



HAL
open science

Dispositifs électroniques innovants à base de matériaux 2D et grilles en liquides ioniques

Layla Bou Tannous

► **To cite this version:**

Layla Bou Tannous. Dispositifs électroniques innovants à base de matériaux 2D et grilles en liquides ioniques. Matériaux. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2023. Français. NNT : 2023ENSL0020 . tel-04166432

HAL Id: tel-04166432

<https://theses.hal.science/tel-04166432>

Submitted on 19 Jul 2023

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.



Numéro National de Thèse : 2023ENSL0020

THÈSE

en vue de l'obtention du grade de Docteur, délivré par
l'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

École Doctorale N° 206
École Doctorale de Chimie (Chimie, Procédés, Environnement)

Discipline : Chimie

Soutenue le 21/04/2023, par :

Layla BOU TANNOUS

Dispositifs électroniques innovants à base de matériaux 2D et grilles en liquides ioniques

Devant le jury composé de :

CROSS, Benjamin
GALTAYRIES, Anouk
CAYER-BARRIOZ, Juliette
BUCHER, Christophe
PÁDUA, Agílio
HAUMESSER, Paul-Henri

Professeur des universités
Maîtresse de conférences
Directrice de recherche
Directeur de recherche
Professeur des universités
Ingénieur-Chercheur HDR

UGA Grenoble
PSL Paris
EC Lyon
ENS Lyon
ENS Lyon
CEA Grenoble

Rapporteur
Rapporteur
Examinatrice
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse

A mon oncle Joseph

Remerciements

À l'issue de ces trois années et demi, je tiens à remercier les nombreuses personnes qui m'ont accompagnée pendant cette aventure inoubliable. Cette thèse a été menée au Laboratoire de chimie de l'ENS de Lyon en collaboration avec le CEA-LETI. Elle a été réalisée grâce au soutien financier du projet ANR LIQUI2D (ANR-18-CE09-0018-01).

En premier lieu, je souhaite remercier mon directeur de thèse, Agilio Padua, pour son soutien constant et pour la pertinence de ses conseils tout au long de cette thèse. Je remercie également mon co-directeur de thèse, Paul-Henri Haumesser pour sa disponibilité, sa bienveillance et aussi pour ses conseils avisés tout en me laissant une grande autonomie.

Je souhaite adresser un remerciement spécial à mes encadrants, Audrey Steinberger et Anass Benayad. Merci pour leurs précieux conseils techniques toujours pertinents et qui ont été d'une grande aide durant ma thèse.

Audrey, je te remercie pour nos discussions scientifiques au cours desquelles j'ai beaucoup appris, mais aussi pour ton aide personnelle et tes encouragements pendant les moments difficiles. Merci d'avoir toujours pris du temps pour faire régulièrement des points d'avancement et de vérifier que tout se passait bien. Tu as énormément contribué au bon déroulement de cette thèse, à la fois d'un point de vue technique et humain.

Anass, je te remercie pour ta sympathie, ton écoute et ta patience. Merci pour la confiance et le soutien que tu m'a accordée. Merci aussi à tes nombreuses propositions, éléments indispensables à la réussite de ce travail.

J'exprime aussi mes remerciements envers les membres du jury : Monsieur Christophe Bucher pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury, Madame Anouk Galtayeries et Monsieur Benjamin Cross pour avoir accepté d'évaluer ce travail en qualité de rapporteur, et Madame Juliette Cayer-Barrioz, pour avoir fait partie du jury en tant qu'examinatrice.

Je remercie sincèrement Philippe Rodriguez, qui a repris au début de ma thèse le flambeau de la direction du laboratoire LDJ et qui a suivi avec intérêt l'avancée de mes travaux de thèse. Je tiens également à remercier mes collègues du CEA et de l'ENS. Merci à Guillaume, Katya, Mirella, Adrian, Jocasta, Ines, Chiara, Bbob, Chara, Damien, Martina, Jessy, Kevin, Anthony, Laurent Alexandre, Abda et Alex merci pour les beaux moments partagés.

À mes amis Christina, Rami, Antonio, Petros, Nadine, Antonia, Maurice, Shaymaa, Nawrass, Léa, Simona, Joelle, Maria, Elie, Toni et Sarah, merci pour vos encouragements. Merci à mes amis au Liban, tout particulièrement merci à Teresa, Pamela, Tonia et Hind pour leur soutien infailible et pour leur amitié sans faille malgré la distance. Un grand merci à mon frère et à mes parents pour leur confiance en moi et pour leur amour inconditionnel.

