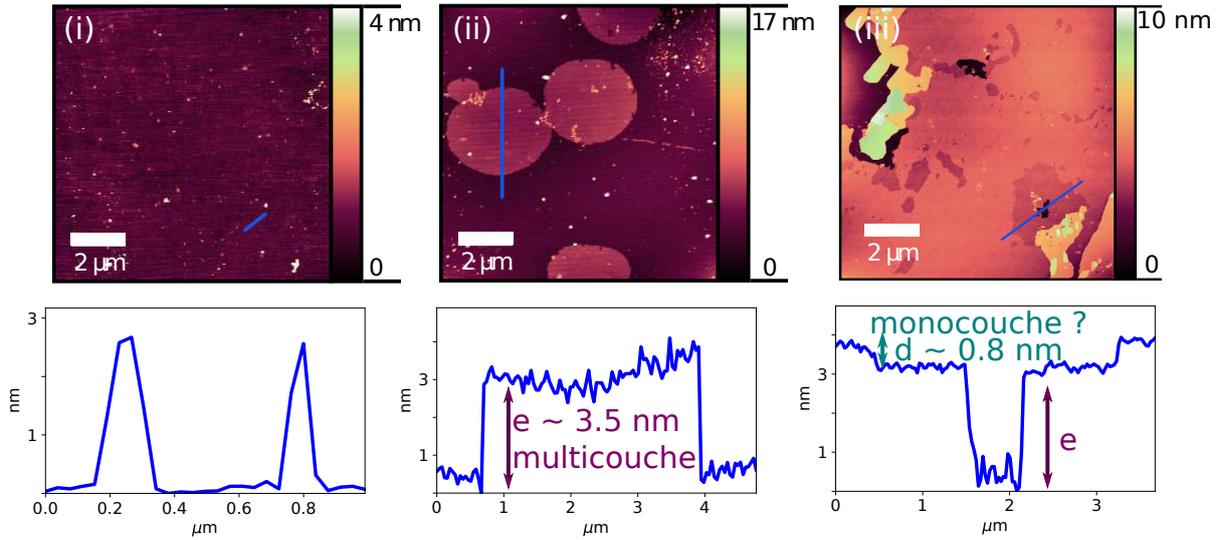


FIGURE 3.10 – Images AFM pour des transferts réalisés par la procédure de Langmuir Blodgett à (i) $\pi_d = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, (ii) $\pi_d = 25 \text{ mN.m}^{-1}$ et (iii) $\pi_d = 31 \text{ mN.m}^{-1}$.

À une aire moléculaire de $1 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, ces domaines recouvrent 30% de la surface.

Supposons que nous soyons en présence de domaines de pré-collapsé et que ces domaines poussent à la surface d'une monocouche. On sait que pour des molécules amphiphiles plus classiques, du fait d'interactions entre les têtes polaires et l'air, la monocouche bascule en tricouche lors du collapsé [14]. La structure en bicouche, moins stable, est défavorable par rapport à la structure en tricouche. Si le processus de collapsé de l'Ipz est identique, il faudrait alors que l'épaisseur des domaines de pré-collapsé e corresponde à un nombre k de couches d'Ipz pair, pour que le nombre total de couches d'Ipz ($k + 1$ pour la monocouche) soit impair. Si $k = 2$, on a donc une épaisseur de monocouche $d_{mono,2} = 1.75 \text{ nm}$. Si $k = 4$, l'épaisseur d'une monocouche est donc $d_{mono,4} = 0.9 \text{ nm}$.

Enfin, vers la fin du plateau de collapsé (iii) à $\pi = 31 \text{ mN.m}^{-1}$, on observe plusieurs types de domaines multicouches. On arrive notamment à mesurer une épaisseur de domaine de $d = 0.8 \text{ nm}$ environ, ce qui semble corroborer l'épaisseur d'une monocouche de $d_{mono,4}$.

Les films transférés sur substrats solides hydrophiles permettent de mettre en évidence la croissance de domaines multicouches, et ce avant même d'atteindre le plateau de collapsé. Ces domaines sont peut-être des domaines de précollapsé. Ils pourraient également être créés lors du transfert lui-même. Peut-on déterminer une organisation nanométrique des films d'Ipz à l'interface air-eau ?

3.2.1.3 Caractérisation par diffusion de Rayons X à l'interface air-eau

Afin d'étudier l'organisation des films d'Ipz à l'interface air-eau dans le plan perpendiculaire à l'interface air-eau, nous avons réalisé deux séries de mesures de XRR à l'ESRF sur ID10, la première à 22 keV et la seconde à 8 keV . Nous avons également réalisé des mesures de TXRF sur la ligne SIRIUS.

3.2.1.3.1 Réflectivité de Rayons X

Les mesures de XRR nous renseignent sur les variations de densité électronique perpendiculairement à l'interface. La figure 3.11 présente des spectres de XRR obtenus avant le plateau de collapse du liquide ionique. Les oscillations, bien que de faibles amplitudes, peuvent être discernées en effectuant des balayages sur des plages de Q_z suffisamment larges (typiquement en allant jusqu'à 0.5 \AA^{-1}). Une couche d'Ipz est donc effectivement interfacée entre l'air et l'eau. Le minimum des oscillations se décale vers les plus petits Q_z à $\pi = 28 \text{ mN.m}^{-1}$, ce qui correspond à un épaissement de la couche à la surface. Nous avons utilisé plusieurs stratégies pour modéliser le système afin de minimiser la FOM (*Figure Of Merit*, présentée dans l'équation 2.16) tout en conservant un modèle physiquement satisfaisant.

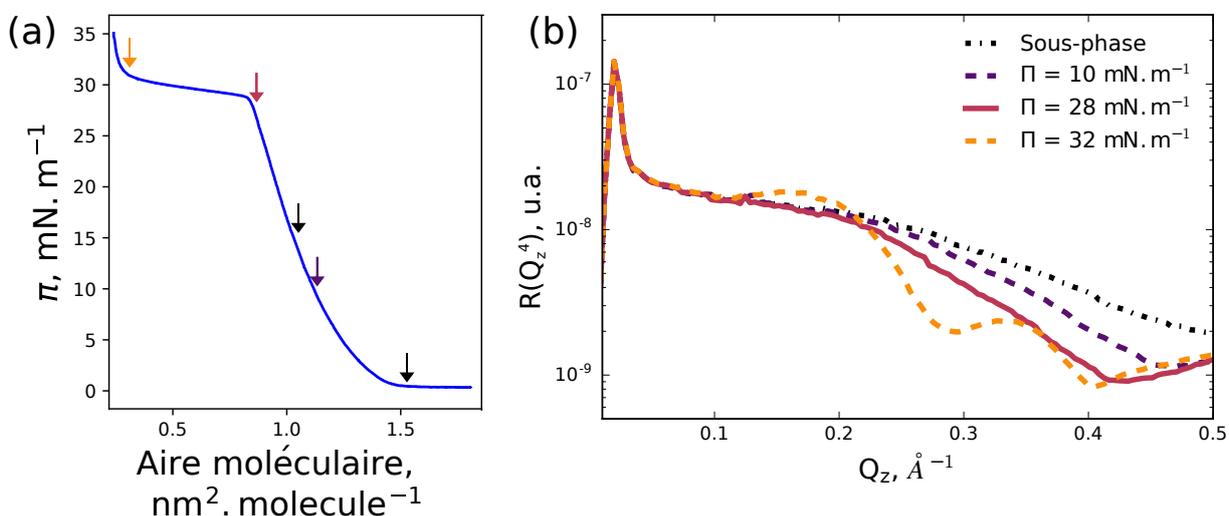


FIGURE 3.11 – (a) Isotherme de l'Ipz à l'interface air-eau. Les flèches correspondent aux pressions superficielles auxquelles ont été réalisés les spectres de XRR. (b) Spectres de XRR sur des films d'Ipz à l'interface air-eau.

Avant le plateau de collapse

Le modèle proposé par Giner *et al.* pour des films transférés en Langmuir Blodgett sur substrats hydrophiles à $\pi_d = 15 \text{ mN.m}^{-1}$ est composé d'une monocouche épaisse de 13 \AA [85]. Cette couche contient le groupement pyrazolium et les aryles (partie que nous appellerons "le cœur" par la suite) à plat sur le substrat et les chaînes perpendiculaires, à celui-ci. La densité et la rugosité ont été laissées comme paramètres d'ajustement des courbes. Ce modèle pose cependant des problèmes à l'interface air-eau, les chaînes n'ayant aucune raison d'être perpendiculaires à la surface. Au contraire, la surface occupée par un cœur à plat est d'environ 60 \AA^2 , alors qu'une chaîne carbonée a une section de 18 \AA^2 . Le cation de l'Ipz possède deux chaînes carbonées, qui devraient donc occuper une surface de l'ordre de 40 \AA^2 . Les chaînes auraient alors tendance à recouvrir les cœurs de manière désorganisée plutôt que de s'étendre, complètement étirée perpendiculairement à l'interface.

En gardant les mêmes paramètres d'ajustement, nous n'avons pas réussi à obtenir une FOM satisfaisante (> 0.5).

Nous avons alors modélisé le système avec une unique couche pour les pressions superficielles inférieures à celle du plateau ($\pi < 30 \text{ mN.m}^{-1}$), en laissant varier l'épaisseur, la densité électronique et la rugosité. La figure 3.12 (a) présente les paramètres utilisés dans notre modèle afin de modéliser le film d'Ipz à l'interface air-eau. Durant la compression, l'épaisseur augmente, passant de 8 \AA à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ à 11 \AA juste avant le plateau. La rugosité augmente également, de 2.9 \AA à 5.1 \AA , de même que la densité électronique, qui évolue de 0.37 à $0.43 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Une chaîne composée de dix atomes de carbone complètement étendue mesure environ 14 \AA [91]. Le spectre de XRR obtenu à une pression superficielle $\pi = 28 \text{ mN.m}^{-1}$ a été réalisé à une aire de $95 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. En considérant que les deux chaînes complètement étendues occupent ensemble une aire d'environ $40 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, on peut supposer qu'à une aire 2.4 fois supérieure, les chaînes peuvent être jusqu'à 2.4 fois moins longues pour conserver la quantité de matière. Ainsi, à $90 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, les chaînes devraient mesurer environ 6 \AA . Le cœur à plat a quant à lui une épaisseur de 4.7 \AA [92]. L'épaisseur totale de la couche (11 \AA) est donc cohérente avec une monocouche composée de cœurs à plat (4.7 \AA) et de chaînes qui se redressent progressivement. La densité électronique augmente avec la pression superficielle. En supposant (pour conserver l'équilibre des charges) que la couche de notre modèle comporte les anions et les cations de l'Ipz, sa densité est de 1.15 g.cm^{-3} à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ et de 1.45 g.cm^{-3} à $\pi = 28 \text{ mN.m}^{-1}$. La monocouche en s'épaississant et en se densifiant devient plus rugueuse. Le ratio r_{Aire} défini dans la section 2.17 a également été calculé pour estimer la qualité de nos ajustements. Ce ratio est toujours compris entre 0.65 et 0.8.

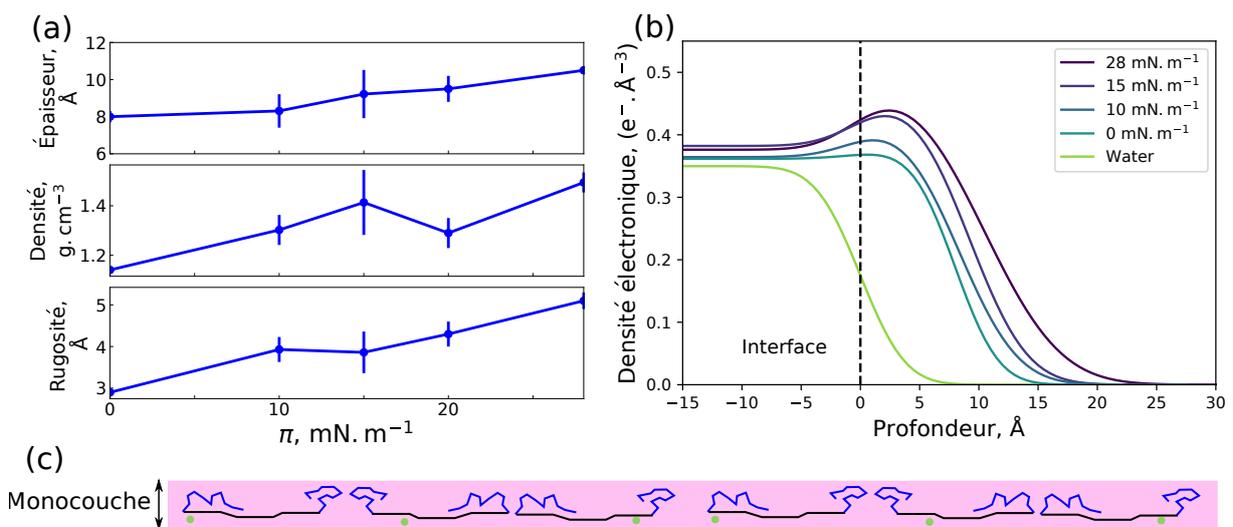


FIGURE 3.12 – (a) Évolution des paramètres utilisés pour le modèle de l'Ipz à l'interface air-eau et (b) évolution de la densité électronique à différentes pressions superficielles.

Les paramètres d'ajustement ainsi obtenus sont en accord avec les expériences de BAM : la couche d'Ipz à faibles pressions semble homogène à l'échelle macroscopique comme montré sur la figure 3.9 (a-b). Ils sont également cohérents avec les mesures AFM présentées sur la figure 3.10 sur lesquelles on peut observer des couches d'une épaisseur de 8 Å. Un second type de domaines est présent sur substrat solide à 25 $mN.m^{-1}$. Ces domaines, comme nous l'avons présenté, mesurent environ 35 Å d'épaisseur et couvrent 30% de la surface à cette pression superficielle. Nous avons réalisé un spectre de XRR à $\pi = 28 mN.m^{-1}$. Des domaines aussi épais (de l'ordre de trois fois plus épais que la couche de notre modèle) et aussi nombreux auraient modifié le signal de XRR s'ils avaient été présents à la surface de l'eau. Ceci suggère une réorganisation du film d'Ipz lors du transfert sur substrat solide.

Sur le plateau de collapse

Le plateau de collapse est un plateau de coexistence entre la monocouche que nous venons de modéliser et une seconde phase. En fin de plateau, la proportion de monocouche est très faible devant celle de la "seconde" phase. Nous avons réalisé un spectre à $\pi = 32 mN.m^{-1}$ comme présenté en figure 3.11. Nous pouvons ainsi considérer que la seconde phase est majoritaire.

Pour modéliser le système, nous avons supposé que le film en surface pouvait être séparé en deux couches :

1. la monocouche qui était présente avant le plateau,
2. et une seconde couche, située au-dessus de cette monocouche.

Pour les deux couches du modèle, les trois paramètres d'ajustement (l'épaisseur, la densité électronique et la rugosité) sont laissés libres.

Couche	Épaisseur, Å	Densité électronique, $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$	Rugosité, Å
Seconde couche	19.5 ± 0.6	0.39 ± 0.02	4.5 ± 0.2
Monocouche	15.7 ± 0.8	0.33 ± 0.03	5.2 ± 0.7
Sous-phase		0.37	

TABLE 3.1 – Paramètres d'ajustement du modèle proposé pour la tricouche de l'Ipz à l'interface air-eau.

Les paramètres d'ajustement obtenus avec ce modèle à deux couches sont présentés dans le tableau 3.1 et les profils de densité correspondant en figure 3.13 (a). La FOM obtenue avec ce modèle est satisfaisante (égale à 0.03).

Nous observons que l'épaisseur obtenue pour les deux couches est relativement élevée par rapport à notre modèle à plus faibles pressions superficielles. La couche inférieure, que nous supposons être une monocouche d'Ipz est épaisse de 15.7 Å. Ceci suggère que les chaînes aliphatiques sont maintenant perpendiculaires à l'interface air-eau, ce qui est

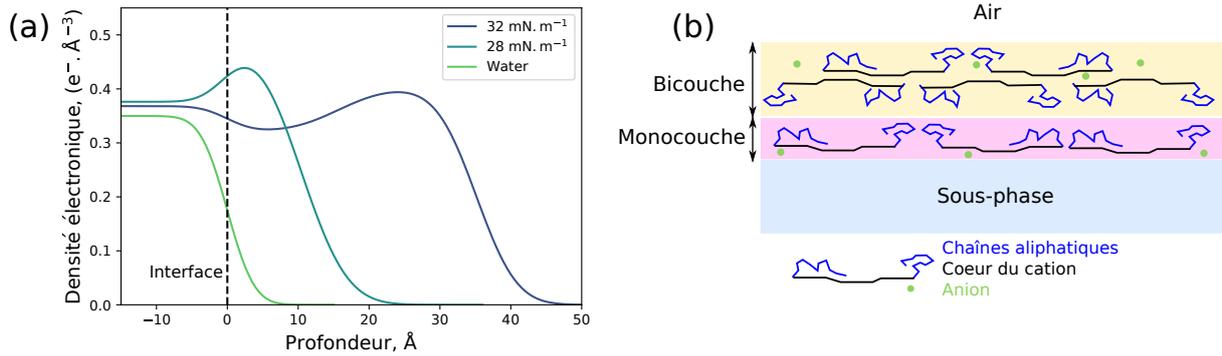


FIGURE 3.13 – (a) Évolution de la densité électronique à $\pi = 32 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ à l'interface air-eau et (b) schéma du modèle proposé.

vraisemblable puisque nous sommes à une aire moléculaire de 25 \AA^2 , de l'ordre de la section d'une chaîne étendue. Nous supposons que la couche supérieure est une bicouche. Cependant cette couche supérieure a une épaisseur de 19.5 \AA , inférieure à deux fois l'épaisseur de la couche inférieure modélisée sur le plateau. Ceci serait possible si les chaînes aliphatiques de la couche supérieure ne sont pas étendues. L'épaisseur de cette couche est en accord avec les résultats de Giner *et al.* [85]. On remarque également que l'épaisseur totale de la tricouche est de $19.5 + 15.7 = 35.2 \text{ \AA}$. Cette épaisseur est égale à celle des domaines de précollaps et de collaps observés sur substrat solide par mesures AFM présentées en figure 3.10. Le modèle que nous proposons est finalement représenté schématiquement en figure 3.13 (b).

Pour calculer des densités massiques, nous avons fait une hypothèse forte : celle que les anions restaient à proximité des imidazolium. Cependant les chlorures sont des anions très hydrophiles. Il convient donc d'étudier leur évolution réelle en fonction du temps. C'est ce que nous avons essayé de faire en réalisant des mesures de TXRF.

3.2.1.3.2 Fluorescence de Rayons X en Réflexion Totale

Les expériences de TXRF ont été réalisées sur la ligne de lumière SIRIUS à 8000 eV avec une incidence $\alpha_i = 2 \text{ mrad}$ s. Ceci correspond à une profondeur de pénétration d'environ 6.8 nm d'après la formule 2.4 donnée dans le Chapitre 2. Afin de pouvoir corrélérer ou non notre signal de fluorescence à la concentration en ions chlorures en surface ou dans la sous-phase, nous avons réalisé deux séries de mesures : la première sur une sous-phase contenant du chlorure de sodium Na^+Cl^- ($c_{\text{NaCl}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et la seconde sur une sous-phase contenant du bromure de potassium K^+Br^- ($c_{\text{KBr}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La figure 3.14 (a) présente des spectres de TXRF obtenus sur les deux sous-phases. Pour les deux sous-phases, les mêmes pics peuvent être observés :

- Un pic centré autour de 2620 eV est caractéristique de la transition $K\alpha$ du chlore.

- La présence d'argon est détectée dans les deux cas par la présence d'un pic centré autour de 2960 eV est liée à l'environnement dans lequel l'expérience est réalisée (nous essayons de travailler avec une atmosphère saturée en hélium, il reste néanmoins de l'argon).
- Enfin le pic centré autour de 8000 eV est issu de la diffusion élastique du faisceau incident et la diffusion de Compton.

Les pics $K\alpha$ du potassium sont attendus autour de 3310 eV et ceux du brome autour de 11880 eV [45]. Les spectres ont été réalisés à une énergie de 8000 eV , donc à trop faible énergie pour provoquer une transition $K\alpha$ pour le brome. En revanche, si du potassium était présent à proximité de la surface, nous devrions observer un pic autour de 3310 eV . Le potassium n'est donc pas particulièrement concentré à proximité de l'interface.

Lors d'une compression, le film en surface se densifie. Pour déterminer si la concentration en anion évolue différemment de cette densification, on utilise le terme $I_{area}(Cl - K\alpha)$ défini de la manière suivante :

$$I_{area}(Cl - K\alpha) = \frac{\text{Intensité du pic } K\alpha \text{ du chlore}}{\text{Intensité du pic élastique}} \frac{1}{\text{Aire moléculaire}} \quad (3.1)$$

La figure 3.14 (b) présente l'évolution de $I_{area}(Cl - K\alpha)$ en fonction de la pression superficielle. Lors de la compression réalisée sur sous-phase salée avec $NaCl$, bien que la concentration dans la sous-phase soit très faible la quantité d'ions chlorure disponible dans la sous-phase est grande devant celle apportée par le liquide ionique. La fluorescence émise par les ions chlorure est dans ce cas uniquement liée aux anions du liquide ionique.

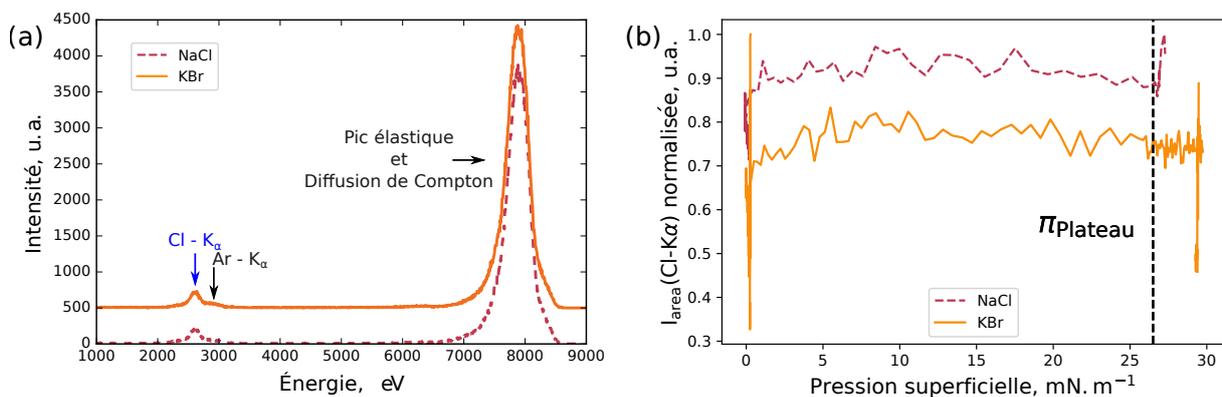


FIGURE 3.14 – (a) Spectres de TXRF mesurés pour les deux types de sous-phases et (b) évolution du signal de fluorescence des atomes de chlore pendant la compression de l'Ipz en fonction de la pression superficielle sur différentes sous-phases.

Quel que soit le sel en sous-phase, les évolutions de la concentration en chlore sont semblables : pour des pressions superficielles comprises entre $\pi = 0$ et $\pi = 27 \text{ mN.m}^{-1}$, la concentration augmente du fait de la compression et reste donc constante lorsqu'on la normalise par l'aire moléculaire. Dès le plateau de coexistence atteint, à $\pi = 27 \text{ mN.m}^{-1}$

(soit pour des aires moléculaires inférieures à $0.9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$), la pente de la courbe de concentration en chlorure change et devient plus marquée : la concentration augmente. Ainsi, on passe d'une phase avec une concentration en chlorure c_1 et sur le plateau de coexistence, cette phase coexiste avec une seconde phase de concentration c_2 , où $c_2 > c_1$.

3.2.1.4 Conclusions sur l'organisation de l'Ipz

Le modèle proposé est donc composé à faibles pressions superficielles d'une monocouche qui va progressivement s'épaissir, se densifier et devenir plus rugueuse avec l'augmentation de la pression superficielle. Sur le plateau de collapse, cette monocouche coexiste avec une seconde phase : une tricouche. Les anions restent à proximité des cations, quelle que soit la pression superficielle. Nous avons également réalisé des mesures de GIXD sur des films d'Ipz avant et sur le plateau de collapse. Ces mesures révèlent qu'aucun pic de diffraction ne peut être observé, quelle que soit la pression superficielle. Les films d'Ipz ne sont donc pas organisés à l'échelle nanométrique à la surface de l'eau.

L'organisation à l'interface air-eau est légèrement différente de celle proposée par Giner *et al.* sur substrat solide, en termes d'épaisseur, de densité et d'organisation [85]. L'interface avec l'eau impose une contrainte forte sur l'organisation des parties polaires (les cœurs des cations et les anions) et des chaînes aliphatiques. Sur substrat solide, des domaines de précollapse peuvent être observés avant le plateau de collapse et ceux-ci n'apparaissent pas (du moins de manière non significative) dans nos modèles de XRR.

Supposons maintenant que nous modifions uniquement une partie de la paire ionique de l'Ipz, par exemple le cation. Qu'advient-il alors de l'organisation du film à l'interface air-eau ? C'est ce que nous avons choisi d'étudier avec les liquides ioniques Ipz et Ipz-2.

3.2.2 Ipz-2

Intéressons-nous maintenant à l'Ipz-2. Ce liquide ionique est également un dérivé de la famille des pyrazoles. Sa formule chimique est : $C_{58}H_{97}N_2O_4Cl$. Il diffère de l'Ipz par la présence de quatre chaînes aliphatiques sur le cation, comme le montre la figure 3.5. L'étude des isothermes formées par l'Ipz-2 suggère, comme pour l'Ipz, la transition d'une monocouche vers une multicouche. Les mesures AFM réalisées sur des films transférés à hautes pressions superficielles ($\pi > 40.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) mettent en évidence la présence de structures colonnaires bien plus épaisses qu'une tricouche. Pérez-Gregorio *et al.* proposent donc un collapse d'une monocouche vers un système formé par un grand nombre de couches [86]. Grâce à des mesures de BAM, de XRR, de GIXD et de TXRF à l'interface air-eau, ainsi qu'au moyen de mesures AFM sur films transférés, nous allons essayer de mieux comprendre l'organisation de ces films d'Ipz-2.

3.2.2.1 Description macroscopique à l'interface air-eau

Nous devons travailler à des solutions très peu concentrées pour l'Ipz-2, qui est solubilisé dans du chloroforme. En effet, pour des concentrations supérieures à $c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, des agrégats sont formés [86]. Par ailleurs des ions Na^+ et Cl^- sont dissous dans la sous-phase pour assurer un équilibre électrostatique de l'espèce en surface. La concentration en Na^+Cl^- de la sous-phase est systématiquement de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. Les isothermes ont été réalisées à $20^\circ C$ et les compressions à une vitesse comprise entre 5 et $20 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$.

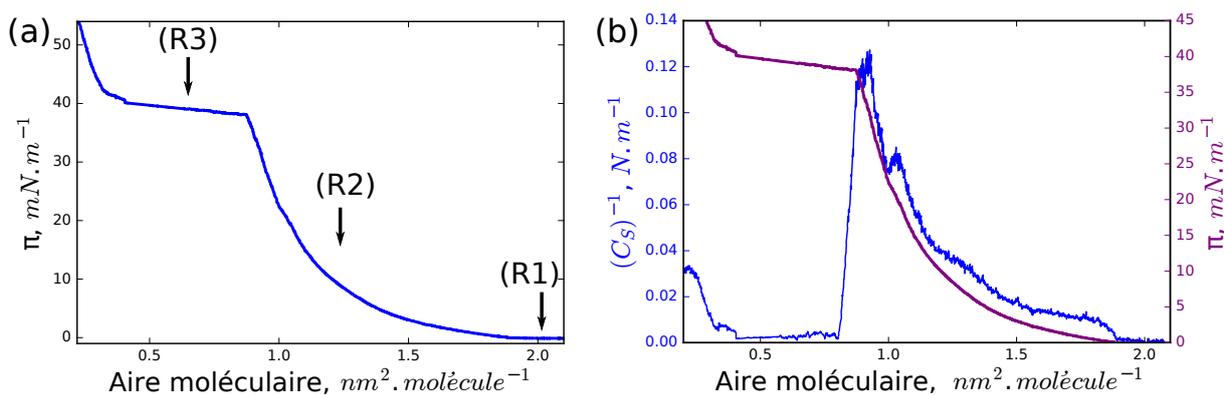


FIGURE 3.15 – (a) Isotherme de l'Ipz-2. Les flèches correspondent aux différentes mesures de BAM. (b) Inverse de la compressibilité de l'Ipz-2.

Les isothermes d'Ipz-2 présentent trois régions distinctes, comme le montrent les figures 3.15 (a-b) :

1. **(R1)** Pour des aires moléculaires supérieures à $1.9 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$: la pression superficielle est nulle et la compressibilité divergente est caractéristique d'une coexistence de phases.
2. **(R2)** Pour des aires moléculaires comprises entre 1.9 et $0.9 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$: la pression superficielle augmente jusqu'à $\pi = 40 \text{ mN.m}^{-1}$. L'inverse de la compressibilité vaut alors 0.135 N.m^{-1} , la compressibilité vaut donc $C_S = 7.7 \text{ m.N}^{-1}$: la phase en présence est rigide et dense.
3. **(R3)** Pour des aires moléculaires comprises entre 0.9 et $0.3 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, on observe un nouveau plateau de coexistence. De manière identique à l'Ipz, une aire de 0.9 nm^2 est cohérente avec l'aire d'un cation d'Ipz-2 et une aire de 0.3 nm^2 semble trop petite. Le système ne peut donc pas être une monocouche à la fin du plateau. On remarque que l'aire de début du plateau est trois fois supérieure à celle de fin de plateau, ce qui pourrait être le signe d'une transition d'une monocouche vers une tricouche. Le film commence à s'effondrer à $0.9 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$.

L'évolution temporelle des films de Langmuir est également un paramètre important. Pour l'Ipz-2, nous avons régulé la pression superficielle autour de la pression superficielle du plateau de collapse, comme présenté sur la figure 3.16. La variation d'aire est très

faible, ici $\Delta A = 3\text{\AA}^2$ pour une période de quatre heures. L'Ipz-2 forme donc un film stable à l'interface air-eau.

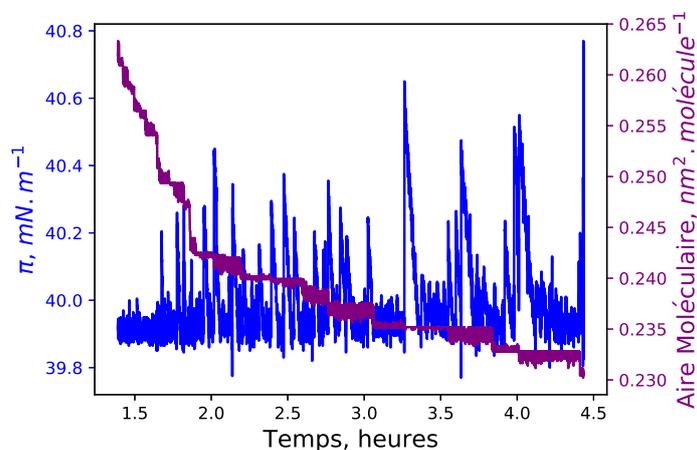


FIGURE 3.16 – Évolution de l'aire moléculaire en fonction du temps pour l'Ipz-2 à pression superficielle constante $\pi = 40 \text{ mN.m}^{-1}$.

Des mesures de BAM nous ont permis d'obtenir une description macroscopique du liquide ionique à l'interface air-eau, comme présenté sur la figure 3.17.

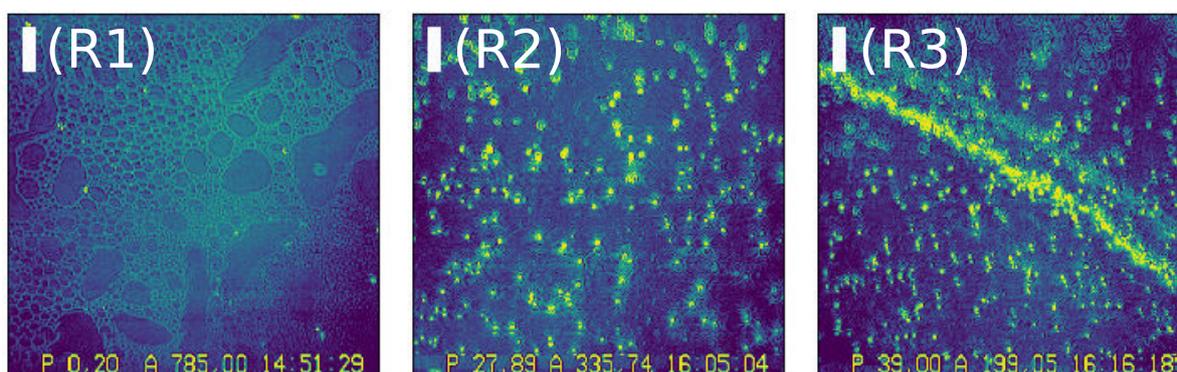


FIGURE 3.17 – Images de BAM sur l'Ipz-2 à différentes pressions superficielles (échelle : $50 \mu\text{m}$).

Dans la région (R1) la surface de l'eau est couverte d'une mousse bidimensionnelle. Ceci est illustré par l'existence d'un contraste entre des domaines circulaires, sombres (phase gaz) et une phase plus claire (phase condensée). En comprimant, le diamètre des domaines gazeux diminue progressivement, jusqu'à ce qu'ils disparaissent complètement, dès que la pression superficielle commence à augmenter. On atteint alors la région (R2). Ces observations sont cohérentes avec l'isotherme, la région (R1) étant un plateau de coexistence à pression superficielle nulle, c'est-à-dire coexistence avec une phase diluée.

Une fois la région (R2) atteinte, on observe l'apparition de domaines ponctuels à l'origine d'une réflexion plus intense que la couche majoritaire qui semble, quant à elle, homogène à cette échelle. Avec l'augmentation de la pression superficielle, le nombre de ces domaines augmente. Sur le plateau (R3) on commence à observer des "lignes", qui deviennent de plus en plus nombreuses en diminuant l'aire moléculaire sur le plateau. Ces domaines coexistent avec les domaines appartenant à la phase homogène et les domaines ponctuels de la région (R2).

Les mesures de BAM couplées aux isothermes mettent donc en évidence une transition de phases dans la première région (R1), la densification de la phase dans la seconde région (R2) et à nouveau une coexistence entre deux phases sur le plateau de la région (R3) avec l'apparition, à l'échelle macroscopique, de domaines denses. À l'échelle macroscopique, le film d'Ipz-2 transite donc d'une monocouche vers un système multicouche. Qu'en est-il des films transférés sur substrat solide aux mêmes pressions superficielles ?

3.2.2.2 Dépôts sur substrat solide

Nous avons réalisé des transferts en Langmuir Blodgett de films d'Ipz-2 à différentes pressions superficielles et caractérisé leur surface par mesures AFM comme présenté en figure 3.18. Les transferts ont été réalisés sur des wafers silicium nettoyés avec du Piranha (donc hydrophiles), à une vitesse de $1 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

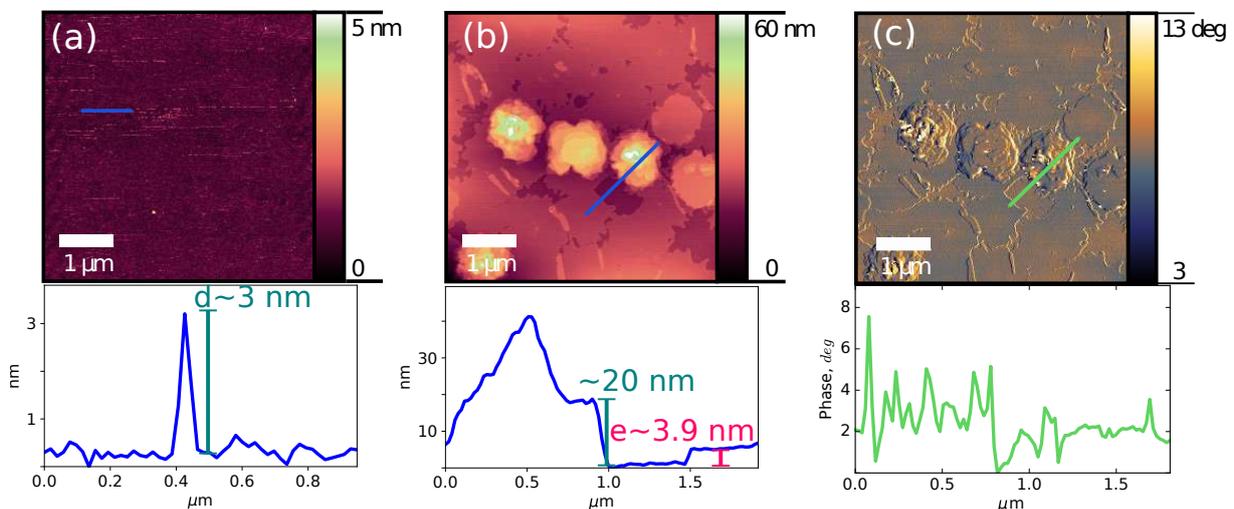


FIGURE 3.18 – Cartes de topologie d'AFM et profils correspondants obtenus sur des dépôts d'Ipz-2 réalisés en Langmuir Blodgett à (a) $\pi_d = 36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, (b) $\pi_d = 40.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et (c) carte de phase et profils correspondant réalisée sur l'échantillon transféré à $\pi_d = 40.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

À faibles pressions superficielles (R2), à $\pi = 36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, on observe de très faibles variations de topologie par mesure AFM comme le montre l'image (a). Ceci peut être expliqué par deux raisons. Soit aucune molécule n'a été transférée, nous observons

donc directement le substrat ; soit au contraire, un film homogène a été transféré. Le taux de transfert τ défini dans l'équation 2.1 nous amène à supposer que nous sommes ici plutôt dans le second cas. En effet, τ est systématiquement proche de 1 (dans tous les cas supérieur ou égal à 0.92). Seuls quelques défauts peuvent être observés sur ce film, ayant une épaisseur d'environ $d = 3 \text{ nm}$.

Sur le plateau de collapse (R3), à $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$, des structures colonnaires commencent à croître, présentées sur les figures (b-c). Ces structures, visibles sur la topologie ont une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Elles coexistent avec une couche beaucoup moins épaisse (d'environ $e = 3.9 \text{ nm}$ d'épaisseur). Ces structures sont également présentes sur la phase, bien qu'elles occasionnant des variations de phase de quelques degrés seulement.

Les structures colonnaires observées par Pérez-Gregorio *et al.* apparaissent donc clairement sur substrats solides une fois le plateau de collapse atteint. Ces structures, puisqu'elles sont denses en fin de plateau de collapse [86] devraient influencer de manière significative le signal de XRR ou de GIXD si elles sont organisées. Nous allons donc essayer de caractériser ces structures à l'interface air-eau à l'échelle nanométrique.

3.2.2.3 Caractérisation par diffusion de Rayons X à l'interface air-eau

Nous avons réalisé des mesures de XRR et de GIXD à la surface de l'eau salée afin de déterminer si le profil de densité électronique dans un plan perpendiculaire à l'interface et une éventuelle organisation dans un plan parallèle à celle-ci. Enfin, nous avons réalisé des mesures de TXRF afin d'étudier l'évolution de la position des anions en fonction de la pression superficielle.

3.2.2.3.1 Réflectivité de Rayons X à l'interface air-eau

Nous avons réalisé les mesures de XRR à l'interface air-eau sur la ligne de lumière ID10 à l'ESRF. L'énergie de l'onde incidente était de 22 keV . Deux régimes différents peuvent être observés pour les spectres de réflectivité. Avant le plateau de collapse, on observe une seule oscillation dont le minimum se déplace vers les plus petits Q_z lors de la compression. Sur le plateau de collapse, la période des oscillations diminue.

Avant le plateau de collapse (R1+ R2), pour des pressions superficielles inférieures à $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$, l'amplitude des oscillations augmente avec la pression superficielle et le minimum de la courbe se déplace vers les Q_z plus petits, comme le montre la figure 3.19 (a). Ceci peut être interprété comme la densification et l'épaississement de la couche d'Ipz-2 à l'interface air-eau.

Pour modéliser le système, nous avons essayé deux stratégies à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$:

1. Nous avons essayé d'ajuster le spectre avec un modèle à deux couches, le modèle M_1 , en supposant que les cœurs et les anions se situaient dans un plan séparé de celui des chaînes par exemple.

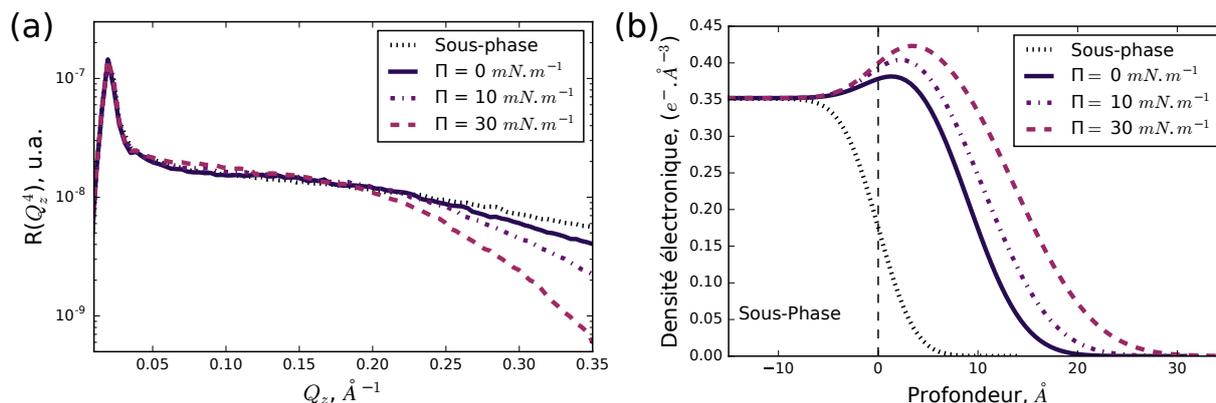


FIGURE 3.19 – (a) Spectres de XRR sur des films d’Ipz-2 à l’interface air-eau (b) et profils de densité obtenus aux différentes pressions superficielles avant le plateau de collapse.

2. En supposant qu’à faibles pressions superficielles ($\pi < 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$) le contraste entre les cœurs et les chaînes des molécules étaient faibles, nous avons utilisé le modèle M_2 , composé d’une seule couche.

Le modèle M_1 a une FOM satisfaisante (< 0.05). Les paramètres d’ajustement obtenus avec ce modèle sont les suivants pour la couche en contact avec l’eau : une épaisseur $e_1 = 3.5 \text{ \AA}$, une rugosité $\sigma_1 = 4.7 \text{ \AA}$ et une densité électronique $\rho_{e,1} = 0.32 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^3$. Pour la couche supérieure, ces paramètres sont : une épaisseur $e_2 = 11.3 \text{ \AA}$, une rugosité $\sigma_1 = 9.1 \text{ \AA}$ et une densité électronique $\rho_{e,1} = 0.44 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Des rugosités très élevées (voire supérieures) par rapport aux épaisseurs sont nécessaires pour ajuster correctement le spectre. Nous avons alors essayé le second modèle, composé d’une unique couche.

Le modèle M_2 possède également une FOM satisfaisante (< 0.02). Les paramètres d’ajustement obtenus avec ce modèle (comportant une seule couche) sont les suivants : une épaisseur $e = 8.7 \text{ \AA}$, une rugosité $\sigma = 4.5 \text{ \AA}$ et une densité électronique $\rho_e = 0.38 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Complètement étendue, une chaîne aliphatique composée de dix atomes de carbone mesure verticalement environ 14 \AA [91], et occupe une aire de 20 \AA^2 . Cette mesure a été réalisée à une aire moléculaire d’environ $180 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Chaque cation comportant quatre chaînes aliphatiques, une chaîne occupe donc une surface d’environ 45 \AA^2 . Ainsi, les chaînes devraient avoir une longueur de l’ordre de 6.1 \AA . Sachant que l’épaisseur du cœur à plat est d’environ 4.7 \AA [92], il faudrait donc que la couche aie une épaisseur totale de l’ordre de 11 \AA . Cependant la rugosité élevée obtenue permet de compenser l’épaisseur trop faible. La couche est peu dense à cette aire et à cette pression superficielle. Nous avons donc choisi de travailler avec le modèle M_2 pour la suite des ajustements avant le plateau de collapse.

Les profils de densité électronique obtenus avec le modèle M_2 pour l’Ipz-2 à faible pression superficielle sont présentés en figure 3.19 (b). Les paramètres d’ajustement utilisés pour ce modèle aux différentes pressions superficielles sont présentés dans le tableau 3.2. Pour chacun des ajustements, nous avons vérifié que le rapport r_{Aire} était supérieur à 0.8 et inférieur à 1. Étant données les épaisseurs obtenues, notre modèle est en accord

Pression, $mN.m^{-1}$	Épaisseur, \AA	Densité électronique, $e^{-}.\text{\AA}^{-3}$	Rugosité, \AA	FOM	r_{Aire}
0	8.7 ± 0.6	0.38	4.5 ± 0.1	0.016	0.81
10	10.5 ± 0.2	0.40	5.4 ± 0.1	0.014	0.85
30	13.7 ± 0.1	0.42	6.2 ± 0.3	0.018	0.80

TABLE 3.2 – Paramètres d’ajustement du modèle M_2 proposé pour la monocouche de l’Ipz-2 à l’interface air-eau.

avec une monocouche qui devient progressivement plus épaisse et plus dense pendant la compression.

Sur le plateau de collapse (R3), pour des pressions superficielles égales ou supérieures à $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$, la période des oscillations semble ne pas évoluer avec la pression superficielle mais l’amplitude des oscillations, elle, augmente faiblement alors qu’on progresse sur le plateau de collapse, comme le montre la figure 3.20 (a). Ceci suggère que le film en surface devient légèrement plus dense durant la compression.

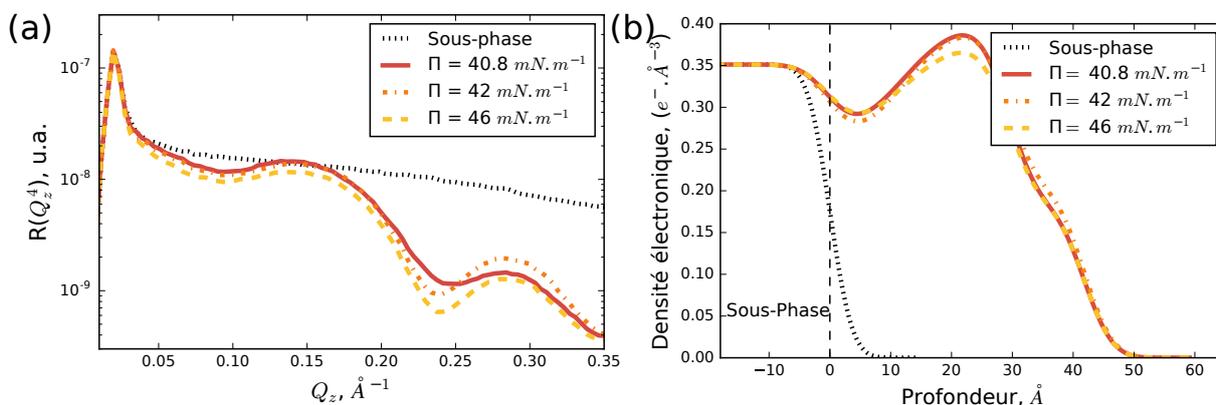


FIGURE 3.20 – (a) Spectres de XRR sur des films d’Ipz-2 à l’interface air-eau (b) et profils de densité obtenus aux différentes pressions superficielles sur et après le plateau de collapse.

Nous avons essayé deux stratégies pour ajuster les spectres de XRR. La première stratégie a été celle d’utiliser un modèle composé de deux couches, de façon identique au modèle proposé pour l’Ipz sur le plateau de collapse. La première couche, épaisse de $e = 18.1 \text{ \AA}$, est peu dense $\rho = 0.31 e^{-}.\text{\AA}^{-3}$ et peu rugueuse $\sigma = 5.2 \text{ \AA}$. Elle pourrait décrire une monocouche. La seconde couche, un peu plus épaisse $e = 23.3 \text{ \AA}$, dense $\rho = 0.35 e^{-}.\text{\AA}^{-3}$ et rugueuse $\sigma = 5.6 \text{ \AA}$, pourrait quant à elle décrire une bicouche croissant au-dessus de la monocouche. Ce modèle est satisfaisant mais la différence de densités entre les cœurs et chaînes aliphatiques pourrait peut-être être observée en XRR à ces pressions superficielles.

Nous avons utilisé une seconde stratégie et avons essayé d'ajuster les spectres avec un modèle composé cette fois de quatre couches différentes. Les profils de densité obtenus avec ce modèle sont présentés sur la figure 3.20 (b). Nous avons fixé les épaisseurs et les rugosités en supposant que sur le plateau, le paramètre variant le plus était la densité. Les FOM ont systématiquement été de l'ordre de 0.03.

La première couche, que nous appellerons (C1) est en contact avec l'eau. Son épaisseur est de $e_1 = 11.6 \text{ \AA}$ et sa rugosité de $\sigma_1 = 7.2 \text{ \AA}$. La densité de cette couche, en supposant qu'elle est constituée de cœurs et d'anions, varie très peu autour de $\rho_1 = 0.29 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ entre $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\pi = 46 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette couche, un peu moins épaisse que celle utilisée pour modéliser le système à $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, pourrait donc être une couche composée uniquement des parties chargées du liquide ionique. La faible variation de la densité sur le plateau est alors attendue, puisque cette couche doit déjà être compacte pour que le système collapse.

La seconde couche, (C2), doit logiquement être une couche constituée de chaînes aliphatiques, puisque la première couche était une couche composée par des parties chargées. Son épaisseur $e_2 = 17.9 \text{ \AA}$ est néanmoins trop grande pour décrire une couche de chaînes aliphatiques. En effet, l'Ipz-2 possède quatre chaînes, chacune composée de dix atomes de carbone. Supposons ces chaînes complètement étendues au-dessus des cœurs, leur longueur maximale est d'environ 14 \AA , inférieure à l'épaisseur de $e_2 = 17.9 \text{ \AA}$. En supposant que les chaînes de la première et de la seconde couche de liquide ionique peuvent être interdigitées, l'épaisseur peut cependant être supérieure à 14 \AA . La rugosité de cette couche est de $\sigma_2 = 3.8 \text{ \AA}$. La densité de cette couche évolue très faiblement, de $\rho_{2,1} = 0.39 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ à $\rho_{2,2} = 0.36 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ entre $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\pi = 46 \text{ mN.m}^{-1}$.

La troisième couche, (C3), est une couche composée des cœurs des cations et des anions. Son épaisseur est de $e_3 = 12.3 \text{ \AA}$ et sa rugosité de $\sigma_3 = 3.46 \text{ \AA}$. À nouveau, les variations de densité sont extrêmement faibles, autour de $\rho_3 = 0.14 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Cette observation est également vérifiée pour la dernière couche, (C4). Cette dernière, que l'on suppose composée de chaînes aliphatiques, a pour épaisseur $e_4 = 5.0 \text{ \AA}$ et pour rugosité $\sigma_4 = 2.5 \text{ \AA}$, cependant sa densité est extrêmement faible ($\rho_4 < 0.05 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$).

Finalement, pour des pressions superficielles inférieures à la pression superficielle du plateau de collapse $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$, le modèle que nous proposons est en accord avec une monocouche de liquide ionique. Pour des pressions superficielles supérieures ou égales à celle de collapse, le film en surface serait donc composé, comme le montre la figure 3.21 (c), par une couche de cœurs et d'anions, suivie par une couche très dense de chaînes aliphatiques et une couche de cœurs et d'anions. L'épaisseur totale du modèle est de 41.8 \AA à $\pi = 46 \text{ mN.m}^{-1}$ (en négligeant l'épaisseur de la couche (C4), que la densité rend négligeable par rapport aux autres). L'épaisseur totale du modèle à quatre couches est cohérente avec l'épaisseur totale du modèle à deux couches (respectivement 41.4 et 41.8 \AA à $\pi = 40.8 \text{ mN.m}^{-1}$).