Merci à mon oncle Joseph qui s'est éteint alors que j'étais en thèse. Ta joie de vivre, l'espoir que tu répandais, et ta gentillesse m'ont portée dès mon premier jour en France et tout au long de ce périple. Tu m'a encouragée à toujours aller plus loin et je suis sûre que tu continues à veiller sur moi de là où tu trouves.

Je termine en remerciant la personne sans qui rien ne serait possible. Rawad, mon amour, tu m'a donnée de la force à chaque minute de chaque jour. Merci à toi.

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier les interfaces entre des liquides ioniques (LI) et des matériaux semi-conducteurs bidimensionnels (2D), notamment le disulfure de molybdène (MoS_2), en vue de la conception de dispositifs électroniques innovants basés sur un effet de champ à grille électrolytique. En utilisant la microscopie à force atomique (AFM) en milieu liquide sous potentiel appliqué ainsi que la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), l'organisation des ions dans les couches interfaciales est caractérisée pour comprendre comment la nature et la structure moléculaire des ions permettent de moduler les effets de champ. Les LI sont des sels liquides à température ambiante, conducteurs et non inflammables (ils ont une pression de vapeur négligeable) offrant de larges fenêtres électrochimiques et une grande stabilité thermique, donc ils ont des propriétés très intéressantes en tant qu'électrolytes, notamment dans une nouvelle classe de transistors à effet de champ (FETs). En effet, ces dernières années des transistors à effet de champ ont été développés avec les LI comme grille et les matériaux semi-conducteurs 2D comme substrats. Il a été montré qu'à l'interface du semi-conducteur, les ions du LI s'accumulent de façon dense et forment une double couche électrique (EDL) d'épaisseur très fine offrant une capacité importante. Dans ces dispositifs, la densité de porteurs de charge et la vitesse de commutation sont directement liées à la structure et à la dynamique de cette EDL. Il est donc nécessaire de comprendre l'organisation de l'interface entre le LI et le semi-conducteur 2D afin de comprendre son effet sur les propriétés du transistor. Ceci permettra à terme de guider le choix du LI qui assurera une performance optimale. Dans cette thèse, nous étudions l'EDL formée par deux LI : le 1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanamide ($[\text{C}_2\text{mim}]^+[\text{DCA}]^-$) et le 1-octyl-3-méthylimidazolium dicyanamide ($[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{DCA}]^-$) à l'interface du MoS_2 . Pour ce faire, nous utilisons deux techniques expérimentales de caractérisation, la microscopie AFM et la spectroscopie XPS. D'abord, nous commençons par étudier par microscopie AFM l'organisation des ions de ces LI sur des substrats de référence : le mica et le silicium. Sur ces substrats, nous montrons que la structure de l'EDL dépend de la longueur de chaîne des cations utilisés. De plus, nous montrons que l'arrangement et l'orientation des ions dans l'EDL sont liés à la chimie de surface et à la présence de l'eau dans le système. Ensuite, nous nous concentrons sur l'interface $[\text{C}_8\text{mim}]^+[\text{DCA}]^-/\text{MoS}_2$. Les mesures de microscopie AFM révèlent un arrangement de couches fines formées par des cations et des anions avec une orientation parallèle à la surface. Les mesures de spectroscopie XPS montrent de fortes interactions entre les ions du LI et les plans du MoS_2 , mettant en place un transfert de charge du MoS_2 vers le LI. Les simulations de dynamique moléculaire (DM) sont en bon accord avec nos résultats de microscopie AFM. Les mesures de spectroscopie XPS, quant à elles, sont confortées par des calculs de théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) fournis par des collaborateurs. Enfin, nous étudions le réarrangement des ions sous application de potentiel afin de nous approcher de la configuration réelle des transistors. Ce travail fournit une voie vers une meilleure compréhension des propriétés de l'EDL à l'interface liquide-solide qui constitue une brique essentielle pour le développement de dispositifs électroniques innovants combinant LI et semi-conducteur à 2D.

Abstract

The purpose of this thesis is to study the interfaces between ionic liquids (IL) and two-dimensional (2D) semiconductor materials, in particular molybdenum disulfide (MoS_2), with a view of designing novel electronic devices using ionic liquids-gated 2D materials. Using atomic force microscopy (AFM) in a liquid medium under applied potential as well as X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the organization of ions in the interfacial layers is characterized to understand how the nature and the molecular structure of ions allow modulating field effects.

IL are liquid salts at room temperature, conductive and non-flammable (they have a negligible vapor pressure) offering wide electrochemical windows and high thermal stability. Hence, they have very interesting properties as electrolytes, especially for field effect transistors (FETs). In recent years, field effect transistors have been developed with IL as gate and 2D semiconductor materials as substrates. It has been shown that at the interface of the semiconductor, the ions of the IL accumulate densely and form a very thin electrical double layer (EDL) offering a significant capacitance. In these devices, charge carrier density and switching speed are directly related to the structure and dynamics of this EDL. It is therefore necessary to understand the organization of the interface between the IL and the 2D semiconductor in order to understand its effect on the properties of the transistor. This will ultimately guide the choice of the IL that will ensure optimal performance.

In this thesis, we study the EDL formed by two IL : 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide (C_2mimDCA) and 1-octyl-3-methylimidazolium dicyanamide (C_8mimDCA) at the MoS_2 interface. To do this, we use two experimental characterization techniques, AFM and XPS. First, we start by studying by AFM the organization of the ions of these LI on reference substrates : mica and silicon. On these substrates, we show that the structure of EDL depends on the chain length of the cations used. Furthermore, we show that the arrangement and orientation of ions in the EDL are related to the surface chemistry and the presence of water in the system. Next, we focus on the $\text{C}_8\text{mimDCA}/\text{MoS}_2$ interface. AFM measurements reveal an arrangement of thin layers formed by cations and anions with an orientation parallel to the surface. XPS measurements show strong interactions between the ions and the MoS_2 , setting up a charge transfer from the MoS_2 to the IL. Molecular dynamics (MD) simulations are in good agreement with our AFM results. The XPS measurements are supported by density functional theory (DFT) calculations provided by collaborators. Finally, we study the rearrangement of the ions under potential in order to approach the real configuration of the transistors.

This work provides a path towards a better understanding of the properties of EDL at the liquid-solid interface which constitutes an essential building block for the development of novel electronic devices combining IL and 2D semiconductor.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Histoire et évolution des transistors	1
1.2	Les dichalcogénures de métaux de transition	2
1.3	Nouvelle classe d'électrolytes : Les liquides ioniques	5
1.3.1	Définition	5
1.3.2	Un peu d'histoire	5
1.3.3	Propriétés des LI	5
1.4	Les LI dans les transistors : LI-FET	7
1.4.1	Formation de la double couche électrique	7
1.4.2	Structure de l'EDL	8
1.4.3	Améliorations apportées par les LI-FET	9
1.5	Caractérisation de l'EDL à l'interface LI-solide	10
1.6	Objectif de ce travail	11
2	Mise en place de la technique de caractérisation XPS	15
2.1	Principe de la spectroscopie XPS	15
2.2	Instrumentation de la spectroscopie XPS	16
2.3	Les spectres de spectroscopie XPS	16
2.3.1	Analyse des pics de cœurs de spectroscopie XPS	17
2.3.2	Analyse des spectres de spectroscopie XPS	17
2.3.3	Profondeur d'analyse	19
2.3.4	Analyse quantitative	20
2.4	Caractérisation des LI	21
2.4.1	Caractérisation des propriétés des LI	21
2.4.2	Caractérisation des LI par spectroscopie XPS	22
3	Mise en place de la technique de caractérisation AFM	27
3.1	La microscopie à force atomique	27
3.1.1	Principe général de la microscopie AFM	27
3.1.2	Composants de la microscopie AFM	27
3.2	Spectroscopie de force atomique	29
3.2.1	Mode imagerie quantitative (QI)	30
3.3	Les courbes de forces dans un milieu liquide	31
3.3.1	Les forces d'interactions	31
3.3.2	Présentation des courbes de force dans les LI	32