Notre modèle de XRR est donc en désaccord avec la structure proposée sur le plateau de collapse à l'interface air-eau par Pérez-Gregorio *et al.* [86]. Même en fin de plateau, une

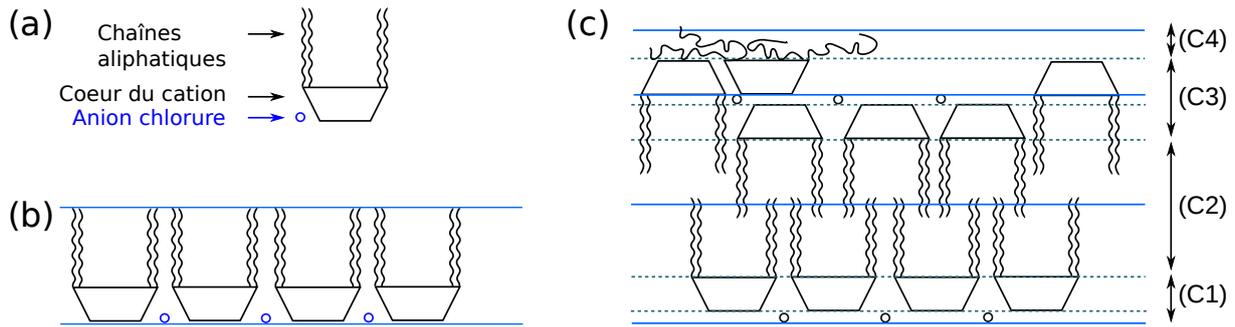


FIGURE 3.21 – (a) Description du modèle utilisé pour ajuster les spectres de XRR pour l’Ipz-2 à l’interface air-eau et schéma des modèles proposés (a) avant le plateau de collapse et (b) sur le plateau de collapse.

couche épaisse de plusieurs dizaines de nanomètres (de l’ordre de l’épaisseur des structures colonnaires observées par mesures AFM sur les films transférés) ne permet pas de modéliser le système. Afin d’essayer de mieux comprendre la manière dont le système collapse, nous avons réalisé des mesures de GIXD à l’interface air-eau.

3.2.2.3.2 Diffraction de Rayons X en incidence rasante à l’interface air-eau

Nous avons réalisé des mesures de GIXD sur la ligne de lumière SIRIUS à SOLEIL. L’énergie du faisceau incident était de 8 keV et l’angle d’incidence était $\alpha_i = 2.21 \text{ mrad}$, ce qui correspond à une profondeur de pénétration d’environ 8.0 nm . La figure 3.22 présente les spectres de diffraction obtenus sur un film d’Ipz-2 en fonction de la pression superficielle.

Avant le plateau de collapse (R1 + R2), aucun signal n’a été observé en GIXD entre 4.5 et 25 nm^{-1} comme on peut le voir sur la figure 3.22 (b). Ceci suggère que la monocouche est désorganisée.

Sur le plateau de collapse (R3), quatre tiges de Bragg sont présentes, parmi lesquelles deux pics sont intenses et deux pics sont peu intenses comme le montre la figure 3.23 (a). Les pics ont été ajustés au moyen de fonctions lorentziennes après avoir soustrait le signal issu de la diffusion de l’eau. Tous les pics sont dans le plan d’incidence, ce qui signifie qu’ils appartiennent à une (des) structure(s) dont le(s) plan(s) de diffraction est(sont) perpendiculaire(s) à la surface de l’eau. La figure 3.23 (b) présente l’évolution de l’intensité des pics en fonction de la pression superficielle sur le plateau et en fin de plateau. L’intensité des pics intenses ne varie pas avec la pression superficielle. En revanche, le rapport signal sur bruit est trop faible pour les pics peu intenses pour extraire une intensité raisonnable.

Les pics observés peuvent être indexés comme présentés dans le tableau 3.3. La maille a alors pour paramètres $a = 1.22 \text{ nm}$, $b = 0.45 \text{ nm}$ et $\alpha = 75.34^\circ$. L’aire occupée par une telle maille est $S_{\text{maille}} = 0.53 \text{ nm}^2$.

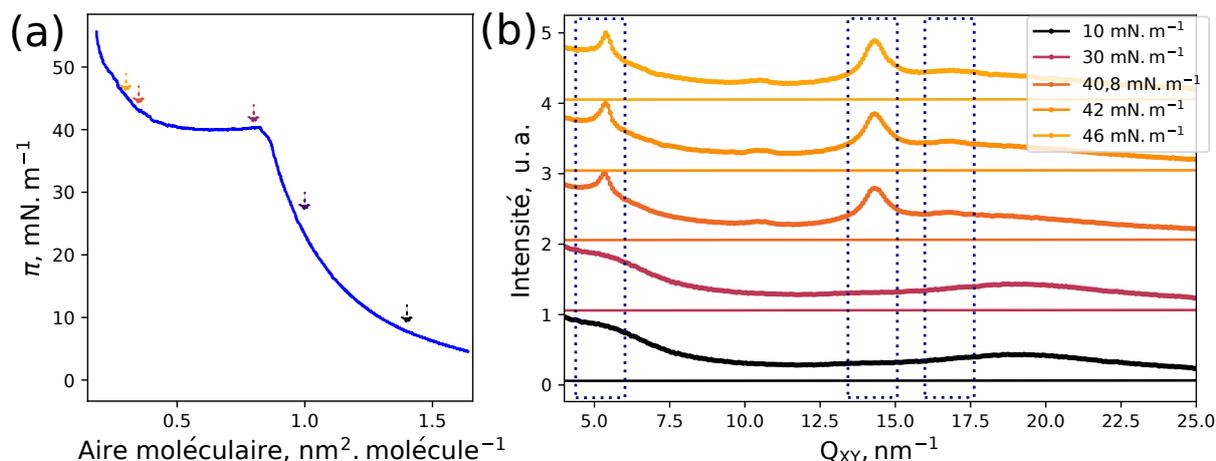


FIGURE 3.22 – (a) Isotherme de l'Ipz-2 sur sous-phase salée (Na^+Cl^-). Les flèches correspondent aux pressions auxquelles ont été réalisés les spectres de GIXD. (b) Intensité mesurée en GIXD intégrée de $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ à $Q_z = 8 \text{ nm}^{-1}$ à différentes pressions superficielles.

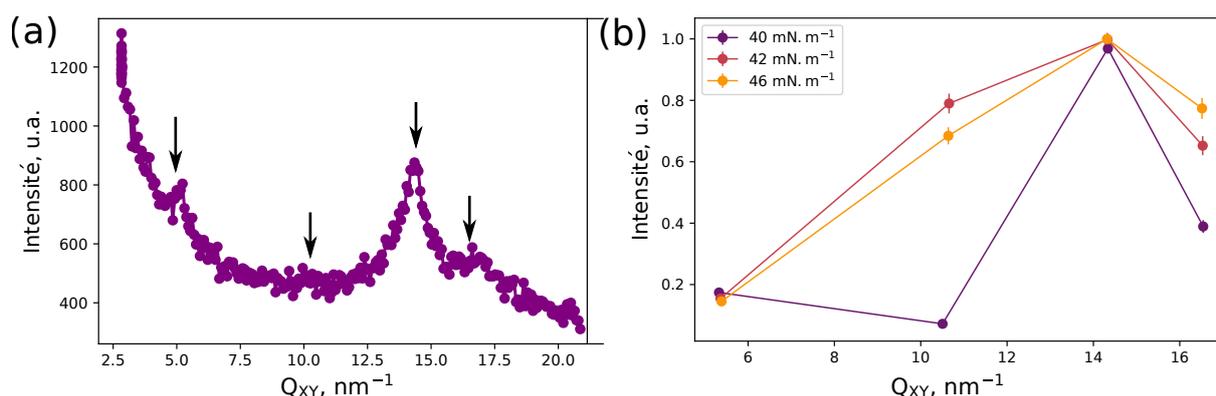


FIGURE 3.23 – Intensité mesurée en GIXD (a) intégrée de $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ à $Q_z = 8 \text{ nm}^{-1}$ à $\pi = 46 \text{ mN.m}^{-1}$ et (b) évolution de l'intensité des pics en fonction de la pression superficielle.

Q_{xy}, nm^{-1}	5.36 ± 0.04	10.60 ± 0.1	14.33 ± 0.01	16.53 ± 0.02
Index	(10)	(20)	(01)	(11)

TABLE 3.3 – Indexation proposée pour les pics de diffraction observés sur le plateau pour l'Ipz-2 à l'interface air-eau.

On observe l'existence d'un pic très fin et intense sur les profils d'intensité selon Q_z . Ce pic, appelé *pic de Vineyard*, est issu de la réflexion des ondes à l'interface pour les angles inférieurs à l'angle d'incidence de réflexion totale [93, 94]. Nous n'analysons pas ces pics dans notre étude. Un second type de pic, dont le profil est gaussien, peut être observé. Ce

pic nous donne accès à l'épaisseur de la couche e à travers leur largeur à mi-hauteur ΔQ_z :

$$e = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}.$$

Nous avons ajusté les profils des pics obtenus selon l'axe des Q_z avec des fonctions gaussiennes, comme présenté en figure 3.24. L'analyse en Q_z indique une épaisseur $e \simeq 2 \text{ nm}$ quelle que soit la pression superficielle.

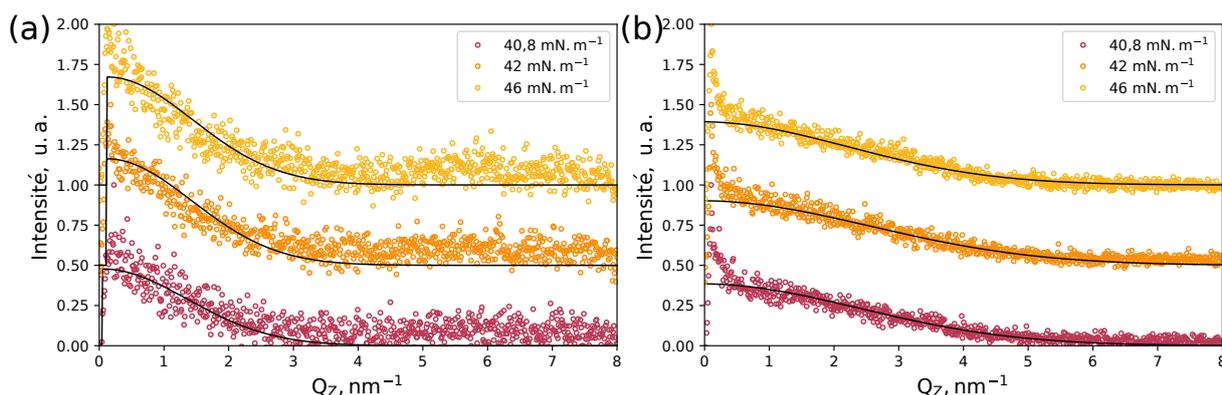


FIGURE 3.24 – Profils d'intensité intégrée autour de (a) $Q_{xy} = 5.3 \text{ nm}^{-1}$ et (b) $Q_{xy} = 14.3 \text{ nm}^{-1}$ à différentes pressions superficielles.

Cette épaisseur est cohérente avec l'épaisseur de la couche de chaînes interdigitées dans notre modèle de XRR (la couche (C2)). Par ailleurs, si l'on suppose qu'une maille contient deux groupements, deux chaînes, on obtient une aire par chaîne $S = 0.27 \text{ nm}^2$, ce qui est cohérent avec l'aire de chaînes aliphatiques denses.

Comme pour l'Ipz, le modèle que nous proposons pour l'Ipz-2 a été réalisé en supposant que l'anion restait à proximité des cations, afin d'assurer la neutralité électrostatique localement. Nous allons vérifier cette hypothèse grâce à des mesures de TXRF.

3.2.2.3.3 Étude par fluorescence en réflexion totale

Les expériences de TXRF ont été réalisées sur la ligne de lumière SIRIUS à une énergie de 8000 eV avec une incidence $\alpha_i = 2 \text{ mrad}$ s. Ceci correspond à une profondeur de pénétration d'environ 6.8 nm d'après la formule 2.4 donnée dans le Chapitre 2. La figure 3.25 (a) présente des spectres de TXRF réalisés sur des films d'Ipz-2 sur deux sous-phases différentes : une première sous-phase contenant des ions Na^+ et Cl^- et une seconde sous-phase d'eau ultra-pure au début de la compression. Plusieurs pics peuvent être observés :

1. Le premier pic, centré autour de 2620 eV correspond aux transitions $K\alpha$ du chlore. À la surface de l'eau et en ajoutant du sel en sous-phase, on retrouve donc du chlore à proximité de la surface.

2. Un pic centré autour de 2960 eV correspond aux transitions $K\alpha$ de l'argon, présent dans l'atmosphère.
3. Un pic centré autour de 6390 eV correspond aux transitions $K\alpha$ du fer. Ce signal est probablement issu du détecteur lui-même : nous avons réalisé ces mesures de TXRF durant la même série de mesures que celles réalisées sur l'Ipz, cependant nous avons changé de détecteur pour réaliser ces mesures sur l'Ipz-2. Aucun de nos liquides ioniques ne comporte d'atomes de fer et il en va de même pour nos sous-phases.
4. Un dernier pic centré autour de 8000 eV correspond au pic de diffusion élastique et aux pics de diffusion de Compton.

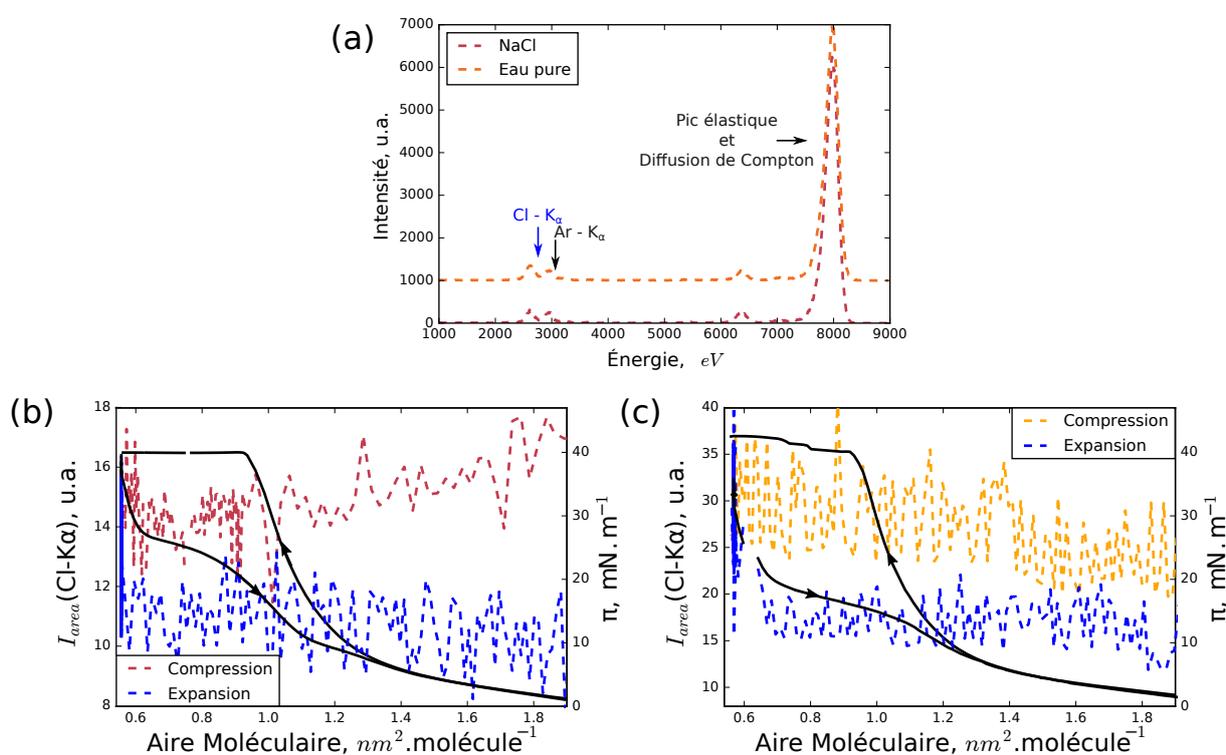


FIGURE 3.25 – (a) Spectres de TXRF mesurés pour les deux types de sous-phases. Mesures de TXRF réalisées durant la compression et l'expansion d'un film Ipz-2 sur (b) sous-phase Na^+Cl^- ($c = 7.10^{-5} mol.L^{-1}$) et (c) eau pure. Les pointillés correspondant au signal de fluorescence, le trait plein noir à la pression superficielle π .

Nous avons réalisé deux séries de mesures, présentées en figure 3.25 : la figure (b) correspond aux mesures réalisées sur sous-phase faiblement salée en Na^+Cl^- ($c = 7.10^{-5} mol.L^{-1}$) et la figure (c) aux mesures réalisées sur eau pure. Dans le premier cas, des ions Cl^- sont présents dans la sous-phase tandis que dans le second cas, leur présence est entièrement due au dépôt du liquide ionique. Nous avons tracé l'intensité intégrée du pic $K\alpha$ du chlore divisée par l'intensité intégrée du pic élastique et divisée par l'aire moléculaire (comme présenté dans la formule 3.1) pour écarter toute évolution du signal qui serait simplement liée à la compression.

Le signal de fluorescence évolue peu quelle que soit la sous-phase utilisée durant la compression comme l'expansion. La concentration en ions Cl^- n'évolue donc pas de manière significative : ceci suggère que les anions présents à la surface y restent durant une compression et l'expansion. Il est donc cohérent pour le modèle de réflectivité de considérer que les anions restent à proximité des cations et donc que les deux éléments sont à la surface en proportions égales.

3.2.2.4 Conclusions sur l'organisation de l'Ipz-2

À la surface de l'eau, nous proposons donc le modèle suivant pour décrire l'organisation des films d'Ipz-2 durant la compression : jusqu'à $0.9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, une monocouche se densifie et s'épaissit progressivement. Cette monocouche est composée de cations et d'anions et n'est pas organisée. Une fois le plateau de collapse atteint, on observe une coexistence entre la monocouche et une tricouche. Le substrat, l'eau, impose des contraintes fortes sur l'orientation des cœurs et des chaînes aliphatiques des cations. La couche de chaînes interdigitées, très dense, est organisée en un réseau à deux chaînes par maille. Un cation est composé de quatre chaînes aliphatiques. Pour obtenir la maille réelle décrivant l'organisation des chaînes, il faut multiplier l'un des paramètres (a ou b) par deux. Néanmoins nous ne savons pas dans quelles directions les chaînes sont organisées, nous conserverons donc la maille comportant deux chaînes.

L'organisation sur substrat solide hydrophile est différente. Si, avant le plateau de collapse, le film transféré est uniforme à l'échelle microscopique, sur le plateau de collapse, une couche épaisse d'environ 39 \AA coexiste avec des structures colonnaires bien plus épaisses (de l'ordre de quelques centaines d'Ångstroms). L'épaisseur de la couche de 39 \AA est cohérente avec la tricouche proposée à partir des spectres de XRR sur le plateau de collapse. En revanche à la surface de l'eau, il n'est pas possible d'ajuster les spectres en utilisant un modèle ayant des couches avec des épaisseurs aussi élevées, même en utilisant une rugosité élevée. Il y a donc une réorganisation des films d'Ipz-2 transférés sur substrats hydrophiles à des pressions supérieures ou égales à celle du plateau de collapse. Cette réorganisation peut avoir lieu soit durant le transfert, soit durant le séchage du film.

3.2.3 Conclusions sur l'organisation des pyrazolium

Les mesures que nous avons réalisées suggèrent donc que l'Ipz et l'ipz-2 collapent de la même façon : d'une monocouche vers une tricouche. On peut également remarquer que leurs aires de collapse sont comparables (autour de $0.9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$). Le cation de l'Ipz possède deux chaînes aliphatiques composées de dix atomes de carbone, tandis que celui de l'Ipz-2 en possède quatre. Ceci signifie que les chaînes aliphatiques de l'Ipz disposent de plus de surface au-dessus des cœurs des cations (les aryles et le groupement pyrazolium) que celles de l'Ipz-2. Une monocouche d'Ipz devrait donc être moins épaisse qu'une monocouche d'Ipz-2 avant le collapse. Ceci est vérifié dans nos modèles de XRR : à $\pi = 28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, une monocouche d'Ipz a une épaisseur de 10.0 \AA alors qu'à $\pi = 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ une monocouche

d'Ipz-2 est épaisse de 13.7 Å. La densité des chaînes est donc plus élevée pour l'Ipz-2 que pour l'Ipz. Ceci induit deux choses. Tout d'abord, la pression superficielle de collapse est plus élevée pour l'Ipz-2, l'énergie à apporter pour faire passer ces couches plus denses en volume est plus importante. Ensuite après le collapse, les chaînes interdigitées de la tricouche de l'Ipz-2 sont suffisamment denses pour être organisées à l'échelle nanométrique, ce qui n'est pas le cas de celles de l'Ipz. Néanmoins deux caractéristiques majeures sont communes à l'organisation des films d'Ipz et d'Ipz-2 à la surface de l'eau : les anions, bien que très hydrophiles, restent à proximité des cations tout au long de la compression ; et le substrat (la surface de l'eau) impose pour les deux liquides ioniques des contraintes fortes quant à l'orientation des molécules.

Sur substrat solide, on observe pour l'Ipz la croissance de domaines de précollapse avant d'atteindre le plateau. Ces domaines n'apparaissent pas dans nos modèles de XRR à la surface de l'eau. La tricouche ensuite observée est cohérente avec celle proposée pour ajuster les spectres de XRR. Pour l'Ipz-2, le film reste uniforme pour des transferts réalisés à des pressions superficielles inférieures à celle du plateau de collapse. Lorsque celui-ci est atteint, on observe la croissance de structures colonnaires conjointement à celle d'une tricouche. Ces structures colonnaires très épaisses ne peuvent pas être intégrées à un modèle de XRR à la surface de l'eau.

Il est donc clair que la présence de deux ou de quatre chaînes aliphatiques va influencer profondément l'organisation des liquides ioniques, que ce soit sur substrat solide ou liquide, et ce bien que les anions soient identiques.

Nous avons donc caractérisé l'organisation des films d'Ipz et d'Ipz-2 à l'interface air-eau et transférés sur substrats solides. L'importance de l'anion semble mineure dans l'organisation de ces films, bien que cet anion soit nécessaire à la formation de films stables. Nous avons étudié une seconde famille de liquides ioniques : celle des imidazolium, avec le $C_{18}mim^+NTf_2^-$. Ce liquide ionique forme des films de Langmuir à l'interface air-mercure [87], nous avons choisi de l'étudier à l'interface air-eau et déposé sur substrats solides.

3.3 Imidazolium

3.3.1 Les imidazolium

Si la famille des imidazolium a, d'une manière générale, été intensivement étudiée aux interfaces, la situation est un peu différente pour le cas particulier des liquides ioniques possédant un cation 1-méthyl-3-octadecylimidazolium. Mezger *et al.* ont publié en 2013 un article sur l'organisation du $C_{18}mim^+FAP^-$ (dont la structure est présentée en figure 3.26 (a)) à l'interface liquide ionique-air, caractérisée par des techniques de spectroscopie de rayons X (XRR, GIXD, GISAXS notamment) [82]. Ils ont montré qu'à l'interface, il existe une ségrégation entre chaînes aliphatiques et parties ioniques et que cet ordre diminue à mesure que la distance à l'interface augmente, comme représenté schématiquement sur la figure 3.26 (b).

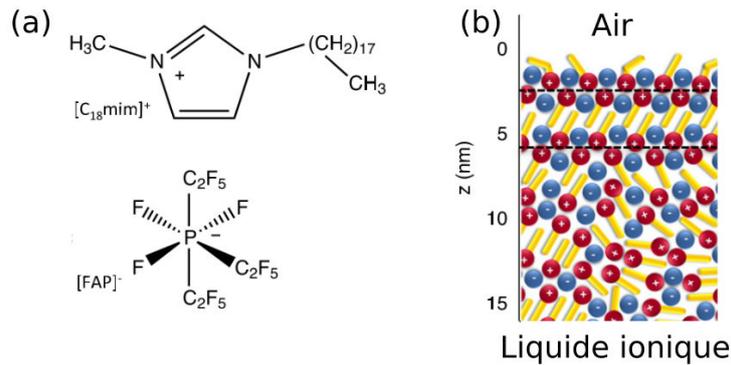


FIGURE 3.26 – (a) Structure moléculaire du $C_{18}mim^+FAP^-$ et (b) représentation schématique de l'organisation de l'interface liquide ionique-air, adapté de [82].

Elfassy *et al.* ont également étudié l'organisation des imidazolium à l'interface air-mercure, comme présenté auparavant. Outre l'intercalation d'atomes de la sous-phase dans le film superficiel, ils ont également observé que la dynamique du système était très lente : les films évoluaient sur des périodes de plus de douze heures [87].

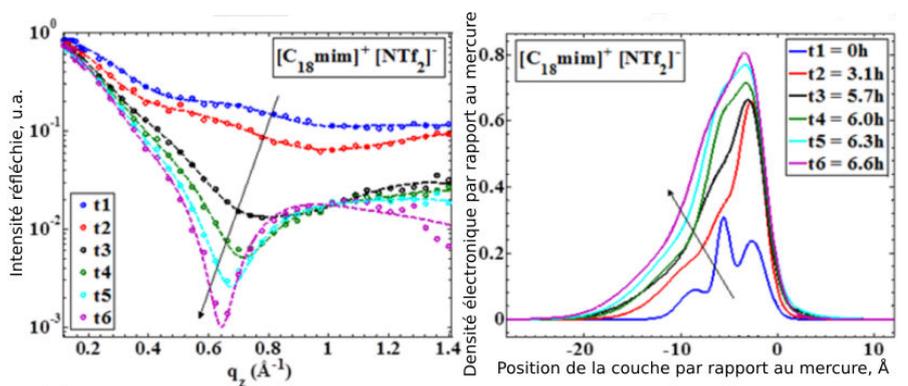


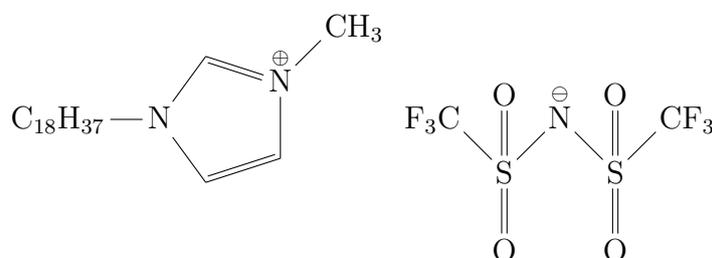
FIGURE 3.27 – Spectres de réflectivité obtenus pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface air-mercure (gauche) et profils de densité électronique obtenus (droite). Reproduit de [87].

La figure 3.27 présente l'évolution des spectres de réflectivité obtenus avec le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ pour des densités superficielles élevées à l'interface air-mercure en fonction du temps et les différents profils de densité modélisés. Peu de temps après le dépôt du liquide ionique, le profil de densité électronique semble faire apparaître une stratification du liquide ionique. L'évolution du système avec le temps apparaît également clairement sur ces spectres. La densité électronique des modèles proposés s'approche progressivement de celle du mercure tandis que la couche s'épaissit. Elfassy *et al.* ont associé cette évolution à l'adsorption d'atomes de mercure dans la sous-phase. Cependant à la surface du mercure, le système évolue peu durant les six premières heures. La cinétique du système est donc relativement lente.

Nous avons choisi d'étudier l'organisation du $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface air-eau. Il est donc possible que ce type de réorganisation du système se produise.

3.3.2 $C_{18}mim^+NTf_2^-$ 3.3.2.1 Description structurale du $C_{18}mim^+NTf_2^-$

Nous avons donc choisi d'étudier le 1-méthyl-3-octadécylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, ou $C_{18}mim^+NTf_2^-$, dont la structure moléculaire est représentée en figure 3.28. Son cation est asymétrique : le cycle imidazolium constitue la partie hydrophile du cation tandis que la chaîne aliphatique (comportant 18 atomes de carbone et 37 d'hydrogène) est hydrophobe. La coexistence de ces deux groupements au sein de la même espèce permet d'avoir une balance amphiphile relativement équilibrée. L'anion est, parmi les anions, l'un des moins hydrophiles. Il s'agit d'un paramètre critique pour la formation de films de Langmuir. Comme l'ont montré Shimizu *et al.* une chaîne aliphatique longue sur le cation ne suffit pas à permettre l'équilibre stable du liquide ionique à l'interface si l'anion est très hydrophile [84].

FIGURE 3.28 – Structure moléculaire du $C_{18}mim^+NTf_2^-$

Le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ est une poudre à température ambiante. Nous avons réalisé le diagramme de diffraction de poudre du liquide ionique avec Éric Elkaim (scientifique de la ligne CRISTAL) sur la ligne de lumière CRISTAL du synchrotron SOLEIL. L'analyse des pics de diffraction obtenus suggère que le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ est un système triclinique à température ambiante dont les paramètres sont présentés dans le tableau 3.4.

a,	b,	c,	$\alpha,$	$\beta,$	$\gamma,$	V,
Å	Å	Å	°	°	°	Å ³
29.53	9.31	5.15	61.55	95.99	103.41	1211.53

TABLE 3.4 – Paramètres de la maille triclinique du $C_{18}mim^+NTf_2^-$, comme présenté dans la figure 3.29.

La longueur d'une chaîne aliphatique composée de 18 atomes de carbone est de 25 Å lorsqu'elle est complètement étendue [91]. Un cycle imidazolium à plat a un diamètre d'environ 4.7 Å [95]. Ainsi, le paramètre a correspond en termes de dimensions à un cation dont la chaîne est étendue. La maille décrirait alors un système lamellaire avec une alternance des cations et des anions pour conserver l'équilibre électrostatique.

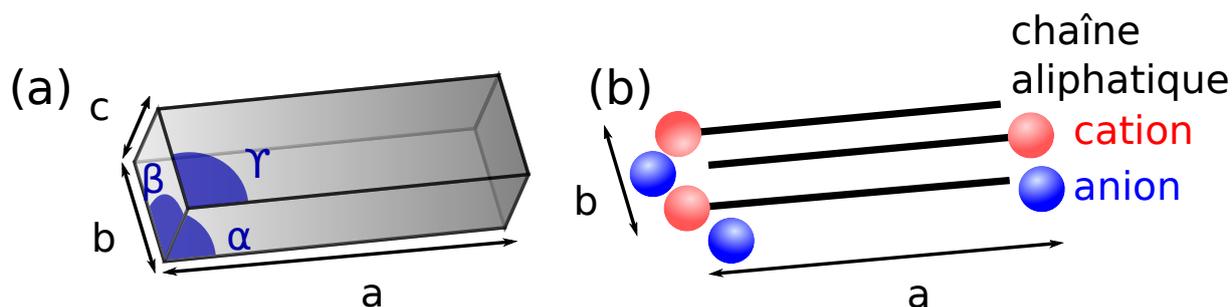


FIGURE 3.29 – (a) Présentation des paramètres et (b) maille proposée pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ en poudre.

La balance amphiphile est favorable pour ce liquide ionique à l'organisation d'un film de Langmuir à l'interface air-eau. Afin de prédire l'organisation des films ainsi formés, Filipe *et al.* ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire en considérant des molécules de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ confinées à l'interface air-eau, à température ambiante [96].

3.3.2.2 Dynamique Moléculaire : simulations à l'interface air-eau

Leurs simulations, représentées en figure 3.30, suggèrent qu'à très grandes aires moléculaires la surface de l'eau n'est pas entièrement couverte par un film de liquide ionique qui occupe donc une surface plus petite que celle disponible, comme le montre la figure (a). Les cations et les anions se regroupent en domaines denses (de l'ordre de $0.60 - 0.70 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$). Les parties chargées du liquide ionique sont en contact avec l'eau, alors que les chaînes alkyles sont en contact avec l'air. À ces aires moléculaires, les chaînes ne sont pas étendues. Elles forment donc une couche désorganisée au-dessus d'une couche ionique.

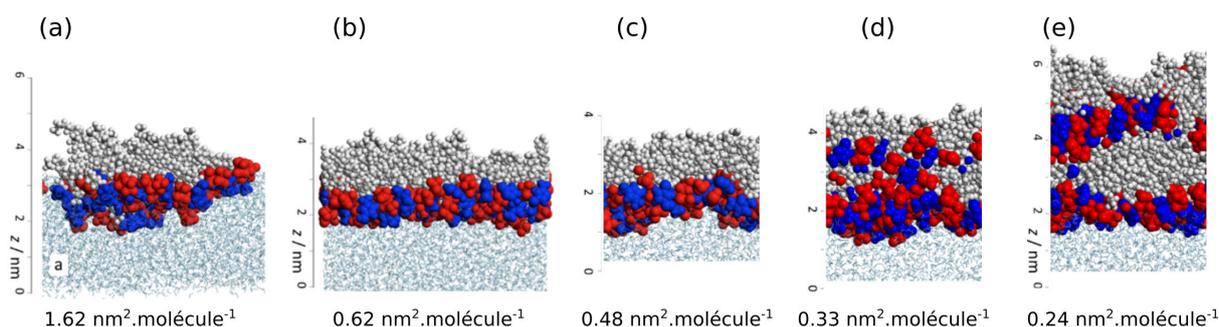


FIGURE 3.30 – Résultats des simulations de dynamique moléculaire adaptés de [96]. Les groupements en rouge correspondent aux anions, les groupements en bleu à la partie chargée des cations, les groupements gris aux atomes terminaux des chaînes alkyles. L'eau est représentée en cyan.

À $0.62 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, la surface de l'eau est cette fois presque entièrement couverte par le liquide ionique, qui conserve la même organisation qu'à plus grandes aires moléculaires.

laire : une couche ionique est au contact de l'eau et une couche de chaînes apolaires est au contact de l'air comme représenté en figure (b). À $0.48 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, la couche est maintenant très dense, comme le montre la figure (c). L'aire des parties chargées étant supérieure à celle des chaînes alkyles, des ions viennent s'intercaler entre les chaînes. La couche ionique est alors plus épaisse que celle observée à $0.62 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$.

À $0.33 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, une couche mal organisée peut être observée comme le présente la figure (d). La séparation entre couches chargées et couches non chargées n'est plus aussi prononcée qu'à des aires moléculaires plus grandes, cependant l'épaisseur de la couche a visiblement augmenté. Enfin, en progressant sur le plateau de collapse, à $0.24 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, les simulations suggèrent que le système s'organise en une tricouche, alternant une couche chargée avec une couche apolaire, présentée en figure (e).

Nous avons réalisé des films de Langmuir de $C_{18}\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$ afin de déterminer si les simulations et les expériences étaient cohérentes à l'échelle macroscopique. Dans un premier temps, nous avons étudié les isothermes de compression et les mesures de BAM sur ce liquide ionique, avant de nous intéresser aux mesures de diffusion de Rayons X à l'interface air-eau. Enfin, nous avons observé l'organisation de surface des films transférés sur substrat solide par mesures AFM.

3.3.2.3 Description macroscopique à l'interface air-eau

Le $C_{18}\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$ est solubilisé dans du chloroforme à des concentrations de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ avant d'être déposé sur de l'eau ultra-pure. La figure 3.31 présente une isotherme caractéristique du $C_{18}\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$ à 20°C (a) et l'inverse de la compressibilité (b). Les compressions ont été réalisées à des vitesses de $15 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$, une compression durant en moyenne vingt minutes.

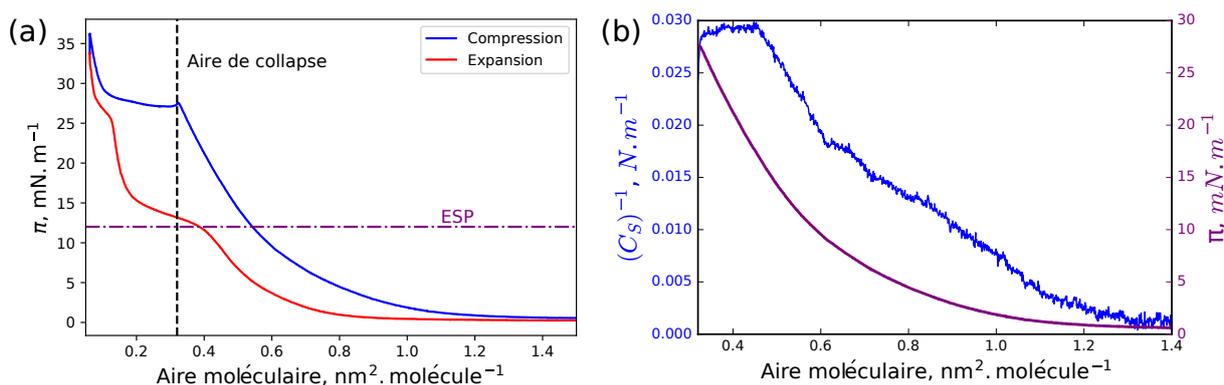


FIGURE 3.31 – (a) Isotherme et (b) inverse de la compressibilité du $C_{18}\text{mim}^+\text{NTf}_2^-$ sur eau pure à 20°C .

Après une région de coexistence de phases à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$, la pression superficielle commence à augmenter à environ $1.4 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$. D'après les simulations de dynamique moléculaire d'E. Filipe *et al.* [96] pour ce système à l'interface air-eau, si les anions

et cations étaient à plat à la surface, ils occuperaient une aire de $2.1 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, l'isotherme indique donc que le liquide ionique ne s'étale pas à plat à la surface de l'eau. Après le lift-off, l'inverse de la compressibilité augmente jusqu'à $0.6 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, aire pour laquelle la pression superficielle vaut $\pi = 12 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette pression correspond à la Pression d'étalement d'équilibre (Equilibrium Spreading Pressure - ESP) pour ce liquide ionique, mesurée Valente *et al.* [97]. L'ESP d'une espèce, notée π_e , est définie comme la différence entre la tension superficielle d'une sous-phase pure (γ_0) et celle dont la surface est à l'équilibre avec des cristaux de ladite espèce (γ_1) [98] :

$$\pi_e = \gamma_0 - \gamma_1 \quad (3.2)$$

La compressibilité (son inverse) subit alors un changement de pente, la phase présente à la surface devient donc plus rigide. Enfin un plateau de coexistence de phases débute à $0.33 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$ jusqu'à $0.11 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, à $\pi = 27.1 \text{ mN.m}^{-1}$. L'aire de fin de plateau vaut $0.11 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, ce qui est inférieur à l'aire occupée par un cation : ceci est incompatible avec une monocouche [96]. Ainsi ce plateau de transition est un plateau de collapse, durant lequel le film subit une transition vers un système tridimensionnel. Enfin, durant l'expansion, on peut observer deux plateaux de coexistence. L'un d'entre eux, en particulier, se situe à une pression superficielle $\pi = 12 \text{ mN.m}^{-1}$, soit à l'ESP. Le film de liquide ionique est métastable pour des pressions superficielles supérieures à l'ESP.

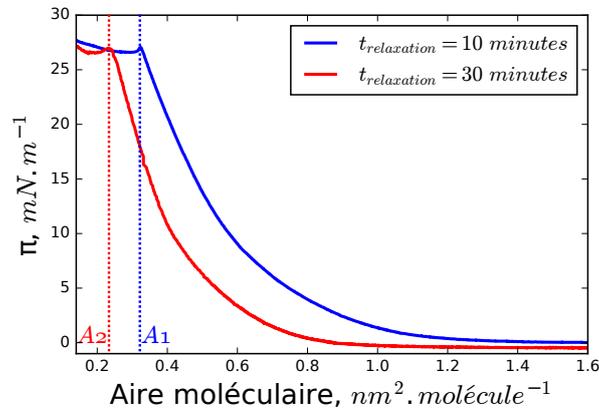


FIGURE 3.32 – Isothermes pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ sur eau pure à $20^\circ C$.

Les films formés par ce liquide ionique à l'interface air-eau subissent des changements importants en fonction du temps. La figure 3.32 présente l'évolution de l'isotherme en fonction du temps de relaxation entre le dépôt du liquide ionique à la surface de l'eau et le début de la compression. En commençant deux compressions avec 20 minutes d'écart, on observe un décalage de l'isotherme vers les plus petites aires moléculaires : lorsque l'isotherme est commencée trente minutes après le dépôt du liquide ionique, le plateau de coexistence à $\pi = 27.1 \text{ mN.m}^{-1}$ est atteint à une aire A_2 telle que $A_2 = 0.72 A_1$, où A_1 est l'aire de début de plateau lorsque l'isotherme est débutée dix minutes après le dépôt du liquide ionique. Deux phénomènes semblent donc diriger l'organisation du film en surface.

Celui auquel nous nous sommes intéressés durant cette thèse est le phénomène rapide, en attendant peu de temps entre le dépôt du liquide ionique et le début des compressions et en réalisant systématiquement des mesures rapides (*i.e.* avec des temps caractéristiques de l'ordre de 30 minutes).

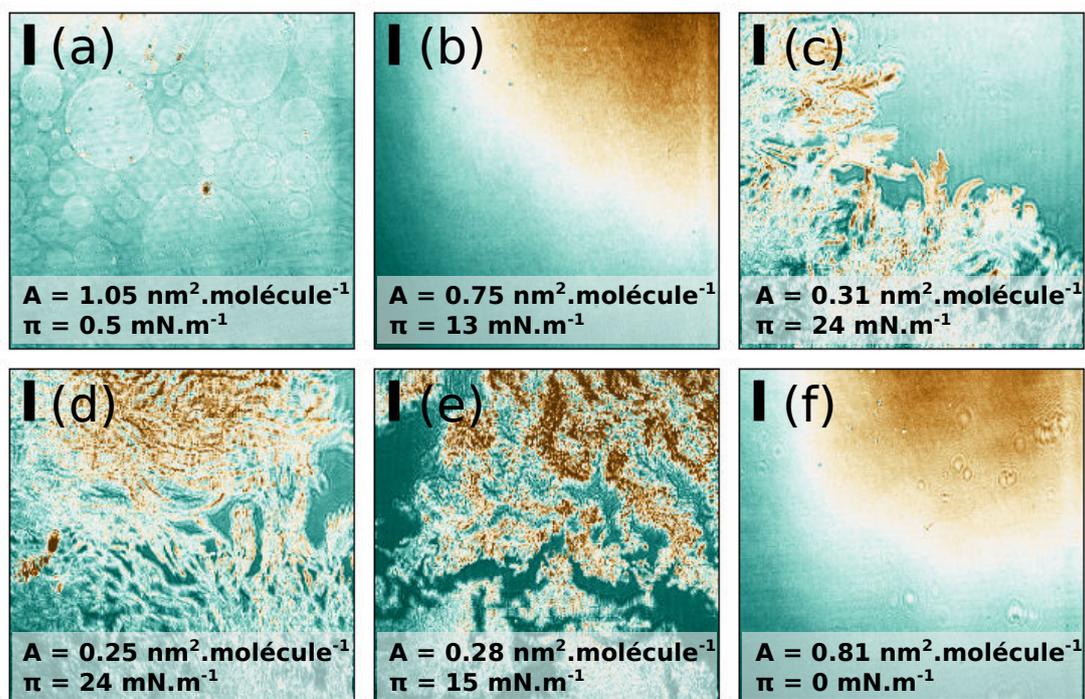


FIGURE 3.33 – Images de BAM pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ (échelle : $50 \mu m$).

La figure 3.33 présente les images de BAM obtenues pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à $20^\circ C$ sur eau pure, en lançant la compression dix minutes après le dépôt (dans le régime de compression rapide). À très grandes aires moléculaires (figure (a)), les images montrent des domaines circulaires qui entraînent peu de contrastes. Ces domaines peuvent être associés à une mousse bidimensionnelle qui traduit un équilibre liquide-vapeur bidimensionnel. Après le lift-off (figure (b)), il y a très peu de contraste : on observe la croissance d'une phase continue homogène. Une fois le plateau atteint, à partir de $0.33 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$ (figure (c)), des structures induisant un fort contraste commencent à pousser. L'intensité réfléchie suggère une épaisseur importante de ces domaines, ce qui est en accord avec un plateau de collapse. En progressant sur le plateau (figure (d)), on observe que la surface occupée par ces structures et leurs dimensions latérales augmentent. Lorsqu'on expande jusqu'à $\pi = 12 \text{ mN.m}^{-1}$ (figure (e)), *i.e.* la pression d'étalement d'équilibre (ESP), les domaines cristallins commencent à se désagréger. Enfin à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ (figure (f)), le système est composé d'une couche continue dans laquelle existent quelques domaines résiduels épais.

Les caractérisations macroscopiques décrivent la transition d'une monocouche peu organisée vers un système multicouche à plus petites aires moléculaires, en accord avec les

simulations de dynamique moléculaire. Nous avons cherché à caractériser cette transition par des mesures nanométriques, en réalisant des mesures de diffusion de Rayons X.

3.3.2.4 Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau

Nous avons réalisé plusieurs séries de mesures de diffusion de rayons X sur le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface air-eau : de la XRR, de la GIXD et de la XRF. Ces mesures nous apportent des renseignements sur les variations de densité électronique du film formé par le liquide ionique perpendiculairement à l'interface ainsi que sur une éventuelle organisation dans le plan de l'interface. Elles devraient également nous renseigner sur la position de l'anion par rapport à l'interface. En effet, en tant que surfactant, les liquides ioniques occupent une place particulière : un équilibre des charges impose que le cation et l'anion évoluent à proximité l'un de l'autre. Aucune dissociation ne devrait être possible pour ce surfactant et ses deux composants devraient se situer à proximité de la surface.

En plus des deux mécanismes d'organisation en compétition pour ce liquide ionique, il est à noter que l'anion NTf_2^- est connu pour se dégrader sous faisceau de Rayons X sur des surfaces d'or et de magnésium à des énergies faibles (1.4 keV, avec une radiation Al K_α) [99]. Il a notamment été démontré que les atomes de soufre se liaient à l'or, ce qui entraînait, sur des périodes de trois heures, la diminution de la concentration de soufre à la surface. Afin d'éviter ce genre de décomposition de l'anion, nous avons réalisé des spectres rapides (20 min pour les spectres de XRR et de XRF sur la ligne ID10, en moyenne 30 min pour les spectres de GIXD et 10 min pour les spectres de TXRF sur la ligne SIRIUS).

3.3.2.4.1 Réflectivité de Rayons X

La figure 3.34 présente des spectres de XRR obtenus après le dépôt à $90 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ et sur le plateau de collapse à une aire moléculaire $A \leq 30 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Même à une pression superficielle nulle, on peut observer des oscillations (bien que faibles) pour des plages suffisamment larges de Q_z balayées (de 0 à 0.6 \AA^{-1}) : il y a donc bien une couche de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface entre air et eau. Cette couche est peu dense par rapport à la surface de l'eau. Sur le plateau de collapse, une oscillation plus marquée apparaît : la couche est donc plus épaisse et plus dense qu'à pression superficielle nulle.

À pression superficielle nulle, nous avons essayé d'ajuster le spectre de réflectivité grâce à deux modèles différents, dont les profils de densité électroniques sont présentés en figure 3.35 (a).

Nous avons commencé par le modèle le plus simple possible : le modèle (M1), composé d'une couche. Les paramètres d'ajustement décrivent une couche peu épaisse ($e = 5.3 \text{ \AA}$), rugueuse ($\sigma = 4.9 \text{ \AA}$) et très dense ($\rho = 0.42 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$). Le ratio r_{Aire} calculé comme défini dans l'équation 2.17 vaut $r_{Aire}(M1) = 1.6$. L'aire occupée par chaque molécule d'après notre modèle est plus grande que l'aire moléculaire déterminée à partir du volume et de

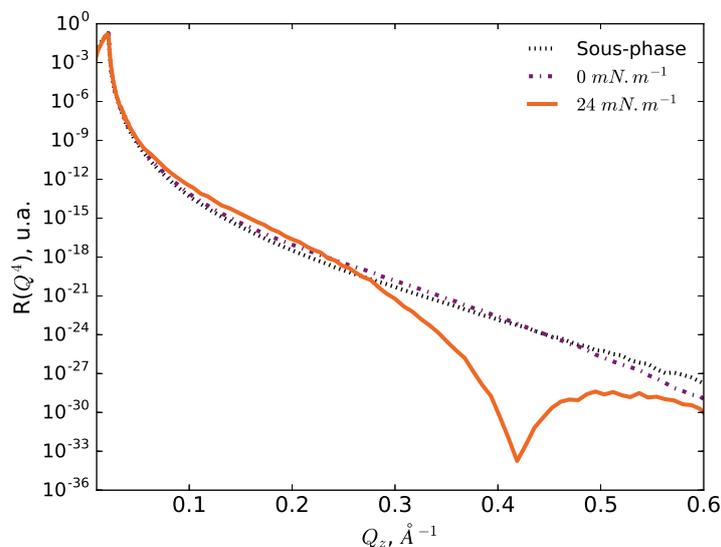


FIGURE 3.34 – Spectres de XRR sur des films de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface air-eau à différentes pressions superficielles.

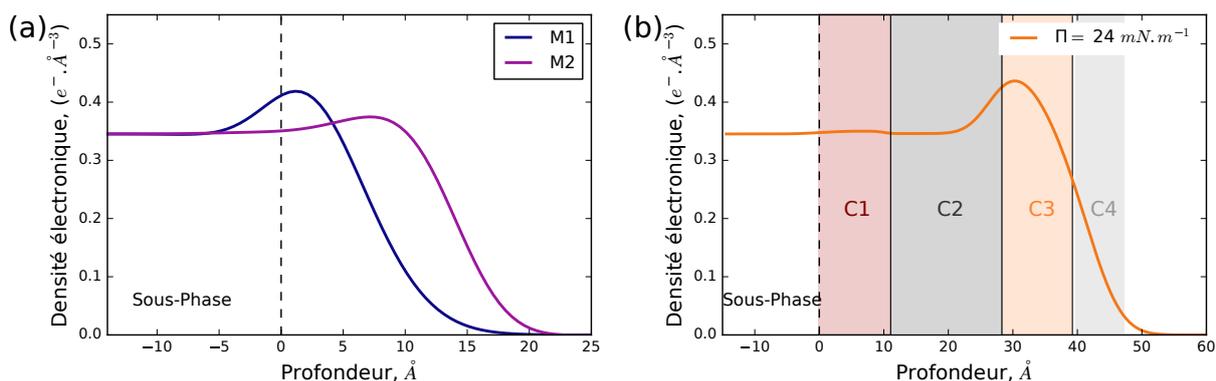


FIGURE 3.35 – Profils de densité électronique (a) des deux modèles utilisés à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ et (b) du modèle utilisé à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$.

la concentration de la solution déposée. Ainsi, le r_{Aire} obtenu nous permet de rejeter ce modèle bien que sa FOM soit correcte (< 0.05).

Le second modèle que nous avons utilisé pour ajuster le spectre de XRR obtenu à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ est un modèle composé de deux couches, que nous appellerons (M2). Une première couche C_1 est au contact de la sous-phase. Cette couche est épaisse ($e_1 = 8.9 \text{ \AA}$), relativement rugueuse par rapport à son épaisseur ($\sigma_1 = 6.6 \text{ \AA}$) et dense ($\rho_1 = 0.37 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$). La seconde couche C_2 est moins épaisse ($e_2 = 5.0 \text{ \AA}$) mais reste relativement rugueuse ($\sigma_2 = 3.5 \text{ \AA}$), et est moins dense ($\rho_2 = 0.25 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$). Une chaîne aliphatique composée de 18 atomes de carbone mesure environ 25 \AA lorsqu'elle est complètement étendue, soit lorsqu'elle occupe une aire de l'ordre de 20 \AA^2 . Cette mesure a été réalisée à 90 \AA^2 . Ainsi, si les chaînes occupent toute la surface, elles devraient avoir une épaisseur de l'ordre

de 5.5 Å. Nous avons associé la seconde couche du modèle à une couche de chaînes aliphatiques. Ainsi, la première couche devrait contenir les cycles imidazolium des cations du liquide ionique. Cependant la densité élevée obtenue pour cette couche nous amène à supposer que les anions sont également présents dans cette couche. En effet, si la couche n'était composée que des imidazolium, des répulsions entre les cations empêcheraient la structuration de la couche, comme l'ont montré Shimizu *et al.* [84]. Le ratio r_{Aire} est cette fois de $r_{Aire}(M2) = .7$. L'aire estimée d'après nos paramètres d'ajustement est plus petite que celle attendue d'après le volume déposé de la solution. Cependant, d'après les simulations réalisées par Filipe *et al.*, la couche en surface n'est pas homogène à ces aires moléculaires et des domaines de multicouche existent déjà [96], ce qui diminue l'aire moléculaire moyenne. La rugosité importante des deux couches est également cohérente avec leurs simulations.

Finalement, le modèle (M2) que nous proposons est composé d'une couche comportant les cycles imidazolium et les anions en contact avec la sous-phase, et d'une couche contenant les chaînes hydrophiles. Nous avons ensuite réalisé un spectre sur le plateau de collapse afin d'essayer de comprendre son organisation.

Sur le plateau de collapse, pour une pression superficielle $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ et une aire moléculaire estimée à environ $25 \text{ \AA}^2.\text{molécule}^{-1}$, nous avons ajusté les courbes avec un modèle composé de quatre couches dont le profil de densité est présenté sur la figure 3.35 (b). Les paramètres d'ajustement obtenus sont présentés dans le tableau 3.5.