TABLE DES MATIÈRES

3.4	Description du protocole expérimental de la spectroscopie de force atomique	33
3.4.1	Présentation du montage expérimental	33
3.4.2	Acquisition des données	36
3.4.3	Traitement des données	37
3.5	Premiers résultats de courbe de force	38
3.5.1	Choix du substrat de référence	38
3.5.2	Préparation et caractérisation des échantillons de mica	38
3.5.3	Résultats de courbes de force sur du mica	39
3.6	Caractérisation de l'EDL formée par d'autres LI	42
3.6.1	Résultats de courbes de force sur le $C_{10}mimNTf_2$ et le $C_4mimNTf_2$	42
3.6.2	Organisation en bicouches : Comparaison à la littérature	43
4	Effet du substrat et effet de l'eau sur la structure interfaciale	47
4.1	Étude des courbes de force à l'interface du Si	47
4.1.1	Caractérisation des échantillons de Si	47
4.1.2	Résultats de courbes de force à l'interface LI-Si	49
4.1.3	Évolution des courbes de force à l'interface $C_8mimDCA$ -Si	50
4.2	Distinction entre effet d'eau et effet de substrat	52
4.3	Discussion	55
5	Étude de la structure interfaciale sur le MoS_2 par AFM	59
5.1	Courbes de force sur des substrats de MoS_2	59
5.1.1	Caractérisation de la double couche électrique formée par le $C_2mimDCA$ sur le MoS_2	60
5.1.2	Caractérisation de la double couche électrique formée par le $C_8mimDCA$ sur le MoS_2	64
5.2	Évolution temporelle des courbes de force sur du MoS_2	67
6	Étude de la structure interfaciale sur le MoS_2 par XPS	71
6.1	Caractérisation de l'interface $C_8mimDCA$ - MoS_2 par l'XPS	71
6.1.1	Échantillons de MoS_2	71
6.1.2	Caractérisation par variation de l'angle de collecte des photoélectrons de la spectroscopie	74
6.1.3	Confinement du LI entre des lames de verre	76
6.1.4	Confinement du LI entre les mailles d'une grille de microscope électronique à transmission	79
6.2	Caractérisation de l'interface par confinement du LI	80
6.2.1	Comparaison avec des résultats de calculs de théorie de la fonctionnelle de densité	83
6.2.2	Conclusion sur l'étude interfaciale sur le MoS_2	85
7	Étude de la structure interfaciale sous application de potentiel	87
7.1	Adaptation du rayon de courbure de la pointe	87
7.1.1	Choix du rayon de courbure	87
7.1.2	Présentation des résultats avec les pointes de rayon 30 nm	88
7.2	Caractérisation de l'EDL sous potentiel	90
7.2.1	Mise en place des mesures de microscopie AFM sous potentiel	90

7.2.2	Résultats de courbes de force sous potentiel	93
8	Conclusions et perspectives	99
8.1	Résumé	99
8.2	Apports de ce travail	100
8.3	Perspectives	101
A	Mise en place de la technique de caractérisation AFM	103
A.1	Paramètres d'acquisition des courbes d'AFM	103
A.2	Caractérisation des propriétés du $C_{10}mimNTf_2$	103
A.2.1	Densité et viscosité du $C_{10}mimNTf_2$	103
A.2.2	Dimensions du $C_{10}mimNTf_2$	104
A.3	Résultats courbes de force : $C_4mimNTf_2$ -mica	104
A.4	Traitement des données	104
B	Effet du substrat et effet de l'eau sur la structure interfaciale	109
B.1	Paramètres d'acquisition des courbes d'AFM	109
B.2	Résultats de courbes à l'interface du $C_2mimDCA$ -Si et du $C_{10}mimNTf_2$ -Si	109
B.3	Évolution du système C8-Si après 4 heures	110
B.4	Étude des courbes de force à l'interface de la silice	112
C	Étude de la structure interfaciale sur le MoS_2 par AFM	115
C.1	Paramètres d'acquisition des courbes d'AFM	115
C.2	Organisation du LI $C_{10}mimNTf_2$ sur du MoS_2	115
D	Étude de la structure interfaciale sur le MoS_2 par XPS	119
D.1	Décomposition du spectre Si 2p acquis à l'interface avec un seul doublet	119
E	Étude de la structure interfaciale sur le MoS_2 sous application de potentiel	121
E.1	Présentation des résultats avec les rayons de 80 nm	121
E.2	Comparaison avec les pointes fines	121
E.3	Caractérisation de l'EDL sous potentiel	123
E.4	Courbe de CV entre -1V et +1V	123
E.5	Courbes individuelles sous potentiel	123
	Bibliographie	127

Chapitre 1

Introduction

1.1 Histoire et évolution des transistors

Un transistor est un dispositif électronique à base d'un substrat semi-conducteur qui peut amplifier ou modifier des signaux électriques. Le transistor est considéré comme l'une des inventions les plus importantes du XXe siècle dans le domaine des technologies de l'information. Il a connu un réel essor et il est utilisé dans de nombreux appareils électroniques, y compris les ordinateurs, le téléphone, la télévision et la tablette numérique.

C'était en 1925 où le physicien austro-hongrois, Julius Edgar Lilienfeld, déposait son premier brevet décrivant le principe de fonctionnement d'un transistor à effet de champ (FET). Le FET comprend trois électrodes : la grille, le drain et la source. Son principe de fonctionnement réside dans la variation de la conductivité du semi-conducteur par la tension appliquée à la grille, contrôlant ainsi le courant entre la source et le drain.