Couche	Épaisseur, Å	Densité électronique, $e^-.\text{\AA}^{-3}$	Rugosité, Å
C4	6.5	0.21	3.8
C3	9.5	0.43	3.8
C2	16.6	0.33	2.8
C1	10.0	0.36	0.9
Sous-phase		0.34	

TABLE 3.5 – Paramètres d'ajustement du modèle proposé pour la tricouche de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface air-eau.

Les deux premières couches, C1 et C2, ont des densités électroniques très proches de celle de la sous-phase, ceci est en accord avec les simulations de Filipe *et al.* : le profil de densité électronique issu des simulations à une aire moléculaire de $24 \text{ \AA}^2.\text{molécule}$ est présenté en figure 3.36. La couche C1 est comparable à la première couche issue du modèle (M2) proposé précédemment, à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$. Nous avons associé C1 à une couche composée des parties chargées du liquide ionique : son cycle imidazolium et l'anion. La couche C2 doit donc être une couche composée de chaînes aliphatiques. La couche C3 est une couche composée des parties chargées du liquide ionique à nouveau. Étant donnée

sa densité électronique élevée, il est probable qu'elle soit composée de deux couches de parties chargées superposées. Enfin la couche C4 est probablement composée de chaînes aliphatiques. Si la densité est faible, chaque chaîne dispose donc d'une aire suffisante pour qu'elle ne soit pas étendue verticalement. Ainsi, l'épaisseur de cette couche est faible.

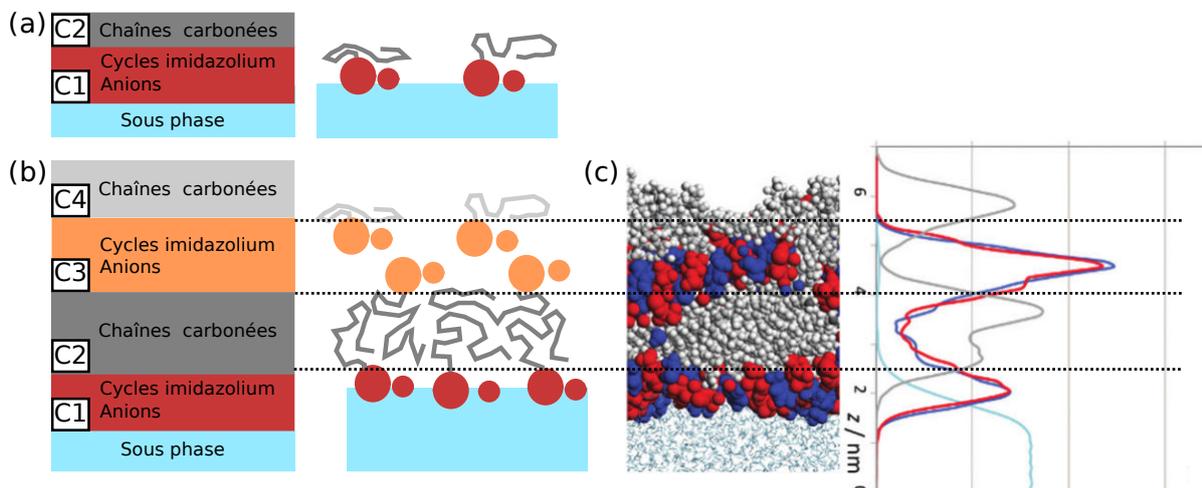


FIGURE 3.36 – Schémas du modèle proposé d’après les mesures de XRR pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l’interface air-eau à (a) $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$, (b) $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ et (c) profil de densité électronique proposé par Filipe *et al.* reproduit de [96].

Le modèle que nous proposons est résumé sur la figure 3.36. Avant le plateau de collapse, notre modèle (représenté en figure (a)) est donc en accord avec une monocouche dans laquelle coexistent les anions et les cations. L’eau impose une orientation aux chaînes aliphatiques, orientées vers l’air, ce qui est le cas pour de nombreux systèmes amphiphiles [13]. Sur le plateau de collapse, nous proposons un modèle de tricouche représenté en figure (b). Les chaînes aliphatiques de la première et de la seconde couche sont interdigitées.

Nous avons ensuite essayé de déterminer si les films de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ étaient organisés dans un plan parallèle à l’interface par des mesures de GIXD.

3.3.2.4.2 Diffraction de Rayons X en Incidence Rasante

Nous avons donc réalisé des mesures de GIXD pour essayer de déterminer une éventuelle organisation parallèle à la surface d’un film de liquide ionique à l’interface air-eau. Ces mesures ont été réalisées à une énergie de 8 keV sur la ligne de lumière SIRIUS avec un angle d’incidence $\alpha_i = 1.82 \text{ mrad}$, ce qui correspond à une profondeur de pénétration d’environ 6.2 nm .

Aucun pic de diffraction ne peut être observé pour des pressions superficielles inférieures à l’ESP (*i.e.* pour $\pi < 12 \text{ mN.m}^{-1}$). En revanche pour des pressions supérieures à celle-ci, deux types de pics peuvent néanmoins être distingués : les pics formant des tiges de Bragg

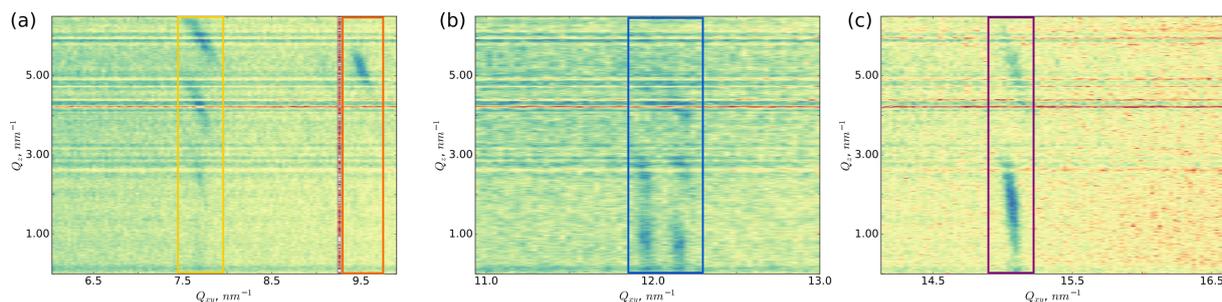


FIGURE 3.37 – Cartes de diffraction mesurées en différentes plages de Q_{xy} à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$.

(figures 3.37 (a)-(c)) et les pics formant des anneaux de diffraction (figure 3.37 (b)). Les premiers sont caractéristiques de structures bidimensionnelles bien orientées, tandis que les seconds sont typiques de poudres adoptant une vaste palette d'orientations. Les profils des pics selon l'axe des Q_{xy} est présenté en figure 3.38 à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$. Les pics ont été ajustés avec des fonctions lorentziennes après avoir soustrait le bruit de fond, les paramètres d'ajustement sont présentés dans le tableau 3.6.

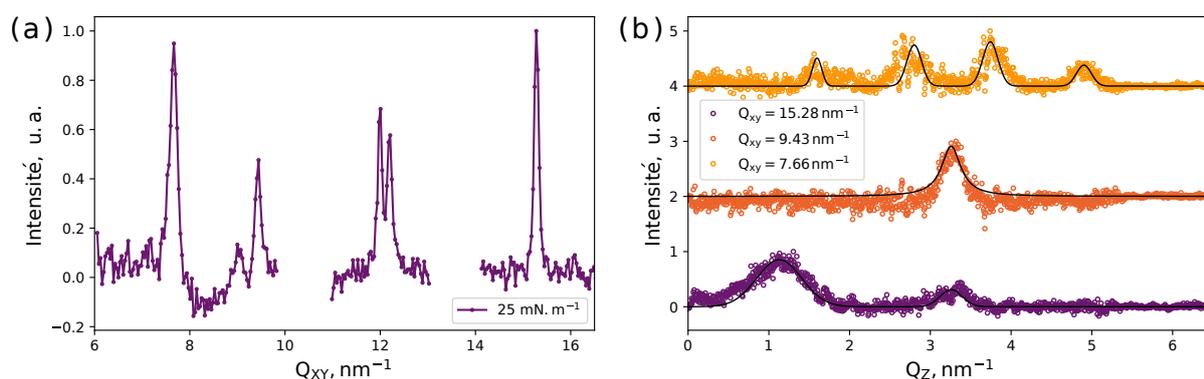


FIGURE 3.38 – (a) Intensité mesurée en GIXD intégrée de $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ à $Q_z = 6 \text{ nm}^{-1}$ et (b) profils d'intensité intégrée autour de différents Q_{xy} à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$.

Les pics formant des tiges de Bragg sont centrés en $Q_{xy} = 7.66 \text{ nm}^{-1}$, en $Q_{xy} = 9.43 \text{ nm}^{-1}$ et en $Q_{xy} = 15.28 \text{ nm}^{-1}$. Ces trois pics n'existent pas sur le diagramme de poudre $C_{18}mim^+NTf_2^-$. Le pic centré en $Q_{xy} = 15.28 \text{ nm}^{-1}$ est le second ordre du pic centré en $Q_{xy} = 7.66 \text{ nm}^{-1}$. Pour chacun de ces pics, le premier maximum d'intensité n'est pas centré en $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$. Par ailleurs, différents maxima locaux peuvent être observés pour le pic centré en $Q_{xy} = 7.66 \text{ nm}^{-1}$. Les trois premiers maxima ont la même largeur de pic, $\Delta Q_z = 0.155 \pm 0.004 \text{ nm}^{-1}$. Ces maxima sont séparés de 1.23 nm^{-1} , 0.94 nm^{-1} et à nouveau 1.23 nm^{-1} . La présence de maxima secondaires décrit une structure lamellaire. Le pic centré en $Q_{xy} = 15.28 \text{ nm}^{-1}$ possède également deux maxima en Q_z , séparés cette fois de 2.13 nm^{-1} .

Nous proposons l'indexation suivante pour les pics issus de tiges de Bragg : le pic centré

en $Q_{xy} = 7.66 \text{ nm}^{-1}$ est un pic (10), le pic centré en $Q_{xy} = 9.43 \text{ nm}^{-1}$ est un (11) et le pic centré en $Q_{xy} = 15.28 \text{ nm}^{-1}$ est un pic (20). La maille ainsi obtenue a pour paramètre $a = 1.65 \text{ nm}$, $b = 0.83 \text{ nm}$ et un angle $\alpha = 150^\circ$.

$Q_{xy}, \text{ nm}^{-1}$	$\Delta Q_{xy}, \text{ nm}^{-1}$	Intensité intégrée, $u.a$
7.66 ± 0.01	0.15 ± 0.02	560 ± 65
9.43 ± 0.01	0.10 ± 0.01	520 ± 50
15.28 ± 0.01	0.10 ± 0.01	1380 ± 45
12.04 ± 0.01	0.10 ± 0.01	23630 ± 2370
12.23 ± 0.01	0.08 ± 0.01	18180 ± 2360

TABLE 3.6 – Paramètres d’ajustement des pics de diffraction pour le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l’interface air-eau à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$.

Les deux autres pics, centrés en $Q_{xy} = 12.04 \text{ nm}^{-1}$ et en $Q_{xy} = 12.23 \text{ nm}^{-1}$, sont des anneaux de diffraction et doivent donc être intégrés circulairement. Ces pics sont comparables avec les pics (5-10) et (1-1-1) relevés pour la poudre du $C_{18}mim^+NTf_2^-$.

Les mesures de GIXD suggèrent donc que pour des pressions superficielles supérieures à l’ESP, au moins deux types de structures organisées coexistent à la surface de l’eau. La première est une structure dont les pics de diffraction sont comparables à certains de ceux obtenus avec la poudre. C’est une structure en volume, dont la figure de diffraction est un anneau. La seconde structure décrite par les tiges de Bragg est un cristal lamellaire tridimensionnel dont les plans de diffractions sont penchés par rapport à la surface de l’eau. Cette seconde structure est issue de l’interface avec l’eau, puisqu’elle n’existe pas dans la poudre.

Afin de déterminer si les anions participent à l’organisation de ces structures en surface, nous avons étudié leur position et leur concentration par Fluorescence de Rayons X.

3.3.2.4.3 Fluorescence de Rayons X

Nous avons réalisé deux séries de mesures sur le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l’interface air-eau : des mesures de XRF sur la ligne ID10 (en fixant la pression superficielle et en modifiant l’angle d’incidence) et des mesures de TXRF sur la ligne SIRIUS (en fixant l’angle d’incidence et en modifiant la pression superficielle). Ces mesures nous permettent de suivre l’évolution de la concentration de soufre présent dans les anions.

Mesures sur la ligne de lumière ID10 : XRF

Les mesures de XRF ont été réalisées à 8000 eV . La figure 3.39 (a) présente deux spectres de XRF obtenus sur eau pure (représenté en traits pleins) et sur sous-phase salée

($c_{Na+NTf_2^-} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, représenté par des cercles). Cinq pics peuvent être distingués sur ces spectres :

1. Un premier pic centré autour de 1790 eV est caractéristique des transitions K_α du Silicium. Ce signal provient du détecteur.
2. On observe ensuite un pic centré autour de 2300 eV . Ce pic est caractéristique des transitions K_α du Soufre ; présent avec l'anion du liquide ionique et du sel dissous dans la sous-phase le cas échéant.
3. Un troisième pic centré autour 2960 eV est issu des transitions K_α de l'Argon. L'Argon est présent dans l'environnement. En effet, bien que nous essayons de travailler dans une atmosphère saturée en Hélium, de l'Argon résiduel peut être détecté en XRF.
4. Un pic centré autour de 6150 eV est également présent. Nous n'avons pas réussi à déterminer son origine.
5. Enfin, un pic centré autour de 8000 eV , asymétrique, étendu vers les plus basses énergies, traduit la diffusion de Compton et la diffusion élastique du faisceau incident.

La figure 3.39 (b) présente l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence émis lors de la transition K_α d'un électron du soufre divisée par l'intensité élastique : $I(S - K_\alpha)/I(El)$. La courbe enregistrée à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ correspond à une aire moléculaire d'environ $0.9 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$ et celle à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ à une aire moléculaire de $0.25 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$. Il s'agit donc de la région avant le lift-off et du plateau de collapse. Les courbes présentées en traits pleins correspondent à l'intensité intégrée obtenue sur eau pure, et les courbes obtenues sur sous-phase salée sont représentées en pointillés.

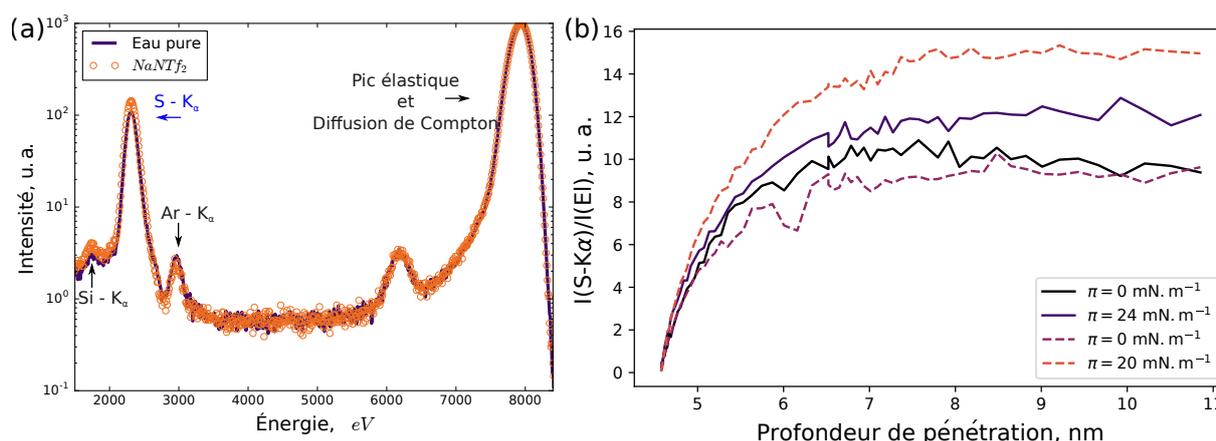


FIGURE 3.39 – (a) Spectres de XRF obtenus sur eau pure (traits pleins) et sur eau salée (cercles) et (b) intensité intégrée normalisée par l'aire du signal émis par la transition K_α du soufre sur eau (traits pleins) et sur sous-phase faiblement salée (pointillés).

À $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$, les concentrations de soufre mesurées proche de l'interface sont sensiblement identiques, quelle que soit la sous-phase utilisée. Sur le plateau de collapse,

la concentration est plus élevée pour la sous-phase salée que pour l'eau pure d'un facteur 1.3. En ajoutant des anions en volume dans la sous-phase, la concentration des anions en surface augmente. Cependant, on remarque que jusqu'à 5 nm de profondeur environ, les concentrations en soufre sont relativement proches, indépendamment de la présence de sel dans la sous-phase, ou de la pression superficielle. Nous ne sommes pas capables d'analyser l'évolution de l'intensité en fonction de la profondeur pour des distances par rapport à l'interface inférieures à environ 7 nm. En effet, l'intensité de l'onde se propageant dans le milieu est trop faible pour obtenir une information quantitative. Néanmoins le fait que l'intensité n'évolue plus à partir d'environ 8 nm signifie que des ions se situent à distance de l'interface : en effet, le volume sur lequel la mesure est effectuée augmente mais l'intensité diffusée ne varie plus.

Mesures sur la ligne de lumière SIRIUS : TXRF

Les mesures de TXRF ont été réalisées à 8 keV avec une incidence $\alpha_i = 1.82 \text{ mrad}$. Ceci correspond à une profondeur de pénétration d'environ 6.2 nm d'après la formule 2.4 donnée dans le Chapitre 2.

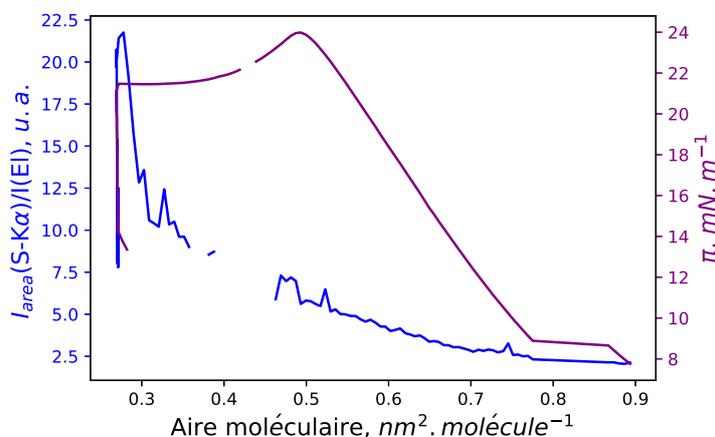


FIGURE 3.40 – Intensité intégrée du signal émis par la transition K_α du soufre (représentée en bleu) et pression superficielle (représentée en violet).

La figure 3.40 présente l'évolution du signal de TXRF normalisé (comme présenté dans l'équation 3.1) pour le pic K_α du soufre en comprimant le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à la surface d'une sous-phase salée ($Na^+NTf_2^-$). La sous-phase, même très faiblement concentrée ($c \sim 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) est alors saturée en anion par rapport à la même isotherme à la surface de l'eau pure.

L'intensité du pic K_α du soufre augmente peu jusqu'à une aire moléculaire de $0.33 \text{ nm}^2.\text{molécule}^{-1}$, pour laquelle l'intensité du pic est doublée. Ceci pourrait correspondre à une transition de type monocouche vers multicouche, comme le suggéraient les isothermes.

Les mesures de diffusion de Rayons X suggèrent donc la croissance de deux structures cristallines sur le plateau de collapse. Si le modèle proposé suite aux mesures de XRR ne fait pas apparaître de structures épaisses, il est possible que ce soit parce que ces structures ne couvrent pas la surface. Si leur densité est faible, elles participeront peu au signal de XRR. Pour tenter de quantifier la densité de ces cristaux épais, nous avons transféré les films à hautes pressions superficielles ($\pi > 24 \text{ mN.m}^{-1}$) et réalisé des mesures AFM sur ces échantillons.

3.3.2.5 Transferts sur substrat solide

Nous avons réalisé des transferts de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à différentes pressions superficielles comme le présente la figure 3.41 : (a) avant le plateau de collapse à $\pi_d = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ et sur le plateau de collapse (b-c), à $\pi_d = 24 \text{ mN.m}^{-1}$. La vitesse de transfert a été systématiquement fixée à $1 \text{ mm}^2.\text{min}^{-1}$. Les taux de transfert ont été systématiquement inférieurs à 0.9, ce qui est en général caractéristique d'un transfert de mauvaise qualité. Cependant, il faut garder à l'esprit que la concurrence entre les deux mécanismes d'organisation du liquide ionique entraîne systématiquement un décalage de l'isotherme vers les petites aires moléculaires, nous obligeant à comprimer continûment pour maintenir la pression superficielle constante. Le taux de transfert n'est donc pas ici un paramètre pertinent.

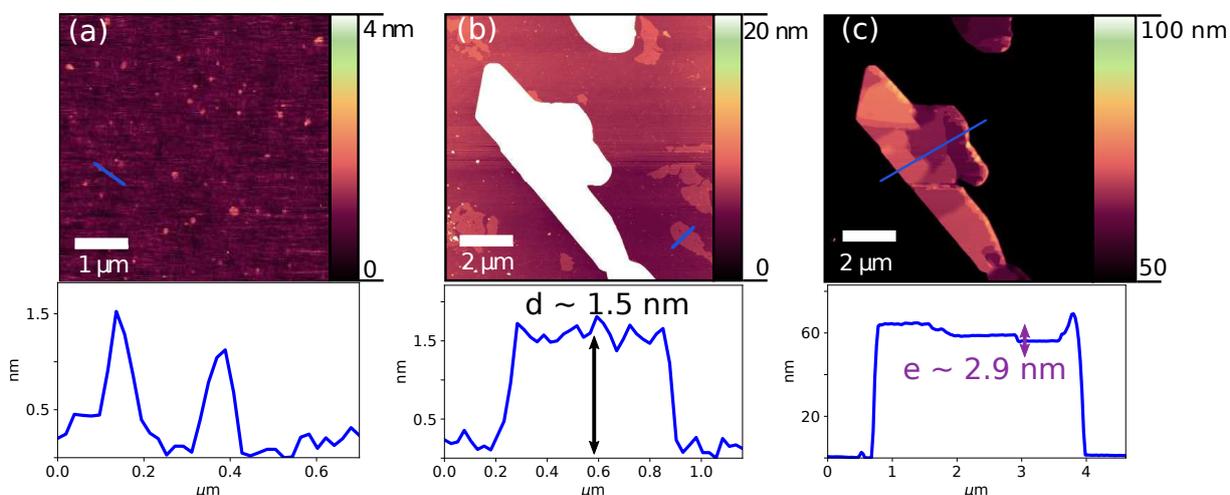


FIGURE 3.41 – Cartes de topologie d'AFM et profils correspondants obtenues sur des dépôts de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ transférés par la procédure Langmuir Blodgett (a) à $\pi_d = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ et (b-c) à $\pi_d = 24 \text{ mN.m}^{-1}$.

Les mesures d'AFM réalisées pour des pressions superficielles de transfert inférieures à la pression de collapse (figure 3.41 (a)) ne montrent que de très faibles variations de topologie, avec des domaines ayant un diamètre inférieur à une centaine de nanomètres et une épaisseur de l'ordre du nanomètre.

Si les transferts à faibles pressions superficielles sont peu concluants, ceux réalisés à des pressions superficielles supérieures ou égales à celle du plateau de collapse (figure 3.41 (b-c))

en revanche permettent d'observer plusieurs types de structures. Des agrégats épais (c) (plus de 40 nm d'épaisseur) coexistent avec des domaines qui mesurent environ $d = 1.5\text{ nm}$ d'épaisseur (b) mais ont cette fois un diamètre de plusieurs centaines de nanomètres. Sur les agrégats épais peuvent être observés des marches épaisses de $e = 2.9\text{ nm}$.

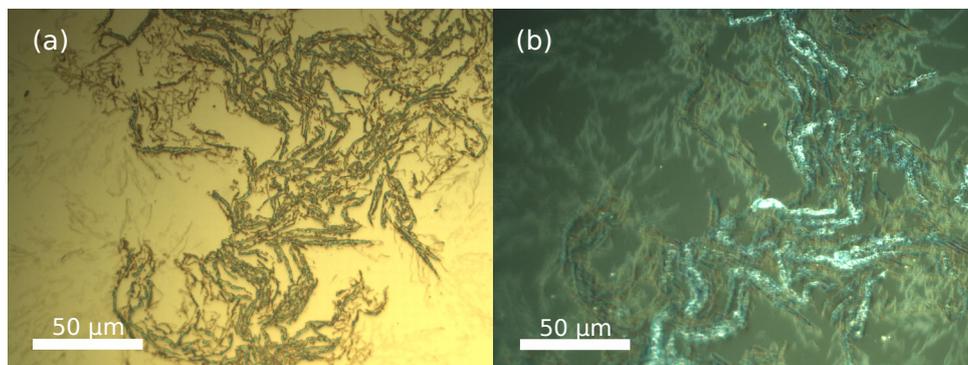


FIGURE 3.42 – Images de Microscopie optique sur un film de Langmuir transféré par la procédure de Langmuir Blodgett à $\pi_d = 24\text{ mN.m}^{-1}$ (a) en réflexion et (b) en transmission.

La figure 3.42 montre les images de microscopie optique prises sur un film de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ transféré par la procédure de Langmuir Blodgett sur oxyde de silicium hydrophile sur le plateau de collapse. Ces structures ont des dimensions comparables à celles des domaines observées par BAM sur le plateau.

3.3.2.6 Conclusions sur l'organisation du $C_{18}mim^+NTf_2^-$

Il est clair que plusieurs mécanismes sont en concurrence quant à l'organisation du $C_{18}mim^+NTf_2^-$. Nous nous sommes avant tout intéressés ici à la première organisation du liquide ionique.

Les caractérisations thermodynamiques nous permettent de supposer qu'à l'interface air-eau, le liquide ionique s'organise en une monocouche à grandes aires moléculaires, avant de s'organiser en un système multicouche sur le plateau de collapse. Ces observations sont confirmées par nos mesures de diffusion de rayons X : un modèle de monocouche permet d'ajuster correctement les spectres de XRR alors que sur le plateau de collapse le modèle doit être plus épais et tenir compte des différences de densités électroniques des couches du film à la surface. Les mesures de diffraction mettent elles aussi en évidence la formation d'au moins deux structures : un empilement de plans bien orientés et une structure de type poudre. La coexistence des deux structures sur le plateau de collapse est particulière aux films Langmuir. La structure lamellaire n'existe pas dans la poudre du liquide ionique. Cette structure pourrait alors être liée à des différences de concentration locales en anions et cations induites par la surface de l'eau. Les mesures de XRF ne nous permettent cependant pas de déterminer la position des anions pour des distances par rapport à

l'interface inférieures à 4.6 nm. D'après les simulations de E. Filipe *et al.*, les domaines polaires (composés du cycle imidazolium et de l'anion) et apolaires (composés des chaînes aliphatiques) sont séparés en couches bien distinctes, et la couche en contact avec l'air est vraisemblablement une couche apolaire, ce qui est cohérent avec notre modèle de réflectivité. Une fois sur le plateau de collapse, on observe grâce aux mesures de XRF et TXRF que la concentration en soufre augmente : ceci pourrait être expliqué par une transition d'une monocouche vers une multicouche. Ces structures tridimensionnelles peuvent également être observées sur films transférés, à l'échelle microscopique et macroscopique.

3.4 Conclusions générales sur les liquides ioniques

Les trois espèces ioniques ont en commun le fait la monocouche avant le collapse est désorganisée. Néanmoins la nature ionique semble tenir un rôle primordial dans l'organisation des films de Langmuir pour un seul de ces liquides ioniques : le $C_{18}mim^+NTf_2^-$.

Les pyrazolium nous ont permis de mettre en évidence l'importance de la structure du cation dans l'organisation des films. Que ce soit avec deux ou quatre chaînes aliphatiques, les deux cations possèdent une balance amphiphile favorable à leur positionnement à l'interface entre air et eau, bien que leur anion soit très hydrophile. Les films de Langmuir formés par ces liquides ioniques sont très stables à la surface de l'eau. Leurs organisations sur substrat liquide et sur substrat solide sont très différentes de celle du $C_{18}mim^+NTf_2^-$. Pour les deux liquides ioniques, on observe des transitions d'une monocouche vers une tricouche, et pour l'Ipz comme pour l'Ipz-2, la nature polaire de l'eau impose des contraintes fortes sur l'organisation et l'orientation des molécules. Les films d'Ipz-2 sont toutefois plus organisés que les films formés par l'Ipz. En effet, pour ce dernier, aucun signal n'a été observé en GIXD. Enfin, pour ces deux liquides ioniques, le rôle de l'anion semble négligeable dans l'organisation des cations à l'interface.

Parmi les liquides ioniques que nous avons étudiés, le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ est celui dont la structure est la plus proche de celles des acides gras plus standards (comme l'acide stéarique par exemple). Il a néanmoins un comportement très différent de ces derniers. Le comportement de son anion n'est pas complètement élucidé et il conviendrait d'étudier de manière plus approfondie ce qu'il advient lorsqu'on ajoute du sel en sous-phase par exemple. Le problème de métastabilité du film en fonction du temps est également important. Des études sur les films de Langmuir ont été entreprises par Tassler *et al.* sur l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique sur l'organisation des films formés par cette famille de liquides ioniques, en travaillant notamment avec du $C_{16}mimNTf_2$ et du $C_{20}mimNTf_2$ [100]. Nous avons néanmoins identifié que dans le régime de "compression rapide", le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ forme tout d'abord une monocouche désorganisée avant de s'effondrer. Le processus de collapse est compliqué. Deux structures organisées apparaissent sur le plateau : une structure classique de poudre, et une structure lamellaire propre à l'interface entre l'air et l'eau. Dans nos modèles de XRR, nous n'avons pas pu inclure les structures épaisses

observées durant les mesures de BAM et d'AFM (ceci pourrait simplement résulter d'un problème de densité mais ces derniers sont délicats à identifier dans la mesure où la densité superficielle évolue en fonction du temps). La structure de poudre est liée à l'ESP. Or, le plateau d'ESP disparaît dans le second régime, de compression lente. Il est donc possible que les interactions entre les anions et les cations soient plus fortes dans la structure lamellaire, ce qui lui permet de subsister.

Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons à la formation des films formés par des feuillets d'oxyde de graphène. Enfin dans le dernier chapitre, nous étudierons l'organisation des films mixtes composés d'oxyde de graphène et de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et de ceux composés d'oxyde de graphène et d'Ipz-2 dans le Chapitre 5. Ces deux liquides ioniques nous permettront d'étudier l'influence de différents anions et cations sur la formation des films mixtes.

Oxyde de graphène

Sommaire

4.1 Graphène	111
4.1.1 Structure et Propriétés	112
4.1.2 Production du graphène	112
4.2 Oxyde de graphène	114
4.2.1 Synthèse : méthode de Hummers	114
4.2.2 Structure chimique de l'oxyde de graphène	114
4.2.3 Propriétés de l'oxyde de graphène	116
4.2.4 Réduction de l'oxyde de graphène	117
4.3 Étude des films réalisés par des techniques standards	118
4.3.1 Drop casting	118
4.3.2 Spin coating	121
4.4 Étude des films réalisés par la procédure de Langmuir	124
4.4.1 À l'interface air-eau	124
4.4.2 À l'interface air-substrat solide	136
4.4.3 Discussion sur les films de Langmuir d'oxyde de graphène	138
4.5 Réduction des films	139
4.5.1 Films déposés par spin coating sur SiO_2	140
4.5.2 Films déposés par Langmuir Blodgett sur or	142
4.5.3 Films déposés par Langmuir Blodgett sur SiO_2	146
4.5.4 Conclusion sur la réduction des films d'oxyde de graphène	148
4.6 Conclusions et perspectives	149

Ce chapitre porte sur les différentes stratégies de dépôts explorées pour la réalisation de films d'oxyde de graphène organisés : le dépôt et le séchage de goutte sur films de polymère, la création de films d'oxyde de graphène à l'interface air-eau a également été étudié grâce à des mesures de diffusion de rayons X réalisées sur synchrotrons.

4.1 Graphène

Le graphite, la forme tridimensionnelle du graphène, est un matériau connu et utilisé depuis l'antiquité, en tant que mine de crayon par exemple. C'est une forme allotrope

du carbone et sa structure la plus stable. On peut en trouver dans la nature sous forme de minéral. Des feuillets d'oxyde de graphène furent isolés à partir de graphite pour la première fois en 2004 grâce à un outil de laboratoire avancé : le ruban adhésif [101]. Le ruban adhésif fut l'outil qui permit l'exfoliation mécanique de feuillets isolés à partir de graphite. Depuis, d'autres approches ont été explorées pour augmenter le rendement parmi lesquelles l'épitaxie ou la réduction d'oxyde de graphène [102, 103].

4.1.1 Structure et Propriétés

Le graphène est un plan composé de carbones agencés en maille hexagonale, présenté en figure 4.1. Les mailles comportent deux atomes de carbone. Parmi les quatre électrons de valence de chaque atome de carbone, trois vont former avec les plus proches voisins des orbitales σ , et le quatrième, un électron de conduction, va être dans une orbitale π . Cette structure particulière fait du graphène le meilleur conducteur électrique à température ambiante [104].

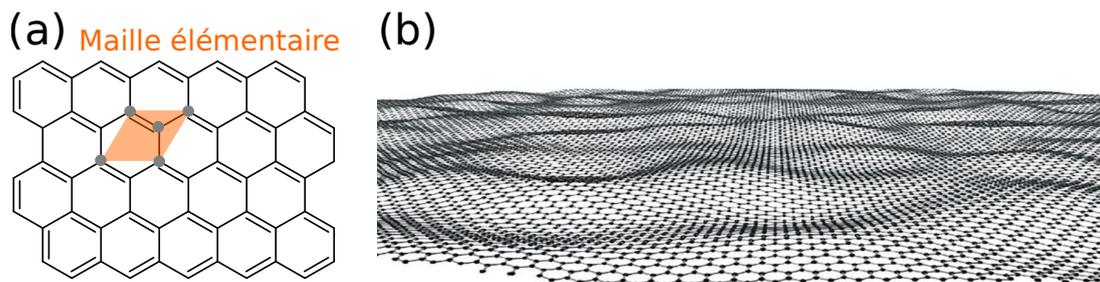


FIGURE 4.1 – (a) Structure 2D du réseau en nid d'abeille du graphène et (b) plan de graphène - vision d'artiste (reproduit de [105]).

Les liaisons covalentes entre atomes de carbone confèrent au graphène sa résistance mécanique particulière [106]. Lee *et al.* ont montré en 2008 que le graphène était un matériau avec une très grande résistance mécanique : en testant les propriétés élastiques d'un feuillet en appliquant une contrainte mécanique appliquée à l'aide d'une pointe d'AFM en diamant, ils ont mesuré une contrainte à la rupture de 42 N.m^{-1} . Par ailleurs, l'épaisseur monoatomique des feuillets de graphène lui confère également une transmittance optique élevée [107].

Ses propriétés font du graphène l'un des matériaux les plus prometteurs, et lui offrent un champ d'applications très large que ce soit dans le domaine de la miniaturisation de l'électronique, du stockage de l'énergie ...

4.1.2 Production du graphène

Le principal inconvénient du graphène est cependant à l'heure actuelle son prix de production. Dans cette section, nous en présentons quatre différentes techniques. Dans la

suite de cette thèse, nous nous concentrons sur le précurseur du graphène utilisé dans la voie chimique : l'oxyde de graphène.

4.1.2.1 Micro-exfoliation mécanique du graphite

La technique du ruban adhésif a depuis été améliorée et on peut désormais obtenir des feuillets uniques avec des dimensions latérales de l'ordre du millimètre [108]. Cependant, pour des transmittances égales, les feuillets exfoliés sont plus résistifs que ceux obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (technique décrite dans le paragraphe suivant). Ceci peut s'expliquer par la présence de joints de grain entre les feuillets exfoliés. De plus, cette technique ne permet pas un contrôle de la taille des domaines suffisant pour devenir un moyen de production pérenne.

4.1.2.2 Dépôt chimique en phase vapeur

Pour réaliser un dépôt chimique en phase vapeur, un substrat métallique (du cuivre [109, 110], du cobalt [111] ou du nickel [110, 112] par exemple) est chauffé à haute température dans une enceinte sous vide. Cette première étape permet de créer de larges domaines plats sur le substrat. L'enceinte est ensuite remplie d'un mélange de méthane et d'hydrogène. Le méthane va réagir avec les atomes métalliques, l'hydrogène servant de catalyseur, entraînant le dépôt d'atomes de carbone à la surface du substrat. Ce dernier est ensuite refroidi rapidement pour éviter la formation de graphite. Le dépôt peut ensuite être transféré sur d'autres substrats (des films de polymères par exemple).

Cette technique nécessite un contrôle très fin de tous les paramètres mis en jeu dans la croissance : les gaz réactifs, la qualité du substrat, la forme de la chambre [113] ... Elle permet cependant des dépôts de bonne qualité.

4.1.2.3 Graphène épitaxié

Un échantillon de carbure de silicium (SiC) est chauffé à 1500° . À cette température, le silicium est sublimé, ce qui permet la réorganisation des atomes de carbone restant à la surface. On forme ainsi des feuillets de graphène très continus, qui recouvrent toute la surface de l'échantillon [114]. Cette technique est cependant limitée à la taille de l'échantillon initiale. De plus, le type de substrat est imposé par la technique de production.

4.1.2.4 Voie chimique

De l'oxyde de graphite a été synthétisé pour la première fois par Brodie alors qu'il étudiait la structure du graphite en 1859 [115]. En laissant du graphite dans un mélange d'acide nitrique (HNO_3) et de chlorate de potassium ($KClO_3$) et en chauffant à $60^\circ C$ pendant trois jours, Brodie a constaté que la masse globale du système une fois séché avait augmenté. Il a appelé le produit de cette réaction le graphite acide (aujourd'hui appelé

oxyde de graphène). Cette forme oxydée du graphite peut ensuite être réduite par voie chimique ou par voie thermique pour former du graphène.

4.2 Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est donc un matériau connu depuis plus de 150 ans [115], et qui éveille de plus en plus d'intérêts de la part de la communauté scientifique intéressée par le graphène. Ses applications sont nombreuses. On peut citer parmi elles notamment son intérêt comme précurseur du graphène, mais aussi ses propriétés qui le rendent intéressant dans des domaines comme celui des capteurs [116], ou même celui du stockage de l'énergie [117].

4.2.1 Synthèse : méthode de Hummers

En 1957, Hummers et Offeman proposent une nouvelle synthèse pour l'oxyde de graphène qui se déroule comme suit [118] :

1. Dans un mélange de nitrate de sodium ($NaNO_3$) et d'acide sulfurique (H_2SO_4), on mélange vigoureusement du graphite. Le système est refroidi par un bain d'eau glacée.
2. Tout en poursuivant l'agitation, du permanganate de potassium ($KMnO_4$) est ajouté à la suspension. La température est maintenue à $20^\circ C$.
3. La solution est ensuite chauffée à 30° pendant 30 minutes. Le mélange s'épaissit, devient visqueux et se colore en brun. On ajoute de l'eau en grande quantité.
4. On continue la dilution en effectuant un traitement au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) pour supprimer les ions permanganate.
5. La dispersion est finalement filtrée, et le produit déshydraté pour récupérer de l'oxyde de graphite anhydre.

Cette réaction, plus rapide que celle proposée par Brodie est toujours celle principalement utilisée (souvent avec quelques modifications [119, 120]). Le changement de l'espèce oxydante, les conditions de la réaction, la qualité initiale du graphite ... vont modifier la structure chimique des feuillets d'oxyde de graphène [121].

4.2.2 Structure chimique de l'oxyde de graphène

Au fil des années, plusieurs structures, présentées sur la figure 4.2, ont été proposées pour l'oxyde de graphène, à commencer par celle de Hofmann en 1939 [122]. Hofmann et Holst proposèrent une structure dans laquelle des groupements époxydes répartis sur tout le plan de graphène donnent un rapport C/O égal à 2. Par la suite, Ruess introduit en 1947 des groupements hydroxyles dans le modèle [123]. En 1969, Scholz et Boehm modifièrent

radicalement la description de la structure, en supprimant les groupements époxydes et y ajoutant des cétones [124]. Le plan d'oxyde de graphène devient également gondolé dans leur modèle.

Plus récemment, l'équipe de Lerf et Klinowski ajouta notamment au modèle de la structure des feuillets des acides carboxyliques sur les bords [125, 126]. Ce modèle est actuellement le plus reconnu, mais est encore beaucoup discuté. Dékány *et al.* repartirent de la structure proposée par Scholz et Boehm en y ajoutant des groupements 1,3-éthers sur les bords des feuillets, en enlevant à nouveau les acides carboxyliques [127].

Ces deux derniers modèles marquent un tournant dans la caractérisation de la structure des feuillets. En effet, jusqu'alors les structures proposées avaient été déduites grâce à des analyses élémentaires, des études de réactivité et de la diffraction de rayons X. Les structures de Lerf Klinowski et de Dékány ont été proposées suite à des expériences de RMN du solide. La description de la structure des feuillets est donc plus précise.

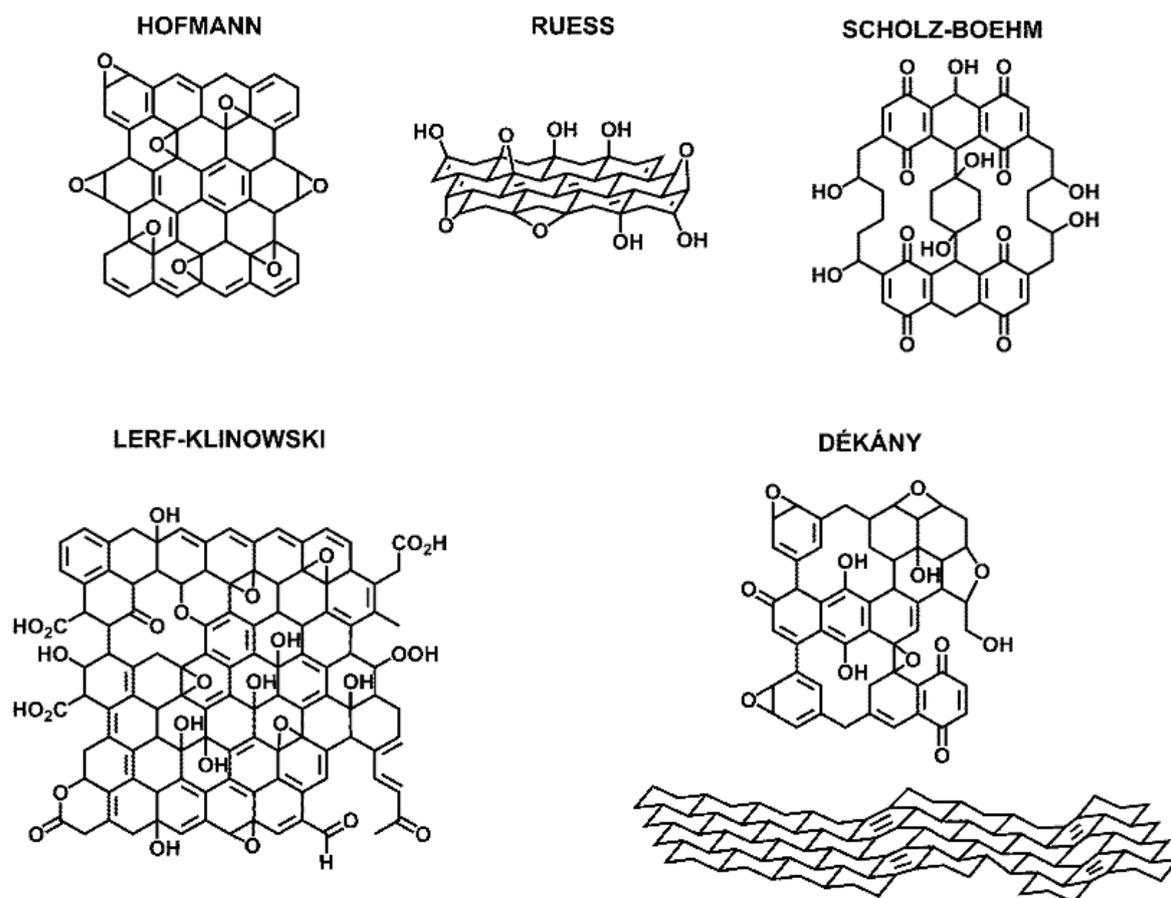


FIGURE 4.2 – Différentes structures de l'oxyde (reproduit de [128]).

La description structurale des feuillets d'oxyde de graphène n'est donc pas clairement

élucidée à l'heure actuelle. Ceci est d'autant plus vrai que sa structure dépend du mode d'oxydation utilisée [129].

4.2.3 Propriétés de l'oxyde de graphène

Si la structure de l'oxyde de graphène est encore discutée, on peut cependant observer dans chaque structure la coexistence de groupements hydrophiles (les hydroxyles, les époxydes, les cétones ou les acides carboxyliques) et de groupements hydrophobes (issus du réseau de graphène initial). Ces groupements coexistent quasiment dans le même plan, ce qui confère aux feuillets d'oxyde de graphène une balance amphiphile particulière. La structure de Lerf Klinowski est représentée en figure 4.3 en mettant en évidence les groupements hydrophiles et hydrophobes.

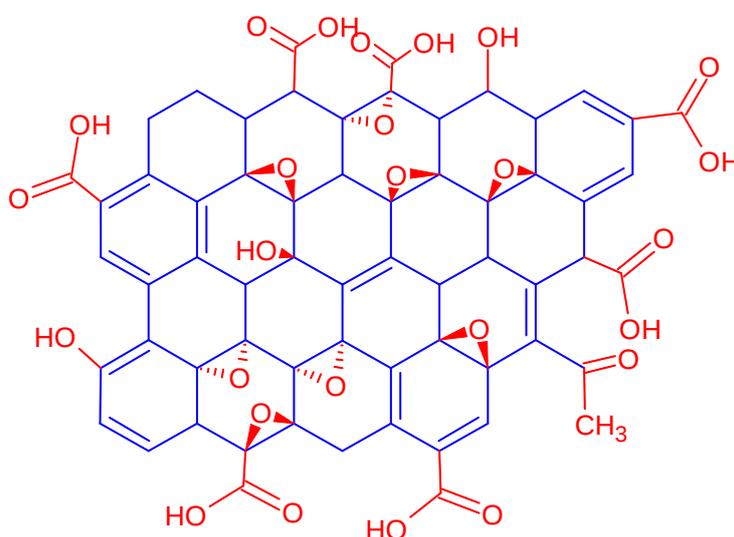


FIGURE 4.3 – Structure de Lerf Klinowski. Les groupements en bleu sont hydrophobes, ceux en rouges sont hydrophiles. Figure adaptée de [125].

Il est difficile d'exfolier du graphite pour obtenir des feuillets uniques de graphène. Les plans de graphène sont liés entre eux par des liaisons fortes ($5.9 \text{ kJmol}^{-1}\text{carbone}$) [130] dues au recouvrement des orbitales π des cycles carbonés ; ce n'est pas le cas pour les feuillets d'oxyde de graphène. Les groupements oxydés vont empêcher la recombinaison des électrons des orbitales π [131] en augmentant les distances entre feuillets [132]. Dans la littérature, l'oxyde de graphite est donc communément appelé oxyde de graphène du fait des faibles interactions entre les feuillets.

Enfin l'oxyde de graphène est également devenu un sujet d'étude de par sa facilité à être réduit. Bien que des incertitudes subsistent concernant la structure de l'oxyde de graphène, de nombreux travaux ont récemment étudié intensivement les processus de réduction de l'oxyde de graphène, par voie chimique ou par voie physique.

4.2.4 Réduction de l'oxyde de graphène

Les étapes de réduction de l'oxyde de graphène dépendent évidemment de la méthode de réduction choisie. De nombreuses études portent d'ailleurs sur les mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la réduction thermique [133, 134, 135] ou chimique en utilisant notamment de l'hydrate d'hydrazine ($H_2N - NH_2 - H_2O$) [136, 133]. La photoréduction fait également partie des stratégies intensivement explorées [137].

En se basant sur la structure de feuillets de Lerf Klinowski, Plotnikov *et al.* ont présenté en 2011 les mécanismes impliqués dans la photoréduction d'oxyde de graphène à partir de l'étude des spectres d'absorption UV-Visible [138] résumés en figure 4.4 :

- La première étape consiste en la dissociation des groupements hydroxyles présents au milieu des feuillets d'oxyde de graphène. Les groupements hydroxyles en périphérie sont plus difficiles à supprimer. Bien qu'aucun carbone ne soit soustrait du feuillet lors de cette première étape, le réseau de graphène présente des trous. Les liaisons flottantes venant des hydroxyles vont se recombinaison pour former des doubles liaisons carbone-carbone, et rétablissent ainsi le réseau sp^2 du graphène, avec des défauts. La conductivité augmente.
- La seconde étape est une étape de dissociation à plus haute énergie : les groupements époxydes, cétones et acides carboxyliques se détachent du réseau. Cette seconde étape provoque le départ d'atomes de carbone du plan de graphène : des trous se forment dans le plan ; on perd en conductivité.
- Durant la troisième étape, on continue à retirer les groupements fonctionnels, et on commence à casser les doubles liaisons carbone-carbone. On réduit donc la taille des domaines de graphène, même s'il reste beaucoup moins d'oxygènes présents.

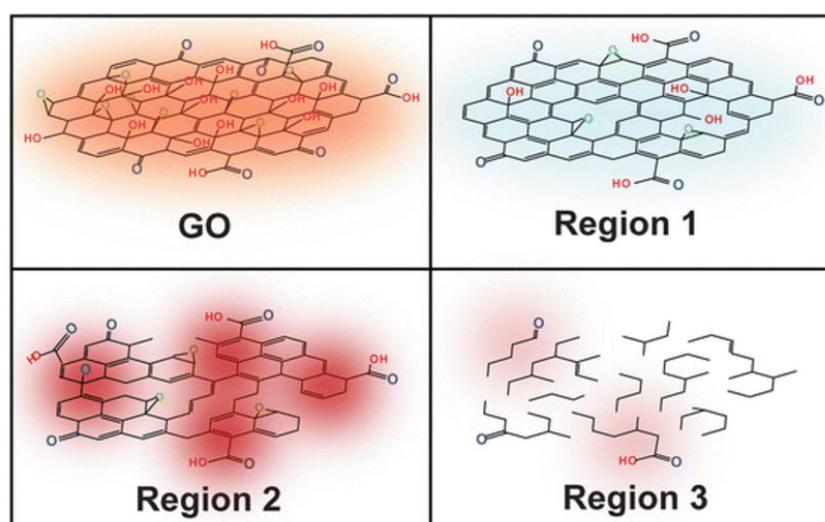


FIGURE 4.4 – Étapes de la photoréduction de feuillets d'oxyde de graphène (reproduit de [139])

Des mesures de conductivité réalisées sur de l'oxyde de graphène réduit montrent qu'il perd en conductivité par rapport à du graphène pur [140]. En effet, l'oxydation introduit des défauts dans la structure basale du graphène. Cependant, les améliorations dans les techniques de réduction de l'oxyde de graphène tendent à faire diminuer ce problème, et des applications sont déjà réalisées par exemple dans le domaine des supercondensateurs [141].

Les études réalisées sur la réduction de l'oxyde de graphène ont été majoritairement réalisées sur des films épais de quelques feuillets d'oxyde de graphène. L'accent a été mis sur la réduction et les propriétés électriques, et non sur la technique de dépôt et l'organisation du film initial. Cependant, la réalisation de films dont la densité et la rugosité sont contrôlées est cruciale si l'on veut améliorer la conductivité du graphène résultant. Par ailleurs, rappelons que nous voulons également étudier l'influence des liquides ioniques sur l'organisation des feuillets d'oxyde de graphène. Nous nous sommes donc posé les questions suivantes : Quelles techniques de dépôt nous permettraient d'obtenir des films minces ? Quel(s) paramètre(s) modifier pour les améliorer ?

Nous avons donc commencé notre étude par cette voie, en cherchant à caractériser des échantillons d'oxyde de graphène réalisés par étalement de goutte ("drop casting") et par tournette ("spin coating"). Nous qualifierons par la suite ces échantillons de "films épais", par opposition aux échantillons réalisés avec la procédure de Langmuir Blodgett, qui seront quant à eux appelés "films minces".