Le premier transistor a été inventé, en 1947, par les chercheurs américains John Bardeen, Walter H. Brattain et William Shockley aux laboratoires de recherche Bell.[1–3] Il était constitué à base d'un semi-conducteur en germanium. En 1954, le germanium a été remplacé par le silicium. Le silicium a servi comme substrat semi-conducteur, offrant de bonnes caractéristiques électroniques comme la résistance jusqu'à des températures élevées. Pendant cette même année, le premier transistor commercial a été produit par la jeune entreprise, Texas Instruments.[4] Dès lors, l'utilisation des transistors à base de silicium s'est très vite répandue et des travaux de recherche de grande ampleur se sont ouvertes.

L'évolution des transistors a suivi la loi de Moore, fondée en 1965, qui prédit un doublement du nombre de transistors sur un microprocesseur tous les deux ans.[5] Le silicium a eu la faveur des chercheurs pendant des années. Il a permis de réduire la dimension des transistors, d'augmenter le nombre de composants sur un microprocesseur et de diminuer le coût de fabrication de 25% par an.[6]

La miniaturisation est nécessaire afin d'améliorer la performance des transistors. Avec l'augmentation du nombre de transistors sur une carte électronique, la densité des circuits intégrés et la vitesse de traitement du système augmentent, ce qui permet de réduire la taille du dispositif et la consommation d'énergie. Si elle avait très bien commencé, la miniaturisation atteint maintenant ses limites. En effet, la dimension des dispositifs devient tellement petite que les effets parasites et les effets quantiques jouent un rôle important.[7]

Face à l'impasse où mène la loi de Moore, des efforts ont été déployés afin de trouver des alternatives pour remplacer le silicium. Vers les années 2000, des moyens importants ont été mobilisés dans le développement de transistors basés sur les matériaux III-V, tels que l'arséniure de gallium (GaAs), l'arséniure d'indium (InAs), le nitrure de gallium (GaN)...[8–11] Ces matériaux sont des semi-conducteurs à grand gap caractérisés par une mobilité de charge intrinsèque élevée, ce qui induit directement une hausse du courant à l'état passant des transistors et améliore la vitesse d'opération.[12] Du fait de leurs excellentes propriétés électroniques et physiques, ils ont permis de repousser les limites des technologies silicium de manière significative.

Néanmoins, ces matériaux ont présenté des limites notamment liées à leur interface avec le métal. La qualité de l'interface matériau III-V/métal est aujourd'hui un défi d'intérêt majeur pour exploiter ces matériaux à titre de canal de conduction dans les transistors. La croissance du matériau III-V sur le silicium a formé des défauts considérables : parois d'antiphase, dislocations, fissures ... générées respectivement par la différence de polarité, de paramètre de maille et de coefficient d'expansion thermique entre le silicium et les matériaux III-V.[12, 13] L'interface a aussi connu des limites physiques comme les effets de pièges activés sous fort champ électrique et des conductions parasites ce qui a limitée la tenue en tension des composants et a porté un impact sur leur fiabilité.

En 2004, avec la découverte d'un matériau bidimensionnel (2D), le graphène, les limites de miniaturisation ont été repoussées.[14–17] Extrêmement mince, il a constitué un candidat potentiel pour remplacer le silicium dans les applications électroniques. Grâce à sa forte mobilité, à sa conductivité électrique, à sa bonne stabilité chimique et thermique, et à sa résistance mécanique importante, le graphène a fourni des transistors avec une température de fonctionnement élevée et une mobilité élevée des porteurs surpassant $3000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. [18, 19]

Cependant, le graphène présente plusieurs limites qui doivent être surmontées, plus particulièrement l'absence de sa bande interdite fondamentale. Bien qu'il présente des transistors avec des propriétés remarquables, le fonctionnement de ces dispositifs nécessite une consommation d'énergie élevée.[20–22] Pour réduire le coût énergétique, des études sont en cours afin de fonctionnaliser le graphène et ouvrir la bande interdite.

Dans le but de pallier ces inconvénients, d'autres matériaux 2D ont été exploités pour leur utilisation potentielle dans les transistors. Il s'agit des matériaux 2D dichalcogénures de métaux de transition (TMDC).

1.2 Les dichalcogénures de métaux de transition

Considérés comme des analogues du graphène 2D, les TMDC ont encore permis de repousser la problématique de la miniaturisation. Grâce à leur finesse et à leur structure électronique intéressante, ils ont ouvert la porte vers le développement et l'innovation des transistors.