4.3 Étude des films réalisés par des techniques standards

Trois techniques de dépôt très répandues en laboratoire et utilisées pour déposer de l'oxyde de graphène sont celles du drop casting [142, 143], du spin coating [144, 145] et de la déposition par électrospray [146, 147]. Nous avons choisi de travailler sur les deux premières de ces techniques de dépôt : le drop casting et le spin coating.

4.3.1 Drop casting

Le drop casting est une technique de dépôt qui permet d'obtenir relativement simplement des films de quelques micromètres d'épaisseur. Le principe de dépôt par drop casting, schématiquement représenté sur la figure 4.5 est le suivant : on dépose tout d'abord une solution sur un substrat et on attend, en contrôlant la température, que le solvant s'évapore spontanément. C'est une technique avec laquelle il est délicat de contrôler l'épaisseur des films (bien que l'on puisse agir dessus en modifiant la concentration ou le volume de la solution déposée, le solvant utilisé ou la fonctionnalisation du substrat). L'uniformité des échantillons constitue également un point délicat. Des "coffee rings" (des zones dans

lesquelles la concentration est élevée) sont souvent présents au bord de ces échantillons tandis que le centre de la goutte est souvent bien moins concentré. Ce sont les interactions entre substrat et échantillon qui déterminent le comportement de séchage des gouttes [148]. Le drop casting est cependant une technique de dépôt simple à mettre en place et utilisée pour des dépôts d'oxyde de graphène [143].

Nous avons utilisé cette technique de dépôt afin d'explorer la possibilité d'obtenir des films d'une épaisseur raisonnable (de l'ordre de la dizaine de feuillets maximum, soit quelques dizaines de nanomètres) sur de grandes surfaces. Nous souhaitons également que les feuillets soient à plat sur le substrat. Nos expériences de drop casting ont été réalisées sur poly(téréphtalate d'éthylène) ou PET ($-[O - (CH_2)_2 - O - CO - pPh - CO]_n^-$). Le PET est un matériau amorphe et transparent. Nous avons réalisé plusieurs séries de dépôts, en faisant varier la concentration de la solution déposée et la fonctionnalisation du PET, afin d'essayer de déterminer comment s'agenceraient les feuillets en fonction de ces paramètres. Pour caractériser ces échantillons une fois séchés, nous avons réalisé des mesures d'AFM et des mesures de microscopie optique.



FIGURE 4.5 – Schéma de dépôt par drop casting.

Notre protocole de dépôt est le suivant :

1. nettoyer le substrat de PET à l'éthanol (afin d'éviter la présence de pollutions organiques à la surface),
2. déposer quelques millilitres de la solution de polymères de "fonctionnalisation" (Rain-X[®] anti-pluie pour une surface hydrophobe, et Rain-X[®] anti-buée pour une surface hydrophile) et l'étaler à l'aide d'un pinceau en essayant d'avoir une couverture de la surface du substrat homogène, puis laisser sécher la solution,
3. déposer un millilitre d'une dispersion d'oxyde de graphène avec une micro-pipette, et laisser sécher la goutte à une température maintenue constante.

Des mesures de microscopie optique nous ont permis d'obtenir une première caractérisation macroscopique des échantillons, comme le montre la figure 4.6. Le substrat est accessible au cœur de la goutte. On observe ensuite une zone recouverte relativement uniformément d'oxyde de graphène, suivie d'une zone sur laquelle se sont organisées des structures dendritiques. Quelle que soit la fonctionnalisation du substrat ou la concentration de la dispersion d'oxyde de graphène utilisée, la microscopie optique met en évidence la présence de zones très hétérogènes à la surface. Nous avons réalisé des mesures d'AFM pour essayer de comprendre d'où cela pouvait venir. Ces mesures AFM ont été délicates. En effet, ces échantillons sont très rugueux ($r_q = 24.6 \text{ nm}$ pour une surface de $225 \mu\text{m}^2$) et épais, ce qui nous oblige à faire prendre beaucoup de risques à la pointe AFM.

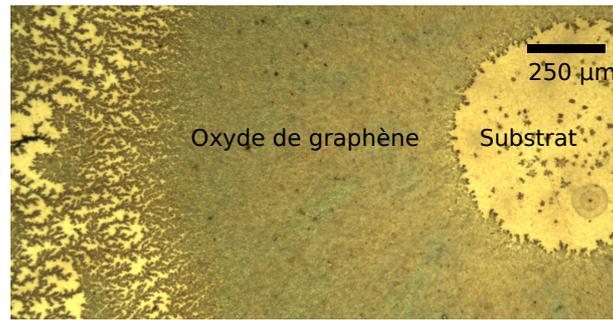


FIGURE 4.6 – Image de microscopie optique réalisée sur un film d'oxyde de graphène déposé en drop casting sur du PET hydrophobe.

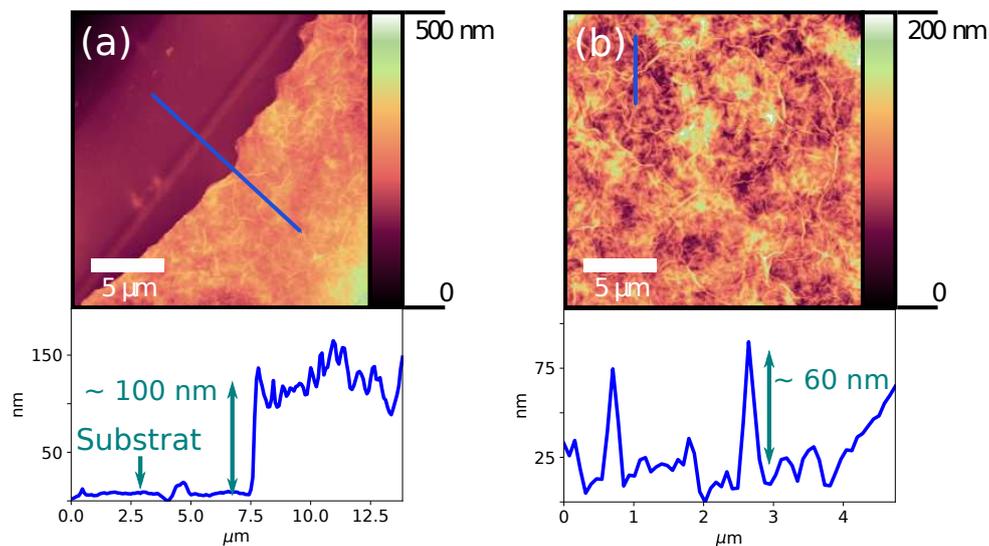


FIGURE 4.7 – Images d'AFM et profils correspondants réalisés sur un film d'oxyde de graphène déposé en drop casting sur PET hydrophobe (a) en bord de goutte et (b) au sur une zone uniforme de la goutte.

La figure 4.7 présente des cartes de topologie AFM pour un échantillon réalisé en drop casting : dans un premier temps, un polymère hydrophobe (Rain-X[®] anti-pluie) a été déposé sur un substrat de PET propre (Étapes 1 et 2 du protocole). Le dépôt d'oxyde de graphène a ensuite été réalisé à partir d'une dispersion de feuillets de concentration $c = 0.4 \text{ mg.mL}^{-1}$ (Étape 3). Afin d'estimer l'épaisseur des films, nous avons utilisé une pince pour rayer la surface de l'échantillon. Il est alors possible de mesurer la hauteur entre le substrat ainsi découvert et la surface de notre dépôt loin de la rayure (a). À plus de $2 \mu\text{m}$ de la rayure, on observe une différence de hauteur avec le substrat de l'ordre de la centaine de nanomètres : le film est donc épais d'un grand nombre de feuillets lorsqu'il est déposé en drop casting.

Le graphène est un matériau bidimensionnel. Cependant, il a été montré que les cristaux bidimensionnels sont thermodynamiquement instables et ne devraient pas exister à des températures finies [149]. Les feuillets de graphène sont en réalité stabilisés par une

ondulation à l'échelle microscopique [150]. Cette ondulation se traduit par la présence de plis appelés "plis intrinsèques" [105, 151]. Des plis "extrinsèques" peuvent également apparaître à la surface des feuillets de graphène, liés par exemple à une contrainte mécanique externe, à la fonctionnalisation ... L'oxyde de graphène, en tant que graphène fonctionnalisé avec des groupements hydrophiles, possède donc les deux types de plis. Shen *et al.* ont réalisé des simulations montrant que l'une des causes principales de la présence de ces plis sur les dépôts d'oxyde de graphène était la combinaison de deux phénomènes : 1) le recouvrement partiel des feuillets et 2) le flambage des feuillets [152]. Pour le recouvrement des feuillets, des liaisons hydrogène vont se mettre en place entre les différents groupes oxygénés des feuillets [153]. Le nombre de liaisons augmente avec le recouvrement, l'énergie associée également : le recouvrement n'est alors que partiel. Le flambage des feuillets serait lui, plutôt lié à la présence des groupements carboxyliques : la taille de ces groupements relativement à celle des autres espèces des feuillets entraîne un encombrement stérique qui est résolu en flambant les feuillets. À l'échelle de bicouches de feuillets, la variation d'épaisseur induite par ces phénomènes est relativement faible, de l'ordre de quelques nanomètres. Cependant, avec des dépôts épais de dizaines de feuillets, ces variations s'additionnent et nous amènent à observer des plis de plus d'une cinquantaine de nanomètres d'épaisseur, comme le montre la figure 4.7 (b).

La présence de plis à la surface affecte les propriétés des films d'oxyde de graphène, diminuant, par exemple son module d'Young [152]. Ils sont aussi le signe que les feuillets ne sont pas à plat sur le substrat. Une manière de diminuer le nombre de plis à la surface est de diminuer les interactions face-bord entre les feuillets, ce qui peut être fait en diminuant le nombre de feuillets empilés. Afin de diminuer l'épaisseur des dépôts, nous avons choisi d'utiliser une autre technique de dépôt très répandue : celle du spin coating.

4.3.2 Spin coating

Le spin coating [154], au même titre que le drop casting, est une technique très fréquemment employée pour obtenir des films minces. C'est une technique de dépôt basée sur les forces centrifuges et la tension de surface, présentée schématiquement dans la figure 4.8. On dépose une solution de molécules dispersées dans un solvant d'étalement sur un échantillon maintenu par du vide sur le support de rotation (a). On fait ensuite tourner l'échantillon à une grande vitesse de rotation (de l'ordre de 1000 *rotations par minute*) (b). Durant cette étape, la solution s'étale grâce aux forces centrifuges. Le solvant, généralement un solvant volatil, s'évapore durant la centrifugation. L'épaisseur du film va être fixée par la vitesse de rotation, l'accélération et le temps de rotation ainsi que par le volume de solution déposé, sa concentration, la viscosité du solvant, la volatilité du solvant ... Une fois le solvant d'étalement évaporé, on peut récupérer l'échantillon (c).

Le dépôt par spin coating a permis d'obtenir des films ayant des épaisseurs d'environ 3 nm [144]. En supposant que les feuillets sont à plat sur le substrat, cela correspond à trois feuillets d'oxyde de graphène empilés en moyenne. Par ailleurs, Guo *et al.* ont réussi

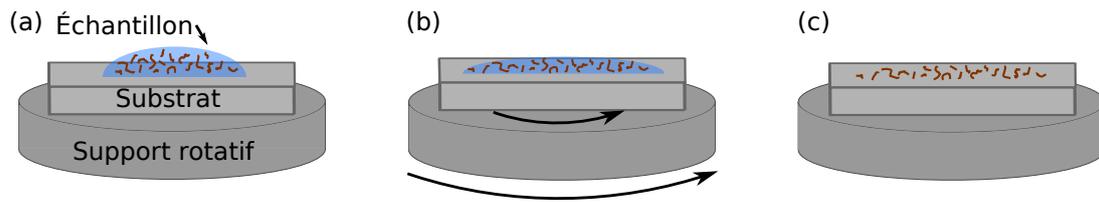


FIGURE 4.8 – Schéma du dépôt par spin coating : (a) dépôt de la solution sur le substrat, (b) mise en rotation du support et étalement de la solution et (c) film formé sur le substrat.

en 2010 à réaliser par spin coating des dépôts sélectifs de feuillets d'oxyde de graphène. Pour ce faire, ils ont fonctionnalisé leurs substrats, les rendant hydrophiles là où l'oxyde de graphène devait être déposé et hydrophobes ailleurs [145]. Cette technique permet de dessiner directement sur substrat des électrodes d'oxyde de graphène qu'il est ensuite possible de réduire.

Les feuillets d'oxyde de graphène sont donc tout d'abord dispersés dans de l'eau. Le choix d'un solvant d'étalement est critique pour permettre le dépôt homogène des feuillets sur un substrat. Il en va de même pour le choix du substrat et de sa nature. Les feuillets d'oxyde de graphène étant hydrosolubles, nous avons choisi de travailler avec des substrats hydrophiles pour réaliser des films en spin coating. Nous avons ensuite déposé la solution sur le substrat, avant de débiter la rotation, composée de deux phases de soixante secondes chacune : la première à une vitesse de 1000 tours par minute, la seconde à 1500 avec tours par minutes, avec une accélération de 400 tours par seconde.

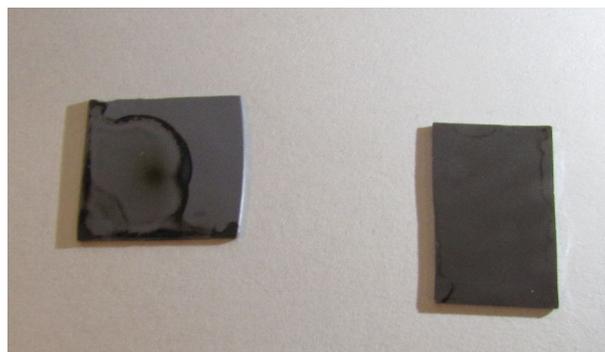


FIGURE 4.9 – Photographie d'échantillons d'oxyde de graphène déposés par spin coating suivant le même protocole à partir d'une solution (gauche) contenant uniquement de l'eau et (droite) contenant un mélange eau-méthanol comme solvant d'étalement.

Nous avons essayé de réaliser des films par spin coating en utilisant deux solutions d'étalement, comme le montrent les photographies de la figure 4.9. La première était une dispersion d'oxyde de graphène dans de l'eau à $c_m = 0.4 \text{ mg.mL}^{-1}$. Nous avons observé que l'eau n'était pas un bon solvant d'étalement pour ce système, les films obtenus n'étant pas homogènes même à l'œil nu. Nous nous sommes donc concentrés sur la seconde

solution, une dispersion d'oxyde de graphène dans un mélange eau/méthanol (1 :5), à $c_m = 0.8 \text{ mg.mL}^{-1}$. La figure 4.10 présente des mesures d'AFM sur un échantillon réalisé en spin coating. À partir de l'image (a), on peut déterminer que l'échantillon est rugueux par rapport à l'épaisseur d'un feuillet, mesurée ici d'environ 1 nm : $r_q = 1.56 \text{ nm}$ pour une zone de $225 \mu\text{m}^2$ (calculée à partir de la formule 2.30). Même si certains feuillets sont à plat par rapport au substrat comme le montre la figure 4.10 (b), ils ne sont pas déposés de manière uniforme à la surface, et des zones de substrat en sont dépourvues. Par ailleurs, on observe également des structures formées par les feuillets épais de plusieurs nanomètres traduisant un empilement de feuillets. Des plis observables en surface suggèrent que du flambage entraîne le redressement des feuillets par rapport au substrat.

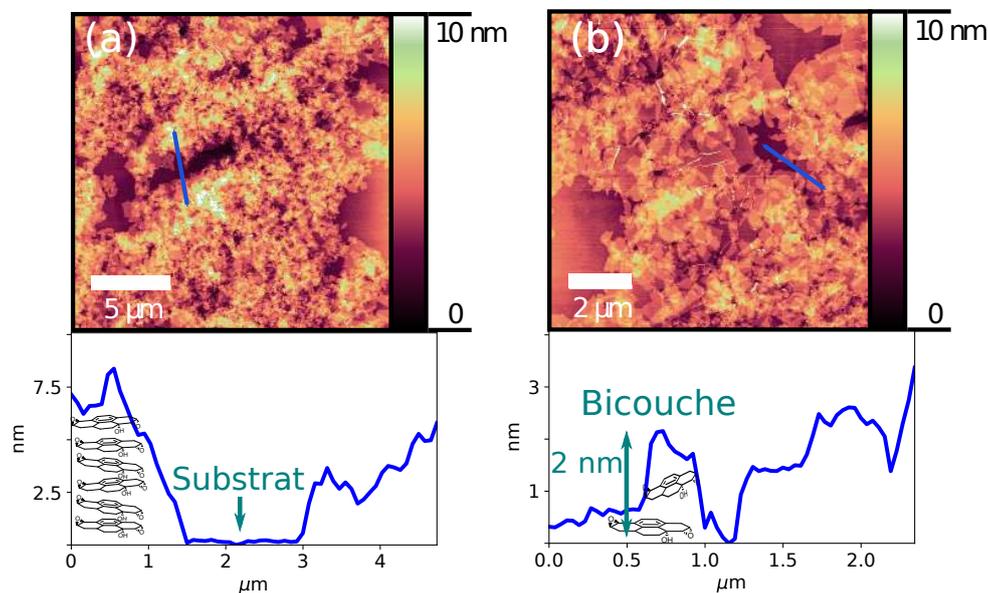


FIGURE 4.10 – Images d'AFM et profils correspondants sur un film d'oxyde de graphène réalisé par spin coating (a) à grande échelle ($25 \times 25 \mu\text{m}^2$) et (b) à moyenne échelle ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) avec représentation schématique possible de l'organisation des feuillets.

Par rapport aux dépôts réalisés en drop casting, la technique de spin coating permet donc de réduire effectivement la rugosité mesurée par AFM et d'obtenir des films composés par un petit nombre de feuillets dans le plan vertical. Néanmoins ces feuillets sont désordonnés, comme le montrent les caractérisations par AFM : l'oxyde de graphène ne recouvre pas entièrement le substrat et des plis "extrinsèques" sont formés à la surface, comme cela avait pu être observé pour les dépôts réalisés en drop casting.

Nous souhaitons étudier les interfaces entre films d'oxyde de graphène et films de liquide ionique, nous avons donc exploré une autre piste pour produire des échantillons mieux contrôlés, en densité comme en épaisseur : les films de Langmuir formés par des feuillets d'oxyde de graphène qui permettent d'obtenir des films minces d'oxyde de graphène une fois transférés selon les procédures de Langmuir Blodgett ou Langmuir Schaefer[155, 156, 157].

4.4 Étude des films réalisés par la procédure de Langmuir

Nous avons tout d'abord caractérisé le système à l'interface air-eau, à l'échelle macroscopique puis à l'échelle nanométrique. Nous avons ensuite transféré les films de feuillets sur des substrats hydrophiles et les avons étudiés par mesures AFM.

4.4.1 À l'interface air-eau

L'oxyde de graphène est un surfactant particulier. Les groupements hydrophiles et hydrophobes qui composent les feuillets coexistent dans le même plan, et la balance amphiphile du matériau va dépendre de la taille des feuillets [157]. Les groupements hydrophiles étant majoritairement répartis sur les bords des feuillets, plus ces derniers seront petits, plus le nombre d'oxygènes sera important relativement au nombre de carbones, rendant les feuillets plus hydrophiles que des feuillets plus grands. Il est aussi possible de varier le pH de la sous-phase pour modifier la balance amphiphile des feuillets : Shih *et al.* ont montré que pour des pH faibles, les groupements carboxyles sont protonés, ce qui rend les feuillets plus hydrophobes. À l'inverse, pour des pH élevés, les groupements carboxyles sont largement déprotonés, les rendant très hydrophiles [158]. Cote *et al.* ont depuis montré la stabilité des feuillets à l'interface huile-eau, puis à l'interface air-eau à pH 7.

4.4.1.1 Concentration critique

De la même manière qu'il est possible de mesurer la Concentration Micellaire Critique pour une solution de tensioactifs, nous avons mesuré une concentration d'équilibre critique pour l'oxyde de graphène en utilisant plusieurs dispersions d'oxyde de graphène, en variant leur temps de sonication. Kim *et al.* ont en effet montré qu'un temps de sonication prolongé diminuait les dimensions latérales des feuillets [157]. Pour chaque solution, nous avons mesuré l'évolution de la pression superficielle en fonction de la concentration. La rupture de pente mesurée correspond donc à la concentration critique pour laquelle la surface est complètement occupée par les feuillets en surface, pour un équilibre thermodynamique entre les feuillets en surface et les feuillets en sous-phase.

La figure 4.11 présente l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration massique pour les deux solutions testées. La différence marquée entre les deux courbes pourrait être liée à la différence de diamètre moyen des feuillets pour nos deux solutions. La solution pour laquelle la rupture de pente arrive à 0.09 mg.mL^{-1} (Dispersion 2) ayant été soniquée moins longtemps que l'autre solution (Dispersion 1), les feuillets qui la composent sont en moyenne plus grands. Il est cependant évident que les feuillets d'oxyde de graphène sont bien des tensioactifs. Ils devraient donc pouvoir former des films de Langmuir à l'interface air-eau. Les deux courbes tendent vers une valeur limite de

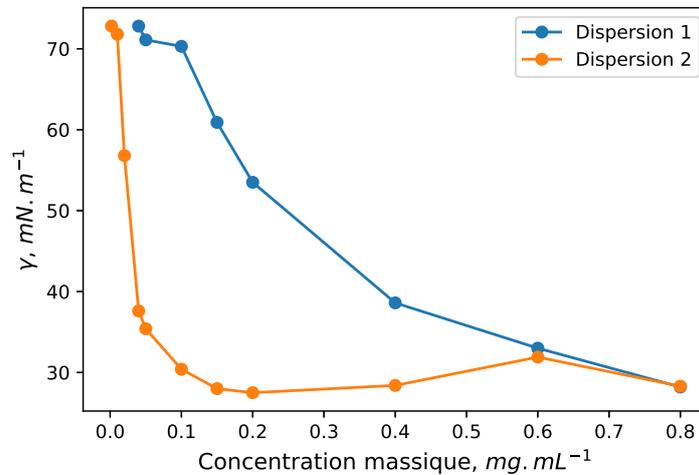


FIGURE 4.11 – Évolution de la tension superficielle γ en fonction de la concentration pour différentes dispersions d'oxyde de graphène à 20°.

$\gamma_c = 30.9 \text{ mN.m}^{-1}$. Pour des concentrations supérieures à 0.8 mg.mL^{-1} , γ ne diminue plus. D'après l'équation 1.3, on peut alors définir, à 20°, une valeur de pression superficielle π_{max} telle que :

$$\pi_{max} = 72.8 - \gamma_c = 42 \text{ mN.m}^{-1}$$

La pression superficielle ne devrait jamais dépasser cette valeur π_{max} , puisqu'elle correspond à la situation dans laquelle l'interface est saturée en feuillets.

4.4.1.2 Description macroscopique à l'interface air-eau

Nous avons réalisé des isothermes de feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air-eau pour obtenir une description thermodynamique de notre système, et essayer de la corrélérer à une organisation des feuillets à l'interface. Les compressions ont été réalisées à différentes vitesses, de 5 à $25 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$, sans observer de modification notable sur les isothermes. La sous-phase utilisée est étai de l'eau ultra-pure.

La figure 4.12 présente une isotherme typiquement obtenue pour ce système ainsi que la compressibilité déduite. La pression superficielle π est tracée en fonction de l'aire de la cuve par millilitre de solution déposé. En effet, une partie des feuillets d'oxyde de graphène coulent dans la sous-phase lorsqu'ils sont déposés à l'interface. On ne connaît donc pas la quantité d'oxyde de graphène à la surface. La balance amphiphile des feuillets n'est pas strictement favorable à leur interfaçage, mais dépend de la taille et de la composition chimique des feuillets [158]. Plus les feuillets sont petits, plus le nombre de groupements hydrophiles divisés par le nombre de groupements hydrophobes va être grand ; plus les feuillets vont être hydrophiles. À l'inverse, plus les feuillets sont grands, plus ils vont être hydrophobes [157], comme mentionné précédemment. La densité de surface décrite par l'aire moléculaire dans le cas de surfactants plus classiques [13] ne peut donc pas être

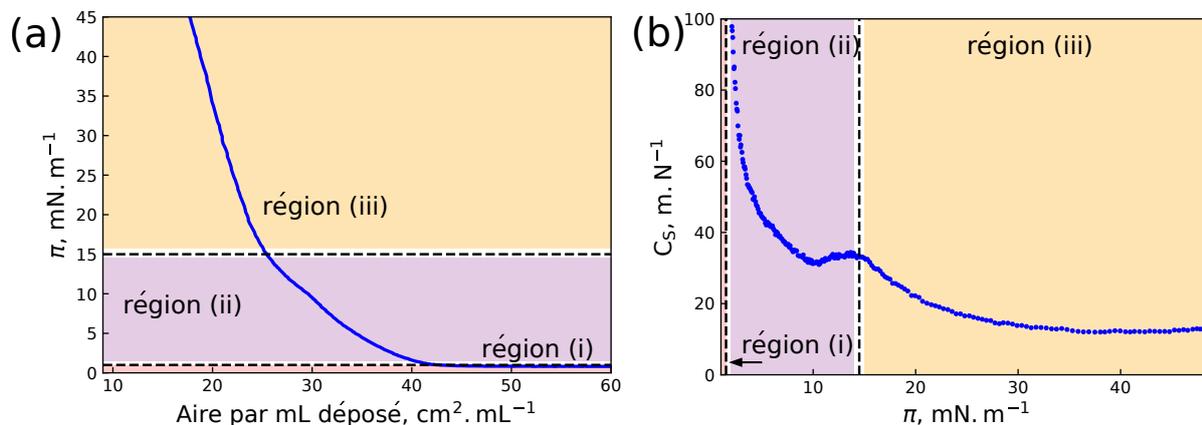


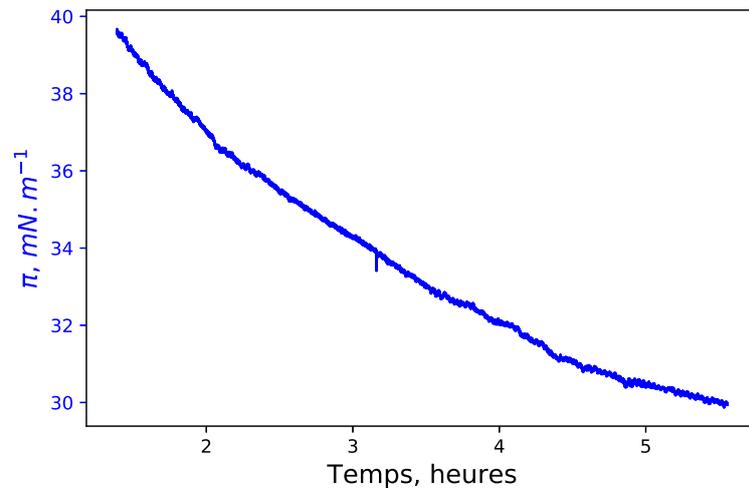
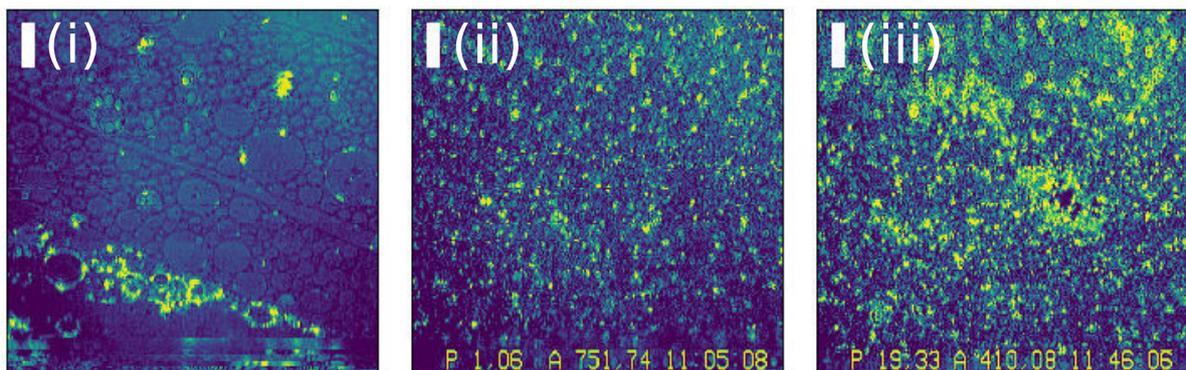
FIGURE 4.12 – (a) Isotherme d'oxyde de graphène et (b) compressibilité du film en fonction de la pression superficielle à l'interface air-eau à 20°

utilisée pour ce système : la pression superficielle va être le seul paramètre dont on pourra se servir.

Trois régions peuvent être décrites d'après l'isotherme et la compressibilité : (i) un plateau à pression superficielle nulle indique la coexistence entre deux phases, l'une diluée et la seconde plus dense. De $\pi = 0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ à $\pi = 15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ (ii), la compressibilité diminue progressivement jusqu'à atteindre une compressibilité $C_s = 33.4 \text{ m} \cdot \text{N}^{-1}$. Enfin (iii), le film subit un changement de compressibilité qui chute jusqu'à $C_s = 12.5 \text{ m} \cdot \text{N}^{-1}$ à $\pi = 40 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. La troisième région correspond donc à une phase condensée. Pour un système standard tel que le dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC), ces compressibilités correspondent à l'existence d'une phase LE puis d'une phase LC à température ambiante [159]. Dans le cas des feuillets d'oxyde de graphène, ces valeurs de compressibilité pourraient plutôt indiquer trois différents régimes : le premier régime (i) est la compression de deux phases dont une est diluée. Il est suivi du régime (ii) correspondant à la percolation des feuillets d'oxyde de graphène. Enfin, le régime (iii) correspond à la compression d'un système plus homogène.

La figure 4.13 présente l'évolution de la pression superficielle en fonction du temps pour une couche comprimée d'oxyde de graphène. La couche en surface a été comprimée jusqu'à atteindre une pression superficielle de $\pi = 39 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, et nous avons enregistré la pression sur une période de cinq heures après le dépôt de l'oxyde de graphène à la surface de l'eau. La variation de pression superficielle $\Delta\pi = 10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ est faible, et doit également être considérée en tenant compte de l'évaporation de l'eau. Cette variation correspond probablement à la relaxation du film, au cours de laquelle les feuillets se réorganisent.

Pour affiner la description du système apportée par l'étude des isothermes, nous avons également réalisé des mesures de BAM, comme présentées sur la figure 4.14. Les images correspondent aux trois régimes décrits d'après l'isotherme. On observe dans la première région (i) la coexistence d'une phase diluée et d'une phase condensée. À souligner que

FIGURE 4.13 – Évolution de la pression superficielle π en fonction du tempsFIGURE 4.14 – Images de BAM sur l'oxyde de graphène à (i) $\pi = 0 mN.m^{-1}$, (ii) $\pi = 1 mN.m^{-1}$ et (iii) $\pi = 19 mN.m^{-1}$.

cette image a été prise avant toute compression, trente minutes environ après le dépôt de l'oxyde de graphène à la surface de l'eau. Cette image est caractéristique, par le fort contraste qui existe entre les différentes zones de l'image, d'une couche très inhomogène en surface. Dès que la pression superficielle commence à monter (ii), dans la seconde région de l'isotherme, le film devient homogène. Il est composé de domaines qui pourraient être, connaissant la résolution de l'appareil (la résolution de la caméra est d'un pixel pour $1.1 \mu m$), des feuillets (dont le diamètre peut aller jusqu'à quelques micromètres). En comprimant jusqu'à atteindre la troisième région de l'isotherme (iii), des surstructures commencent à apparaître. Ces structures induisent une rugosité plus élevée que dans la région (ii).

La description mésoscopique des films de feuillets d'oxyde de graphène adsorbés à l'interface air-eau traduit la transition d'une phase diluée à une phase condensée, suivie de la percolation des feuillets. Ces films d'oxyde de graphène sont-ils organisés à l'échelle

microscopique ? Pour essayer de répondre à cette question, nous avons réalisé deux mesures de diffusion de rayons X sur synchrotrons : la XRR et la GIXD.

4.4.1.3 Réflectivité de Rayons X

La XRR nous permet d'observer les variations de densité électronique perpendiculairement à l'interface air-eau. Les spectres de XRR ont été réalisés sur la ligne de lumière ID10 en maintenant la pression superficielle constante pendant un scan.

4.4.1.3.1 Définition du modèle

Deux études récentes réalisées respectivement par Vorobiev *et al.* [160] et par Buchsteiner *et al.* [161] introduisent les premières mesures de réflectivité de neutrons et de diffusion de neutrons sur des films d'oxyde de graphène déposés sur substrats solides. Les travaux de Vorobiev en particulier présentent une étude de l'hydratation de l'oxyde de graphène. Ils mettent en évidence la forte variation de la distance entre feuillets en fonction de l'humidité relative. De 6 Å en atmosphère sèche, elle augmente à 12 Å lorsque l'atmosphère est saturée d'eau. Ils considèrent alors que 1.4 molécules d'eau sont intercalées entre deux feuillets d'oxyde de graphène en moyenne. Des spectres de RMN ont été réalisés sur l'oxyde de graphène hydraté [125], et montrent que sur une large gamme de températures, le signal mesuré évolue peu : les interactions entre l'eau et les feuillets d'oxyde de graphène sont très fortes, notamment par des liaisons hydrogène avec les oxygènes des époxydes et les hydrogènes des groupements hydroxyles. Une fois les molécules d'eau intercalées entre les feuillets, elles sont donc relativement stables. Des mesures de microscopie locale réalisée par Rezenia *et al.* confirment également cette variation d'épaisseur en milieu hydraté [162].

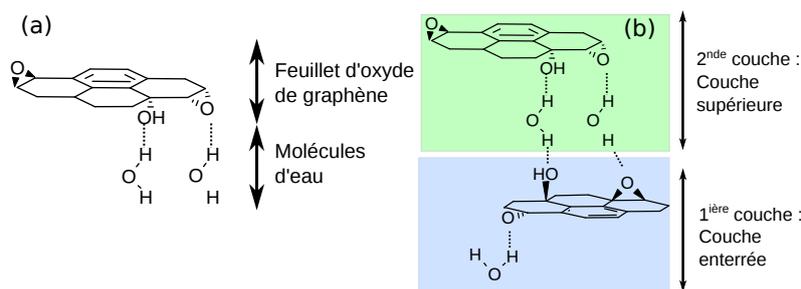


FIGURE 4.15 – (a) Maille élémentaire utilisée pour l'oxyde de graphène et (b) modèle de bicouche proposé.

Nous avons réalisé les spectres de XRR à l'interface air-eau, donc en milieu humide. Il faut donc que nous prenions en compte la présence de ces molécules d'eau dans la définition du modèle qui va être utilisé pour ajuster les courbes de réflectivité obtenues. La maille élémentaire du modèle que nous utilisons est composée de $C_2O_{0.8}H_{0.24} + 1.4(H_2O)$, comme

présenté sur la figure 4.15 (a). Cette composition chimique est choisie indépendamment de la composition chimique réelle des feuillets, que nous n'avons pas déterminée. Cependant, le logiciel que nous utilisons pour modéliser le système permet d'utiliser comme paramètres d'ajustement une densité de diffuseurs, qui nous permet, en la multipliant par la composition chimique, d'obtenir la densité électronique. Le choix de la composition chimique est donc compensé par la densité de diffuseurs. Modifier la formule de la maille élémentaire ne modifierait pas significativement nos paramètres d'ajustement ou le comportement physique du système.

Affinement du modèle

Une fois le modèle défini, nous l'avons utilisé pour ajuster les courbes de réflectivité, en commençant par celle obtenue à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$. La figure 4.16 présente ce spectre de XRR ajusté avec différents paramètres. Les profils de densité obtenus sont présentés en figure 4.17.

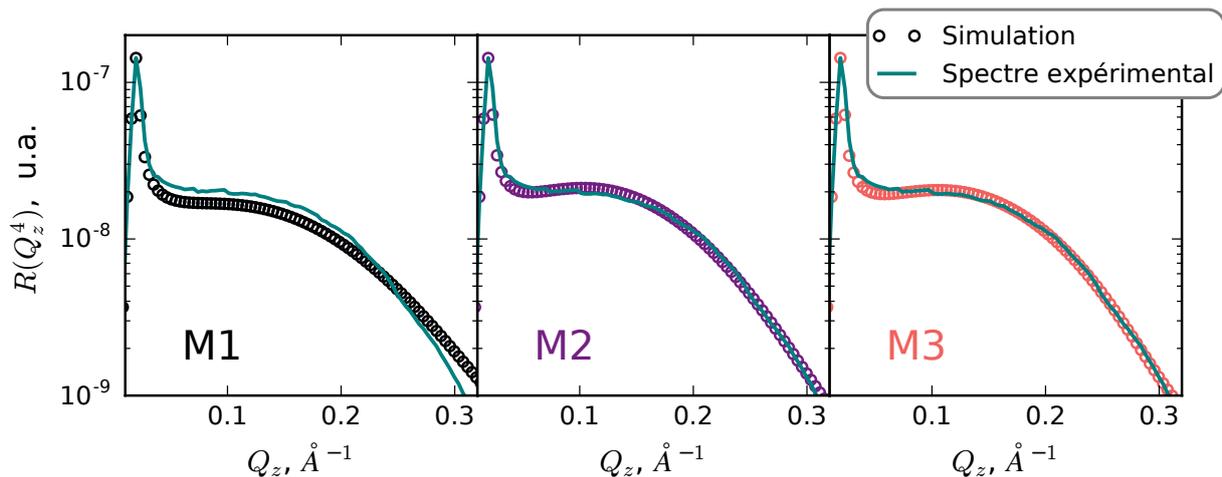


FIGURE 4.16 – Spectre de XRR réalisé à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ ajusté avec les trois modèles.

Nous avons tout d'abord supposé qu'une monocouche de feuillets, même peu dense, pouvait être présente à la surface : nous avons défini le modèle $M1$. Nous avons commencé par créer une couche avec une épaisseur fixée à $10 \pm 2 \text{ \AA}$ (soit l'épaisseur d'un feuillet) et laissé comme paramètres d'ajustement la densité et la rugosité. L'épaisseur a systématiquement convergé vers la valeur maximale de l'intervalle sur lequel nous la laissons varier. Les paramètres obtenus avec notre meilleur ajustement correspondent à une monocouche épaisse ($e = 12 \text{ \AA}$), rugueuse ($\sigma = 7.62 \pm 0.01 \text{ \AA}$) et dense ($\rho = 1.64 \pm 0.01 \text{ g.cm}^{-3}$). Cependant, le modèle décrit très mal ce qui se passe pour des Q_z supérieurs à 0.25 \AA^{-1} . Une épaisseur de l'ordre de celle d'une monocouche ne convient donc pas pour modéliser notre système.

Nous avons donc défini un second modèle, $M2$, en laissant cette fois varier l'épaisseur de la couche. Nous avons obtenu une couche d'une épaisseur de $14.8 \pm 0.3 \text{ \AA}$. La couche

est également rugueuse ($\sigma = 7.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$) et dense ($\rho = 1.60 \pm 0.05 \text{ g.cm}^{-3}$). Calculons la densité maximale ρ_e d'une couche de ce type. La couche comporte 2 atomes de carbone, $(0.8 + 1.4)$ atomes d'oxygène et $(0.24 + 2 \times 1.4)$ atomes d'hydrogène en tenant compte des molécules d'eau liées aux feuillets. Nous connaissons donc la masse molaire d'une maille élémentaire M_e . L'aire occupée par une maille de graphène est de 5.2 \AA^2 , supposons que c'est également le cas pour une maille élémentaire d'oxyde de graphène. On peut donc calculer le volume occupé par une maille élémentaire V_e , grâce à l'épaisseur e obtenue comme paramètre d'ajustement. La densité élémentaire maximale de la maille ρ_e est donc :

$$\rho_e = \frac{M_e}{V_e \mathcal{N}_A} = 1.34 \text{ g.cm}^{-3}$$

Le paramètre ρ obtenu est donc beaucoup trop élevé par rapport au paramètre physique qu'il représente. Cependant, la rugosité importante de la couche suggère que la couche pourrait être plus épaisse. Nous avons donc défini un troisième modèle.

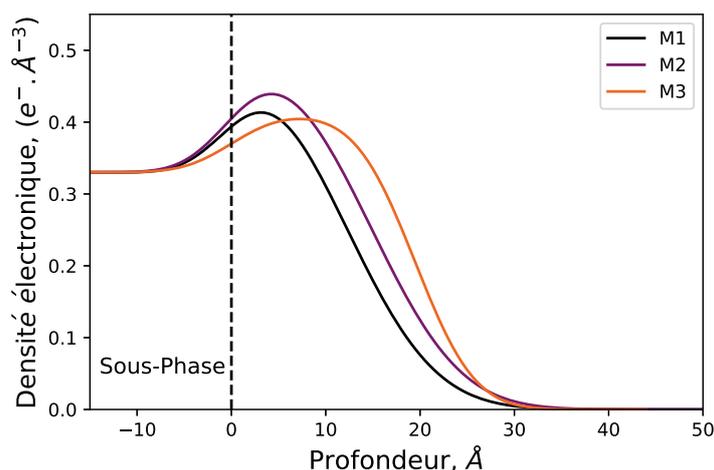


FIGURE 4.17 – Profils de densité obtenus pour l'oxyde de graphène à l'interface air-eau à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$.

En estimant que l'épaisseur pouvait être un multiple de celle d'une monocouche en milieu hydraté, nous avons défini le modèle $M3$. Ce modèle a convergé vers une épaisseur d'environ $e = 19.5 \pm 0.2 \text{ \AA}$, pour une densité de $\rho = 1.3 \pm 0.1 \text{ g.cm}^{-3}$ et une rugosité de $\sigma = 5.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$ pour une pression superficielle de $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$. Comme mentionné précédemment, l'épaisseur d'un feuillet d'oxyde de graphène en atmosphère humide est de l'ordre d'une dizaine d'Ångstrom. La couche de 19.5 \AA obtenue avec notre modèle est donc cohérente avec la présence d'une bicouche à l'interface schématiquement représentée sur la figure 4.15 (b). Nous avons calculé de la même manière ρ_e , la densité maximale pour la maille élémentaire. Elle est cette fois, en considérant l'épaisseur de la couche obtenue, égale à $\rho_e = 1.99 \text{ g.cm}^{-3}$. La densité ρ issue des simulations avec ce modèle est effectivement inférieure à ρ_e .

Compression des feuilletts à l'interface

Nous avons ensuite utilisé ce modèle de bicouche pour ajuster les courbes de réflectivité obtenues à différentes pressions superficielles présentées en figure 4.18. En comprimant, le minimum des oscillations se décale vers les plus petits Q_z , suggérant que la couche en surface devient plus épaisse. La figure 4.18 (a) présente les profils de densité électronique obtenus en utilisant le modèle de bicouche d'oxyde de graphène à l'interface air-eau.

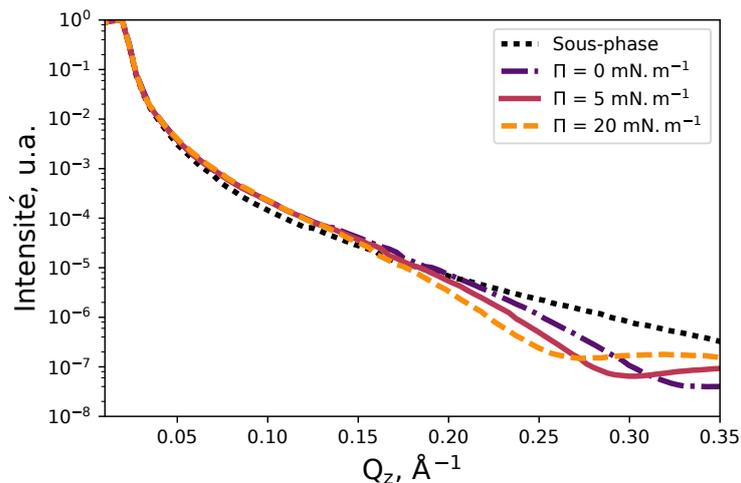


FIGURE 4.18 – Spectres de XRR obtenus pour l'oxyde de graphène à l'interface air-eau à différentes pressions superficielles.

L'évolution des paramètres d'ajustement est présentée dans les figures 4.19 (b) pour le modèle à deux couches. Les paramètres d'ajustement des deux couches doivent être différenciés dès que la pression superficielle commence à augmenter, comme le montrent les profils de densité électronique. La couche à la surface de l'eau est tout d'abord une couche épaisse et rugueuse. Lorsque la pression superficielle augmente, les profils montrent deux couches distinctes. La couche enterrée, dense et peu rugueuse est en contact avec l'eau et la couche supérieure, beaucoup moins dense et très rugueuse, est en contact avec l'air. La couche enterrée ne voit pas son épaisseur modifiée considérablement lorsque la pression superficielle varie de $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ (région (i) de l'isotherme) à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ (région (iii) de l'isotherme), tandis que sa rugosité évolue de 5 à 0.8 Å et sa densité de 1.3 à 1.5 g.cm^{-3} avant de rester plus ou moins constante au passage dans la troisième région. Ceci indique clairement une couche à plat à la surface de l'eau, qui se densifie avec l'augmentation de la pression superficielle. La couche supérieure de feuilletts, en contact avec l'air, voit quant à elle son épaisseur augmenter de 10 Å à 12.5 Å et sa rugosité varier de 5 Å à 6 Å entre la première région (i) et la troisième (iii). Sa densité, de 1.3 g.cm^{-3} dans la première région (i), diminue jusqu'à 1.1 g.cm^{-3} dans la seconde (ii) et la troisième (iii) région. La couche supérieure est donc plus épaisse et plus rugueuse que la couche enterrée, mais sa densité est plus faible.

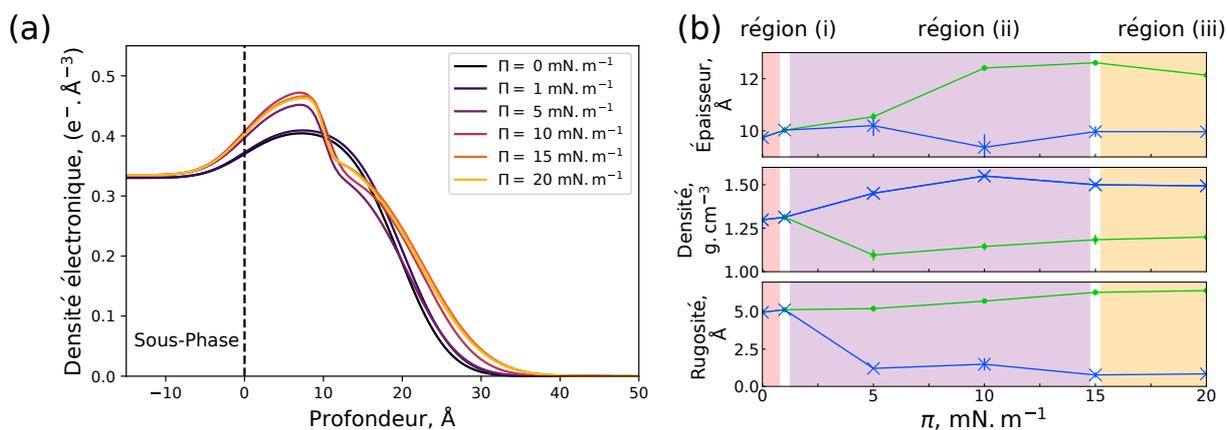


FIGURE 4.19 – (a) Profils de densités électroniques obtenues à différentes pressions superficielles π et (b) évolution de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité en fonction de la pression superficielle π pour le modèle de bicouche.

Afin d'évaluer la stabilité des films d'oxyde de graphène sous faisceau, nous avons également réalisé des mesures de réflectivité à pression superficielle constante et observé l'évolution des paramètres d'ajustement en fonction du temps.

Étude de l'adsorption des feuillets à l'interface air-eau

Nous avons déposé des feuillets d'oxyde de graphène et mesuré pendant cinq heures le signal de réflectivité, à $\pi = 0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. À cette pression, les deux couches du modèle ne sont pas encore différenciées, nous avons donc modélisé l'évolution du système avec une seule couche, comme résumé en figure 4.20.

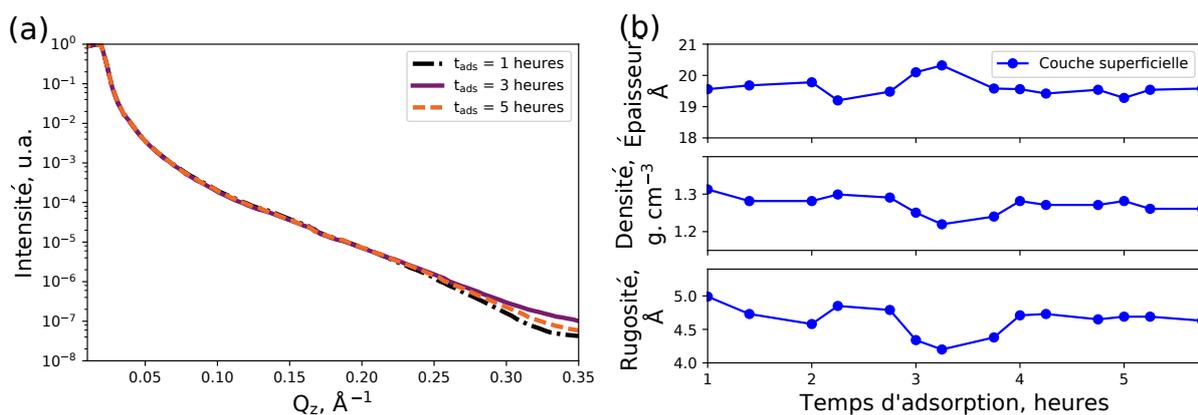


FIGURE 4.20 – (a) Spectres de XRR de l'oxyde de graphène à $\pi = 0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ après différents temps d'adsorption et (b) évolution de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité en fonction du temps pour le modèle de bicouche.

Les différents paramètres du modèle varient peu en fonction du temps : l'épaisseur

reste constante autour de $19.8 \pm 0.8 \text{ \AA}$, la densité autour de $1.27 \pm .07 \text{ g.cm}^{-3}$ et la rugosité $4.6 \pm 0.4 \text{ \AA}$. Ceci est cohérent avec un système qui évolue faiblement en fonction du temps, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.4.1.2. Une fois que les molécules de solvant (méthanol et eau) ont été solubilisées dans la sous-phase ou se sont évaporées, on peut donc considérer que toute évolution du système viendra de la compression et non d'une dégradation sous faisceau ou liée au solvant.

Le modèle que nous proposons pour décrire l'organisation spontanée des films d'oxyde de graphène à l'interface air-eau est celui d'une bicouche. À pression superficielle nulle, les deux couches de feuillets de cette bicouche ne sont pas différenciables. Lorsque la pression superficielle commence à augmenter, dans la région (ii) de l'isotherme, les deux couches doivent être distinguées : celle en contact avec l'eau est composée de feuillets parallèles à la surface de l'eau et est relativement dense et la couche supérieure est composée de feuillets tiltés par rapport à la surface de l'eau. L'épaisseur et la densité de cette couche augmentent avec la pression superficielle, au passage dans la région (iii) de l'isotherme. Après avoir proposé un modèle pour décrire l'évolution de l'organisation microscopique des feuillets d'oxyde de graphène dans le plan perpendiculaire à l'interface, il nous reste à étudier une éventuelle organisation latérale des feuillets. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures de GIXD.

4.4.1.4 Diffraction en incidence rasante

Dans la littérature, des mesures de GIXD ont été réalisées pour de l'oxyde de graphène déposé en multicouche sur substrat solide [163, 164, 165, 166, 167, 168]. Leurs résultats sont présentés dans la table 4.1. Les pics de diffraction obtenus sur ces échantillons sont systématiquement associés à la distance entre feuillets d .

Référence	Espèce	$d, \text{ \AA}$	$C[\text{wt.}\%]$	$O[\text{wt.}\%]$	$H[\text{wt.}\%]$
[168]	Graphite	3.36	> 99.40	< 0.5	< 0.05
[168]	GO	5.74	~ 62.55	36.60	0.86
[165]	GO	8	~ 61	~ 39	< 1
[165]	GO	9	~ 63	~ 37	< 1
[165]	GO	9.5	~ 69	~ 31	< 1
[169]	GO	8.3	N.I.	N.I.	N.I.
[166]	GO	7.77	N.I.	N.I.	N.I.

TABLE 4.1 – Pics mesurés en GIXD sur différents échantillons d'oxyde de graphène déposés sur substrats solides (N.I. : Non Indiqué).

On remarque que le degré d'oxydation, qui est traduit ici par le pourcentage d'atomes d'oxygène composant les feuillets, modifie la distance entre feuillets. Il faudra d'autant

plus tenir compte de ce phénomène que nous travaillons en milieu humide. On remarque également que pour des compositions chimiques équivalentes, les distances entre feuillets peuvent varier d'un facteur 1.6 [165, 168].