Les TMDC sont constitués à partir d'un empilement de monocouches ultrafines. Les monocouches sont composées d'un plan de métal de transition M appartenant au groupe V ou VI (tel que Mo ou W) inséré entre deux plans de chalcogène X (tel que S, Se, Te...). Il en résulte trois plans atomiques généralisés par la formule MX_2 . À l'intérieur de ce plan, les atomes M et X sont liés par de fortes liaisons covalentes alors que les monocouches sont couplées par des liaisons plus faibles, de type van der Waals.[24] Les faibles interactions van der Waals et les liaisons covalentes conduisent à une forte anisotropie qui offre la faible exfoliation de monocouches. Cela confère aux TMDC des propriétés de faible friction mécanique et une structure électronique flexible.[25] La figure 1.2 montre la structure d'un matériau TMDC, le MoS_2 .

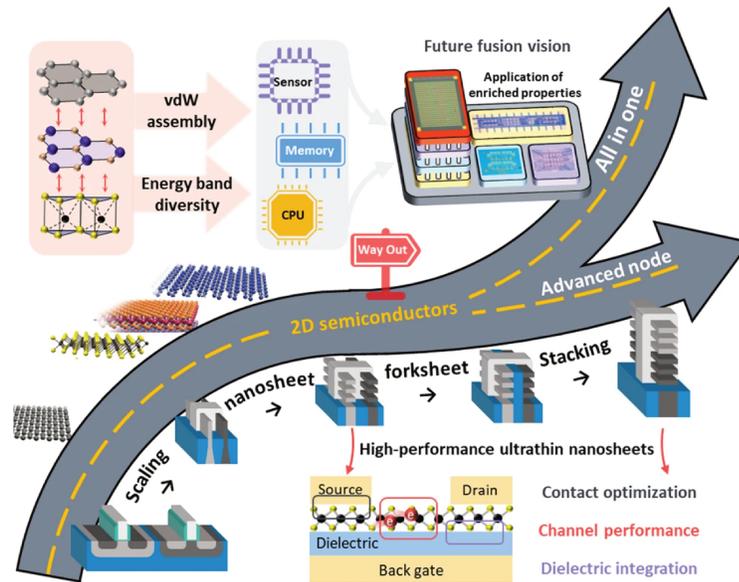


FIGURE 1.1 – Le panneau inférieur montre une voie pour l’utilisation des semi-conducteurs 2D dans la future architecture de transistors. Le panneau supérieur montre les propriétés des matériaux 2D et leur potentiel dans des applications avancées.[23]

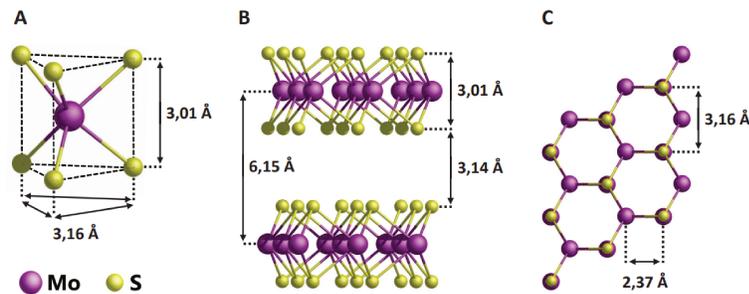


FIGURE 1.2 – Structure du MoS₂. A : Coordination prismatique trigonale du molybdène dans un feuillet de MoS₂; B : Vue de côté de deux feuillets de MoS₂; C : Vue de dessus de deux feuillets de MoS₂. [26]

Avec le développement rapide des techniques de préparation, le MoS₂ a connu une large utilisation dans les capteurs, les catalyseurs et les dispositifs de stockage d’énergie.[27–29] Notamment, la réalisation des prototypes FET à base de MoS₂ a pu démontrer son potentiel applicatif. [30–33] Effectivement, les transistors à base de MoS₂ ont présenté un rapport de courant ON/OFF élevé (10⁸). [34, 35]

Néanmoins, la mobilité des charges dans le MoS₂ est très faible. Elle se trouve entre 0,1 et 10 cm² V⁻¹ s⁻¹. [36] La figure 1.3 montre sa dégradation avec la diminution de la longueur du canal.