Nous avons réalisé des mesures de GIXD à l'interface air-eau sur la ligne de lumière ID10 et sur SIRIUS, en maintenant la pression superficielle constante.

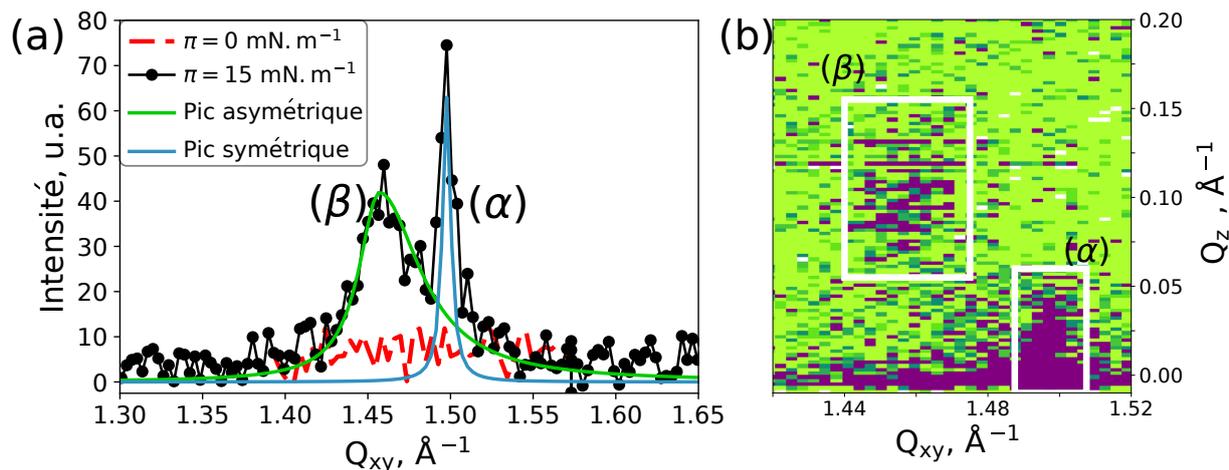


FIGURE 4.21 – (a) Spectres de GIXD de l'oxyde de graphène à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ et à 15 mN.m^{-1} et (b) carte de diffraction de ces pics.

Aucun pic de diffraction n'a été observé avant que la pression superficielle n'augmente, comme présenté sur la figure 4.21 (a). Ceci suggère que pour le premier régime de compressibilité (i), la densité de feuillets à l'interface air-eau est trop faible pour que son organisation éventuelle soit détectable à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$. Pour les régimes (ii) et (iii), deux pics présentés en figure 4.21 peuvent être observés. Le premier que nous appellerons (α) est un pic symétrique, centré en $Q_{xy} = 1.497 \text{ \AA}^{-1}$ et en $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$, avec une largeur à mi-hauteur $\Delta Q_{xy} = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$, ajusté au moyen d'une fonction lorentzienne. Le second pic, (β) , centré en $Q_{xy} = 1.450 \text{ \AA}^{-1}$ et en $Q_z = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ est asymétrique et étendu vers les grands Q_{xy} . Nous l'avons ajusté avec deux fonctions lorentziennes partielles. Celle à petits Q_{xy} a une largeur à mi-hauteur $\Delta Q_{xy1} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. Celle à plus grands Q_{xy} a une largeur à mi-hauteur $\Delta Q_{xy2} = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Cette forme asymétrique, appelée "pic de Warren" [40, 170] est caractéristique des structures lamellaires texturées [171, 172]. La forme du pic (β) suggère donc deux choses :

1. Ce pic est un pic de Warren. Il décrit donc une structure à l'intérieur du plan des feuillets : il s'agit de l'organisation de plans (hk0) des feuillets d'oxyde de graphène.
2. Le pic (β) n'est pas centré en $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Le plan de diffraction de cette structure n'est pas, en moyenne, perpendiculaire à l'interface air-eau.

Le premier et le second point sont en accord : la structure à l'origine du pic de Warren possède une distribution d'orientations. Si toutes les orientations étaient accessibles, le

plan de diffraction pourrait être, en moyenne, perpendiculaire à la surface de l'eau : le pic (β) pourrait être centré autour de $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$. Cependant la présence de cette surface d'eau empêche l'adoption de certaines orientations par la structure. En moyenne le plan de diffraction de la structure ne peut donc pas être perpendiculaire à la surface de l'eau : le pic de diffraction est donc centré en $Q_z \neq 0 \text{ \AA}^{-1}$.

Ces résultats peuvent être interprétés comme la coexistence de deux réseaux. Le premier, associé au pic (α), décrit une structure parallèle à la surface de l'eau ayant une distance entre plans $d_\alpha = 4.20 \text{ \AA}$ en supposant qu'il s'agisse d'un réseau hexagonal. Le pic (β) est quant à lui associé à un ensemble de réseaux bidimensionnels non parallèles entre eux et dont l'orientation moyenne est inclinée par rapport à la surface de l'eau. En supposant également que ces réseaux sont hexagonaux, leur distance moyenne entre plans est $d_\beta = 4.31 \text{ \AA}$. Le pic (β) traduit une organisation des plans (hk0) des feuillets. La distance moyenne entre plans diffractants obtenue pour le pic (α) est également trop faible pour décrire l'organisation entre feuillets : nous travaillons en milieu humide, ce qui amène l'épaisseur des feuillets à des dimensions de l'ordre de 10 \AA [160]. Cette valeur de 4.20 \AA est également trop faible relativement à celles présentées dans le tableau 4.1 pour être la signature d'une distance entre feuillets. Le pic (100) du graphite indique une distance entre plans diffractants de 2.12 \AA [173, 174]. Les distances mesurées pourraient alors des pics (200) des feuillets.

4.4.1.5 Discussions sur l'organisation des films à l'interface air-eau

Le paramètre du réseau de la couche supérieure d_β est plus grand que celui de la couche inférieure d_α . Vérifions que la quantité de matière est bien conservée entre la couche enterrée (de densité ρ_α , d'épaisseur e_α , de surface S_α et de volume V_α) et la couche supérieure (de densité ρ_β , d'épaisseur e_β , de surface S_β et de volume V_β). Les surfaces S_α et S_β sont déterminées à partir des paramètres de maille des réseaux hexagonaux. Si les quantités de matière des deux couches sont égales, on aura donc :

$$\rho_\alpha V_\alpha = \rho_\beta V_\beta \quad \Longleftrightarrow \quad \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} = \frac{V_\alpha}{V_\beta}$$

À $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, on a :

$$\frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} = \frac{1.2}{1.5} = 0.80 \quad \text{et} \quad \frac{V_\alpha}{V_\beta} = \frac{S_\alpha e_\alpha}{S_\beta e_\beta} = \frac{(4.2)^2 \times 10}{(4.31)^2 \times 1.2} = 0.79$$

$$\text{i.e. } \rho_\alpha V_\alpha \sim \rho_\beta V_\beta$$

La différence de paramètres de maille des deux couches est donc cohérente avec l'évolution de leur densité respective : la densité de la couche enterrée est plus élevée que la densité de la couche supérieure parce que chaque feuillet de cette dernière occupe plus d'espace que ceux de la couche enterrée.

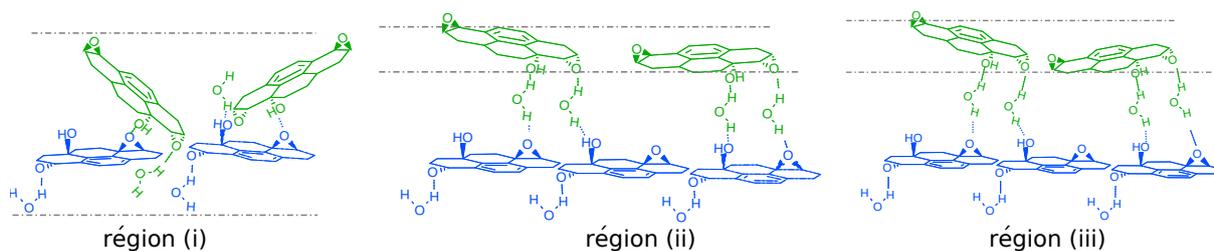


FIGURE 4.22 – Représentation schématique de l'évolution de la bicouche à l'interface air-eau pour les trois régions décrites par l'isotherme.

À partir des résultats issus des isothermes, des expériences de XRR et de GIXD, un modèle (résumé sur la figure 4.22) peut être proposé pour décrire le comportement des feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air-eau pendant la compression :

- (i) Pour de faibles densités de surface, le film est composé de feuillets d'oxyde de graphène dispersés à la surface de l'eau. La XRR indique la présence d'une bicouche à la surface. Cependant la densité est trop faible pour qu'on observe des pics de diffraction.
- (ii) Quand la densité devient suffisamment élevée, de $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ jusqu'à $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, le film en surface est composé d'une bicouche de feuillets d'oxyde de graphène, chaque couche ayant une épaisseur d'environ 10 \AA . La compressibilité élevée $C_s = 33.4 \text{ m.N}^{-1}$ est cohérente avec le passage de feuillets au-dessus d'une couche enterrée étalée à plat par rapport à l'interface. Ces deux couches peuvent être associées aux deux pics de diffraction (α) et (β). Le premier pic est associé à la couche enterrée. Il est caractéristique d'une couche à plat par rapport à l'interface. Le second pic, associé à la couche supérieure, est la signature d'une texturation des feuillets d'oxyde de graphène liée à leur désorientation par rapport à la surface de l'eau : en montant sur la couche enterrée, les feuillets sont moins bien organisés.
- (iii) Enfin à plus hautes pressions superficielles, la couche supérieure tiltée devient plus épaisse, plus dense et rugueuse, tandis que la couche enterrée reste à plat à la surface de l'eau. La compressibilité faible $C_s = 12.5 \text{ m.N}^{-1}$ est cohérente avec un système très dense et rigide. La couche inférieure ne peut pas être comprimée davantage, tandis que la couche supérieure se réorganise.

Nous avons ensuite essayé de transférer ces films d'oxyde de graphène sur substrats solides et étudié la manière dont les feuillets s'organisent à la surface du substrat solide en fonction de la pression superficielle.

4.4.2 À l'interface air-substrat solide

Mercedes Velázquez *et al.* ont montré en 2015 que les transferts réalisés en Langmuir Schaefer présentent un taux de couverture du substrat plus faible que ceux réalisés en Langmuir Blodgett. De par la géométrie du dépôt, les transferts en Langmuir Schaefer

sont dépendants de la composition chimique des feuillets d'oxyde de graphène [155], un paramètre que nous ne contrôlons pas pour nos échantillons. Par ailleurs, Harrison *et al.* ont montré que les transferts en Langmuir Blodgett étaient mieux contrôlés sur substrats hydrophiles que sur substrats hydrophobes [175]. Nous avons donc choisi de réaliser des transferts par la procédure de Langmuir Blodgett sur des wafers de silicium oxydés (donc hydrophiles) afin de s'affranchir de ces problèmes.

4.4.2.1 Transferts en fonction de la pression superficielle

La figure 4.23 présente des images d'AFM réalisées sur des films d'oxyde de graphène transférés sur substrat hydrophile (SiO_2) à différentes pressions superficielles à $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Chaque transfert a été réalisé à pression constante. Pour chaque transfert, le taux de transfert 2.1 est caractéristique d'un bon transfert ($\tau > 0.9$).

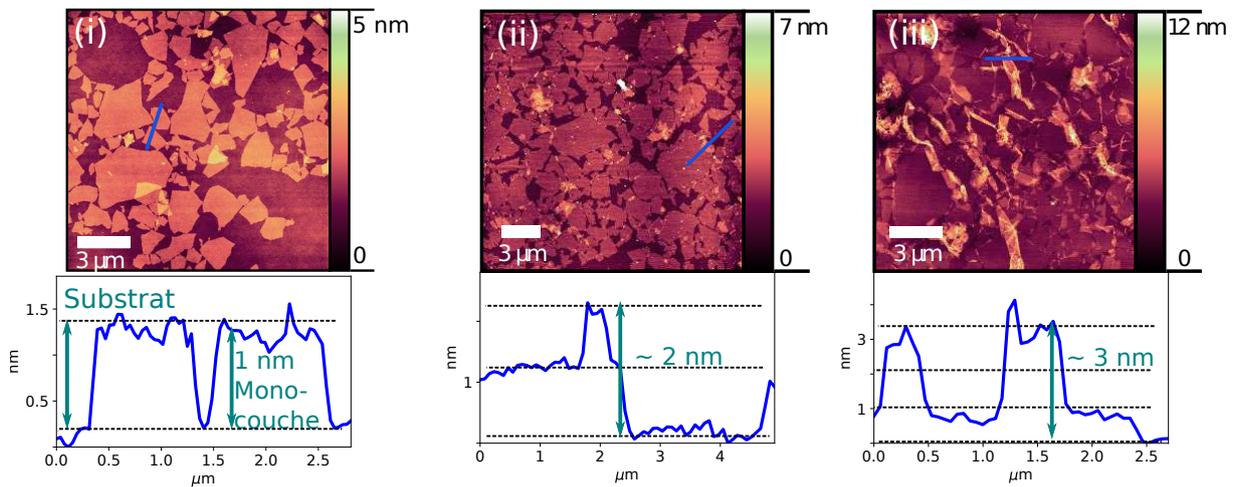


FIGURE 4.23 – Cartes de topologie d'AFM et profils correspondants réalisés sur un film d'oxyde de graphène réalisé en Langmuir Blodgett à (i) $\pi_d = 0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, (ii) $\pi_d = 10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et (iii) $\pi_d = 20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Pour le transfert correspondant au premier régime de compressibilité (i) réalisé à $\pi_d = 0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et à une aire $A_1 = 45 \text{ cm}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$, le substrat n'est pas entièrement couvert (appelons κ le taux de couverture. On a ici $\kappa_1 = 53\%$) par les feuillets et des feuillets isolés peuvent être observés. Ceci nous permet de mesurer l'épaisseur d'un feuillet : $d \sim 10 \text{ \AA}$. Cette valeur est en accord avec le paramètre que nous avons utilisé dans notre modèle de XRR. La rugosité est faible pour ce transfert : $r_q = 0.56 \text{ nm}$ (calculée d'après la formule 2.30) sur une zone de 225 \mu m^2 . Pour le second régime (ii), le transfert a été réalisé à $\pi_d = 10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et à une aire $A_2 = 28 \text{ cm}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$. Le taux de couverture du substrat augmente (à $\kappa_2 = 82\%$) et des domaines de bicouche commencent à apparaître au niveau des bords des feuillets. La rugosité est cette fois de $r_q = 0.96 \text{ nm}$. Finalement pour le transfert réalisé à $\pi_d = 20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et à une aire $A_3 = 23 \text{ cm}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$, correspondant au troisième régime (iii), le substrat est entièrement couvert (à $\kappa_3 = 100\%$ donc) par

les feuillets et des régions de multicouches peuvent être observées. Des plis commencent également à apparaître à la surface. L'empilement des feuillets induit une rugosité plus élevée dans cette région que dans la précédente ($r_q = 1.33 \text{ nm}$).

Les variations d'aire sont corrélées aux variations du taux de couverture du substrat :

$$A_1\kappa_1 = 23.8 \quad A_2\kappa_2 = 23.0 \quad A_3\kappa_3 = 23.0$$

Durant le transfert, on observe donc que la même proportion de feuillets est transférée, quelle que soit la pression superficielle.

Finalement, l'évolution du taux de couverture des substrats et de la rugosité avec la pression superficielle nous offrent un contrôle fin sur les transferts de monocouche d'oxyde de graphène.

4.4.3 Discussion sur les films de Langmuir d'oxyde de graphène

Si les expériences réalisées à l'interface air-eau suggèrent l'organisation d'une bicouche de feuillets d'oxyde de graphène, les mesures d'AFM pour les films transférés par la procédure de Langmuir Blodgett permettent d'observer une monocouche dans les deux premières régions de l'isotherme.

Supposons que cette monocouche est le résultat de l'étalement des deux couches de feuillets sur le substrat. Intéressons-nous en particulier au film transféré dans la seconde région de l'isotherme, dont la topologie est représentée en figure 4.23 (ii). Les feuillets sont denses, couvrant 82% de la surface du substrat. Si l'organisation observée sur substrat solide est le résultat de l'étalement des deux couches de feuillets sur le substrat, il faut que la densité superficielle de la bicouche à la surface de l'eau soit deux fois inférieure à celle de la monocouche transférée sur substrat solide. Ceci n'est pas cohérent avec nos caractérisations à l'interface air-eau : la bicouche, et en particulier la couche parallèle à la surface de l'eau, sont pour des pressions non nulles et inférieures à $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, denses et couvrent la surface de l'eau. La bicouche ne peut donc pas s'étaler sans que l'on observe des recouvrements de feuillets. Une explication possible serait le drainage des feuillets pendant le transfert : seuls les feuillets parallèles à la surface de l'eau sont bien transférés sur le substrat. Les feuillets sont en effet reliés par des liaisons hydrogène établies entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles des feuillets. Si l'on suppose que les feuillets composant la couche supérieure sont plus hydrophobes que ceux composant la couche au contact de l'eau, il est réaliste de supposer que ces feuillets, trop hydrophobes, ne peuvent pas être transférés sur un substrat hydrophile du fait de la trop faible densité de liaisons hydrogène. Ceci suggère que l'hydratation des feuillets joue un rôle central dans leur manipulation et leurs utilisations.

Par ailleurs, les isothermes et les dépôts ont été réalisés avec plusieurs dispersions d'oxyde de graphène différentes, ce qui montre la reproductibilité de cette technique de dépôt, sans contrôle précis du matériel de base.

Nous sommes désormais capables d'obtenir des monocouches d'oxyde de graphène et de contrôler la densité de feuillets sur le substrat : nous pouvons donc obtenir des films continus d'oxyde de graphène. Cependant, l'oxyde de graphène est un matériau isolant [137]. La présence de groupements oxydés (acide carboxylique, hydroxyles, cétones ...) sur les bords des feuillets ne permet pas un transport des électrons corrects. L'oxyde de graphène peut néanmoins être réduit et fournir un graphène de qualité, par voie chimique, physique ... [135] comme évoqué précédemment. Nous avons cherché une technique qui nous permettrait de réduire de l'oxyde de graphène tout en caractérisant des propriétés de l'échantillon telles que la topologie. Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité de réduire l'oxyde de graphène au moyen d'une nouvelle technique : la réduction électrochimique de l'oxyde de graphène grâce à une pointe conductrice d'AFM.

4.5 Réduction des films

Pour réaliser des mesures de courant tunnel, il faut mettre en place une différence de potentiels entre la pointe et la surface de l'échantillon. Nous avons essayé d'utiliser cette différence de potentiels pour provoquer la réduction du film d'oxyde de graphène, en se servant de la surface d'oxyde de graphène comme électrode et de la pointe conductrice d'un AFM couplé à un Microscope à Effet Tunnel comme contre-électrode. La première question que nous nous sommes posée a été "Est-il possible de mesurer des courants tunnel sur un film d'oxyde de graphène?". Notre premier échantillon a été un film d'oxyde de graphène déposé par spin coating sur dioxyde de silicium. Nous avons ensuite cherché à savoir quelle était la direction privilégiée de la conductivité. Les électrons circulent-ils entre les épaisseurs de feuillets? Ou circulent-ils le long des feuillets, dans le plan horizontal? Nous avons utilisé des échantillons réalisés en Langmuir Blodgett sur une surface d'or (donc conductrice), avant de travailler avec des films d'oxyde de graphène réalisés en Langmuir Blodgett sur SiO_2 (donc une surface isolante).



FIGURE 4.24 – Image de microscopie optique de la position de la pointe par rapport à la surface de l'échantillon.

Pour tous les échantillons, le contact électrique entre la surface de l'échantillon et le support conducteur a été réalisé à l'aide d'une couche de laque d'argent. La résistance ohmique entre le support et la laque a été vérifiée comme étant strictement inférieure à

5 Ω au moyen d'un multimètre avant de réaliser les mesures de TUNA. Les mesures ont ensuite systématiquement été réalisées en maintenant la pointe à une distance de l'ordre de quelques dizaines de micromètres de la laque d'argent, comme présenté sur la figure 4.24.

4.5.1 Films déposés par spin coating sur SiO_2

Nous avons réalisé nos premières mesures de TUNA sur des films d'oxyde de graphène déposés en spin coating en suivant le protocole décrit dans la section 4.3.2. La probabilité d'imager des feuillettes isolés est bien plus faible pour des films réalisés par spin coating que pour des transferts réalisés par la procédure de Langmuir Blodgett. Afin d'étudier la conductivité de surface de films d'oxyde de graphène, nous avons donc choisi de commencer les mesures de TUNA avec des échantillons réalisés par spin coating.

Afin d'étudier l'influence de la tension appliquée à l'échantillon sur ses propriétés de conductivité, nous avons suivi le protocole suivant (représenté schématiquement en figure 4.25) :

0. Pour une différence de potentiels nulle entre la pointe et l'échantillon, on réalise une simple mesure d'AFM pour vérifier que la conductivité est nulle sur une zone (Z_2) de $10 \times 10 \mu m^2$. Les mesures sont présentées sur la figure 4.26 (a).
1. On applique ensuite une tension de l'échantillon $V_1 = -9.5 V$ sur la zone centrale (Z_1) de $5 \times 5 \mu m^2$.
2. En diminuant la différence de potentiels $V_2 = -7 V$, on réalise à nouveau ces mesures sur la zone (Z_2).

Ces étapes correspondent à la réduction de l'oxyde de graphène. Nous avons ensuite réalisé des mesures de TUNA en changeant le signe de la tension appliquée à l'échantillon, afin d'observer si la surface de l'échantillon reste conductrice même dans des conditions non réductrices.

3. En agrandissant à nouveau la zone de scan (Z_3) de $15 \times 15 \mu m^2$ pour observer des différences de conductivité en fonction du traitement appliqué à la surface, on applique une tension positive à l'échantillon $V_3 = +2 V$. Les mesures sont présentées sur la figure 4.26 (b).
4. Enfin, on applique une tension positive élevée à l'échantillon $V_4 = +7.6 V$. Les mesures sont présentées en figure 4.26 (c).

La figure 4.26 présente les mesures de TUNA réalisées. En n'appliquant aucune différence de potentiels entre la pointe et l'échantillon tout en balayant une zone (Z_2), on ne mesure aucun courant comme le montre la figure 4.26 (a). La rugosité (calculée d'après la formule présentée 2.30) est alors de $r_q = 2.44 nm$ pour une surface de $10 \times 10 \mu m^2$.

Les mesures présentées en figure 4.26 (b) ont été réalisées avec une différence de potentiels $\Delta V_3 = +2 V$ sur la zone (Z_3) (qui contient les zones (Z_1) et (Z_2)). Sur l'image

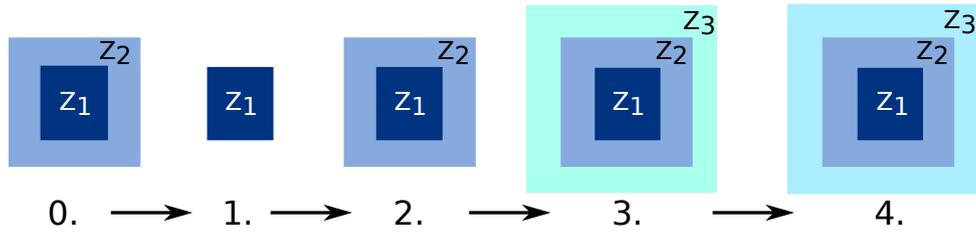


FIGURE 4.25 – Représentation schématique du protocole appliqué pour les mesures de TUNA sur le film d'oxyde de graphène réalisé en spin coating sur SiO_2 .

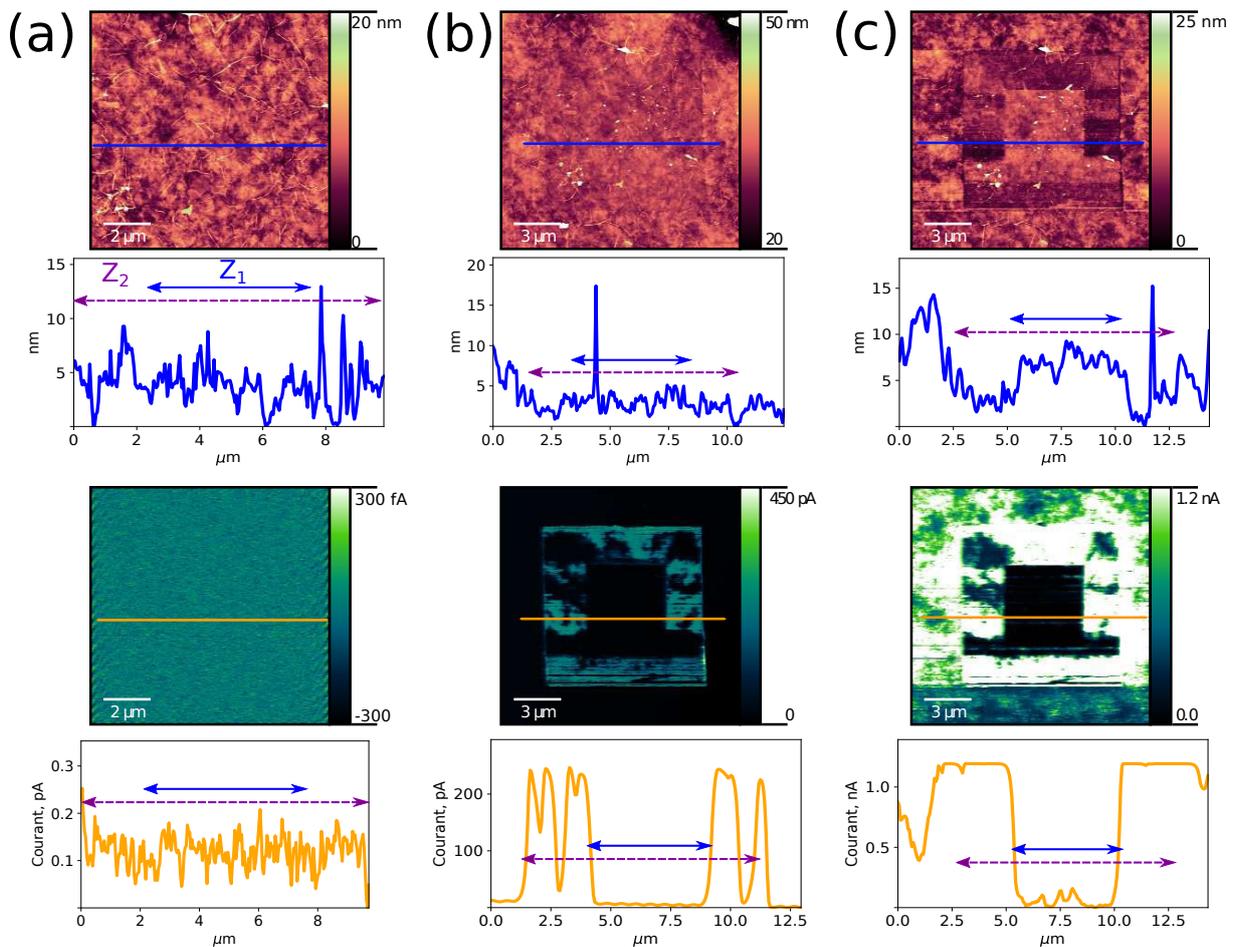


FIGURE 4.26 – Cartes de topologie (haut) et de courants tunnel (bas) et profils correspondants réalisés en TUNA sur un film d'oxyde de graphène réalisé par spin coating sur SiO_2 à (a) $\Delta V = 0 V$, (b) $\Delta V = +2 V$ et (c) $\Delta V = +7.6 V$.

de topologie, on remarque que les zones (Z_1) et (Z_2) ont été modifiées : des défauts ayant une épaisseur d'une dizaine de nanomètres sont présents à la surface de l'échantillon. La rugosité sur cette zone de $10 \times 10 \mu m^2$ a augmenté jusqu'à $r_q = 4.01 nm$. Le film d'oxyde de graphène a donc été modifié par l'application de différences de potentiel négatives puis positives. Pour les mesures de conductivité, on remarque qu'aucun courant n'est

mesuré pour la zone centrale (Z_1) qui a été soumise à des tensions élevées ($V_1 = -9.5 V$) puis modérées ($V_2 = -7 V$). La zone (Z_2) qui n'a elle été soumise qu'à des tensions négatives modérées (V_2), conduit. Les intensités des courants mesurés ici varient autour d'une centaine de pA , bien que de manière non uniforme : certains domaines dans (Z_2) présentent une conductivité nulle (ou inférieure à la résolution du pré-amplificateur, de l'ordre du picoampère dans cette gamme de mesures).

Nous avons ensuite réalisé des mesures en appliquant une différence de potentiels $\Delta V_4 = +7.6 V$ sur la zone (Z_3), comme présenté en figure 4.26 (c). La zone externe (Z_3) de même que la zone (Z_2) conduisent à présent, avec des intensités allant jusqu'à saturer le pré-amplificateur pour la gamme de mesure de courants choisie, *i.e.* $I > 1.2 nA$. La zone (Z_1) en revanche ne conduit pas. La rugosité sur la zone centrale de $10 \times 10 \mu m^2$ composée de ($Z_1 + Z_2$) est maintenant de $r_q = 4.12 nm$.

Il semble donc possible de rétablir partiellement la conductivité des films d'oxyde de graphène tout en définissant les zones conductrices grâce à cette technique. L'étude de l'évolution de la topologie *in situ* est également possible : nous avons observé que la surface était modifiée lors de l'application successive de différences de potentiel élevées entre la pointe et l'échantillon. Cependant, un très grand nombre de questions subsistent. Est-ce que la réduction forte de la zone (Z_1) a détruit les liaisons sp^2 du réseau de graphène, créant des feuillettes plus petits et augmentant les joints de grain ? Pourquoi est-ce que la zone (Z_3), qui n'a jamais été soumise à une différence de potentiels négative, conduit-elle ? Est-ce en réalité des effets de charges locales ? Si c'est le cas, pourquoi et comment viendraient elles modifier la surface de l'échantillon ? Et si ce n'est pas le cas, comment se font les chemins de conduction entre la laque d'argent (qui assure le contact entre la surface de l'échantillon et la platine conductrice) et la zone réduite ? La conductivité mesurée est-elle dans le plan des feuillettes (conductivité "horizontale"), ou entre feuillettes (conductivité "verticale") ?

4.5.2 Films déposés par Langmuir Blodgett sur or

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons tout d'abord réalisé des mesures de TUNA sur des films d'oxyde de graphène déposés par Langmuir Blodgett sur une couche d'or évaporé d'environ $400 nm$ d'épaisseur sur une lame de microscope. Le transfert en Langmuir Blodgett sur or permet d'obtenir des films minces d'oxyde de graphène sur substrat conducteur. Nous avons commencé par caractériser le substrat. Le substrat a uniquement été nettoyé à l'éthanol pour ne pas endommager la couche d'or de surface, avant la mesure sur substrat seul et avant le transfert.

4.5.2.1 Caractérisation du substrat

La figure 4.27 présente des mesures de TUNA réalisées sur le substrat. Ces mesures nous permettent d'estimer la rugosité moyenne du substrat sur lequel nous allons par la suite réaliser un dépôt d'oxyde de graphène : $r_q = 2.29 nm$ pour une surface de $25 \mu m^2$.

Cette rugosité est induite par la polydispersité des cristallites d'or observées : le diamètre des domaines varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres comme nous le montrent les profils de topologie extraits. L'ordre de grandeur de la rugosité du substrat est supérieur à celui de l'épaisseur d'un feuillet d'oxyde de graphène.

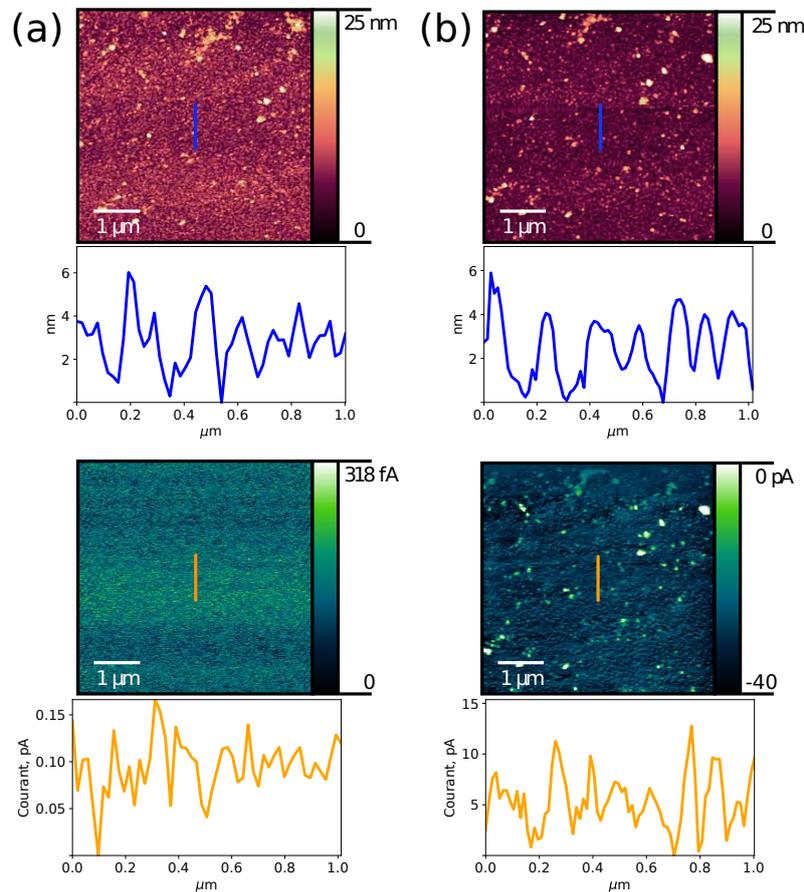


FIGURE 4.27 – Cartes de topologie (haut) et de courants tunnel (bas) et profils correspondants réalisées en TUNA sur un substrat d'or à (a) $\Delta V = 0 V$ et (b) $\Delta V = -8 V$.

Les intensités mesurées lorsqu'une différence de potentiels nulle est appliquée entre la pointe et la surface de l'échantillon sont de l'ordre de la centaine de femtoampères, comme le présente la figure (a). Ces valeurs d'intensité sont inférieures à la résolution du TUNA ($\sim 1 pA$ [176]) pour les mesures de courant dans cette gamme de mesures, ce qui est attendu pour une différence de potentiels nulle. Lorsqu'on applique une différence de potentiels $\Delta V = -8 V$, on mesure des courants dont l'intensité moyenne est de $-28.72 pA$. De fait, les courbes I-V confirment le fait que l'or conduit dès qu'on applique une différence de potentiels, comme présenté dans la figure 4.28. On remarque que la surface d'or conduit jusqu'à rapidement saturer le pré-amplificateur (*i.e.* $I > 5 nA$) : l'or est donc bien un matériau conducteur. Ceci étant vérifié, nous pouvons donc utiliser cette technique pour caractériser le film d'oxyde de graphène déposé sur la surface d'or.

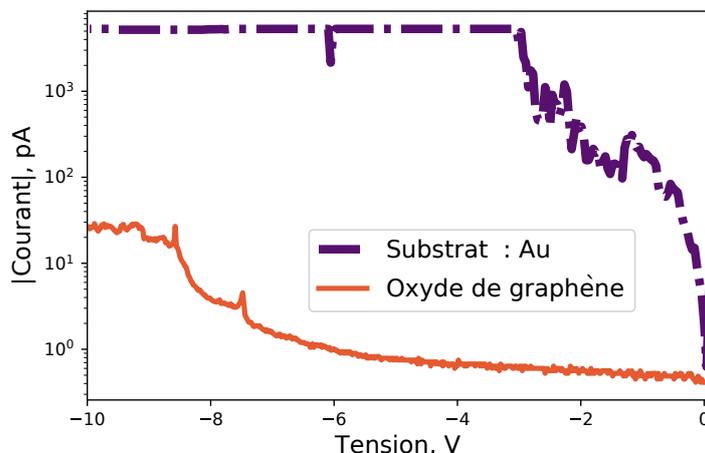


FIGURE 4.28 – Courbes I-V réalisées sur l'or et sur un film de GO transféré en Langmuir Blodgett à $\pi_d = 15 \text{ mN.m}^{-1}$ sur or.

4.5.2.2 Mesures sur le film de GO déposé sur or

La figure 4.29 montre des mesures AFM réalisées sur un dépôt d'oxyde de graphène sur or. Le dépôt a été réalisé par la procédure de Langmuir Blodgett à $\pi_d = 15 \text{ mN.m}^{-1}$. Comme nous venons d'en parler, la rugosité élevée du substrat par rapport à la dimension verticale des feuillets rend les mesures de topologie plus difficiles à interpréter que pour les dépôts sur SiO_2 . Nous avons réalisé le transfert à $\pi_d = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, soit dans le troisième régime de la compression de l'oxyde de graphène à l'interface air-eau. Ce régime correspond au recouvrement des feuillets et à l'apparition de plis à la surface des films transférés (4.4.2.1). Ces plis nous permettent, grâce aux variations de hauteur qu'ils impliquent, de repérer les feuillets. Le transfert est cependant délicat car les interactions favorables au transfert entre bords hydrophiles de feuillet et surface hydrophile du substrat n'existent pas [175]. Les films transférés sur des substrats d'or sont donc moins bien contrôlés en densité, en rugosité et en épaisseur que ceux présentés dans la section 4.4.2, mais le substrat est conducteur.

Les faibles interactions entre les feuillets et le substrat qui compliquaient le transfert vont aussi nous gêner durant les mesures. En appliquant une forte différence de potentiels entre la pointe et l'échantillon, les feuillets vont se détacher du substrat et venir adhérer à la pointe. En inversant la différence de potentiels, les feuillets peuvent être efficacement détachés de la pointe. Néanmoins, nous n'avons pas réussi à obtenir des mesures sur de grandes zones avec ce type de substrat.

La figure 4.29 présente quelques lignes de balayage pendant lesquelles l'image est restée relativement nette. Nous ne pouvons identifier la présence de feuillets d'oxyde de graphène sur les images de topologie que lorsqu'on observe la présence des plis à la surface, semblables à ceux observés pour des films de Langmuir Blodgett transférés à une pression superficielle supérieure à $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$, comme présenté dans la section 4.4.2. En

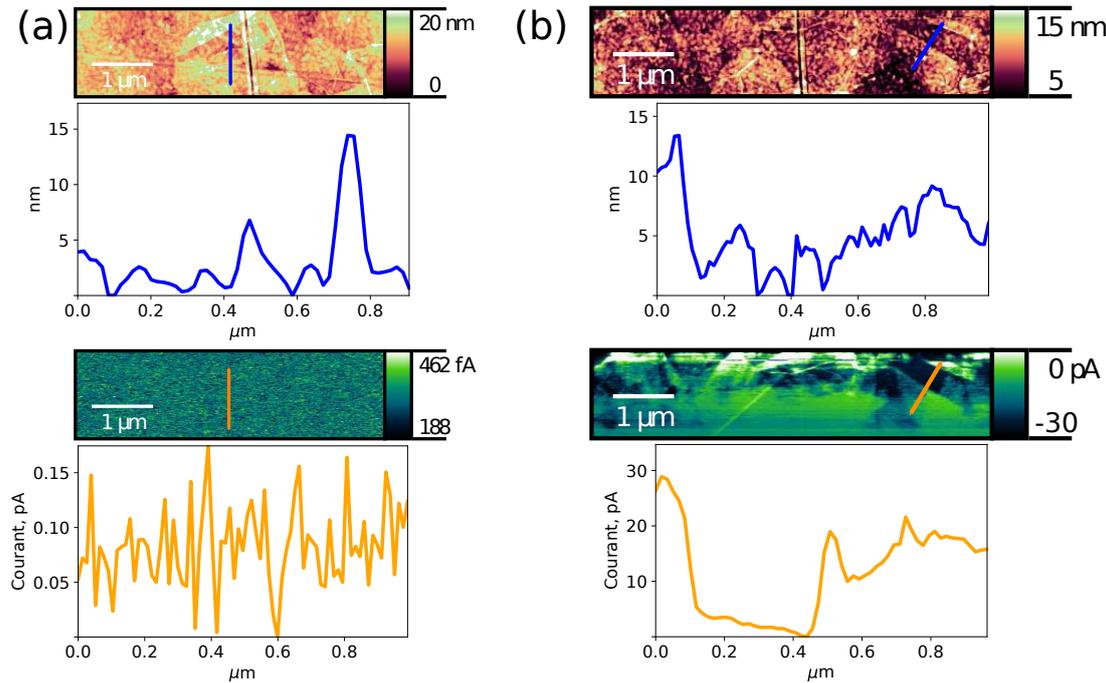


FIGURE 4.29 – Cartes de topologie (haut) et de courants tunnel (bas) et profils correspondants réalisés en TUNA sur un film de GO transféré en Langmuir Blodgett à $\pi_d = 15 \text{ mN.m}^{-1}$ sur or à (a) $\Delta V = 0 \text{ V}$ et (b) $\Delta V = -9.5 \text{ V}$.

l'absence de ces plis, notamment à cause de la rugosité de la surface d'or, nous ne pouvons pas déterminer si des feuillets d'oxyde de graphène sont présents. Pour une différence de potentiel nulle entre la pointe et l'échantillon, la surface ne conduit pas. Lorsque l'on soumet l'échantillon à une tension négative $V = -9.5 \text{ V}$, on commence à mesurer des intensités. Cependant, la mesure de courants n'est pas homogène sur tout l'échantillon. Son interprétation n'est donc pas immédiate.

La figure 4.28 montre des courbes I-V obtenues sur ce dépôt. En ne déplaçant pas la pointe au dessus de l'échantillon, nous n'avons pas eu de problème avec les feuillets se décollant de la surface, ce qui suggère un effet mécanique au moment du balayage, provoquant l'adhésion des feuillets à la pointe. La surface d'oxyde de graphène conduit à partir d'une tension seuil située aux alentours de -7 V . À partir de cette tension, on observe une augmentation de l'intensité des courants mesurés, atteignant jusqu'à 20 pA à partir de -9 V . On observe également des marches à -7.5 V et à -8.5 V . Ce genre de profils de courbes I-V peut correspondre à des marches de Coulomb. Lorsqu'une nanoparticule métallique est séparée d'une électrode par une couche isolante (par exemple une couche de groupements oxydes), les électrons ne peuvent circuler entre l'électrode et la nanoparticule que par effet tunnel. Sur les courbes I-V, cela s'observe en général par des paliers d'intensité tant que l'énergie fournie E n'est pas suffisante pour faire circuler un électron par effet tunnel, c'est à dire tant que

$$E < \frac{e^2}{2C},$$

où e est la charge portée par l'électron qui va circuler et C la capacité de la nanoparticule. Ces marches de Coulomb ont été observées pour des circulations d'électrons uniques en Microscopie à Effet Tunnel [177, 178] à des températures faibles, de l'ordre de quelques Kelvins. En 2013, Joung *et al.* ont utilisé le blocage de Coulomb pour étudier la réduction de l'oxyde de graphène. Lorsqu'on réduit de l'oxyde de graphène par voie chimique, le temps de réaction va modifier le nombre de liaisons sp^2 des atomes de carbone du réseau : pour une réaction de 60 *minutes*, Joung *et al.* ont évalué le nombre de liaisons sp^2 des feuillets à 80% des atomes, alors qu'ils l'évaluent à environ 65% après 30 *minutes*. Ils ont mesuré pour ces différents échantillons la tension de seuil V_{th} pour le blocage de Coulomb, en travaillant à 4.2 *K* et ont observé que celle-ci diminuait pour des feuillets réduits efficacement ($V_{th} = 0.25$ *V* pour l'échantillon réduit pendant 60 *minutes* et $V_{th} = 0.80$ *V* pour l'échantillon réduit pendant 30 *minutes*) [179]. Le blocage et des marches de Coulomb ont donc déjà été observés pour de l'oxyde de graphène partiellement réduit. Néanmoins ce phénomène ne peut pas correspondre à ce qui est observé ici, pour des problèmes évidents de températures.

Devant les difficultés rencontrées avec les films d'oxyde de graphène déposés sur or, nous avons décidé de nous concentrer sur les dépôts réalisés sur SiO_2 . Ce dernier est isolant, cependant, nous avons vu grâce aux mesures sur film déposé par spin coating que des chemins de conduction existaient, soit à l'interface entre les deux oxydes, soit dans le film d'oxyde de graphène. Nous avons donc étudié ensuite un film d'oxyde de graphène déposé par la procédure de Langmuir Blodgett sur SiO_2 et de réaliser les mesures de TUNA à proximité ($d \ll 1$ *mm*) de la laque d'argent déposée sur le substrat.

4.5.3 Films déposés par Langmuir Blodgett sur SiO_2

Nous avons, comme pour l'or, réalisé des mesures de TUNA sur le substrat seul avant d'étudier l'échantillon.

4.5.3.1 Caractérisation du substrat

La figure 4.30 présente des mesures de TUNA réalisées sur SiO_2 , sans feuillet d'oxyde de graphène (mais avec pollution à la surface). Quelle que soit la différence de potentiels entre l'échantillon et la pointe, l'intensité des courants mesurés est inférieure à la résolution du TUNA : aucun courant ne circule entre la surface et la pointe : la silice est donc bien un matériau isolant.

Ceci étant vérifié, nous pouvons caractériser le film d'oxyde de graphène transféré sur ce substrat.

4.5.3.2 Mesures sur le film de GO déposé sur SiO_2

Nous avons réalisé un transfert en Langmuir Blodgett à $\pi_d = 20$ *mN.m*⁻¹. À cette pression superficielle, le film en surface est continu et il n'y a pas de feuillet isolé.

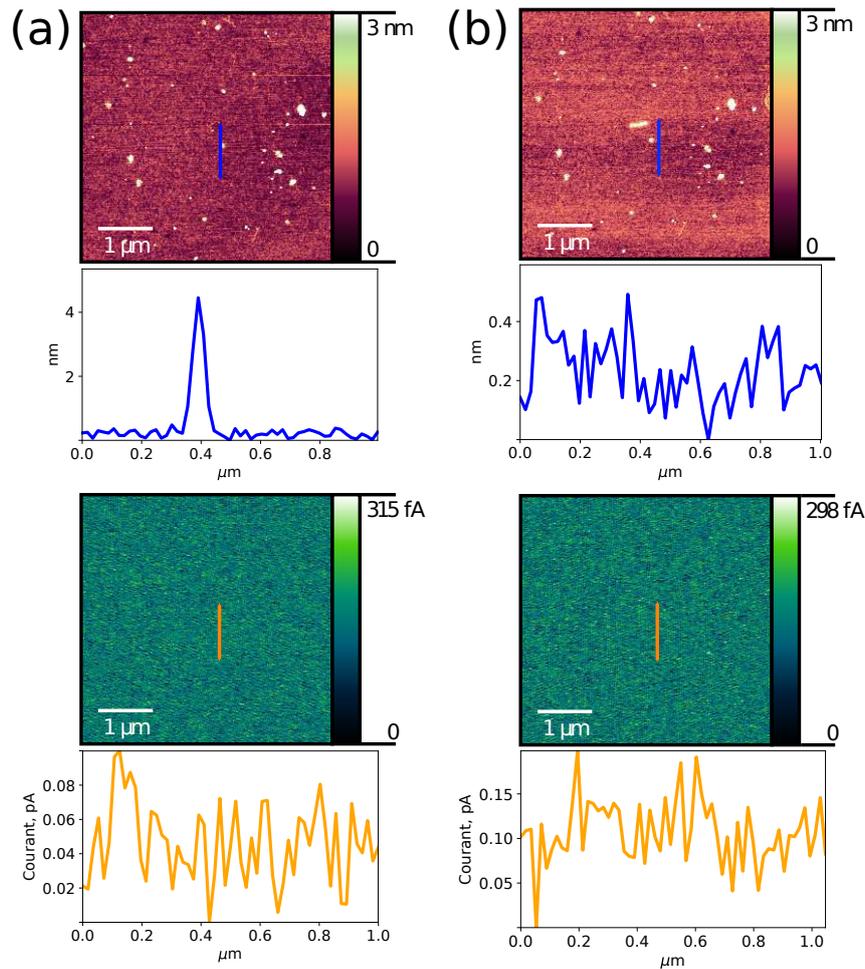


FIGURE 4.30 – Cartes de topologie (haut) et de courants tunnel (bas) et profils correspondants réalisés en TUNA sur un substrat de SiO_2 à (a) $\Delta V = 0 V$ et (b) $\Delta V = -9.7 V$.

La figure 4.31 confirme les observations réalisées grâce aux courbes I-V : lorsque les deux éléments (échantillon et pointe) sont mis à la masse, on n'observe pas de courant tunnel (a). Lorsqu'une différence de potentiels de $-9 V$ est mise en place entre les deux éléments, les variations de courant tunnel peuvent être corrélées aux variations de topologie (b). Un problème majeur lié à la nouveauté de l'expérience de TUNA vient du fait que des décalages sont observés entre les mesures réalisées pendant les balayages de zone et les spectres : d'après les images de TUNA, le substrat (isolant) conduit mieux ($I_{substrat} = -15 pA$) qu'une monocouche d'oxyde de graphène réduite ($I_{monocouche} = -7 pA$) et qu'une bicouche ($I_{bicouche} = 0 pA$) qui, elle, ne conduit pas. Ces mesures sont en opposition avec les courbes I-V que nous avons réalisées par la suite, ce qui suggère qu'un problème technique occasionne un décalage dans les intensités durant les balayages de zones. Par ailleurs, il est aussi important de souligner qu'il y a un ordre de grandeur de différence entre les intensités mesurées durant un balayage de zone et durant un balayage en tension. Ceci peut s'expliquer par le fait que durant le balayage de zone, le TUNA fonctionne en mode

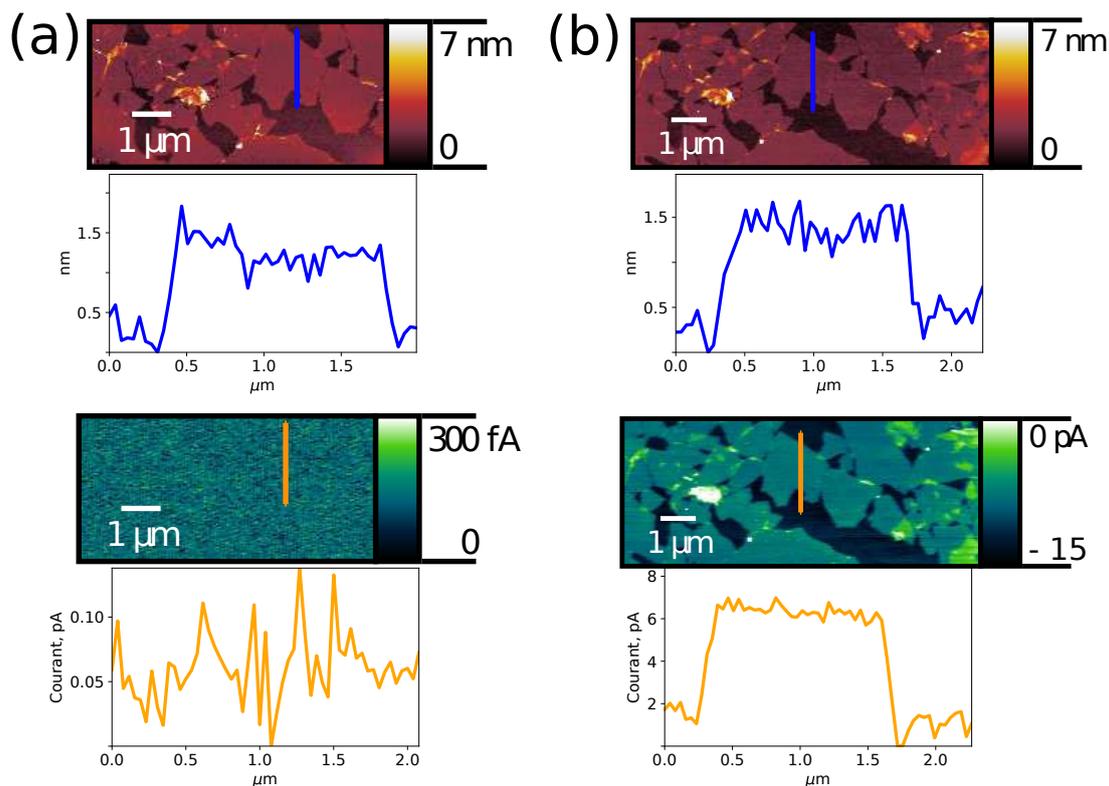


FIGURE 4.31 – Cartes de topologie (haut) et de courants tunnel (bas) et profils correspondants réalisés en TUNA sur un film d’oxyde de graphène transféré en Langmuir Blodgett à $\pi_d = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ sur SiO_2 à (a) $\Delta V = 0 \text{ V}$ et (b) $\Delta V = -9 \text{ V}$.