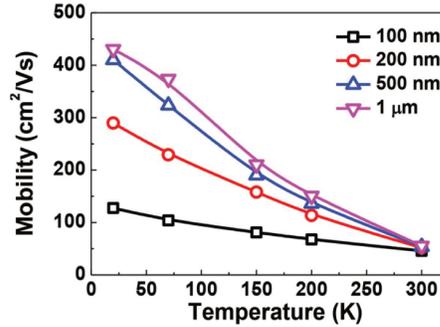


FIGURE 1.3 – Mobilité en fonction de la température pour différentes longueurs de canal.[37]

Le contrôle des porteurs de charge est un enjeu clé dans le développement des fonctions électroniques des matériaux semi-conducteurs. Comme dans tout semi-conducteur, les propriétés électriques peuvent être modulées par l'application d'un champ électrique au niveau de la grille. Une bonne solution pour surmonter les limites du MoS₂, est de choisir des grilles dont l'effet de polarisation est remarquablement fort sur les propriétés du substrat.

Traditionnellement dans l'architecture des transistors, les matériaux diélectriques solides ont connu leur apogée. Plus particulièrement, la couche oxyde native du silicium est un bon matériau diélectrique. Elle offre une très bonne stabilité thermique et chimique, permettant ainsi la fabrication des circuits à haute température. De plus, elle forme une interface de bonne qualité avec le silicium et présente une faible concentration de défauts dans son volume.[38]

Avec la miniaturisation, des problèmes se sont élevés avec l'utilisation d'une couche ultra-mince de silice (épaisseur < 2 nm). Les courants de fuite par effet tunnel à travers la silice ne sont plus négligeables. Les transistors ont consommé plus d'énergie et ont présenté une diminution de leur fiabilité. Ainsi, des efforts ont été fournis pour remplacer la silice par des alternatives offrant des permittivités diélectriques plus élevées. Ces alternatives doivent être fins, tout en gardant la quantité de charge induite et la mobilité de charge dans le semi-conducteur ainsi que la compatibilité de l'interface.

En 2000, de nouveaux matériaux diélectriques étaient testés comme les matériaux high-k (l'oxyde d'aluminium Al₂O₃, le dioxyde de zirconium ZrO₂, le dioxyde d'hafnium HfO₂, l'oxyde de lanthane La₂O₃...). Leur intégration, dans des configurations de transistors, a permis d'améliorer la mobilité du MoS₂ à 500 cm² V⁻¹ s⁻¹ mais ils ont présenté une faible qualité d'interface.[35, 39] D'autres matériaux ont été déployés comme l'introduction des électrolytes traditionnels (K⁺, Li⁺...). Il a été trouvé que le fonctionnement des transistors est limité sous des faibles potentiels à cause des réactions de ces électrolytes avec les électrodes.[19] Ensuite, des électrolytes polymères ont été testés. Malgré l'accumulation de charges importante, les électrolytes polymères présentent une lente diffusion ionique avant de s'accumuler à l'interface réduisant ainsi la vitesse de commutation des transistors.[40]

Ainsi, l'industrie électronique déploie d'autres pistes pour trouver des alternatives. C'est avec l'intégration d'une nouvelle classe d'électrolyte, les liquides ioniques, que les innovations des transistors se sont succédées à un rythme plus que soutenu ces dernières années.

1.3 Nouvelle classe d'électrolytes : Les liquides ioniques

1.3.1 Définition

Les LI sont des sels fondus composés d'un cation et d'un anion, qui ont une température de fusion inférieure à 100 °C.[41] Contrairement aux sels "classiques", les LI sont constitués, en général, par l'association d'ions volumineux et asymétriques ce qui rend plus difficile l'arrangement en structure cristalline ordonnée. Chaque association amène à une nouvelle combinaison de couple cation-anion ($> 10^{18}$ combinaisons estimées) et donc à de nouvelles propriétés induisant un large champ d'applications des LI.

1.3.2 Un peu d'histoire

En 1914 durant la première guerre mondiale, le premier LI fut décrit par Paul Walden. Ce chimiste letton-allemand, cherchait, avec ses collaborateurs, à développer de nouveaux explosifs. Ils ont synthétisé un LI à température ambiante, le nitrate d'éthylammonium (EAN). Partant de la neutralisation de l'éthylamine avec de l'acide nitrique concentré, ils ont obtenu un sel liquide dont le point de fusion est de 12°C. Malgré ce faible point de fusion, sa sensibilité à l'air et à l'humidité a beaucoup limité son utilisation en industrie.

La première génération de LI a été constituée de liquides basés sur des chloroaluminates qui ont été utilisés principalement dans le domaine de l'électrochimie.[42] En 1992, John Wilkes, créa le premier LI à base d'imidazolium, stable à l'air, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate (C_2mimBF_4). L'hydrophobicité de l'anion provoquait un vif engouement dans la communauté scientifique.[43]

Dès lors et très rapidement, les synthèses de nouveaux LI ne cessent pas d'augmenter. Leur large domaine d'applications a fortement suscité l'intérêt des scientifiques ou plus encore des industriels. La figure 1.4 montre quelques exemples de molécules de plusieurs familles de LI utilisées surtout en applications énergétiques.