PeakForce (décrit dans le Chapitre 2). La mesure de courant est une moyenne des courants mesurés lors de l’approche et du retrait de la pointe. En revanche, le balayage en tension est effectué alors que la pointe est maintenue au contact de la surface de l’échantillon.

Ces spectres sont présentés dans la figure 4.32. Nous avons trouvé une zone de l’échantillon sur laquelle le substrat était accessible. Le spectre réalisé est représenté en violet. En effectuant un balayage en tension de 0 à -10 V sur le substrat directement, l’intensité des courants mesurés reste encore inférieure à la résolution de l’appareil, *i.e.* $\sim 1 \text{ pA}$. En effectuant le même balayage en tension, mais au-dessus d’un feuillet d’oxyde de graphène cette fois, il est clair que l’intensité des courants augmente avec la tension. Pour des tensions inférieures à -6 V , la conductivité augmente (*i.e.* la résistance du film diminue) jusqu’à atteindre des intensités de l’ordre de la dizaine de *picoampères*. Ceci coïncide avec les spectres réalisés dans les mêmes conditions sur or.

4.5.4 Conclusion sur la réduction des films d’oxyde de graphène

Nous avons pu observer que des différences de potentiel fortes appliquées entre la pointe et l’échantillon permettaient la circulation d’électrons et modifiaient également la surface des films d’oxyde de graphène. Cette technique constituerait un atout réel dans l’étude de

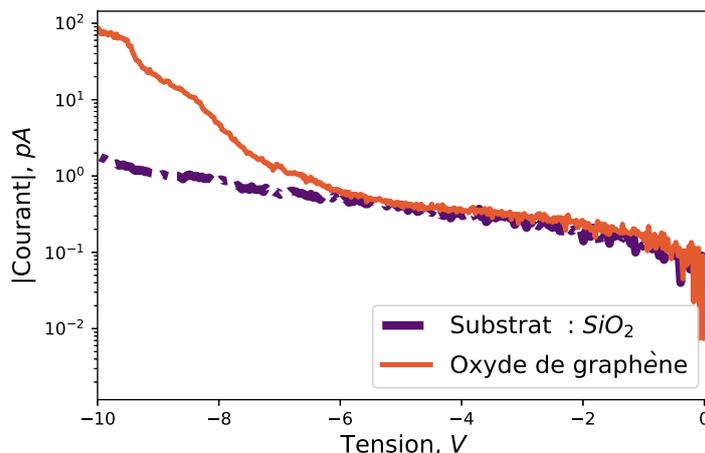


FIGURE 4.32 – Courbes I-V réalisées sur SiO_2 nu et sur un feuillet d'oxyde de graphène déposé à $\pi_d = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ sur SiO_2 .

l'organisation des films mixtes d'oxyde de graphène et de liquides ioniques, permettant l'observation du système *in situ*, pendant la réduction.

S'il apparaît que nous sommes capables grâce à ces techniques de mesurer des courants circulant dans des feuillets d'oxyde de graphène, de nombreux points restent cependant à éclaircir concernant, en commençant par les processus (chimiques ou physiques ?) impliqués dans cette réduction.

Il conviendrait également de s'interroger finement sur le rôle des molécules d'eau qui modifient l'organisation des feuillets ainsi que leurs propriétés. Une étude approfondie portant sur ces expériences en contrôlant l'humidité relative à proximité de l'échantillon pourrait être pertinente.

4.6 Conclusions et perspectives

Nous avons tout d'abord caractérisé différents types de dépôts d'oxyde de graphène : des films épais réalisés par drop casting et par spin coating et des films minces réalisés par la procédure de Langmuir Blodgett.

Au cours de cette étude sur l'oxyde de graphène, nous nous sommes également intéressés à l'évolution de l'organisation des feuillets exfoliés déposés à l'interface entre l'air et l'eau. Les isothermes ainsi que les expériences de diffusion de rayons X (réflectivité et diffraction en incidence rasante) nous ont permis de proposer un modèle pour décrire le comportement des feuillets durant leur compression isotherme. De manière surprenante, les résultats obtenus suggèrent qu'une bicouche de feuillets s'organise spontanément à la surface de l'eau. Des molécules d'eau, intercalées entre les deux couches de feuillets d'oxyde de graphène par liaison hydrogène avec les groupements oxydés, permettent l'organisation de cette

structure, en servant de levier. Ce phénomène remarquable est observable même à pression superficielle nulle, pour de faibles densités de surface.

Cette bicouche n'est pas observée lorsqu'on transfère les films à des pressions superficielles équivalentes sur substrats solides hydrophiles par la procédure de Langmuir Blodgett. Ces observations soulignent l'importance des processus d'hydratation des feuillets. Les molécules d'eau permettent la structuration d'une bicouche à l'interface entre l'air et l'eau, et ces mêmes molécules d'eau vont drainer l'une des deux couches en surface lors du transfert sur substrat solide, permettant l'obtention d'une monocouche de feuillets d'oxyde de graphène, de densité et d'épaisseur contrôlées par la pression superficielle de transfert.

Enfin, nous avons également commencé des mesures de réduction *in situ* de films minces d'oxyde de graphène grâce à un TUNA. Cette technique, qui n'en est pour l'instant qu'à ses débuts, est une technique de caractérisation prometteuse notamment dans le cadre de l'étude des films d'oxyde de graphène à température ambiante. Il faut noter que nous avons pu réaliser des premières mesures de conductivité de surface même sur substrat isolant grâce à cette technique. En déposant des films mixtes, nous serions également capables d'observer directement une réorganisation du liquide ionique par rapport au graphène (ou du moins à de l'oxyde de graphène réduit) et non plus par rapport à l'oxyde de graphène.

Films mixtes : liquides ioniques et oxyde de graphène

Sommaire

5.1	$C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène	155
5.1.1	Caractérisation macroscopique à l'interface air-eau	155
5.1.2	Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau	157
5.1.3	Conclusion sur l'organisation des films mixtes $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène	166
5.2	Ipz-2 et oxyde de graphène	166
5.2.1	Caractérisation macroscopique à l'interface air-eau	167
5.2.2	Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau	169
5.2.3	À l'interface air-solide	176
5.2.4	Conclusion sur l'organisation des films mixtes Ipz-2 et oxyde de graphène	177
5.3	Conclusions générales sur les films mixtes	178

L'interface entre certains liquides ioniques et le graphite a été étudiée notamment dans le but de réaliser des supercondensateurs [75, 180]. Chmiola *et al.* ont observé expérimentalement que pour des électrodes poreuses, la capacité augmentait inversement à la taille des pores. Cette capacité devient maximale lorsque les dimensions des pores sont égales à la surface occupée par le plus imposant des ions du liquide ionique [181]. L'équipe de Merlet a réalisé des simulations sur différents systèmes comportant des électrodes en carbone nanoporeux (graphite, carbone activé ...) et un liquide ionique comme électrolyte (de la famille des imidazolium : $bmim^+PF_6^-$, $emim^+NTf_2^-$) [11, 182, 183]. Ils ont montré que lorsqu'un potentiel nul est appliqué à l'électrode, il y a une organisation du liquide ionique au niveau de la surface du graphite, comme présenté en figure 5.1.

Carstens *et al.* ont ensuite étudié l'organisation d'un film de $omim^+NTf_2^-$ à la surface d'un graphite de faible mosaïcité (HOPG) par des techniques de microscopie en champ proche (STM et AFM) [184]. En utilisant un AFM, ils ont mesuré l'épaisseur de la couche adsorbée à la surface du graphite ($e \simeq 0.44 \text{ nm}$), comme présenté en figure 5.2 (a). Cette couche adsorbée contient légèrement plus d'anions que de cations. Une autre étude a porté sur la croissance de films de $mmim^+NTf_2^-$ et de $bmim^+NTf_2^-$ par dépôt physique en phase gazeuse sur des substrats de mica [78]. Ils ont montré que pour les deux liquides

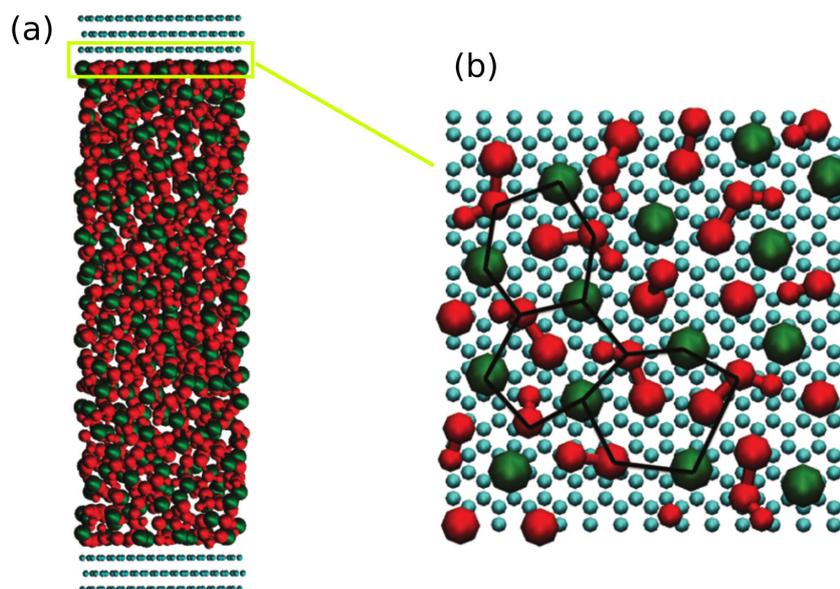


FIGURE 5.1 – (a) Système utilisé pour les simulations et (b) résultat des simulations lorsque l'électrode est à un potentiel électrique nul. Les anions sont représentés en vert, les cations en rouge et le graphite en bleu. La maille pseudo-hexagonale du réseau de liquide ionique sur l'électrode est représentée en noir. Reproduit de [182].

ioniques étudiés, une croissance bidimensionnelle de film n'était possible que si la surface de mica était contaminée par du carbone. En l'absence de contaminants, un démouillage du substrat par le liquide ionique provoquait la croissance de domaines tridimensionnels, comme représenté en figure 5.2 (b).

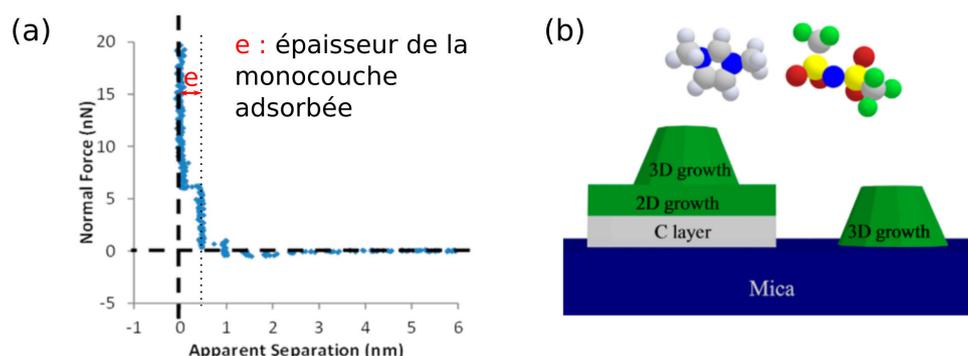


FIGURE 5.2 – (a) Courbe de force-distance mesurée sur du $omim^+NTf_2^-$ déposé sur du HOPG et (b) modèle proposé par Deyko *et al.* pour la croissance par dépôt physique en phase vapeur du $mmim^+$ sur du mica. Reproduit de [78, 184].

À notre connaissance, aucune étude publiée ne porte aujourd'hui sur l'interface formée par l'oxyde de graphène et des liquides ioniques. Nous nous sommes intéressés en particulier aux films de Langmuir mixtes formés par ces espèces : Oxyde de graphène et Ipz-2, et

Oxyde de graphène et $C_{18}mim^+NTf_2^-$.

5.1 $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène

À la surface de l'eau, le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ forme une monocouche à faibles pressions superficielles, comme nous l'avons montré dans la section 3.3. À partir d'une pression superficielle de $\pi = 12 \text{ mN.m}^{-1}$, le film commence à s'organiser. Deux structures se forment sur le plateau de collapse. Transférés sur substrat solide à des pressions superficielles élevées, on peut observer sur ces films des cristaux très épais (plus d'une dizaine de nanomètres). Nous avons également montré que les feuillets d'oxyde de graphène formaient spontanément une bicouche à la surface de l'eau dans le Chapitre 2.

Les interactions entre les deux espèces vont-elles permettre leur coexistence à l'interface air-eau dans un film mixte ? Les films résultants sont-ils organisés ? Nous essayerons de répondre à la première question en nous appuyant sur les isothermes réalisées et à la seconde grâce à des mesures de BAM et de diffusion de rayons X.

5.1.1 Caractérisation macroscopique à l'interface air-eau

Dans cette section, nous allons nous concentrer sur l'étude des films formés par 50% de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et 50% d'oxyde de graphène. Le volume V déposé a été déterminé pour chaque solution comme suit :

$$V = \frac{0.35A_{cuve}}{A_{LO}c\mathcal{N}_A}, \quad (5.1)$$

où A_{cuve} est l'aire maximale de la cuve, c la concentration de la solution déposée et A_{LO} l'aire de lift-off de la solution. Nous avons donc déposé du liquide ionique et de l'oxyde de graphène de sorte que les aires de lift-off des espèces pures soient égales. Les isothermes ont été réalisées sur de l'eau pure, en maintenant la température à 20° et en comprimant à une vitesse de compression d'environ $15 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$. Nous avons attendu très peu de temps (de l'ordre d'une minute) entre le dépôt des deux espèces en commençant en général le dépôt par celui de l'oxyde de graphène. Les solvants principaux des deux solutions, méthanol et chloroforme, sont solubles dans ces proportions et à cette température.

La figure 5.3 (a) représente l'évolution typique de la pression superficielle π en fonction de l'aire de la cuve divisée par le nombre de millilitres d'oxyde de graphène dispersés à la surface. La pression superficielle commence à augmenter vers $75 \text{ cm}^2.\text{mL}^{-1}$ pour le mélange. Pour l'oxyde de graphène pur, la pression superficielle augmentait à partir de $41 \text{ cm}^2.\text{mL}^{-1}$ (cf. Chapitre 4). Étant donnés les volumes utilisés, les taux de couverture du liquide ionique et de l'oxyde de graphène sont égaux. L'aire de lift-off attendue pour le film mixte est donc de 81 cm^2 . Cela indique que les molécules de liquide ionique et les feuillets d'oxyde de graphène coexistent à la surface et y forment un système compressible, mais qu'une partie des espèces n'occupe pas la surface (environ 9%). La compressibilité (dont l'inverse est représenté en figure 5.3 (b)) diminue de $C_S = 100 \text{ m.N}^{-1}$ à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$

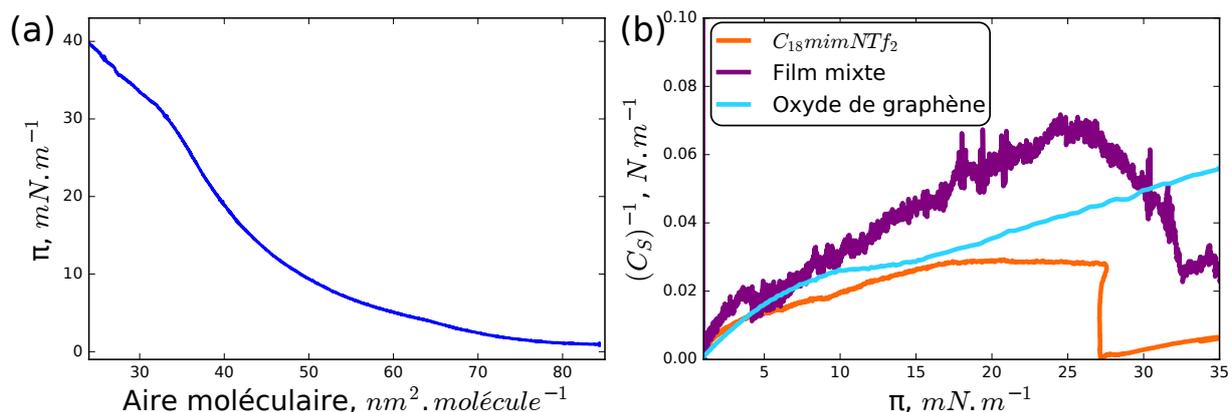


FIGURE 5.3 – (a) Isotherme du mélange $C_{18mim}^+NTf_2^-$ - oxyde de graphène à 20° et (b) inverse de la compressibilité pour les trois systèmes.

à $C_S = 17 m.N^{-1}$ à $\pi = 20 mN.m^{-1}$. Le système, fluide en début de compression, devient rigide avec l'augmentation de la densité de surface. Pour l'oxyde de graphène, à $\pi = 20 mN.m^{-1}$, la compressibilité vaut $C_S = 28 m.N^{-1}$, et pour le liquide ionique $C_S = 35 mN.m^{-1}$. Le système mixte est donc beaucoup plus rigide que les espèces séparées à des pressions équivalentes. Pour un film mixte composé de domaines purs ségrégués en proportions égales, la compressibilité est égale à la moyenne des compressibilités des deux espèces pures [13]. Dans notre cas, la compressibilité est plus petite pour le film mixte que pour les espèces pures. Ceci indique que les deux espèces coexistent à la surface et ont des interactions répulsives.

Nous avons également réalisé des mesures de BAM sur le mélange oxyde de graphène et $C_{18mim}^+NTf_2^-$, dont les images sont présentées en figure 5.4. Avant que la pression superficielle n'augmente, deux types de domaines coexistent (figure (a)). Les premiers, qui donnent lieu à des réflexions intenses, semblent s'agréger progressivement avec l'augmentation de la densité de surface (figures (b-f)). Le second type de domaines, représenté en bleu, a un aspect granuleux comparable à ce qui est observé dans le cas de l'oxyde de graphène pur.

Le problème principal auquel nous avons été confrontés durant ces mesures est l'évolution cinétique rapide du système. Ce point rend délicat l'enregistrement d'images nettes. Nous n'avons néanmoins pas observé d'évolution majeure de $\pi = 0 mN.m^{-1}$ jusqu'à $\pi = 40 mN.m^{-1}$ en BAM.

À l'issue de ces isothermes et de ces mesures de BAM, il est évident que si les deux espèces coexistent à la surface, le film formé n'est pas uniforme à l'échelle macroscopique. Peut-on observer la formation de domaines à l'échelle nanométrique également ?

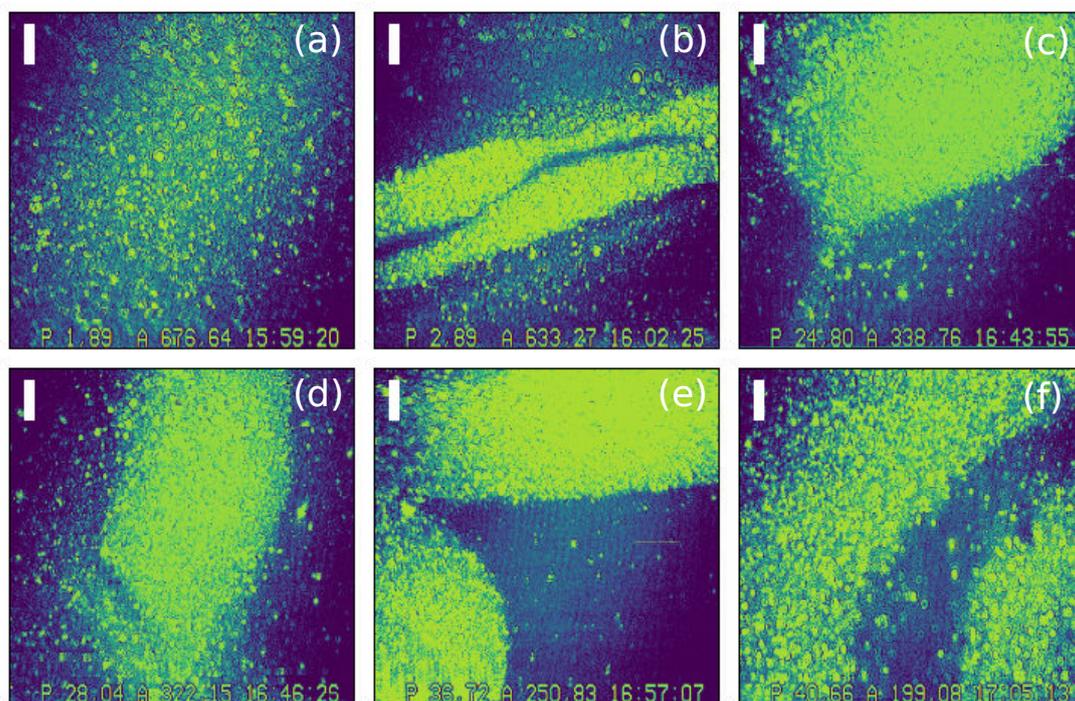


FIGURE 5.4 – Images de BAM du mélange $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène à différentes pressions superficielles (échelle : $50 \mu m$).

5.1.2 Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau

5.1.2.1 Réflectivité de Rayons X

Pour les mesures de XRR, l'énergie de l'onde incidente était de $8 keV$. Ces mesures ont été réalisées sur une sous-phase salée ($c_{NaNTf_2} = 10^{-5} mol.L^{-1}$), en déposant d'abord l'oxyde de graphène puis le liquide ionique. Les spectres obtenus, présentés en figure 5.5 (a), montrent qu'avec la pression superficielle, l'amplitude des oscillations augmente : ceci correspond à une modification de la densité électronique.

À pression superficielle nulle, la couche superficielle peut être modélisée avec une seule couche dense (C), dont l'épaisseur, la densité électronique et la rugosité sont présentées dans le tableau 5.1. À $\pi = 20 mN.m^{-1}$, il est nécessaire d'utiliser des modèles à deux couches pour obtenir des FOM satisfaisantes. La couche en contact avec l'eau, que nous appellerons (C_1), est épaisse, dense et peu rugueuse. La couche supérieure, (C_2), est plus épaisse, plus rugueuse et sa densité électronique est également plus élevée que celle de (C_1), comme le montrent les profils de densité électronique présentés sur la figure 5.5 (b). Entre les deux mesures, nous avons réduit l'aire d'un facteur 2. L'augmentation de la densité et de l'épaisseur de la couche est trop importante par rapport à la compression.

Ces spectres de réflectivité permettent de mettre en évidence la réorganisation du film à la surface avec l'augmentation de la pression superficielle. À faibles pressions superficielles,

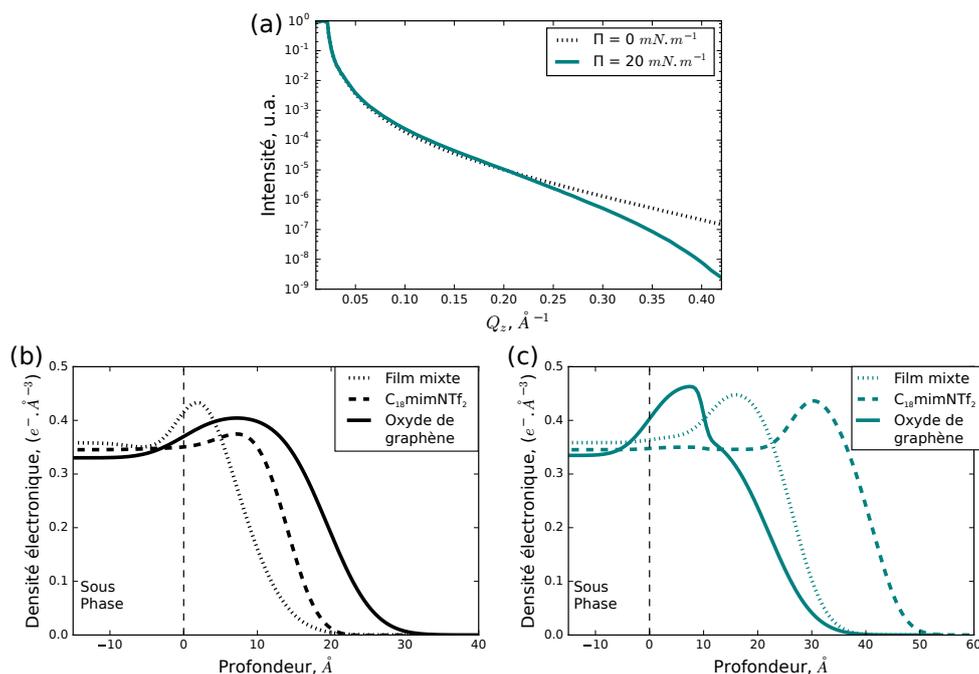


FIGURE 5.5 – (a) Spectres de XRR sur des films mixtes $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène et profils de densité obtenus avec nos paramètres d’ajustement à (b) $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$, (c) à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le film mixte et l’oxyde de graphène et à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le liquide ionique.

π mN.m^{-1}	Couche	Épaisseur, \AA	Densité électronique, $e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$	Rugosité, \AA
0	(C)	5.8 ± 0.6	0.43	5.7 ± 0.8
	Sous-phase		0.36	
20	(C ₂)	15.0 ± 0.1	0.45	4.9 ± 0.1
	(C ₁)	11.3 ± 0.9	0.37	3.4 ± 0.1
	Sous-phase		0.36	

TABLE 5.1 – Paramètres d’ajustement du modèle obtenus pour le film mixte $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène à l’interface air-eau.

on n’observe pas de contraste de densité électronique : les deux espèces ne sont pas différenciables. Ceci est cohérent avec l’aire à laquelle la pression superficielle commence à augmenter. L’aire de lift-off indique que les deux espèces occupent la surface, comme nous l’avons présenté dans la section précédente. Elles sont donc présentes à la surface. En comprimant jusqu’à atteindre une pression superficielle $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, on distingue alors deux couches de densités électroniques différentes. La figure 5.5 (c) présente les profils de densité obtenus à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ sur le film mixte ainsi que sur l’oxyde de graphène et à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ pour le liquide ionique, purs. La densité électronique du film mixte

est de l'ordre de celles des deux espèces pures, et son épaisseur est intermédiaire.

$\pi, mN.m^{-1}$		0			20			24		
		$e,$ Å	$\rho_e,$ $e^-.\text{Å}^{-3}$	$\sigma,$ Å	$e,$	$\rho_e,$	$\sigma,$	$e,$	$\rho_e,$	$\sigma,$
Oxyde de graphène	C_2	19.5	0.4	5	12.1	0.36	6.4			
	C_1				10.0	0.46	1			
Sous-phase										
$C_{18}mim^+$	C_4							6.5	0.21	3.8
	C_3							9.5	0.43	3.8
NTf_2^-	C_2	5.0	0.25	3.5				16.6	0.33	2.8
	C_1	8.9	0.37	6.6				10.0	0.36	0.9
Sous-phase										
Film mixte	(C_2)				15.0	0.45	4.9			
	(C_1)	5.8	0.43	5.7	11.3	0.37	3.4			
Sous-phase										

TABLE 5.2 – Paramètres d'ajustement obtenus pour les différentes espèces à différentes pressions superficielles.

Le tableau 5.2 résume les paramètres d'ajustement obtenus à différentes pressions superficielles pour l'oxyde de graphène, le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et le film mixte. À $\pi = 0 mN.m^{-1}$, l'épaisseur de la couche (C_1) pour le film mixte est inférieure à l'épaisseur d'un feuillet d'oxyde de graphène ($\sim 10 \text{ Å}$) et de l'épaisseur des couches $C_1 + C_2$ (14 Å) du liquide ionique pur. La rugosité est très élevée de l'ordre de l'épaisseur. Les mesures de XRR réalisent une moyenne sur une zone éclairée. Ainsi, lorsque des domaines denses et épais coexistent avec des zones non couvertes, l'épaisseur moyenne obtenue ne sera pas représentative des domaines. Cette couche (C_1) est donc probablement composée de domaines de liquide ionique et d'oxyde de graphène. L'épaisseur et la rugosité indiquent que le film en surface est probablement une monocouche mixte. À $\pi = 20 mN.m^{-1}$, l'épaisseur de la couche (C_1) en contact avec la surface de l'eau est en accord avec l'épaisseur et la densité d'une couche de feuillets d'oxyde de graphène peu dense. La densité électronique de la couche (C_2) du film mixte est égale à la densité électronique des couches C_1 d'oxyde de graphène et C_3 de liquide ionique. La couche C_3 du liquide ionique correspond à une double couche d'anions et de cations. La couche (C_2) du film mixte pourrait donc décrire une couche mixte, contenant essentiellement des anions et des cations denses et des feuillets d'oxyde de graphène. La formation d'une bicouche dense de feuillets d'oxyde de graphène n'est pas clairement identifiable sur ces spectres de XRR.

Cette ségrégation verticale des espèces peut-elle être corrélée à une organisation dans un plan parallèle à l'interface ? C'est ce que nous avons alors cherché à déterminer grâce à des mesures de GIXD.

5.1.2.2 Diffraction de Rayons X en Incidence Rasante

Les mesures de GIXD à l'interface air-eau sur ces films mixtes ont été réalisées à une énergie de 10.5 keV avec un angle d'incidence $\alpha_i = 1.7 \text{ mrad}$, ce qui correspond à une profondeur de pénétration de 8.0 nm (d'après la formule 2.4 donnée dans le Chapitre 2). Les spectres obtenus sont présentés en figures 5.6 et 5.7 (a). Pour des pressions superficielles inférieures à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, aucun signal de diffraction n'est observé. En revanche au-delà de cette pression superficielle, on observe l'apparition de pic de diffraction indiquant une organisation au moins partielle du film. Les profils des pics en Q_{xy} ont été ajustés par des fonctions gaussiennes. L'intensité des pics selon Q_z a été ajustée avec une fonction lorentzienne. Le tableau 5.3 présente les paramètres d'ajustement obtenus pour les pics de diffraction du mélange $C_{18}mim^+NTf_2^-$ - oxyde de graphène selon Q_{xy} .

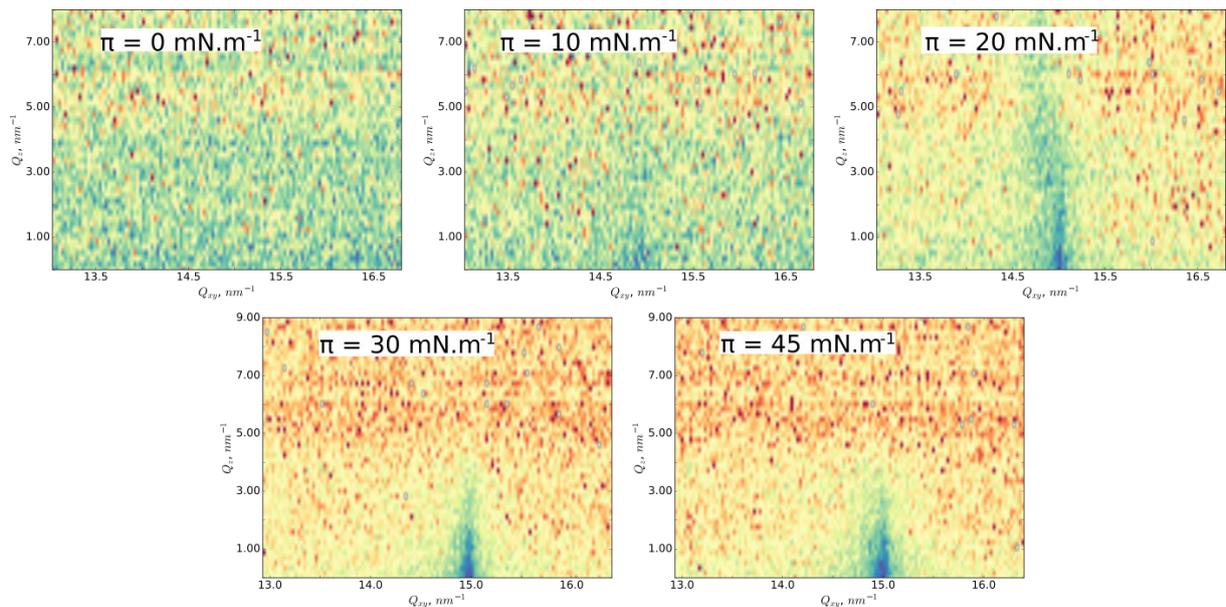


FIGURE 5.6 – Cartes de diffraction mesurées à différentes pressions superficielles.

Avant de débuter la compression à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ et jusqu'à $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$, aucun pic de diffraction n'est observé. Toutefois il est possible que la densité de surface soit trop faible pour pouvoir mesurer l'intensité des pics de diffraction. À $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, deux pics sont observés : le premier centré autour de $Q_{xy} = 14.84 \text{ nm}^{-1}$ et le second autour de $Q_{xy} = 15.00 \text{ nm}^{-1}$. Le rapport signal sur bruit du pic centré en $Q_{xy} = 14.84 \text{ nm}^{-1}$ est trop faible pour pouvoir ajuster son profil en Q_z , cependant on remarque que le pic intégré est étendu vers les plus petits Q_{xy} , ce qui est caractéristique de la présence d'un anneau : une couche désorientée est donc présente. En augmentant la pression superficielle,

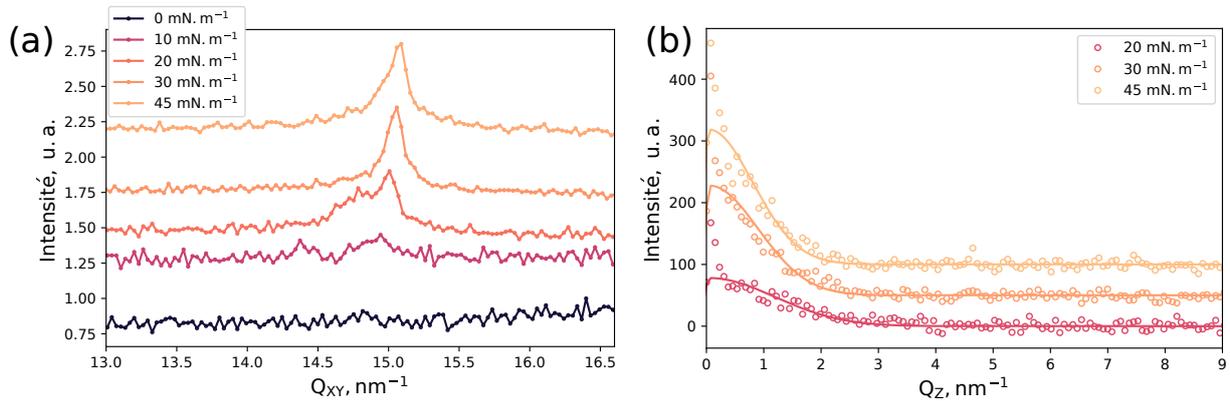


FIGURE 5.7 – (a) Intensité intégrée de $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ à $Q_z = 9 \text{ nm}^{-1}$ et (b) profils selon Q_z du pic centré autour de $Q_{xy} = 15.00 \text{ nm}^{-1}$ à différentes pressions superficielles.

à $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ puis à $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$, on n'observe plus qu'un seul pic, centré autour de $Q_{xy} = 15.04 \text{ nm}^{-1}$. Ce pic est centré en $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ quelle que soit la pression superficielle. Il décrit donc l'organisation d'une structure dont le plan de diffraction est perpendiculaire à la surface de l'eau.

L'ajustement de ces pics en Q_z indique que les pics s'affinent avec l'augmentation de la pression superficielle. Ceci indique que l'épaisseur de la couche organisée augmente : de 46 nm à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, elle augmente à 63 nm à $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ puis 68 nm à $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$.

π , mN.m^{-1}	Q_{xy} , nm^{-1}	ΔQ_{xy} , nm^{-1}	Intensité intégrée, $u.a$
20	14.84 ± 0.03	0.64 ± 0.06	403 ± 40
	15.00 ± 0.02	0.10 ± 0.03	71 ± 18
30	15.04 ± 0.02	0.17 ± 0.02	325 ± 15
45	15.05 ± 0.02	0.25 ± 0.02	450 ± 15

TABLE 5.3 – Paramètres d'ajustement des pics de diffraction pour le mélange $C_{18}mim^+NTf_2^-$ - oxyde de graphène à l'interface air-eau.

Aucun des pics observés n'est comparable avec ceux du $C_{18}mim^+NTf_2^-$ pur. En revanche, les pics observés autour de $Q_{xy} = 15.03 \pm 0.03 \text{ nm}^{-1}$ sont équivalents au pic (α) observé pour l'oxyde de graphène pur. Lorsque de l'oxyde de graphène et du $C_{18}mim^+NTf_2^-$ sont déposés en un film mixte, il se forme donc pour des pressions superficielles suffisamment élevées ($\pi > 10 \text{ mN.m}^{-1}$) une structure organisée. Cette structure est vraisemblablement une couche de feuillets d'oxyde de graphène, dense et parallèle à la surface de l'eau. Le pic centré autour de $Q_{xy} = 14.84 \text{ nm}^{-1}$ pourrait également être la signature de l'organisation de feuillets d'oxyde de graphène désorientés. En effet, il

n'est décalé que 2% par rapport au pic centré en $Q_{xy} = 15.00 \text{ nm}^{-1}$, ce qui pourrait être expliqué par la dilatation du paramètre impliqué pour les feuillets induite par la présence du liquide ionique. Si la présence des feuillets d'oxyde de graphène induit du désordre dans les domaines de liquides ioniques, il est cependant possible que l'une des deux couches de feuillets d'oxyde de graphène précédemment observées reste organisée à la surface de l'eau, et que l'autre subsiste pour des pressions superficielles intermédiaires.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la position de l'anion par rapport à l'interface avec des expériences de XRF et de TXRF.

5.1.2.3 Fluorescence de Rayons X

Nous avons réalisé deux séries de mesures sur le mélange oxyde de graphène et $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à l'interface air-eau : des mesures de XRF sur la ligne ID10 (en fixant la pression superficielle et en modifiant l'angle d'incidence) et des mesures de TXRF sur la ligne SIRIUS (en fixant l'angle d'incidence et en modifiant la pression superficielle).

5.1.2.3.1 Mesures sur la ligne de lumière ID10 : XRF

Les mesures de XRF ont été réalisées à 8000 eV. La figure 5.8 présente deux spectres de XRF obtenus sur sous-phase faiblement salée ($c_{Na^+NTf_2^-} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) lorsque le liquide ionique est déposé après l'oxyde de graphène. Six pics peuvent être clairement distingués sur ces spectres :

1. Un premier pic centré autour de 1790 eV, caractéristique des transitions K_α du Silicium. Ce signal provient du détecteur.
2. On observe ensuite un pic centré autour de 2300 eV. Ce pic est caractéristique des transitions K_α du Soufre ; présent avec l'anion du liquide ionique et du sel dissous dans la sous-phase. C'est l'évolution de l'intensité de ce pic qui nous intéresse.
3. Un troisième pic, centré autour 3700 eV correspond aux transitions L_α et L_β du Sélénium. Nous n'avons pas réussi à identifier la provenance de ce Sélénium.
4. Un pic centré autour de 5880 eV est également présent. Nous n'avons pas réussi à déterminer son origine.
5. Le pic suivant est centré autour de 6410 eV. Il pourrait correspondre à une transition K_α du Fer, qui pourrait provenir du cadre de la cuve ou du détecteur.
6. Enfin, un pic centré autour de 8000 eV, asymétrique, étendu vers les plus basses énergies, traduit la diffusion de Compton et la diffusion élastique du faisceau incident.

La figure 5.9 présente l'évolution du signal de fluorescence émis lors de la transition K_α d'un électron du soufre contenu dans l'anion du liquide ionique. Nous avons enregistré le signal de fluorescence à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ et une fois la pression superficielle du plateau de collapse du $C_{18}mim^+NTf_2^-$ pur atteinte. Nous avons enfin expansé la couche avant d'enregistrer à nouveau le signal de fluorescence à pression superficielle nulle. La grandeur représentée en ordonnée sur la figure 5.9 est l'intensité intégrée du pic K_α du soufre divisée

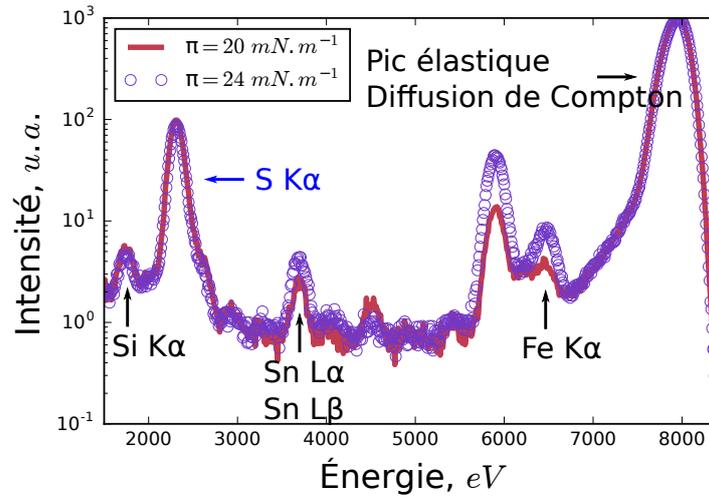


FIGURE 5.8 – Spectres de XRF obtenus sur eau salée à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$ et à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$.

par l'intensité intégrée du pic élastique et normalisée par l'aire (ceci nous permet de nous affranchir des variations d'intensité qui résultent de variations de la concentration en surface), comme présenté dans la formule 3.1.

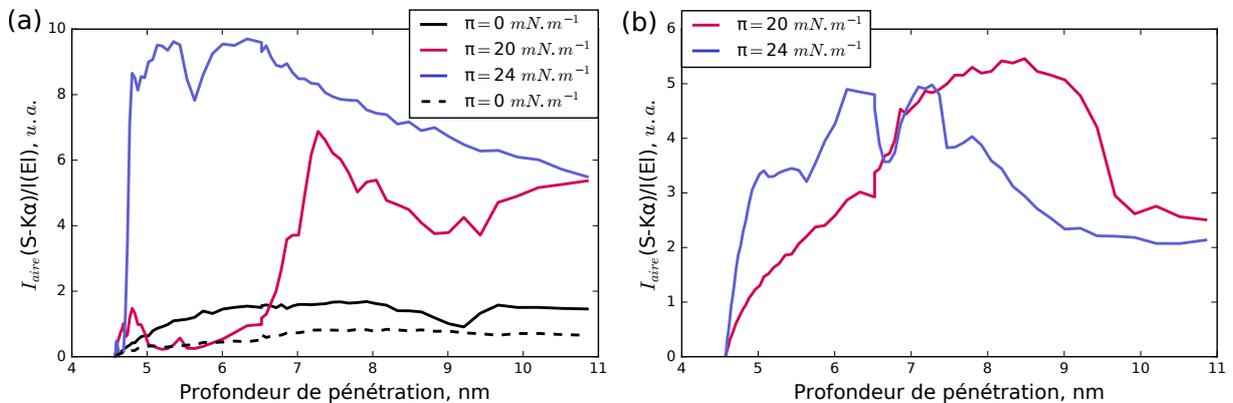


FIGURE 5.9 – Intensité intégrée normalisée par l'aire du signal émis par la transition K_{α} du soufre sur sous-phase faiblement salée ($c_{NaNTf_2} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) à différentes pressions superficielles pendant la compression (traits pleins) puis l'expansion (pointillés) en déposant (a) le liquide ionique après l'oxyde de graphène et (b) le liquide ionique avant l'oxyde de graphène.

Nous avons tout d'abord mesuré l'évolution du signal de fluorescence (représentée sur la figure 5.9 (a)). La profondeur de pénétration minimum que nous pouvons atteindre est 4.6 nm , comme présenté dans le Chapitre 2. Nous n'avons pas accès à des profondeurs plus petites. La première courbe, à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ a été réalisée avant de comprimer le film. La concentration en soufre augmente faiblement entre 4.6 nm et 6 nm : la concentration

semble homogène en fonction de la profondeur. En comprimant jusqu'à $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, le signal est fortement modifié : l'intensité augmente légèrement autour de 4.6 nm , diminue entre 5 nm et 6.5 nm , augmente fortement après 6.5 nm de profondeur pour diminuer enfin après environ 7.5 nm . À cette pression superficielle, le modèle de XRR montrait que le film devenait plus épais, ce qui pourrait modifier la concentration en soufre à proximité de l'interface. À $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ (*i.e.* à la pression superficielle du plateau de coexistence entre monocouche, tricouche et phase tridimensionnelle pour le liquide ionique pur) la concentration en soufre augmente drastiquement à proximité de l'interface, et reste élevée à des profondeurs plus grandes. Enfin en expansant le film en surface, l'intensité du signal du pic K_α du soufre diminue fortement, et devient légèrement inférieure à celle obtenue avant la compression : l'anion n'est plus à la surface ni dans la profondeur explorée, comme nous l'avons également observé pour le liquide ionique seul.

La variation d'intensité (normalisée par l'aire de la cuve) lorsque le film est comprimé est très importante : à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$, l'aire sous la courbe est 6.7 fois plus grande que celle à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ avant compression. Cette augmentation suggère que le système subit un changement radical. Il est possible par exemple que des échanges de charges entre les feuillets d'oxyde de graphène et le liquide ionique induisent l'augmentation de la concentration en anion à proximité de l'interface. Ce point pourrait être étudié plus en détail en changeant le pH de la sous-phase pour modifier la charge des feuillets d'oxyde de graphène (notamment les groupements carboxyliques protonés ou non en fonction du pH) [157].

Afin d'essayer de déterminer si le dépôt a une influence sur le film formé, nous avons également enregistré l'évolution du signal de fluorescence en déposant le liquide ionique avant l'oxyde de graphène. La mesure est représentée sur la figure 5.9 (b). À $\pi = 20 \text{ mN.m}^{-1}$, la concentration en soufre augmente progressivement jusqu'à une profondeur de 6.7 nm et est élevée jusqu'à 9 nm environ. À partir de 9 nm , l'intensité est constante. À $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$, la concentration en soufre est plus élevée à proximité de la surface et diminue lorsqu'on s'en éloigne avant de se stabiliser autour de 9 nm . À distance de l'interface, on observe donc que la concentration en soufre se stabilise pour ces deux pressions superficielles ce qui traduit la présence de $\text{NaN}Tf_2$ dans la sous-phase.

Ces mesures montrent l'importance de l'ordre de dépôt des espèces sur le profil de concentration en NTf_2^- . Pour les deux procédures de dépôt, on observe que la compression rapproche les anions de la surface de l'eau. Les anions sont mobiles à proximité de l'interface et dans la sous-phase. Comment évolue leur concentration en fonction de la pression superficielle ?

5.1.2.3.2 Mesures sur la ligne de lumière SIRIUS : TXRF

Les expériences de TXRF ont été réalisées à une énergie de 8 keV avec un angle d'incidence $\alpha_i = 1.82 \text{ mrad}$. Ceci correspond à une profondeur de pénétration d'environ 6.21 nm d'après la formule 2.4 donnée dans le Chapitre 2. Un spectre de fluorescence

obtenu à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ sur sous-phase faiblement salée ($c_{Na+NTf_2^-} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) est présenté en figure 5.10 (a). Quatre pics peuvent être identifiés :

1. Un premier pic centré autour de 2300 eV. Ce pic est caractéristique des transitions K_α du Soufre; présent avec l'anion du liquide ionique et du sel dissous dans la sous-phase.
2. On observe ensuite un pic centré autour de 2960 eV, caractéristique des transitions K_α de l'Argon présent dans l'enceinte de la cuve.
3. Un pic centré autour de 6360 eV est également présent. Étant donnée la résolution du détecteur (de l'ordre de 130 eV), il est possible que ce pic corresponde à la transition $K\alpha$ du Fer présent dans le détecteur.
4. Enfin, un pic centré autour de 8000 eV, asymétrique, étendu vers les plus basses énergies, traduit la diffusion de Compton et la diffusion élastique du faisceau incident.

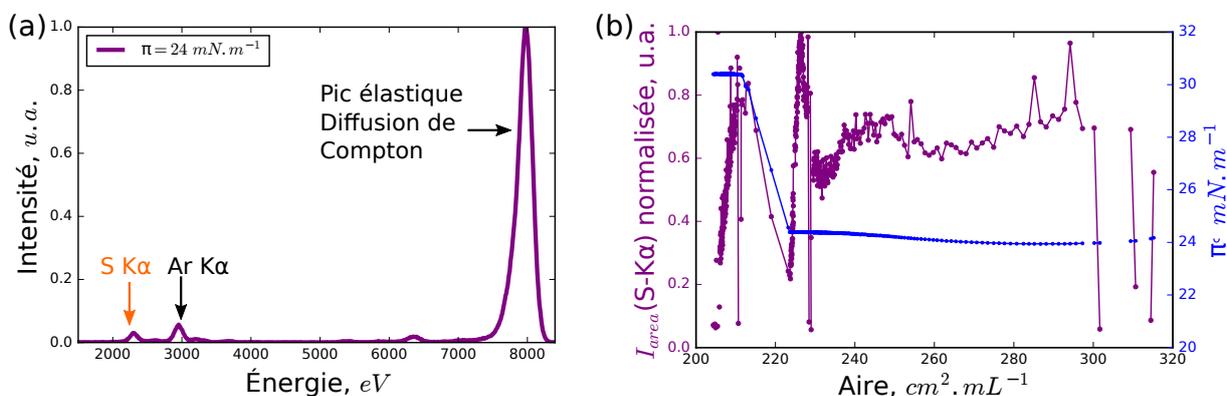


FIGURE 5.10 – (a) Spectre de TXRF obtenu à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ et (b) évolution de l'intensité intégrée du signal émis par la transition K_α du soufre (en violet) et de la pression superficielle (en bleu) sur sous-phase faiblement salée ($c_{NaNTf_2} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).

La figure 5.10 (b) présente l'évolution du signal de fluorescence pour la transition K_α du soufre et l'évolution de la pression superficielle π en fonction de l'aire. L'intensité mesurée en fluorescence a été corrigée en la normalisant par l'aire comme précédemment.

Le liquide ionique a été déposé après l'oxyde de graphène pour ces mesures. Nous avons enregistré l'évolution du signal en asservissant la pression superficielle à $\pi = 24 \text{ mN.m}^{-1}$ (*i.e.* la pression du plateau de collapse dans le cas du liquide ionique pur) avant de comprimer jusqu'à $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$. Des variations de concentration peuvent être observées même à pression superficielle constante (cependant la couche est peu stable et nécessite une compression continue importante si l'on souhaite maintenir la pression superficielle constante). Lorsque le film est comprimé jusqu'à $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, la concentration augmente avec la pression superficielle et chute lorsque la compression est arrêtée. Ces mesures suggèrent que l'instabilité de la couche est liée à la mobilité des anions. Une autre hypothèse est celle de la dégradation de l'anion NTf_2^- sous faisceau de rayons X. Shterenberg *et al.* ont mis en évidence ce phénomène pour ces anions déposés sur un

substrat d'or [99]. Dans notre cas, la compression continue permettrait de compenser la dégradation éventuelle des anions. Ceci pourrait expliquer pourquoi une fois la compression terminée, la concentration en soufre chute.

Finalement, bien que la concentration en soufre semble augmenter lorsque la pression superficielle augmente de 24 à 30 $mN.m^{-1}$, il conviendrait d'étudier plus finement l'évolution de la concentration en fonction de la pression superficielle.

5.1.3 Conclusion sur l'organisation des films mixtes $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et oxyde de graphène

Les films mixtes d'oxyde de graphène et de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ forment donc un système compressible à la surface de l'eau mais relativement instable à $\pi \neq 0 mN.m^{-1}$. Nous sommes donc confrontés pour ces films à la principale difficulté que nous avons rencontrée pour l'étude des films de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ pur : le film évolue en fonction du temps. Cependant, en réalisant les mesures dans le régime de compression rapide (en attendant environ trente minutes avant de débiter la compression), les mesures sont relativement reproductibles. Les espèces coexistent dans le même plan à la surface de l'eau pour des pressions superficielles faibles. Avec l'augmentation de la pression superficielle, deux couches de densités électroniques différentes se distinguent. La couche en contact avec l'eau semble être essentiellement composée par de l'oxyde de graphène, celle au contact de l'air serait plutôt composée par un mélange d'oxyde de graphène et de liquide ionique. À partir de $\pi = 20 mN.m^{-1}$, on observe l'apparition de deux pics de diffraction. L'un d'entre eux est comparable avec le pic (α) observé pour les films d'oxyde de graphène pur. En poursuivant la compression, le second pic disparaît de sorte qu'à des pressions superficielles élevées (supérieures à 30 $mN.m^{-1}$), il ne subsiste que le pic comparable avec le pic (α) de l'oxyde de graphène. Une explication possible de ce phénomène serait l'expulsion progressive des domaines de $C_{18}mim^+NTf_2^-$ de la couche initialement mixte, vers une seconde couche avec l'augmentation de la pression superficielle. La présence du liquide ionique empêche partiellement la formation de la bicouche observée pour les films d'oxyde de graphène pur.

Nous avons observé dans le Chapitre 3 que la nature du liquide ionique était déterminante dans l'organisation des films de Langmuir formés par les composants purs. Nous avons également cherché à déterminer l'influence du liquide ionique sur la formation des films mixtes en utilisant un second liquide ionique : l'Ipz-2.

5.2 Ipz-2 et oxyde de graphène

L'organisation des films d'Ipz-2 à l'interface air-eau a été présentée dans le Chapitre 3. L'eau impose à ce liquide ionique une contrainte forte qui va entraîner la transition d'une monocouche désorganisée à faibles pressions superficielles vers une tricouche partiellement organisée pour des pressions superficielles supérieures à $\pi = 41 mN.m^{-1}$. Une fois ces films

transférés sur substrat solide, on peut observer des structures colonnaires très épaisses croître par mesures AFM, bien que ces structures ne semblent pas présentes à la surface de l'eau. La structure de l'Ipz-2 étant très différente de celle du $C_{18}mim^+NTf_2^-$, la réalisation de films mixtes composés d'Ipz-2 et d'oxyde de graphène nous permettra d'essayer de déterminer si le type de cation et d'anion modifie l'organisation de films mixtes, ou si celle-ci est plutôt dominée par les feuillets d'oxyde de graphène pour les proportions étudiées (le taux de couverture est de 50% pour l'oxyde de graphène et pour le liquide ionique).

Nous allons essayer de répondre aux mêmes questions que précédemment : un film mixte peut-il être formé à l'interface air-eau par un mélange d'Ipz-2 et d'oxyde de graphène et si oui, ce film est-il organisé ? Nous commencerons par des caractérisations thermodynamiques sur les films mixtes, avant de nous intéresser à leur organisation éventuelle grâce à des mesures de BAM et de diffusion de rayons X.

5.2.1 Caractérisation macroscopique à l'interface air-eau

Nous avons réalisé des isothermes d'oxyde de graphène et d'Ipz-2, en commençant par le dépôt de l'oxyde de graphène. Les volumes déposés ont été déterminés de la même manière que précédemment (comme présenté dans le calcul 5.1). Une isotherme caractéristique est présentée en figure 5.11. Nous avons attendu très peu de temps (moins d'une minute) entre le dépôt des deux espèces afin de permettre leurs organisations simultanées. Les compressions et expansions ont été réalisées sur de l'eau pure, en fixant la température à 20° et à une vitesse de compression d'environ $15 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

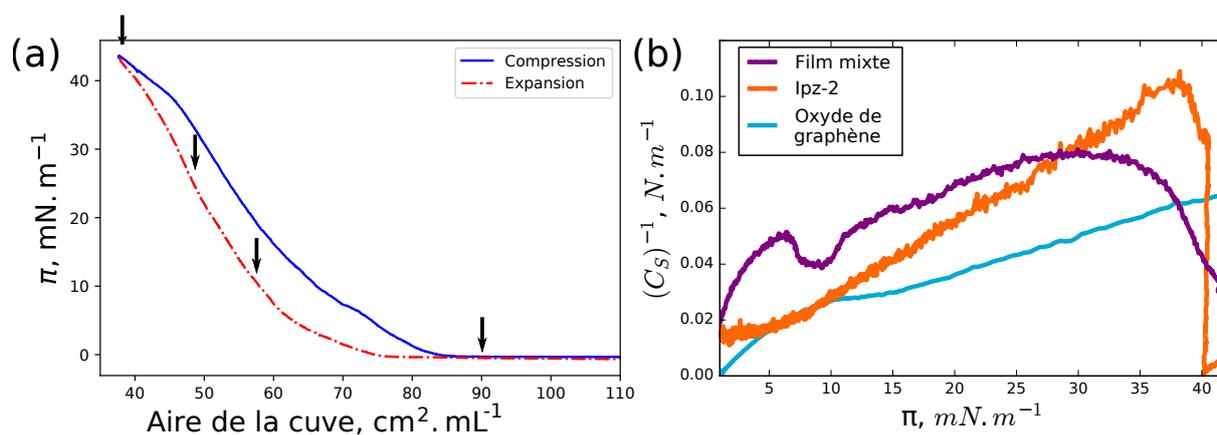


FIGURE 5.11 – (a) Isotherme du mélange Ipz-2 - Oxyde de graphène à 20° (les flèches correspondent aux mesures de GIXD) et (b) inverse de la compressibilité.

Si nous avons utilisé le même volume d'oxyde de graphène, sans Ipz-2, la pression superficielle aurait commencé à augmenter à une aire de la cuve de 41 cm^2 (figure 4.12 du Chapitre 4). Elle commence à augmenter ici à une aire de $83 \text{ cm}^2 \cdot \text{mL}^{-1}$ d'oxyde de graphène déposé. Nous avons calculé les volumes des deux espèces versés pour que les taux

de couverture des deux espèces soient égaux. L'aire de lift-off est donc égale au double des aires des lift-off attendues pour les deux espèces pures. Elles coexistent donc à la surface de l'eau et le système obtenu peut être comprimé. La compressibilité obtenue diminue progressivement avec l'augmentation de la pression superficielle : de $C_S = 50 \text{ m.N}^{-1}$ à $\pi = 1 \text{ mN.m}^{-1}$, à $C_S = 16 \text{ m.N}^{-1}$ à $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$, elle atteint $C_S = 10 \text{ m.N}^{-1}$ à $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$. Le système en surface devient donc rapidement rigide à mesure que la densité de surface augmente. Pour l'oxyde de graphène, à $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$, la compressibilité vaut $C_S = 40 \text{ m.N}^{-1}$, et pour le liquide ionique $C_S = 35 \text{ mN.m}^{-1}$. Jusqu'à environ $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, la compressibilité du système mixte est inférieure à celles des films purs, ce qui suggère que la surface est occupée par les deux espèces qui interagissent. À partir de $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, la compressibilité augmente (son inverse diminue), traduisant une réorganisation de la couche.

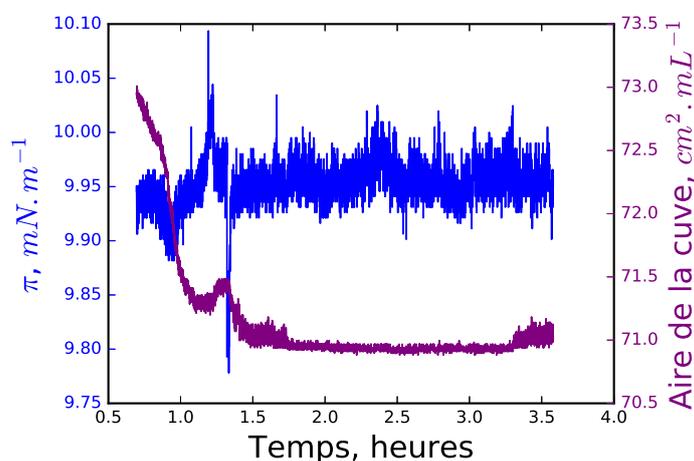


FIGURE 5.12 – Évolution de la pression superficielle et de l'aire en fonction du temps pour le film mixte oxyde de graphène - Ipz-2 à $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$.

Nous avons vérifié la stabilité du système en fonction du temps. Le film mixte a été comprimé jusqu'à $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ avant d'asservir la pression superficielle, comme présentée sur la figure 5.12. La variation d'aire est très faible : $\Delta A \sim 3\%$. Le système est donc stable et subit peu de réorganisations en fonction du temps.

On peut maintenant s'interroger sur l'organisation de ce film mixte. De quelle manière l'oxyde de graphène et l'Ipz-2 coexistent-ils ? Forment-ils des domaines mixtes ? Y a-t-il des domaines d'Ipz-2 et des domaines d'oxyde de graphène, séparés ? S'ils ségrègent, est-ce dans le plan de l'interface, ou perpendiculairement à l'interface ? Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé des mesures de BAM, de XRR et de GIXD à l'interface air-eau, ainsi que des transferts des films obtenus sur substrats solides.

La figure 5.13 présente les images obtenues en BAM sur ce film mixte. À une pression superficielle nulle (figure (a)) et pour des pressions superficielles jusqu'à $\pi = 40 \text{ mN.m}^{-1}$ (figures (b-d)), plusieurs types de domaines peuvent être distingués : des domaines épais

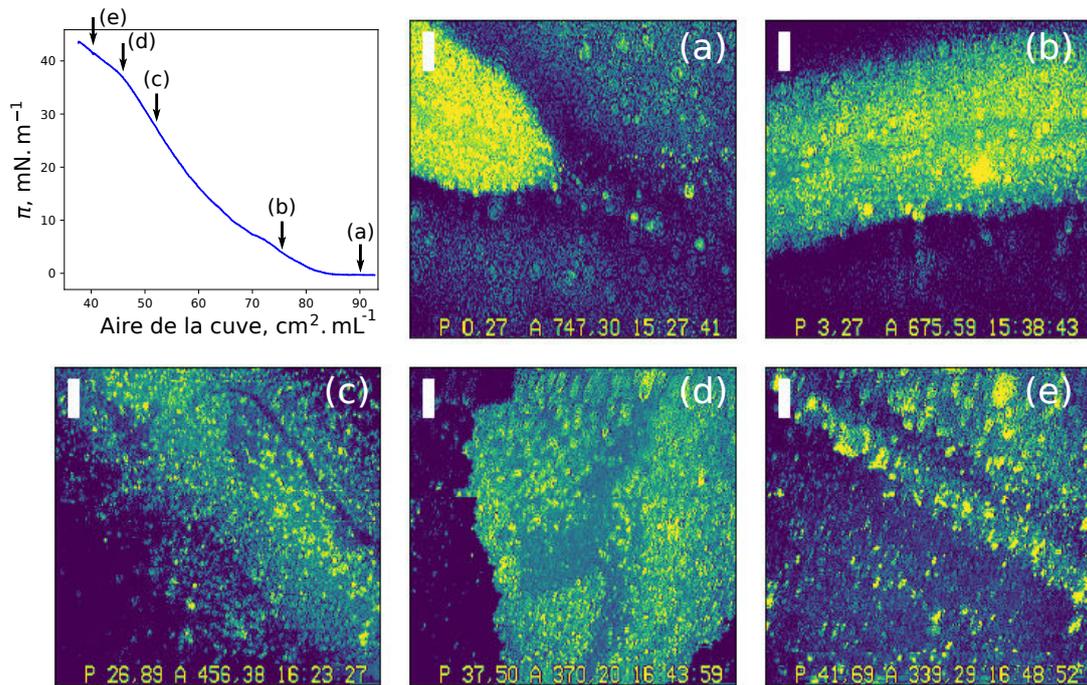


FIGURE 5.13 – Images de BAM du mélange Ipz-2 et oxyde de graphène à différentes pressions superficielles (échelle : $50 \mu m$).

(représentés en vert) et une phase (représentée en bleu) induisant peu de contraste par rapport à la sous-phase. Pour une pression superficielle supérieure à celle du plateau de collapse de l'Ipz-2 pur, soit à $\pi = 41.6 \text{ mN.m}^{-1}$ (figure (e)), des domaines semblables à ceux observés dans le cas de l'Ipz-2 pur à ces pressions superficielles peuvent être observés. La coexistence entre des domaines denses ou épais et des domaines peu denses suggère la séparation des deux espèces en surface. On ne sait cependant pas si cette séparation dans le plan de l'interface traduit également une ségrégation dans un plan perpendiculaire à l'interface ou non. Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons réalisé des mesures de diffusion de rayons X à l'interface air-eau.

5.2.2 Caractérisation par diffusion de rayons X à l'interface air-eau

5.2.2.1 Réflectivité de Rayons X

Nous avons réalisé des mesures de XRR à l'interface air-eau sur la ligne ID10 à l'ESRF. L'énergie de l'onde incidente était de 22 keV . Deux types de spectres peuvent être observés, comme le montre la figure 5.14 (a). Jusqu'à $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$, les oscillations sont très peu marquées et s'accroissent peu avec la pression superficielle. À $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, l'amplitude des oscillations augmente de manière importante. Un pseudo-plateau peut être observé à cette pression superficielle. Entre ces deux pressions, l'organisation du système est donc

modifiée.

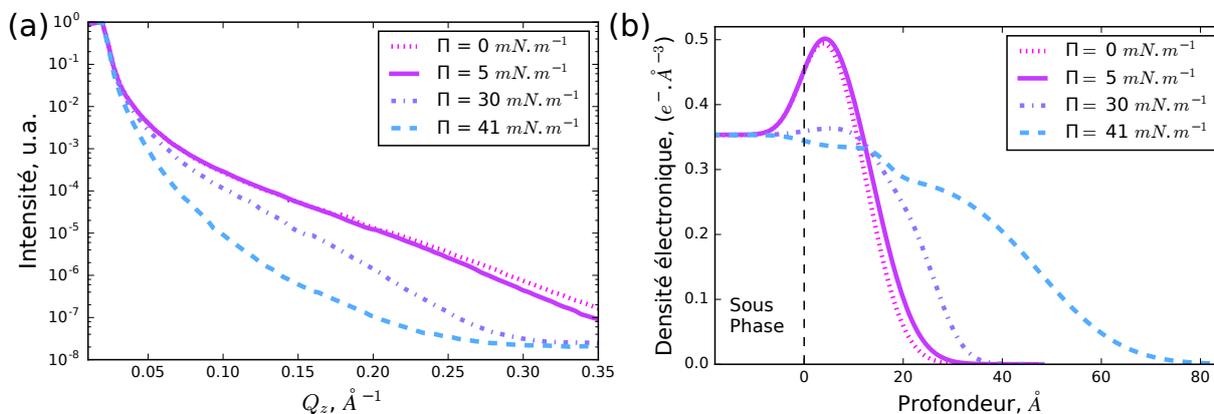


FIGURE 5.14 – (a) Spectres de XRR sur des films mixtes Ipz-2 et oxyde de graphène et (b) profils de densité obtenus avec nos paramètres d’ajustement à différentes pressions superficielles.

Jusqu’à $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$

À faibles pressions superficielles, les spectres de réflectivité peuvent être ajustés au moyen d’un modèle composé d’une seule couche. À $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$, la couche est très dense ($\rho = 0.49 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$), épaisse ($e = 12.4 \pm 0.2 \text{ Å}$) et rugueuse ($\sigma = 6.0 \pm 0.1 \text{ Å}$). Avec l’augmentation de la pression superficielle, à $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$, la couche s’épaissit ($e = 13.7 \pm 0.2 \text{ Å}$) et devient plus rugueuse ($\sigma = 6.8 \pm 0.3 \text{ Å}$) tout en conservant une densité électronique élevée ($\rho = 0.50 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$). Les profils de densité électronique sont présentés en figure 5.14 (b) pour nos différents ajustements. Notons qu’avec ce modèle composé d’une seule couche, la FOM était systématiquement inférieure à 0.02, indiquant que l’ajustement est satisfaisant. En utilisant un modèle à deux couches, l’épaisseur de la seconde couche converge systématiquement vers une épaisseur nulle.

La figure 5.15 présente les trois profils de densité électronique obtenus pour les films purs et pour le film mixte à une pression superficielle nulle. La densité électronique est plus élevée pour le film mixte que pour les deux espèces pures, et a une épaisseur intermédiaire.

À partir de $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$

À plus fortes pressions superficielles, les spectres changent d’aspect. Un modèle à une seule couche ne permet plus d’obtenir des FOM satisfaisantes, que ce soit à $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ ou à $\pi = 41 \text{ mN.m}^{-1}$. Nous avons donc utilisé un modèle à deux couches ayant des densités différentes et obtenu des FOM strictement inférieures à 0.07. Les profils de densités électroniques ainsi obtenus sont présentés en figure 5.14 (b). Les paramètres d’ajustement obtenus sont présentés dans le tableau 5.4.

À $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, la couche en contact avec l’eau, (C_1), est épaisse, dense et rugueuse. La couche en contact avec l’air, (C_2), en revanche est moins épaisse, peu dense et peu

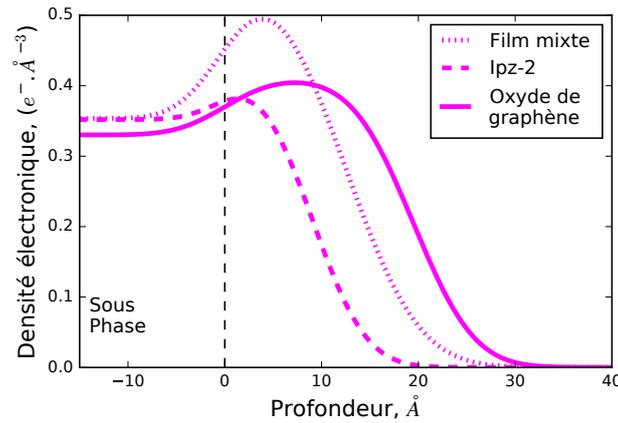


FIGURE 5.15 – Profils de densité électronique obtenus à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ pour de l'oxyde de graphène, de l'Ipz-2 et le film mixte.

rugueuse. À une pression superficielle plus élevée $\pi = 41 \text{ mN.m}^{-1}$, la couche (C_1) s'épaissit, sa rugosité et sa densité n'évoluant pas de manière significative. La couche (C_2) devient quant à elle beaucoup plus épaisse, plus dense et plus rugueuse. Cette pression superficielle est égale à la pression superficielle de collapse de l'Ipz-2.

π mN.m^{-1}	Couche	Épaisseur, Å	Densité électronique, $e^{-}.\text{Å}^{-3}$	Rugosité, Å
30	(C_2)	11.3 ± 0.1	0.22	4.8 ± 0.1
	(C_1)	14.3 ± 0.7	0.36	3.4 ± 0.1
	Sous-phase		0.37	
41	(C_2)	30.5 ± 2.2	0.28	16.7 ± 0.5
	(C_1)	16.7 ± 0.8	0.34	3.5 ± 0.1
	Sous-phase		0.37	

TABLE 5.4 – Paramètres d'ajustement du modèle obtenus pour le film mixte Ipz-2 et oxyde de graphène à l'interface air-eau.

Le tableau 5.5 résume les paramètres d'ajustement issus des modèles de XRR proposés à différentes pressions superficielles pour l'oxyde de graphène, l'Ipz-2 et le film mixte. À faibles pressions superficielles (jusqu'à $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$), l'épaisseur de la couche du film mixte est comprise entre l'épaisseur du film d'oxyde de graphène et celle du film de liquide ionique. La densité est en revanche beaucoup plus élevée. La couche de notre modèle à cette pression superficielle est donc vraisemblablement composée de feuillets d'oxyde de graphène, mais également de domaines de liquide ionique. Nous ne pouvons pas déterminer si une bicouche d'oxyde de graphène est formée à la surface de l'eau pour le film mixte. À $\pi = 41 \text{ mN.m}^{-1}$, nous n'avons pas de modèle pour l'oxyde de graphène pur. Le modèle proposé pour le film mixte décrit une couche (C_1) en contact avec la surface de

$\pi, mN.m^{-1}$		0			5			41		
		$e,$ \AA	$\rho_e,$ $e^{-}.\text{\AA}^{-3}$	$\sigma,$ \AA	$e,$	$\rho_e,$	$\sigma,$	$e,$	$\rho_e,$	$\sigma,$
Oxyde de graphène	C_2	19.5	0.4	5	10.6	0.32	5.2			
	C_1				10.1	0.45	1.5			
Sous-phase										
Ipz-2	C_4							5.0	< 0.05	2.5
	C_3							12.3	0.14	3.46
	C_2							17.9	0.39	3.8
	C_1	8.7	0.38	4.5				11.6	0.29	7.2
Sous-phase										
Film mixte	(C_2)							30.5	0.28	16.7
	(C_1)	12.4	0.49	6.0	13.7	0.50	6.8	16.7	0.34	6.5
Sous-phase										

TABLE 5.5 – Paramètres d’ajustement obtenus pour les différentes espèces à différentes pressions superficielles.

l’eau dont la densité ($\rho_e = 0.34$) pourrait être une moyenne entre la densité de la couche dense de feuillets d’oxyde de graphène C_1 ($\rho_e = 0.45$) et la couche de cœurs et d’anions C_1 d’Ipz-2 ($\rho_e = 0.29$). La couche superficielle (C_2) décrite par nos ajustements a une épaisseur de $e = 30.5 \text{ \AA}$ et une rugosité de $\sigma = 16.7 \text{ \AA}$. Cette rugosité, très élevée par rapport à l’épaisseur, indique que l’interface entre les deux couches du modèle est mal définie. L’épaisseur et la rugosité de la couche (C_1) sont compatibles avec celles d’une couche partiellement composée de feuillets d’oxyde de graphène. L’épaisseur de la couche (C_2) est quant à elle cohérente avec l’épaisseur des domaines de précollapse que nous avons observés lors du transfert de films d’Ipz-2 pur sur substrat solide comme présenté dans la section 3.2.2.2.

Nous avons essayé un second modèle pour ajuster ces paramètres, composé cette d’une unique couche. À $\pi = 41 mN.m^{-1}$, les paramètres obtenus sont : une épaisseur de $e = 46.8 \text{ \AA}$, une rugosité $\sigma = 17.1 \text{ \AA}$ et une densité électronique $\rho_e = 0.29 e^{-}.\text{\AA}^{-3}$ inférieure à celle de l’eau pure. Ces paramètres peuvent correspondre à une couche peu dense et désorganisée composée de feuillets d’oxyde de graphène et de domaines de liquide ionique. Cependant, ce modèle composé d’une seule couche ne permet pas d’obtenir un ajustement du spectre satisfaisant, comme présenté en figure 5.16. Nous avons donc décidé de conserver le modèle à deux couches.

À faibles pressions superficielles, les deux espèces forment une monocouche mixte. Avec l’augmentation de la pression superficielle, le film mixte s’organise en deux couches de

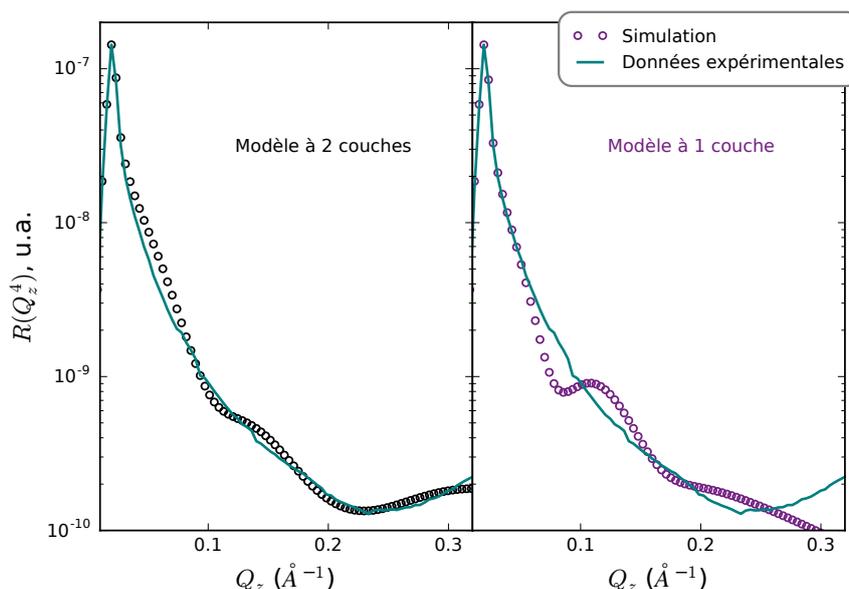


FIGURE 5.16 – Ajustements réalisés avec un modèle à une et à deux couches sur les spectres de XRR réalisés à $\pi = 41 \text{ mN.m}^{-1}$.

densités électroniques différentes. La couche (C_1), en contact avec la sous-phase, pourrait contenir majoritairement des feuillets d'oxyde de graphène et la couche (C_2) essentiellement du liquide ionique. Pour essayer de déterminer à quoi correspondent ces domaines, nous avons cherché à déterminer s'ils étaient organisés dans un plan parallèle à l'interface.

5.2.2.2 Diffraction de Rayons X en Incidence Rasante

Les mesures de GIXD ont été effectuées sur la ligne SIRIUS à SOLEIL, à une énergie de 8 keV et avec un angle d'incidence de $\alpha_i = 2.21 \text{ mrad}$, ce qui correspond à une profondeur de pénétration d'environ 8.0 nm (d'après la formule 2.4 donnée dans le Chapitre 2). Les mesures ont été réalisées sur eau pure. L'Ipz-2 a été déposé après l'oxyde de graphène, en proportion d'aires occupées égales. La vitesse de compression était de $20 \text{ cm}^2.\text{min}^{-1}$. Pour ces mesures, nous avons tout d'abord réalisé un premier spectre à une pression superficielle $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$ avant de comprimer directement jusqu'à une pression superficielle élevée $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$ pour réaliser un second spectre. Nous avons ensuite progressivement expansé, et réalisé des mesures à $\pi = 35 \text{ mN.m}^{-1}$, $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$, $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ et enfin $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$.

Les cartes de diffraction obtenues durant ces mesures sont présentées en figure 5.17, et les spectres intégrés selon Q_z en figure 5.18 (a). Deux pics ont été observés, l'un symétrique, l'autre asymétrique. Le pic symétrique a été ajusté au moyen d'une fonction lorentzienne et le pic asymétrique au moyen de deux demi-fonctions lorentziennes de largeurs à mi-hauteur différentes pour les profils intégrés selon Q_z . Les profils intégrés selon Q_{xy} ont été ajustés lorsque cela a été possible avec des fonctions gaussiennes.

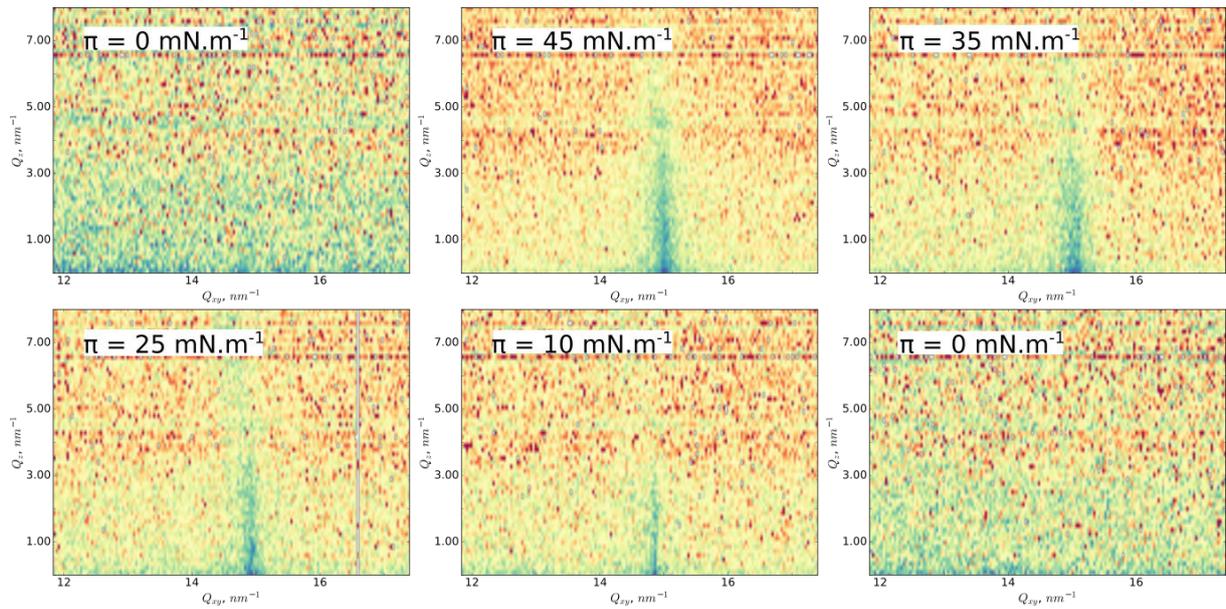
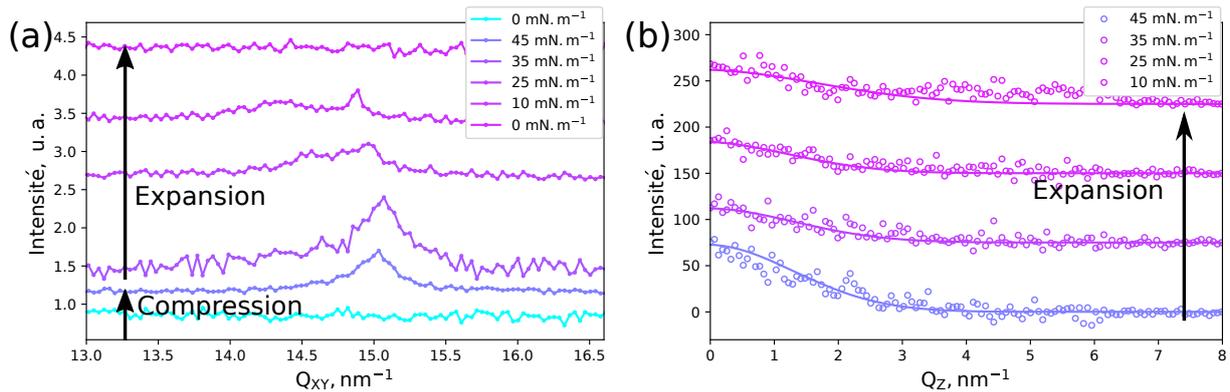


FIGURE 5.17 – Cartes de diffraction mesurées à différentes pressions superficielles.

FIGURE 5.18 – (a) Intensité intégrée de $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ à $Q_z = 8 \text{ nm}^{-1}$ et (b) profils selon Q_z du pic centré en $Q_{xy} = 15 \text{ nm}^{-1}$ à différentes pressions superficielles.

Avant de débuter la compression du film, à $\pi = 0 \text{ mN.m}^{-1}$, aucun pic de diffraction n'est observé. Le film a ensuite été comprimé jusqu'à atteindre $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$. Un seul pic de diffraction peut alors être observé. Centré en $Q_{xy} = 15.01 \text{ nm}^{-1}$ et en $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$, ce pic symétrique est caractéristique de l'organisation d'une structure dont les plans de diffraction sont perpendiculaires à l'interface air-eau. Ce pic persiste durant l'expansion, à $\pi = 35 \text{ mN.m}^{-1}$, à $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$ puis à $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$.

Durant l'expansion, un second pic peut être observé pour les pressions intermédiaires. Ce pic est asymétrique, étendu vers les grands Q_{xy} . À $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$, il est centré en $Q_{xy} = 14.59 \text{ nm}^{-1}$. À $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$, le rapport signal sur bruit est trop faible pour ajuster le pic proprement.

Les paramètres d'ajustement sont présentés dans le tableau 5.6. Les deux pics observés

$\pi,$ $mN.m^{-1}$	$Q_{xy},$ nm^{-1}	$\Delta Q_{xy},$ nm^{-1}	Intensité intégrée, $u.a$
45	15.01 \pm 0.02	0.40 \pm 0.03	450 \pm 19
35	15.03 \pm 0.02	0.49 \pm 0.03	368 \pm 20
25	14.97 \pm 0.02	0.65 \pm 0.1	127 \pm 33
	14.59 \pm 0.04	0.64 \pm 0.06	294 \pm 54
10	14.88 \pm 0.04	0.1 \pm 0.1	450 \pm 200
	14.31 \pm 0.2	0.2 \pm 0.1	275 \pm 100
		0.4 \pm 0.2	127 \pm 33

TABLE 5.6 – Paramètres d’ajustement des pics de diffraction pour le mélange Ipz-2 - oxyde de graphène à l’interface air-eau.

sont centrés en $Q_{xy} = 15.01 \text{ nm}^{-1}$ et en $Q_{xy} = 14.59 \text{ nm}^{-1}$, ce qui est comparable avec les pics (α) et (β) observés pour l’oxyde de graphène pur. Aucun des pics de diffraction observés n’est comparable à ceux obtenus dans le cas de l’Ipz-2 pur. Ainsi, la présence de l’oxyde de graphène empêche l’organisation du liquide ionique, tandis que la présence de l’Ipz-2 modifie peu l’organisation des feuillets d’oxyde de graphène. Ces derniers semblent conserver partiellement leur organisation à ces pressions superficielles. À $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$, on observe encore le pic de diffraction que nous avons associé à la présence d’une couche de feuillets d’oxyde de graphène à plat et parallèle à la surface de l’eau, mais le pic décrivant la couche supérieure désorientée n’est pas présent. Ainsi, le liquide ionique semble empêcher le processus d’empilement en bicouche des feuillets. En diminuant la pression superficielle (ce qui est équivalent à diminuer la densité de surface) on observe un second pic entre $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette gamme de pressions superficielles correspond, dans le cas de l’oxyde de graphène pur, à la percolation des feuillets, suivie de l’organisation de la seconde couche qui devient de plus en plus inclinée par rapport à la surface de l’eau. Ainsi, à plus fortes pressions superficielles, la seconde couche se désorganise. Ceci pourrait être expliqué par la présence de domaines de liquide ionique superposés, ou intercalés entre les feuillets. En augmentant les proportions d’oxyde de graphène, il serait alors possible d’observer le pic (β) de l’oxyde de graphène sur de plus grandes plages de pressions superficielles. Par ailleurs, cette organisation composée d’une couche de feuillets organisés à plat par rapport à la surface de l’eau est cohérente avec le modèle que nous proposons suite à nos mesures de réflectivité. À des pressions superficielles élevées ($\pi > 5 \text{ mN.m}^{-1}$) durant la compression, nous proposons d’après les spectres de XRR l’existence d’une couche dense (C_1) dont l’épaisseur est cohérente avec celle d’une couche de feuillets, au-dessus de laquelle se situe une couche (C_2) très épaisse. Dans ce cas, le pic centré en $Q_{xy} = 15.00 \text{ nm}^{-1}$ pourrait être associé à la couche (C_1).

Les épaisseurs extraites des paramètres d’ajustement des profils des pics de diffraction centrés en $Q_{xy} = 15.0 \text{ nm}^{-1}$ (présentés en figure 5.18 (b)) varient peu de $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$

à $\pi = 25 \text{ mN.m}^{-1}$ (de 39 nm à 38 nm). À $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$, l'épaisseur n'est plus que de 28 nm.

Il semble que l'Ipz-2 et l'oxyde de graphène forment deux couches superposées à des pressions superficielles supérieures à $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$, la première composée essentiellement de feuillets, et la seconde composée par du liquide ionique et des feuillets d'oxyde de graphène. À plus hautes pressions superficielles ($\pi = 41 \text{ mN.m}^{-1}$), une couche de feuillets se maintient orientée, parallèle à l'interface. En diminuant à nouveau la densité de surface, on observe la réapparition de la bicouche d'oxyde de graphène. Des mesures de GIXD plus approfondies et des mesures de TXRF durant la compression du système complèteraient la description de l'évolution du système. En effet, nous n'avons pas pu réaliser les mesures montrant la présence ou l'absence de la bicouche de feuillets à des pressions superficielles inférieures à $\pi = 45 \text{ mN.m}^{-1}$ durant la compression, ni celles permettant de localiser l'anion du liquide ionique.

Nous avons également transféré ces films sur substrat solide pour essayer de déterminer la composition du film par des mesures AFM.

5.2.3 À l'interface air-solide

Nous avons transféré des films mixtes d'oxyde de graphène et d'Ipz-2 sur des substrats hydrophiles. Les transferts ont été réalisés par la procédure de Langmuir Blodgett à une vitesse d'environ $1 \text{ mm}^2.\text{min}^{-1}$, à des pressions superficielles élevées (mais inférieures à la pression superficielle du plateau de collapse de l'Ipz-2). Ceci nous permet d'être dans le régime de films d'Ipz-2 homogènes (lorsque celui-ci est pur). Le taux de transfert du film était caractéristique d'un transfert correct ($\tau \simeq 0.91$).

La figure 5.19 présente la topologie et les différences de phase mesurées en AFM (en mode contact intermittent) obtenues pour ces transferts. Il apparaît que les films transférés ne sont pas uniformes. On observe des domaines épais de 3.5 nm sur un film d'oxyde de graphène dont les feuillets sont denses et à plat. Les feuillets d'oxyde de graphène couvrent environ 90% de la surface du substrat. Les différences de phase mesurées sont faibles ($< 10^\circ$), on peut cependant identifier les domaines au-dessus des feuillets. Ces domaines pourraient être des domaines de liquide ionique. À cette pression superficielle, ils ne couvrent que 7% de la surface. Ce taux de couverture est très faible. En effet, nous avons déposé les deux espèces à l'interface air-eau de sorte que chacune occupe environ 50% de la surface en monocouche. L'épaisseur de ces domaines est cohérente avec celle proposée pour la couche supérieure, mixte, de notre modèle de XRR. Cette épaisseur est aussi comparable à celle mesurée par AFM pour la tricouche d'Ipz-2 pur, transférée sur substrat solide à une pression de transfert égale à la pression superficielle du plateau de collapse. Les mesures d'AFM sont donc en accord avec l'hypothèse de la ségrégation verticale des composants du film mixte pour le mélange Ipz-2 et oxyde de graphène à fortes pressions superficielles. On remarque également que le film d'oxyde de graphène est uniforme pour un transfert réalisé à $\pi_d = 36 \text{ mN.m}^{-1}$. En revanche, les films réalisés

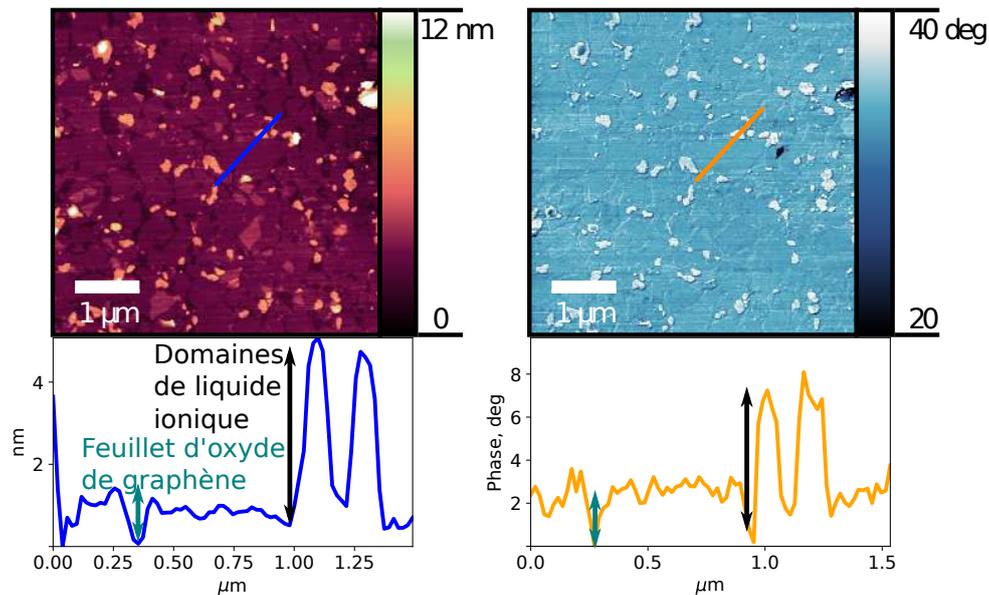


FIGURE 5.19 – Cartes de topologie (gauche) et de phase (droite) et profils correspondants réalisés par AFM sur un film mixte de d’oxyde de graphène et d’Ipz-2 transféré à $\pi_d = 36 \text{ mN.m}^{-1}$.

avec de l’oxyde de graphène pur transférés à des pressions superficielles supérieures à $\pi = 15 \text{ mN.m}^{-1}$ sont très hétérogènes, comme nous l’avons présenté dans le Chapitre 4. Les bords des feuillets d’oxyde de graphène sont alors repliés, donnant une rugosité élevée au film. Ce type d’arrangements n’est pas observé pour les transferts de films mixtes réalisés à pressions superficielles élevées.

Les mesures de topologie réalisées sur les films d’oxyde de graphène pur transférés sur des substrats solides mettaient en évidence le fait qu’une seule des deux couches de la bicouche était transférée. Ce phénomène, que nous attribuons à un effet de drainage pourrait également expliquer le faible taux de couverture du liquide ionique.

5.2.4 Conclusion sur l’organisation des films mixtes Ipz-2 et oxyde de graphène

Il apparaît donc que les films mixtes d’oxyde de graphène et d’Ipz-2 s’organisent avec une séparation verticale des composants, à la surface de l’eau comme sur substrat solide. Entre $\pi = 5 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$, l’organisation du film en surface est largement modifiée, comme le montrent les spectres de réflectivité et de diffraction. Si à faibles pressions superficielles, le liquide ionique et l’oxyde de graphène semblent coexister dans une même monocouche, dense et désorganisée, à plus fortes pressions superficielles, deux couches distinctes peuvent être identifiées. Une première couche, vraisemblablement composée majoritairement de feuillets d’oxyde de graphène (identifiables grâce au pic de diffraction), est organisée et à plat par rapport à la surface de l’eau. La seconde couche est,

quant à elle, moins bien définie. Très épaisse et très rugueuse, elle pourrait contenir des domaines d'oxyde de graphène et de liquide ionique désorganisés. En comprimant le système, on augmente le désordre de cette seconde couche, ce qui entraîne la disparition du second pic de diffraction pour des pressions superficielles élevées. Il n'existe pas d'organisation propre aux domaines mixtes. La présence du liquide ionique semble empêcher la croissance de la seconde couche d'oxyde de graphène observée dans le cas pur. La présence des feuillets d'oxyde de graphène semble désorganiser complètement l'Ipz-2. Des mesures de XRF permettraient de déterminer la position de l'anion et donc du cation du liquide ionique dans ce film.

5.3 Conclusions générales sur les films mixtes

Il apparaît pour les deux liquides ioniques que nous avons utilisés que le comportement des films mixtes est sensiblement identique. Sur substrat liquide, on observe dans les deux cas à faibles pressions superficielles la formation d'un film peu épais, que nous associons à une monocouche mixte. Au sein de ce film, on ne peut pas distinguer (avec les techniques que nous avons utilisées) de domaines étant uniquement composés d'oxyde de graphène ou de liquide ionique. À plus fortes pressions superficielles, deux couches peuvent être distinguées par leur densité électronique. La couche en contact avec l'eau a une épaisseur cohérente avec l'épaisseur d'une couche de feuillets d'oxyde de graphène à plat à la surface de l'eau. Au dessus de cette couche croit une couche désorganisée et très rugueuse composée de liquide ionique et de feuillets d'oxyde de graphène. Les mesures AFM sur un film d'Ipz-2 et d'oxyde de graphène transféré par la procédure de Langmuir Blodgett confirment l'hypothèse d'une ségrégation verticale des espèces à fortes pressions superficielles.

Les deux liquides ioniques, le $C_{18}mim^+Ntf_2^-$ et l'Ipz-2 semblent donc être de bons candidats pour la suite de cette étude. Comprendre plus précisément les mécanismes d'organisation des films mixtes est la prochaine étape. Ceci pourrait être fait notamment en affinant les mesures de XRF pour les deux espèces, afin de déterminer plus précisément la position des anions à différentes pressions superficielles. Modifier les proportions de liquide ionique et d'oxyde de graphène est également une piste qui pourrait être explorée. La présence du liquide ionique empêche l'organisation de la couche de feuillets d'oxyde de graphène inclinés en contact avec l'air. En augmentant la proportion d'oxyde de graphène déposé en surface, serait-il possible d'observer l'organisation d'une bicouche de feuillets parallèles à l'interface ? Enfin, nous avons également observé qu'il était possible de transférer ces films sur substrat solide. Il conviendrait donc d'étudier l'évolution du taux de couverture du substrat par les domaines de liquide ionique et de l'épaisseur de ces domaines en fonction de la pression superficielle. Il serait également particulièrement intéressant d'essayer d'observer *in-situ* des modifications de la topologie de ces échantillons lorsqu'ils sont soumis à différents potentiels, grâce à la technique du TUNA. Les premières caractérisations que nous apportons ici des films de Langmuir mixtes d'oxyde de graphène

et de liquides ioniques montrent que ces systèmes sont des systèmes prometteurs pour étudier l'interface entre de l'oxyde de graphène et des liquides ioniques.



Conclusions

L'objectif de ce travail de thèse a été d'essayer de comprendre la structure et les propriétés des films d'oxyde de graphène, de liquides ioniques et des films mixtes. La stratégie adoptée tout au long de cette étude est celle des films de Langmuir, formés à l'interface air-liquide. Avant de réaliser des mesures préliminaires sur les films mixtes, nous avons d'abord étudié l'organisation des films formés par chaque espèce séparément.

Concernant les films de liquides ioniques, l'enjeu a, dans un premier temps, été de trouver des candidats avec lesquels il est possible de réaliser des films de Langmuir stables. Nous avons ensuite déterminé pour chacun de ces liquides ioniques leur processus de collapse. Pour les trois espèces, le $C_{18}mim^+NTf_2^-$, l'Ipz et l'Ipz-2, la nature polaire du substrat (l'eau) est déterminante dans leur organisation à l'interface air-eau. Les trois liquides ioniques transitent d'une monocouche vers une tricouche sur le plateau de collapse. Cependant, si le $C_{18}mim^+NTf_2^-$ et l'Ipz-2 sont organisés une fois sur le plateau de collapse, ce n'est pas le cas de l'Ipz. Durant l'étude des films formés par des liquides ioniques, et en particulier ceux formés par le $C_{18}mim^+NTf_2^-$, nous avons rencontré des difficultés expérimentales. Il serait pertinent de poursuivre l'étude de ces liquides ioniques et de s'intéresser en particulier l'évolution de la position des anions, en saturant par exemple la sous-phase en sel. Nous avons également commencé l'étude de deux autres liquides ioniques. Le chlorure de 1-méthyl-3-octadécylimidazolium (ou $C_{18}mim^+Cl^-$) forme des films de Gibbs à la surface de l'eau, avec des temps d'équilibre très longs. Cependant nous avons pu observer que les films de Langmuir formés par ce liquide ionique sur une sous-phase faiblement concentrée en chlorure de sodium semblaient relativement stables. En parallèle, nous avons commencé à étudier le 1,3-didodécylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide (ou $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$). Ce liquide ionique, dont le cation possède deux chaînes aliphatiques longues de douze atomes de carbone, forme des films de Langmuir stables à l'interface air-eau. Bien qu'aucun signal de diffraction ne soit observé pour les films formés, il serait un très bon candidat pour étudier l'évolution de la concentration en anions à proximité de la surface, et peut être ainsi mieux comprendre l'organisation du $C_{18}mim^+NTf_2^-$ à la surface de l'eau.

En ce qui concerne l'oxyde de graphène, nous avons observé l'autoassemblage d'une bicouche de feuillets à l'interface air-eau. La couche en contact avec l'eau est composée de feuillets parallèles à la surface de l'eau, tandis que la couche supérieure est moins ordonnée, et son désordre augmente avec la pression superficielle. Le transfert de ces films permet d'obtenir des monocouches de feuillets. Le taux de couverture du substrat est décrit par la pression superficielle de transfert. Nous avons également essayé une nouvelle technique expérimentale, le TUNA, afin de caractériser la conductivité de surface des feuillets ainsi que pour tenter d'observer *in-situ* la réduction des feuillets d'oxyde de graphène. Grâce à cette technique, nous avons pu observer des modifications de la topologie des films transférés, et l'apparition de courants superficiels pour des différences de potentiel élevées

entre la pointe du TUNA et la surface de l'échantillon.

Pour l'étude des films mixtes, nous avons donc pris la décision de travailler avec le $C_{18}mim^+ NTf_2^-$ et l'Ipz-2, afin de déterminer de quelle manière le liquide ionique modifie l'organisation des feuillets d'oxyde de graphène, ainsi que la manière dont la présence de l'oxyde de graphène va modifier l'organisation du liquide ionique. À l'interface air-eau, nous avons réalisé les mêmes observations pour les deux liquides ioniques. Les deux espèces (le liquide ionique et l'oxyde de graphène) coexistent à la surface. Si à des pressions superficielles une seule couche, dense, peut modéliser le système, en revanche pour des pressions superficielles suffisamment élevées, deux couches très distinctes peuvent être identifiées. Cette ségrégation verticale coïncide avec l'apparition d'un pic de diffraction, comparable à celui de la couche de feuillets d'oxyde de graphène parallèles à la surface de l'eau dans le cas de l'oxyde de graphène pur. Dans les deux cas, on n'observe donc plus d'organisation des domaines de liquide ionique. Et dans les deux cas, nous avons observé une séparation verticale des espèces, et l'organisation d'une unique couche de feuillets d'oxyde de graphène.

En effet, nous souhaitons étudier l'organisation des films mixtes, et les interactions des espèces lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique. Les espèces étant séparées dans des plans parallèles, nous allons donc pouvoir réaliser dans un premier temps des caractérisations de la topologie des films transférés en fonction de la pression superficielle, afin d'explorer la possibilité d'obtention de films de liquide ionique superficiels uniformes. Dans un second temps, il serait également intéressant d'étudier l'évolution de l'organisation des films mixtes, à la surface de l'eau comme sur substrat solide en fonction de la proportion des deux espèces, afin de déterminer les conditions qui permettraient d'observer l'organisation de domaines de liquides ioniques, d'oxyde de graphène, voire de domaines mixtes. Enfin, les expériences de TUNA permettront d'étudier l'évolution de la topologie des films simultanément à l'application d'un champ électrique externe. Cette technique pourrait également être complétée par des mesures de travaux de sortie de l'échantillon (des mesures de Kelvin Force Probe Microscopy).

Bibliographie

- [1] R.E. H. SIMS et al. « Energy Supply ». In : *Climate Change 2007 : Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge. 2007. Chapitre 4 : Energy, pages 252–322.
(Cité en page 11).
- [2] J. VETTER et al. « Ageing mechanisms in lithium-ion batteries ». In : *Journal of Power Sources* 147.1-2 (2005), pages 269–281.
(Cité en page 11).
- [3] X. LUO, J. WANG, M. DOONER et J. CLARKE. « Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation ». In : *Applied Energy* 137 (2015), pages 511–536.
(Cité en page 11).
- [4] A. BRANDT, S. POHLMANN, A. VARZI, A. BALDUCCI et S. PASSERINI. « Ionic liquids in supercapacitors ». In : *MRS Bulletin* 38.07 (2013), pages 554–559.
(Cité en page 11).
- [5] Z.S. IRO, C. SUBRAMANI et S.S. DASH. « A brief review on electrode materials for supercapacitor ». In : *International Journal of Electrochemical Science* 11.12 (2016), pages 10628–10643.
(Cité en page 11).
- [6] R. RACCICHINI, A. VARZI, S. PASSERINI et B. SCROSATI. « The role of graphene for electrochemical energy storage ». In : *Nature materials* 14.3 (2015), pages 271–279.
(Cité en page 11).
- [7] O. STERN. « The theory of the electrolytic double shift ». In : *Angew. Phys. Chem.* 30 (1924), pages 508–516.
(Cité en page 11).
- [8] M. JAYALAKSHMI et K. BALASUBRAMANIAN. « Simple capacitors to supercapacitors - An overview ». In : *International Journal of Electrochemical Science* 3.11 (2008), pages 1196–1217.
(Cité en page 12).

- [9] A.J. BARD et L.R. FAULKNER. *Electrochemical methods - Fundamentals and applications*. Tome 2. 1994, pages 1–850. arXiv : [arXiv:1011.1669v3](https://arxiv.org/abs/1011.1669v3).
(Cité en page 12).
- [10] A. BURKE, Z. LIU et H. ZHAO. « Present and future applications of supercapacitors in electric and hybrid vehicles ». In : *2014 IEEE International Electric Vehicle Conference (IEVC)*. 2014, pages 1–8.
(Cité en page 12).
- [11] C. MERLET et al. « On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes ». In : *Nature Materials* 11.4 (2012), pages 306–310.
(Cité en pages 12, 153).
- [12] M. SALANNE et al. « Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors ». In : *Nature Energy* 1.6 (2016), page 16070.
(Cité en page 12).
- [13] G.L. GAINES. *Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces*. New York, Interscience Publishers, 1966.
(Cité en pages 15, 18, 19, 20, 66, 101, 125, 156).
- [14] M.C. PETTY. *Langmuir-Blodgett films : An introduction*. Cambridge : Cambridge University Press, 1996, page 243.
(Cité en pages 15, 72).
- [15] B. FRANKLIN et W. F. BROWNRIGG. « Of the Stilling of Waves by means of Oil ». In : *Phil. Trans* 64 (1774), pages 445–460.
(Cité en page 15).
- [16] LORD RAYLEIGH. « Measurements of the amount of oil necessary in order to check the motions of camphor upon water ». In : *Proceedings of the Royal Society of London* 47 (1890), pages 364–367.
(Cité en page 15).
- [17] A. POCKELS. « Surface Tension ». In : *Nature* 43 (1891), pages 437–439.
(Cité en page 15).
- [18] A. POCKELS. « Relations Between the Surface-Tension and Relative Contamination of Water Surfaces ». In : *Nature* 48.1233 (1893), pages 152–154.
(Cité en page 15).

- [19] I. LANGMUIR. « The shape of group molecules forming the surfaces of liquids ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 3.461 (1917), pages 251–257.
(Cité en page 16).
- [20] I. LANGMUIR. « The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. » In : *Journal of American Chemical Society* 39.9 (1917), pages 2221–2295.
(Cité en page 16).
- [21] K.B. BLODGETT. « Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface ». In : *Journal of the American Chemical Society* 57.6 (1935), pages 1007–1022.
(Cité en page 16).
- [22] I. LANGMUIR et V.J. SCHAEFER. « Activities of Urease and Pepsin Monolayers ». In : *Journal of the American Chemical Society* 60.6 (1938), pages 1351–1360.
(Cité en page 16).
- [23] L. TER-MINASSIAN-SARAGA. « Reporting Experimental Pressure-Area Data with Film Balances ». In : *Pure & Applied Chemistry* 57.4 (1985), pages 621–632.
(Cité en page 17).
- [24] J. W. GIBBS. « On the Equilibrium of Heterogeneous Substances ». In : *Transactions of the Connecticut Academy* 3 (1876), pages 108–248/343–524.
(Cité en page 18).
- [25] D. J. CRISP. « A two dimensional phase rule. I. Derivatization of a two-dimensional phase rule for plane interfaces ». In : *Surface Chemistry Suppl. Research* (1949), pages 17–23.
(Cité en page 18).
- [26] N. B. VARGAFTIK, B. N. VOLKOV et L. D. VOLJAK. *International Tables of the Surface Tension of Water*. 1983.
(Cité en page 19).
- [27] M.L. CORRIN, H.B. KLEVENIS et W.D. HARKINS. « The Determination of Critical Concentrations for the Formation of Soap Micelles by the Spectral Behavior of Pinacyanol Chloride ». In : *Journal of Chemical Physics* 14 (1946), pages 480–486.
(Cité en page 20).

- [28] R. M. KENN et al. « Mesophases and crystalline phases in fatty acid monolayers ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 95.5 (1991), pages 2092–2097.
(Cité en page 21).
- [29] DU PONT. *Properties Handbook Teflon PTFE*. 1996, pages 1–38.
(Cité en page 26).
- [30] A. GUINIER. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. 1994.
(Cité en page 29).
- [31] J. DAILLANT. « X-ray scattering at liquid surfaces and interfaces ». In : *Current Science* 78.12 (2000), pages 1496–1506.
(Cité en pages 29, 32).
- [32] D. JACQUEMAIN et al. « Two-Dimensional Crystallography of Amphiphilic Molecules at the Air-Water Interface ». In : *Angewandte Chemie International Edition* 31.2 (1992), pages 130–152.
(Cité en pages 29, 31, 47).
- [33] J. DAILLANT et A. GIBAUD. *X-ray and Neutron Reflectivity - Principle and Applications*. Sous la direction de SPRINGER. Lecture No. 2009, pages 1–360.
(Cité en page 31).
- [34] J. DAILLANT et O. B ELORGEY. « Surface scattering of x rays in thin films. Part I. Theoretical treatment ». In : *The Journal of Chemical Physics* 97.8 (1992), page 5824.
(Cité en page 32).
- [35] M. SOUHEIB CHEBIL. « Etude de films ultraminces de polystyrène par réflectivité des rayons X et ellipsom trie en fonction de leur exposition   du CO₂ ». Thèse de doctorat. 2015.
(Cité en page 32).
- [36] L. G. PARRATT. « Surface studies of solids by total reflection of x-rays ». In : *Physical Review* 95.2 (1954), pages 359–369.
(Cité en page 37).
- [37] F. ABELÈS. « Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés. Application aux couches minces ». In : *Annales de Physique* 5.5 (1950), pages 706–782.
(Cité en page 37).

- [38] M. BJÖRCK et G. ANDERSSON. « GenX : an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution ». In : *Journal of Applied Crystallography* 40.6 (2007), pages 1174–1178.
(Cité en page 37).
- [39] M. BJÖRCK. *GenX 2.4.9 documentation*. 2017.
(Cité en page 38).
- [40] B. E. WARREN. « X-ray diffraction in random layer lattices ». In : *Physical Review* 59.9 (1941), pages 693–698.
(Cité en pages 39, 134).
- [41] V.M. KAGANER, G. BREZESINSKI et H. MÖHWALD. « Positional order in Langmuir monolayers : An x-ray diffraction study ». In : *Physical Review E* 59.2 (1999), pages 2141–2152.
(Cité en page 39).
- [42] VI. DUPRES. « Surfaces hétérogènes contrôlées et systèmes diphasiques bidimensionnels ». Thèse de doctorat. 2001.
(Cité en page 39).
- [43] S. I. ZHELUDEVA et al. « Langmuir monolayers on water surface investigated by X-ray total reflection fluorescence ». In : *Materials Science and Engineering C* 23.5 (2003), pages 567–570.
(Cité en page 45).
- [44] Z. GONG et al. « Quantitative analysis of total reflection X-ray fluorescence from finely layered structures using XeRay ». In : *Review of Scientific Instruments* 88.3 (2017), page 033112.
(Cité en page 45).
- [45] J. A. BEARDEN. « X-ray wavelengths ». In : *Reviews of Modern Physics* 39.1 (1967), pages 78–124.
(Cité en pages 45, 77).
- [46] P. GRAVEREAU. *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. 2012.
(Cité en page 48).
- [47] OXFORD INSTRUMENTS. *Silicon Drift Detectors Explained*. 2012, page 28.
(Cité en page 49).

- [48] D. HÖNIG et DI. MÖBIUS. « Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 95.12 (1991), pages 4590–4592.
(Cité en pages 50, 52).
- [49] S. H NON. « Microscopie   l'angle de Brewster : transitions de phases et défauts d'orientation dans des films monomol culaires ». Thèse de doctorat. 1993.
(Cité en page 50).
- [50] S. H NON et J. MEUNIER. « Observation of first order phase transitions in monolayers without fluorescent probes ». In : *Thin Solid Films* 210-211.PART 1 (1992), pages 121–123.
(Cité en page 52).
- [51] G. BINNIG et C. F. QUATE. « Atomic Force Microscope ». In : *Physical Review Letters* 56.9 (1986), pages 930–933.
(Cité en page 54).
- [52] D. RUGAR et P. HANSMA. « Atomic Force Microscopy ». In : *Physics Today* 43.10 (1990), pages 23–30.
(Cité en page 54).
- [53] BRUKER. « PeakForce Tapping - How AFM Should Be ». In : (2015).
(Cité en page 54).
- [54] L. PHAM VAN, V. KYRYLYUK, F. THOYER et J. COUSTY. « A stabler non contact atomic force microscopy imaging using a tuning fork for air and liquid environments : The zero phase mode atomic force microscopy ». In : *Journal of Applied Physics* 104.7 (2008).
(Cité en page 54).
- [55] B. CAPPELLA et G. DIETLER. « Force-distance curves by atomic force microscopy ». In : *Surface Science Reports* 34.1 (1999), pages 1–104.
(Cité en page 55).
- [56] R. GARCÍA et R. PÉREZ. « Dynamic atomic force microscopy methods ». In : *Surface Science Reports* 47.6-8 (2002), pages 197–301.
(Cité en page 56).

- [57] T. FUKUMA, J.I. KILPATRICK et S.P. JARVIS. « Phase modulation atomic force microscope with true atomic resolution ». In : *Review of Scientific Instruments* 77.12 (2006), pages 1–5.
(Cité en page 56).
- [58] BRUKER. « Application Note # 142 Imaging of the DNA Double Helix with PeakForce Tapping Mode Atomic Force Microscopy ». In : ().
(Cité en page 57).
- [59] F. ZHANG et al. « In situ investigations of Fe³⁺ induced complexation of adsorbed Mefp-1 protein film on iron substrate ». In : *Journal of Colloid and Interface Science* 404.May (2013), pages 62–71.
(Cité en page 57).
- [60] J.D. MILLER. « Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films Effect of Roughness as Determined by Atomic Force Microscopy on the Wetting Properties of PTFE Thin ». In : 36.August 2015 (1996).
(Cité en page 57).
- [61] G. BINNIG et H. ROHRER. « Scanning tunneling microscopy ». In : *Surface Science* 126.1-3 (1983), pages 236–244.
(Cité en page 58).
- [62] M. P. MURRELL et al. « Spatially resolved electrical measurements of SiO₂ gate oxides using atomic force microscopy ». In : *Applied Physics Letters* 62.7 (1993), pages 786–788.
(Cité en page 58).
- [63] H.M. OSORIO et al. « Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films ». In : *J. Mater. Chem. C* 2.35 (2014), pages 7348–7355.
(Cité en page 59).
- [64] J. I. PAREDES, S. VILLAR-RODIL, P. SOLÍS-FERNÁNDEZ, A. MARTÍNEZ-ALONSO et J. M D TASCÓN. « Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide ». In : *Langmuir* 25.10 (2009), pages 5957–5968.
(Cité en page 59).

- [65] I. KROSSING et al. « Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies ». In : *Journal of the American Chemical Society* 129.36 (2007), page 11296.
(Cité en page 61).
- [66] M. SMIGLAK et al. « Ionic liquids for energy, materials, and medicine. » In : *Chemical Communications (Cambridge, England)* (2014), asap.
(Cité en page 61).
- [67] Y. XIANG, S. LU et S.P. JIANG. « Layer-by-layer self-assembly in the development of electrochemical energy conversion and storage devices from fuel cells to supercapacitors ». In : *Chemical Society Reviews* 41.21 (2012), page 7291.
(Cité en page 61).
- [68] MI. ARMAND, F. ENDRES, D.R. MACFARLANE, H. OHNO et B. SCROSATI. « Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future ». In : *Nature Materials* 8.8 (2009), pages 621–629.
(Cité en page 61).
- [69] K.R. SEDDON. « Room-temperature ionic liquids : Neoteric solvents for clean catalysis ». In : *Kinetics and catalysis* 37.5 (1996), pages 693–697.
(Cité en page 61).
- [70] C. L. HUSSEY. « Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry ». In : *Pure and Applied Chemistry* 60.12 (1988), pages 1763–1772.
(Cité en page 61).
- [71] T. TSUDA, G.R. STAFFORD et C.L. HUSSEY. « Review—Electrochemical Surface Finishing and Energy Storage Technology with Room-Temperature Haloaluminate Ionic Liquids and Mixtures ». In : *Journal of The Electrochemical Society* 164.8 (2017), H5007–H5017.
(Cité en page 61).
- [72] J.A. WHITEHEAD, G.A. LAWRENCE et A. MCCLUSKEY. « Green leaching : recyclable and selective leaching of gold-bearing ore in an ionic liquid ». In : *Green Chemistry* 6.7 (2004), pages 313–315.
(Cité en page 62).

- [73] J.G. HUDDLESTON et al. « Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation ». In : *Green Chemistry* 3.4 (2001), pages 156–164.
(Cité en page 62).
- [74] E. TOMSIK et N. GOSPODINOVA. « Water in Ionic Liquids : Correlation between Anion Hydrophilicity and Near-Infrared Fingerprints ». In : *ChemPhysChem* 17.11 (2016), pages 1586–1590.
(Cité en page 62).
- [75] R. HAYES, G.G. WARR et R. ATKIN. « Structure and Nanostructure in Ionic Liquids ». In : *Chemical Reviews* 115.13 (2015), pages 6357–6426.
(Cité en pages 62, 153).
- [76] R.S. ANAREDY et S.K. SHAW. « Long-Range Ordering of Ionic Liquid Fluid Films ». In : *Langmuir* 32.20 (2016), pages 5147–5154.
(Cité en page 63).
- [77] T. CREMER, M. STARK, A. DEYKO, H.-P. STEINRÜCK et F. MAIER. « Liquid/Solid Interface of Ultrathin Ionic Liquid Films : [C1C1Im][Tf2N] and [C8C1Im][Tf2N] on Au(111) ». In : *Langmuir* 27.7 (2011), pages 3662–3671.
(Cité en page 63).
- [78] A. DEYKO et al. « Interfacial Behavior of Thin Ionic Liquid Films on Mica ». In : *J. Phys. Chem. C* 117.10 (2013), pages 5101–5111.
(Cité en pages 63, 153, 154).
- [79] K. SHIMIZU, M. TARIQ, A.A. FREITAS, A.A.H. PÁDUA et J.N.C. LOPES. « Self-organization in ionic liquids : From bulk to interfaces and films ». In : *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27.2 (2016), pages 349–362.
(Cité en page 63).
- [80] A. TRIOLO, O. RUSSINA, H.-J. BLEIF et E. DI COLA. « Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids ». In : *Journal Of Physical Chemistry B* 111.18 (2007), pages 4641–4644.
(Cité en page 63).
- [81] E. SOLUTSKIN et al. « Surface layering in ionic liquids : An x-ray reflectivity study ». In : *Journal of the American Chemical Society* 127.21 (2005), pages 7796–7804.
(Cité en page 63).

- [82] M. MEZGER, B.M. OCKO, H. REICHERT et M. DEUTSCH. « Surface layering and melting in an ionic liquid studied by resonant soft X-ray reflectivity. » In : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 110.10 (2013), pages 3733–7.
(Cité en pages 63, 91, 92).
- [83] L. TAMAM, B. M. OCKO, H. REICHERT et M. DEUTSCH. « Checkerboard Self-Patterning of an Ionic Liquid Film on Mercury ». In : *Physical Review Letters* 106.19 (2011), page 197801.
(Cité en page 64).
- [84] K. SHIMIZU, J.N.C. LOPES et A.M.P.S. GONÇALVES DA SILVA. « Ionic Liquid Films at the Water-Air Interface : Langmuir Isotherms of Tetra-alkylphosphonium-Based Ionic Liquids ». In : *Langmuir* 31.30 (2015), pages 8371–8378.
(Cité en pages 64, 65, 93, 100).
- [85] I. GINER et al. « Supramolecular architecture in langmuir films of a luminescent ionic liquid crystal ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 113.43 (2009), pages 18827–18834.
(Cité en pages 66, 67, 68, 73, 76, 78).
- [86] V. PÉREZ-GREGORIO et al. « Influence of the liquid crystal behaviour on the Langmuir and Langmuir-Blodgett film supramolecular architecture of an ionic liquid crystal. » In : *Journal of colloid and interface science* 375.1 (2012), pages 94–101.
(Cité en pages 66, 67, 78, 79, 82, 85).
- [87] E. ELFASSY, Y. MASTAI, D. PONTONI et M. DEUTSCH. « Liquid-Mercury-Supported Langmuir Films of Ionic Liquids : Isotherms, Structure, and Time Evolution ». In : *Langmuir* 32.13 (2016), pages 3164–3173.
(Cité en pages 66, 91, 92).
- [88] Y.A. ELSHEIKH. « Optimization of novel pyrazolium ionic liquid catalysts for transesterification of bitter apple oil ». In : *Process Safety and Environmental Protection* 92.6 (2014), pages 828–834.
(Cité en page 66).
- [89] M. CHAI et al. « Ether-functionalized pyrazolium ionic liquids as new electrolytes for lithium battery ». In : *Electrochimica Acta* 66 (2012), pages 67–74.
(Cité en page 66).

- [90] I. SÁNCHEZ, J.A. CAMPO, J.V. HERAS, M. ROSARIO TORRES et M. CANO. « Pyrazolium salts as a new class of ionic liquid crystals ». In : *Journal of Materials Chemistry* 22.26 (2012), pages 13239–13251.
(Cité en page 66).
- [91] L.H. GERMER et K.H. STORKS. « The structure of Langmuir-Blodgett films of stearic acid ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 23.7 (1937), pages 390–397.
(Cité en pages 74, 83, 93).
- [92] G. W. STEWART. « Diffraction of x-rays in liquids : Benzene, cyclohexane and certain of their derivatives ». In : *Physical Review* 33.6 (1929), pages 889–899.
(Cité en pages 74, 83).
- [93] G.H. VINEYARD. « Grazing-incidence diffraction an the distorted-wave approximation for the study of surfaces ». In : *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 26.8 (1982), pages 4146–4159.
(Cité en page 87).
- [94] P. FONTAINE. « Polymérisation bidimensionnelle dans les couches de Langmuir : le cas des n-alkyltrialkoxysilanes ». Thèse de doctorat. 1995.
(Cité en page 87).
- [95] Z. WANG et C. PRIEST. « Impact of nanoscale surface heterogeneity on precursor film growth and macroscopic spreading of [Rmim][NTf2] ionic liquids on mica ». In : *Langmuir* 29.36 (2013), pages 11344–11353.
(Cité en page 93).
- [96] E.J. M. FILIPE et al. « Crystalline-like structures and multilayering in Langmuir films of ionic liquids at the air–water interface ». In : *Chem. Commun.* 52.32 (2016), pages 5585–5588.
(Cité en pages 94, 95, 96, 100, 101).
- [97] R.M. VALENTE, P. FONTAINE et E.J. M. FILIPE. « Ionic Liquids at Interfaces ». Thèse de doctorat. Instituto Superior Técnico - Lisboa, 2016.
(Cité en page 96).
- [98] J. J. BIKERMAN. « The Nature of the equilibrium spreading pressure ». In : *Kolloid-Zeitschrift and Zeitschrift für Polymere* 191.1 (1963), pages 33–35.
(Cité en page 96).

- [99] I. SHTERENBERG, M. SALAMA, Y. GOFER et D. AURBACH. « X-ray Photodecomposition of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, Bis(fluorosulfonyl)imide, and Hexafluorophosphate ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.7 (2017), pages 3744–3751.
(Cité en pages 98, 166).
- [100] S. TASSLER et al. « 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids at the Air-Water-Interface ». In : *European Conference on Organized Films 15*. 2017.
(Cité en page 108).
- [101] K. S. NOVOSELOV et al. « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films ». In : *Science* 306.5696 (2004), pages 666–669. arXiv : 0410550 [cond-mat].
(Cité en page 112).
- [102] F. BONACCORSO et al. « Production and processing of graphene and 2d crystals ». In : *Materials Today* 15.12 (2012), pages 564–589.
(Cité en page 112).
- [103] P. AVOURIS et C. DIMITRAKOPOULOS. « Graphene : Synthesis and applications ». In : *Materials Today* 15.3 (2012), pages 86–97.
(Cité en page 112).
- [104] J.-H. CHEN, C. JANG, S. XIAO, M. ISHIGAMI et M.S. FUHRER. « Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ ». In : *Nature Nanotechnology* 3.4 (2008), pages 206–209.
(Cité en page 112).
- [105] S. DENG et V. BERRY. « Wrinkled, rippled and crumpled graphene : An overview of formation mechanism, electronic properties, and applications ». In : *Materials Today* 19.4 (2016), pages 197–212.
(Cité en pages 112, 121).
- [106] C. LEE, X. WEI, J.W. KYSAR et J. HONE. « Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene ». In : *Science* 321.5887 (2008), pages 385–388.
(Cité en page 112).
- [107] R. R. NAIR et al. « Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene ». In : *Science* 320.5881 (2008).
(Cité en page 112).

- [108] A. K. GEIM. « Graphene : Status and Prospects ». In : *Science* 324.5934 (2009), pages 1–8.
(Cité en page 113).
- [109] X. LI et al. « Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils ». In : *Science Express* 324.5932 (2009), pages 1312–1324.
(Cité en page 113).
- [110] M. LOSURDO, M.M. GIANGREGORIO, P. CAPEZZUTO et G. BRUNO. « Graphene CVD growth on copper and nickel : role of hydrogen in kinetics and structure ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.46 (2011), pages 20836–20843.
(Cité en page 113).
- [111] H. A. MEHEDI et al. « Synthesis of graphene by cobalt-catalyzed decomposition of methane in plasma-enhanced CVD : Optimization of experimental parameters with Taguchi method ». In : *Journal of Applied Physics* 120.6 (2016).
(Cité en page 113).
- [112] L. HUANG et al. « Synthesis of high-quality graphene films on nickel foils by rapid thermal chemical vapor deposition ». In : *Carbon* 50.2 (2012), pages 551–556.
(Cité en page 113).
- [113] S. BHAVIRIPUDI, X. JIA, M.S. DRESSELHAUS et J. KONG. « Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst ». In : *Nano Letters* 10.10 (2010), pages 4128–4133.
(Cité en page 113).
- [114] C. BERGER et al. « Ultrathin epitaxial graphite : 2D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics ». In : (2004).
(Cité en page 113).
- [115] B.C. BRODIE. « On the Atomic Weight of Graphite ». In : *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 149 (1859), pages 249–259.
(Cité en pages 113, 114).
- [116] K. TODA, R. FURUE et S. HAYAMI. *Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing : A review*. 2015.
(Cité en page 114).
- [117] Y. ZHU et al. « Graphene and graphene oxide : Synthesis, properties, and applications ». In : *Advanced Materials* 22.35 (2010), pages 3906–3924.
(Cité en page 114).

- [118] W.S. HUMMERS et R.E. OFFEMAN. « Preparation of Graphitic Oxide ». In : *Journal of the American Chemical Society* 80.6 (1958), pages 1339–1339.
(Cité en page 114).
- [119] L. SHAHRIARY et A.A. ATHAWALE. « Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach ». In : *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering* 02.01 (2014), pages 58–63.
(Cité en page 114).
- [120] Y. MO, Y. WAN, A. CHAU et F. HUANG. « Graphene/Ionic liquid composite films and ion exchange. » In : *Scientific reports* 4 (2014), page 5466.
(Cité en page 114).
- [121] D. W. LEE et J. W. SEO. « Sp²/sp³ carbon ratio in graphite oxide with different preparation times ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 115.6 (2011), pages 2705–2708.
(Cité en page 114).
- [122] U. HOFMANN et R. HOLST. « Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd ». In : *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* 72.4 (1939), pages 754–771.
(Cité en page 114).
- [123] G. RUESS. « Über das Graphitoxhydroxyd ». In : *Monatshefte für Chemie* 76.3-5 (1947), pages 381–417.
(Cité en page 114).
- [124] W. SCHOLZ et H. P. BOEHM. « Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids ». In : *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 369.3-6 (1969), pages 327–340.
(Cité en page 115).
- [125] A. LERF, H.Y. HE, T. RIEDL, M. FORSTER et J. KLINOWSKI. « ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives ». In : *ELSEMER Solid State Ionics* 101103 (1997), pages 857–862.
(Cité en pages 115, 116, 128).
- [126] H.Y. HE, J. KLINOWSKI, M. FORSTER et A. LERF. « A new structural model for graphite oxide ». In : *Chemical Physics Letters* 287.1-2 (1998), pages 53–56.
(Cité en page 115).

- [127] T. SZABÓ et al. « Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides ». In : *Chemistry of Materials* 18.11 (2006), pages 2740–2749.
(Cité en page 115).
- [128] D.R. DREYER, A.D. TODD et C.W. BIELAWSKI. « Harnessing the chemistry of graphene oxide. » In : *Chemical Society Reviews* 43.15 (2014), pages 5288–301.
(Cité en page 115).
- [129] C.K. CHUA, Z. SOFER et M. PUMERA. « Graphite oxides : Effects of permanganate and chlorate oxidants on the oxygen composition ». In : *Chemistry - A European Journal* 18.42 (2012), pages 13453–13459.
(Cité en page 116).
- [130] P.A. THROWER et R.T. LOADER. « Interstitial atom energies in graphite ». In : *Carbon* 7.4 (1969), pages 467–477.
(Cité en page 116).
- [131] D.R. DREYER, S. PARK, C.W. BIELAWSKI et R.S. RUOFF. « The chemistry of graphene oxide. » In : *Chemical Society reviews* 39.1 (2010), pages 228–240.
(Cité en page 116).
- [132] C.K. CHUA et M. PUMERA. « Reduction of graphene oxide : a synthetic chemistry viewpoint ». In : (2014), pages 291–312.
(Cité en page 116).
- [133] S. PEI et H.M. CHENG. « The reduction of graphene oxide ». In : *Carbon* 50.9 (2012), pages 3210–3228.
(Cité en page 117).
- [134] S. OBATA, H. TANAKA et K. SAIKI. « Reduction of a single layer graphene oxide film on Pt(111) ». In : *Applied Physics Express* 4.2 (2011), page 025102.
(Cité en page 117).
- [135] T. KUILA, A.K. MISHRA, P. KHANRA, N.H. KIM et J.H. LEE. « Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. » In : *Nanoscale* 5.1 (2013), pages 52–71.
(Cité en pages 117, 139).

- [136] X. DÍEZ-BETRIU et al. « Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films ». In : *Journal of Materials Chemistry C* 1.41 (2013), pages 6905–6912.
(Cité en page 117).
- [137] Y.L. ZHANG et al. « Photoreduction of Graphene Oxides : Methods, Properties, and Applications ». In : *Advanced Optical Materials* 2.1 (2014), pages 10–28.
(Cité en pages 117, 139).
- [138] V. G. PLOTNIKOV, V. A. SMIRNOV, M. V. ALFIMOV et Y. M. SHUL'GA. « The graphite oxide photoreduction mechanism ». In : *High Energy Chemistry* 45.5 (2011), pages 411–415.
(Cité en page 117).
- [139] M.P. McDONALD, Y. MOROZOV, J.H. HODAK et M. KUNO. « Spectroscopy and Microscopy of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide ». In : *Graphene Oxide*. Cham : Springer International Publishing, 2015, pages 29–60.
(Cité en page 117).
- [140] C. GÓMEZ-NAVARRO et al. « Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets ». In : *Nano letters* 11.7 (2007), pages 3499–3503.
(Cité en page 118).
- [141] M.F. EL-KADY et R.B. KANER. « Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage ». In : *Nature communications* 4 (2013), pages 1–9.
(Cité en page 118).
- [142] X. LU et C. ZHAO. « Controlled electrochemical intercalation, exfoliation and in situ nitrogen doping of graphite in nitrate-based protic ionic liquids. ». In : *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15.46 (2013), pages 20005–20009.
(Cité en page 118).
- [143] H. TIAN et al. « Cost-effective, transfer-free, flexible resistive random access memory using laser-scribed reduced graphene oxide patterning technology ». In : *Nano Letters* 14.6 (2014), pages 3214–3219.
(Cité en pages 118, 119).
- [144] H.A. BECERRIL et al. « Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors ». In : *ACS Nano* 2.3 (2008), pages 463–470.
(Cité en pages 118, 121).

- [145] Y. GUO et al. « General route toward patterning of graphene oxide by a combination of wettability modulation and spin-coating ». In : *ACS Nano* 4.10 (2010), pages 5749–5754.
(Cité en pages 118, 122).
- [146] H. TANG et al. « Electrospray-deposition of graphene electrodes : A simple technique to build high-performance supercapacitors ». In : *Nanoscale* 7.20 (2015), pages 9133–9139.
(Cité en page 118).
- [147] L. FEI et al. « Graphene Oxide Involved Air-Controlled Electrospray for Uniform, Fast, Instantly Dry, and Binder-Free Electrode Fabrication ». In : *ACS Applied Materials and Interfaces* 9.11 (2017), pages 9738–9746.
(Cité en page 118).
- [148] R.D. DEEGAN et al. « Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops ». In : *Nature* 389.6653 (1997), pages 827–829.
(Cité en page 119).
- [149] N.D. MERMIN. « Crystalline Order in Two Dimensions ». In : *Physical Review* 176.1 (1968).
(Cité en page 120).
- [150] J.C. MEYER et al. « The structure of suspended graphene sheets ». In : *Nature* 446.7131 (2007), pages 60–63.
(Cité en page 121).
- [151] A. FASOLINO, J. H. LOS et M. I. KATSNELSON. « Intrinsic ripples in graphene ». In : (2007), pages 1–15.
(Cité en page 121).
- [152] X. SHEN, X. LIN, N. YOUSEFI, JI. JIA et J.K. KIM. « Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers ». In : *Carbon* 66.August 2015 (2014), pages 84–92.
(Cité en page 121).
- [153] N.V. MEDHEKAR, A. RAMASUBRAMANIAM, R.S. RUOFF et V.B. SHENOY. « Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper : Structure and mechanical properties ». In : *ACS Nano* 4.4 (2010), pages 2300–2306.
(Cité en page 121).

- [154] D.B. HALL, P. UNDERHILL et J.M. TORKELSON. « Spin coating of thin and ultrathin polymer films ». In : *Polymer Engineering and Science* 38.12 (1998), pages 2039–2045.
(Cité en page 121).
- [155] R. S. HIDALGO, D. LÓPEZ-DÍAZ et M. MERCEDES VELÁZQUEZ. « Graphene oxide thin films : Influence of chemical structure and deposition methodology ». In : *Langmuir* 31.9 (2015), pages 2697–2705.
(Cité en pages 123, 137).
- [156] Q. ZHENG et al. « Highly transparent and conducting ultralarge graphene oxide / single-walled carbon nanotube hybrid films produced by Langmuir-Blodgett assembly ». In : *Journal of Materials Chemistry* 22.48 (2012), pages 25072–25082.
(Cité en page 123).
- [157] J KIM et al. « Graphene Oxide Sheets at Interfaces ». In : *Journal of the American Chemical Society* 132.14 (2010), pages 8180–8186.
(Cité en pages 123, 124, 125, 164).
- [158] C.-J. SHIH, S. LIN, R. SHARMA, M.S. STRANO et D. BLANKSCHTEIN. « Understanding the pH-dependent behavior of graphene oxide aqueous solutions : a comparative experimental and molecular dynamics simulation study. » In : *Langmuir* 28.1 (2012), pages 235–241.
(Cité en pages 124, 125).
- [159] S.L. DUNCAN et R.G. LARSON. « Comparing experimental and simulated pressure-area isotherms for DPPC ». In : *Biophysical journal* 94.8 (2008), pages 2965–2986.
(Cité en page 126).
- [160] A. VOROBIEV et al. « Graphene oxide hydration and solvation : An in situ neutron reflectivity study ». In : *Nanoscale* 6.20 (2014), pages 12151–12156.
(Cité en pages 128, 135).
- [161] A. BUCHSTEINER, A. LERF et J. PIEPER. « Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering ». In : *Journal of Physical Chemistry B* 110.45 (2006), pages 22328–22338.
(Cité en page 128).
- [162] B. REZANIA, N. SEVERIN, A.V. TALYZIN et J.P. RABE. « Hydration of bilayered graphene oxide ». In : *Nano Letters* 14.7 (2014), pages 3993–3998.
(Cité en page 128).

- [163] C. HESSE, J. NEUBAUER, M. BRAEU et P. GAEBERLEIN. « Characterization of X-Ray Irradiated Graphene Oxide Coatings Using X-Ray Diffraction, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Atomic Force Microscopy ». In : *Denver X-ray Conference (DXC) on Applications of X-ray Analysis*. 1. 2013, pages 116–122.
(Cité en page 133).
- [164] L.J. COTE, R. CRUZ-SILVA et J. HUANG. « Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and its Polymer Composite ». In : *Journal of the American Chemical Society* 131.17 (2009), pages 11027–11032.
(Cité en page 133).
- [165] D.C. MARCANO et al. « Improved synthesis of graphene oxide ». In : *ACS Nano* 4.8 (2010), pages 4806–4814. arXiv : [0410550 \[cond-mat\]](#).
(Cité en pages 133, 134).
- [166] L. HUANG et al. « Pulsed laser assisted reduction of graphene oxide ». In : *Carbon* 49.7 (2011), pages 2431–2436.
(Cité en page 133).
- [167] S.-JI. MU et al. « X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide ». In : *Chinese Physics Letters* 30.9 (2013), page 096101.
(Cité en page 133).
- [168] M.M. HANTEL et al. « Investigation of diluted ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate electrolytes for intercalation-like electrodes used in supercapacitors ». In : *Electrochimica Acta* 110 (2013), pages 234–239.
(Cité en pages 133, 134).
- [169] D.A. DIKIN et al. « Preparation and characterization of graphene oxide paper. » In : *Nature* 448.July (2007), pages 457–460.
(Cité en page 133).
- [170] D. YANG et R. F. FRINDT. « Powder x-ray diffraction of two-dimensional materials ». In : *Journal of Applied Physics* 79.5 (1996), pages 2376–2385.
(Cité en page 134).
- [171] B. E. WARREN. « X-Ray of the Graphitization of Carbon Black ». In : *Proceedings of the conferences on Carbon*. Tome 25. 1954.
(Cité en page 134).

- [172] K. A. CARRADO. « A Study of Organo-Hectorite Clay Crystallization ». In : *Clay Minerals* 32.1 (1997), pages 29–40.
(Cité en page 134).
- [173] H. LIPSON et A.R. STOKES. « The Structure of Graphite ». In : *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 181.984 (1942), pages 101–105.
(Cité en page 135).
- [174] D. GRAY, A. MCCAUGHAN et B. MOOKERJI. « Crystal Structure of Graphite , Graphene and Silicon ». In : *Physics for Solid State Applications* 2 (2009), pages 3–5.
(Cité en page 135).
- [175] K.L. HARRISON, L.B. BIEDERMANN et K.R. ZAVADIL. « Mechanical Properties of Water-Assembled Graphene Oxide Langmuir Monolayers : Guiding Controlled Transfer ». In : *Langmuir* 31.36 (2015), pages 9825–9832.
(Cité en pages 137, 144).
- [176] BRUKER. « Application Note # 132 Simultaneous Electrical and Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce TUNA ». In : ().
(Cité en page 143).
- [177] H. VAN KEMPEN, P.J.M. VAN BENTUM et R.T.M. SMOKERS. « Coulomb blockade effects in STM-type tunnel junctions ». In : *Physica Scripta* T42 (1992), pages 153–158.
(Cité en page 146).
- [178] K. MAKOSHI, N. SHIMA et T. MII. « Current through a cluster : STM and Coulomb Blockade ». In : *Surface Science* 386 (1997), pages 335–339.
(Cité en page 146).
- [179] D. JOUNG et S.I. KHONDAKER. « Structural evolution of reduced graphene oxide of varying carbon sp² fractions investigated via coulomb blockade transport ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 117.50 (2013), pages 26776–26782.
(Cité en page 146).
- [180] R. HAYES, G.G. WARR et R. ATKIN. « At the interface : solvation and designing ionic liquids ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.8 (2010), pages 1709–1723.
(Cité en page 153).

- [181] J. CHMIOLA. « Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer ». In : *Science* 313.5794 (2006), pages 1760–1763.
(Cité en page 153).
- [182] C. MERLET, M. SALANNE, B. ROTENBERG et P.A. MADDEN. « Imidazolium Ionic Liquid Interfaces with Vapor and Graphite : Interfacial Tension and Capacitance from Coarse-Grained Molecular Simulations ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 115.33 (2011), pages 16613–16618.
(Cité en pages 153, 154).
- [183] C. MERLET, B. ROTENBERG, P.A. MADDEN et M. SALANNE. « Computer simulations of ionic liquids at electrochemical interfaces. » In : *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 15.38 (2013), pages 15781–92.
(Cité en page 153).
- [184] T. CARSTENS et al. « Combined STM, AFM, and DFT study of the highly ordered pyrolytic graphite/1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide interface ». In : *Journal of Physical Chemistry C* 118.20 (2014), pages 10833–10843.
(Cité en pages 153, 154).

Sommaire

1.1	Ajustements des spectres de XRR	207
1.2	$C_{18}mim^+NTf_2^-$	210
1.3	$C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$	210

1.1 Ajustements des spectres de XRR

Les figures suivantes présentent les spectres de réflectivité de rayons X ajustés.

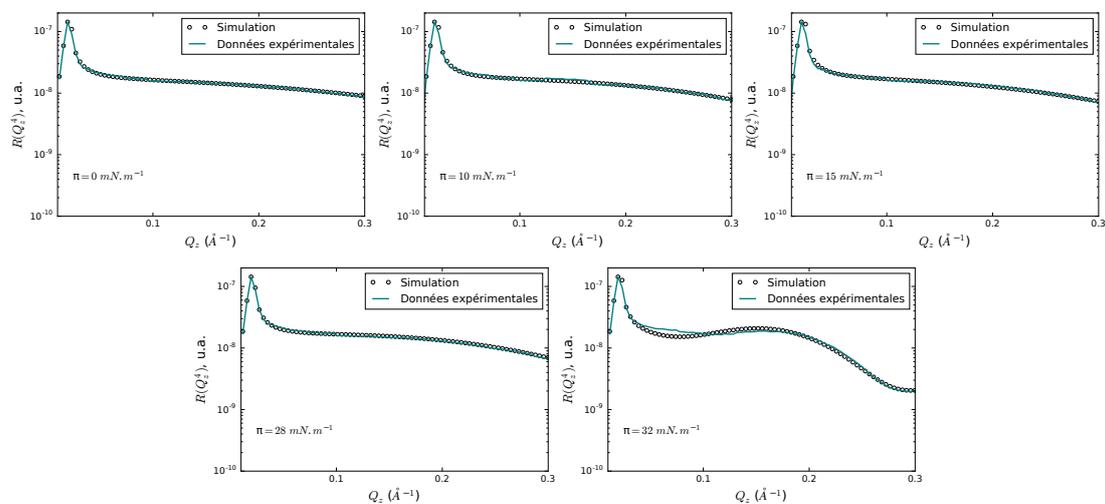


FIGURE 1.1 – Spectres de XRR du liquide ionique Ipz ajustés à différentes pressions superficielles.

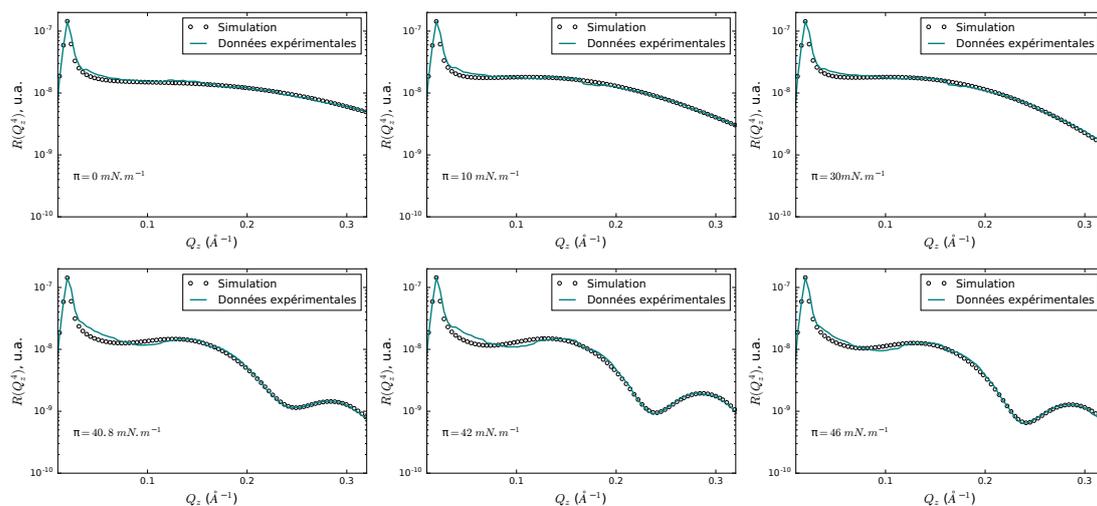


FIGURE 1.2 – Spectres de XRR du liquide ionique Ipz-2 ajustés à différentes pressions superficielles.

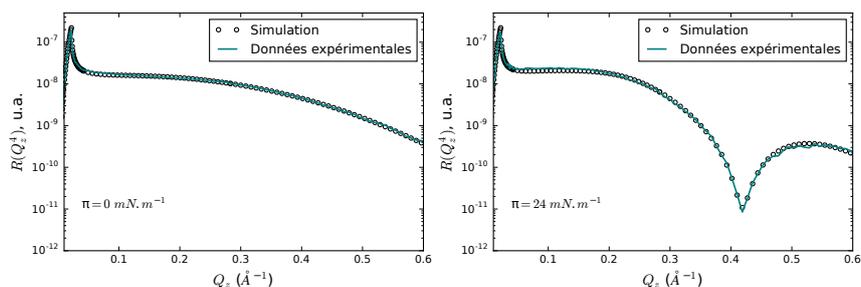


FIGURE 1.3 – Spectres de XRR du liquide ionique $C_{18}mim^+NTf_2^-$ ajustés à différentes pressions superficielles.

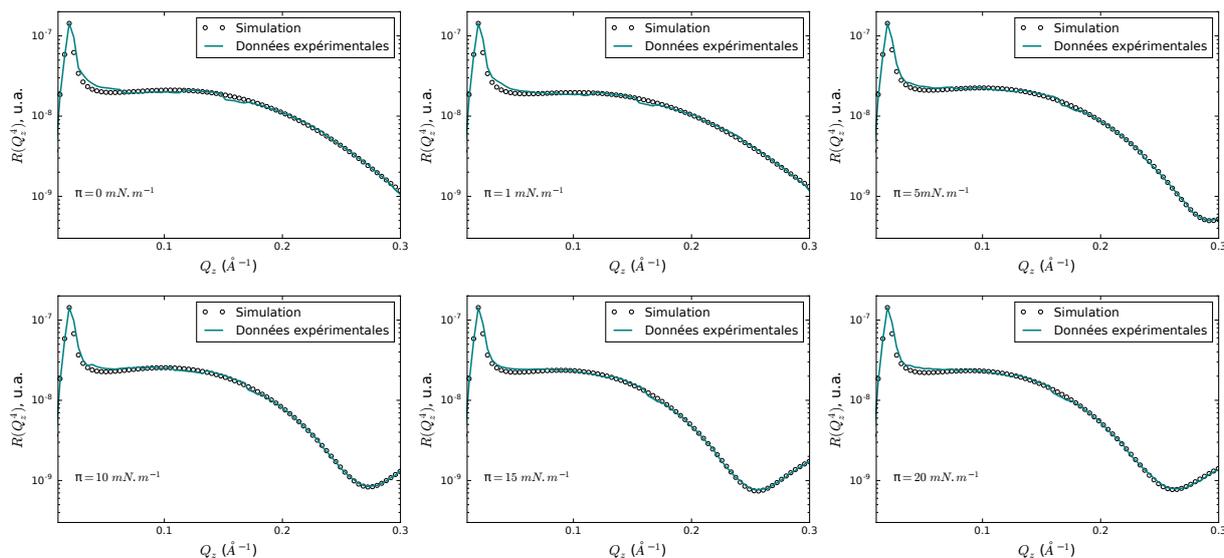


FIGURE 1.4 – Spectres de XRR de l'oxyde de graphène ajustés à différentes pressions superficielles.

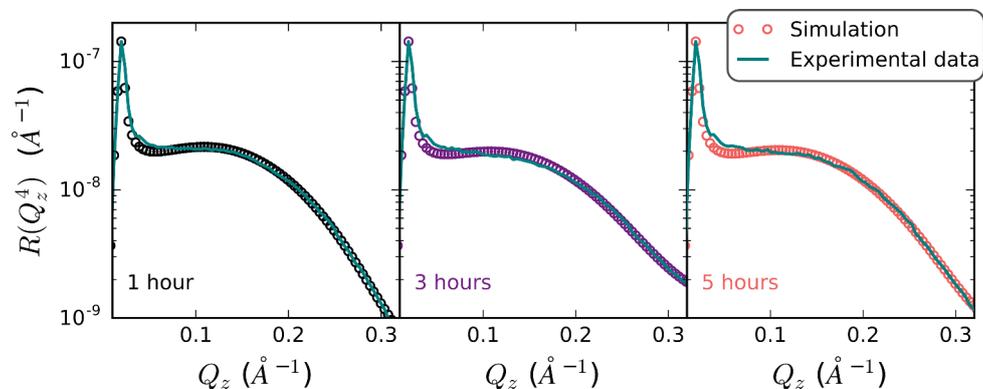


FIGURE 1.5 – Spectres de XRR de l'oxyde de graphène ajustés pour différents temps d'absorption après dépôt à l'interface air-eau.

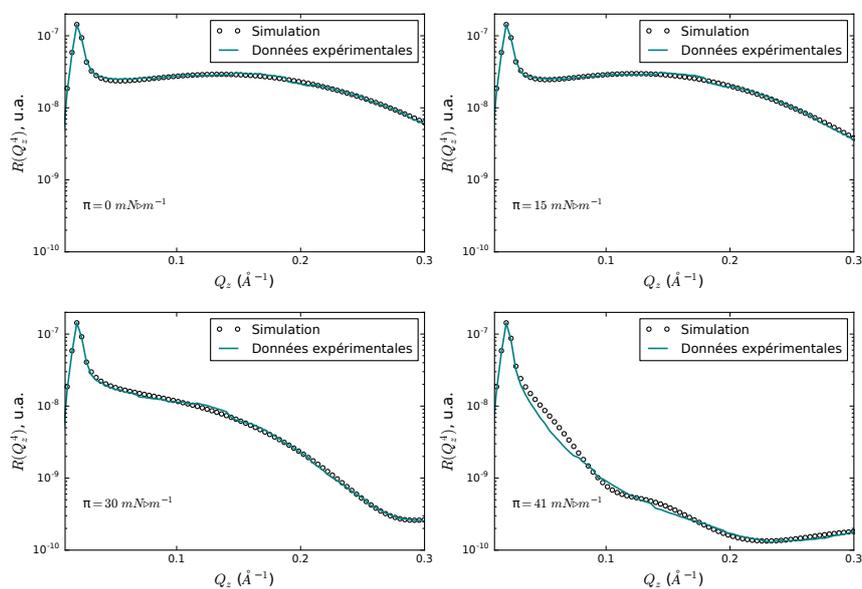


FIGURE 1.6 – Spectres de XRR du mélange oxyde de graphène et liquide ionique Ipz-2 ajustés à différentes pressions superficielles.

1.2 $C_{18}mim^+NTf_2^-$

Le tableau 1.1 présente les pics mesurés par E. Elkhaim sur la poudre de $C_{18}mim^+NTf_2^-$, et leur indexation.

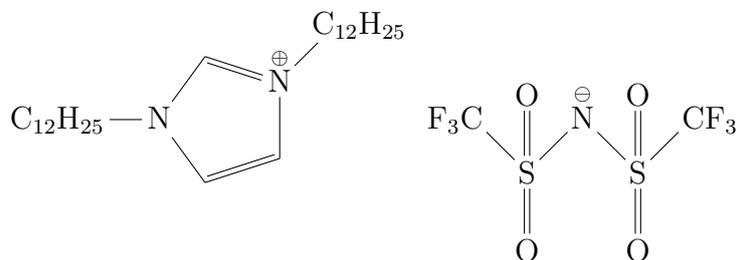
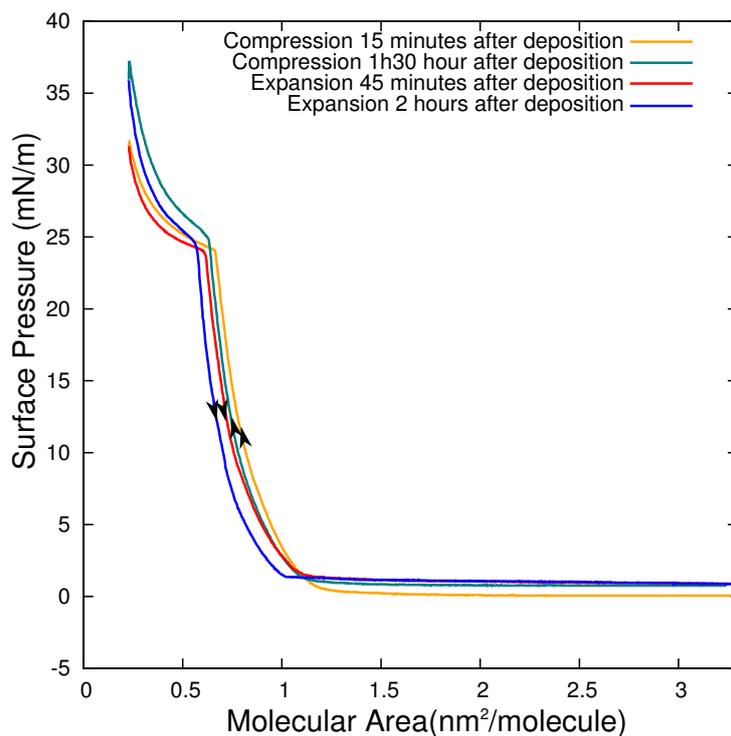
Index (hkl)	Qxy, nm^{-1}
(100)	2.16
(200)	4.34
(300)	6.51
(010)	7.82
(2-12)	8.12
(110)	8.54
(400)	8.68
(3-10)	9.08
(210)	9.70
(500)	10.94
(5-10)	12.02
(1-1-1)	12.22
(2-1-1)	12.53
(10-1)	14.02

TABLE 1.1 – Indexation des pics de diffraction obtenus sur la poudre de $C_{18}mim^+NTf_2^-$.

1.3 $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$

Le $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$, dont la structure est présentée en figure 1.7, est solubilisé dans du chloroforme à des concentrations de l'ordre de $2.5 \cdot 10^{-3} mol.L^{-1}$ avant d'être déposé sur de l'eau ultra-pure. La figure 1.8 présente des isothermes caractéristiques du $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$ à 20° . Les compressions ont été réalisées à des vitesses de $15 cm^2.min^{-1}$, une compression durant en moyenne vingt minutes.

La pression superficielle est nulle jusqu'à une aire moléculaire d'environ $1.0 nm^2.molécule^{-1}$ et atteint un pseudo-plateau à une aire d'environ $0.7 nm^2.molécule^{-1}$. Le plateau est à une pression superficielle de $\pi = 25 mN.m^{-1}$. Le système semble peu évoluer en fonction du temps, à la différence du $C_{18}mim^+NTf_2^-$, bien que l'anion soit identique.

FIGURE 1.7 – Structure moléculaire du $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$ FIGURE 1.8 – Isothermes du $C_{12}C_{12}im^+NTf_2^-$ à l'interface air-eau.

Étude des films de Langmuir d'oxyde de graphène, de liquides ioniques et de systèmes mixtes

Résumé :

Les liquides ioniques et le graphène sont intensivement étudiés, respectivement en tant qu'électrolyte et électrode, pour le développement des supercondensateurs. Dans ce cadre, il est primordial de caractériser l'interface entre les deux espèces. Pour ce faire, nous avons réalisé ce type d'interface par la procédure des films de Langmuir que nous avons observés à différentes échelles via des mesures d'isothermes, de microscopies à angle de Brewster et à force atomique ainsi que par diffusion des rayons X de surface. Nous avons étudié des films formés par des liquides ioniques, de l'oxyde de graphène et enfin d'un mélange de ces deux espèces. L'étude sur les liquides ioniques purs montre que le cation joue un rôle non négligeable sur l'organisation des films à l'interface air-eau, aussi bien en monocouche que lors du passage en phase tridimensionnelle. Par ailleurs, nous avons montré que les films d'oxyde de graphène forment spontanément une bicouche de feuillets à l'interface eau-air même pour de faibles densités superficielles. Enfin concernant les films mixtes, nous avons observé une ségrégation verticale des espèces quand la pression de surface devient suffisamment élevée. Le film est alors composé d'une première couche en contact avec l'eau, majoritairement composée de feuillets d'oxyde de graphène parallèles à l'interface, sur laquelle se superpose une seconde couche formée des domaines de liquide ionique désorganisé.

Mots clés : [Films de Langmuir; Oxyde de graphène; Liquides ioniques; Diffusion de rayons X de surface; Microscopie à Force Atomique; Microscopie à Angle de Brewster]

Study of Langmuir films formed by graphene oxide, ionic liquids and mixed systems

Abstract:

Graphene and ionic liquids are intensively studied, respectively as electrolyte and as electrode materials, for the development of supercapacitors. In this framework, the characterization between the two species is essential. We realized such kind of interfaces through the Langmuir film procedure and characterized them at different scales, using isotherm measurements, Brewster Angle and Atomic Force Microscopies, and surface X-ray scattering. We studied films formed by different ionic liquids, by graphene oxide and finally by a mixture of the two species. The study on the pure ionic liquids evidences the role of the cation on the film organization at the air-water interface, for the monolayer as well as for the tridimensional phase. Moreover, we showed that the graphene oxide films are composed of a bilayer of sheets at the interface, even at low surface densities. Finally, regarding the mixed film, we observed a vertical segregation of the species for high enough surface pressures. The film is formed by a first layer in contact with the water surface, mostly composed of graphene oxide sheets parallel to the interface, on which a second layer is superimposed, composed of disorganized ionic liquid domains.

Keywords : [Langmuir films; Graphene Oxide; Ionic liquids; X-Ray surface scattering; Atomic Force Microscopy; Brewster Angle Microscopy]