1.3.3 Propriétés des LI

Un atout majeur des LI est leurs propriétés physico-chimiques ajustées. Par modification de la nature du cation ou de l'anion, le choix des LI peut être adapté aux applications envisagées. Les LI sont caractérisés par les propriétés suivantes :

— Point de fusion

Les LI présentent un faible point de fusion, une propriété bien sélective qui permet de les distinguer des sels fondus ordinaires. Le point de fusion dépend de la composition moléculaire de leurs ions ; plus le LI est composé par des ions volumineux ou dissymétriques, plus il possède un point de fusion bas.[45]

— Viscosité

C'est un paramètre clé dans le contrôle de la cinétique des interactions des ions. Les LI ont généralement des viscosités plus importantes que celles des solvants ordinaires. Leur viscosité diminue avec la température et augmente avec la longueur des chaînes alkyles portées par les cations et/ou les anions. En fonction de la nature des ions, elle peut atteindre dix fois celle des solvants organiques ordinaires.[46]

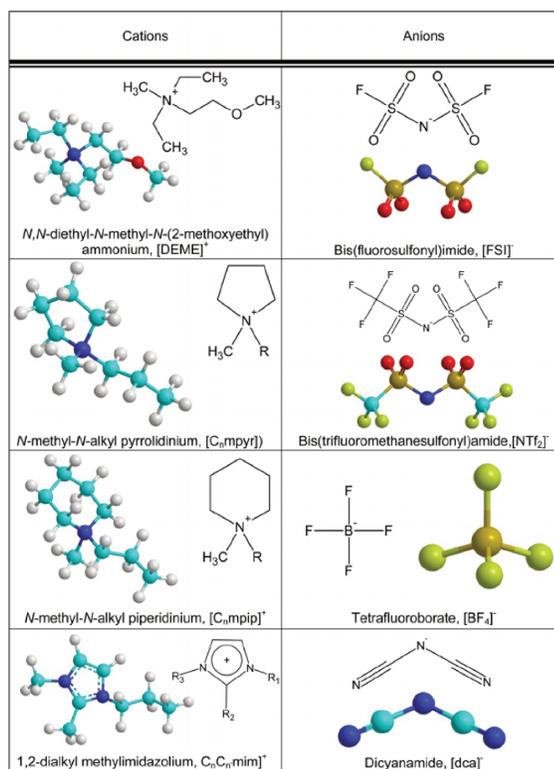


FIGURE 1.4 – Structures 3D, 2D, nom et acronyme de quelques exemples de cations et d’anions. R indique un groupement alkyl et n indique le nombre de carbone dans l’alkyl.[44]

— Densité

Les LI présentent généralement des densités plus élevées que celle de l’eau et des solvants conventionnels. La densité peut varier entre 1 et $1,6 \text{ g cm}^{-3}$. [47] À l’opposé de la viscosité, c’est une fonction décroissante de la température et de la longueur de la chaîne carbonée. [48]

— Propriétés électrochimiques

Les LI, composés uniquement d’ions, offrent des conductivités élevées ($\sim 10 \text{ mS/cm}$). Ils ont une grande stabilité électrochimique avec des fenêtres électrochimiques pouvant aller jusqu’à 5 V. [49] Ils peuvent donc s’exposer à des différences de potentiel élevées sans subir des réactions redox, ce qui diffère des électrolytes aqueux, organiques, gel ou polymères.

— Stabilité thermique

Les LI sont caractérisés par des températures de fusion relativement basses. Certains LI sont complètement non-volatils jusqu’à des températures de décomposition élevées ($350\text{-}400^\circ\text{C}$). Ils possèdent donc un domaine de stabilité thermique très grand.[50, 51]

— Hygroscopicité

Tous les LI montrent une certaine hygroscopicité et peuvent être sensibles à l’eau. Néanmoins, selon leur composition ionique, on peut distinguer des LI hydrophiles, miscibles avec l’eau et

des LI hydrophobes partiellement miscibles avec l'eau. Ce comportement est principalement gouverné par la nature de l'anion qui forme des liaisons hydrogène avec l'eau.[52]

— Dangersité

À l'exception des LI composées d'ions de nitrate et de picrate, les LI sont en général non-inflammables.

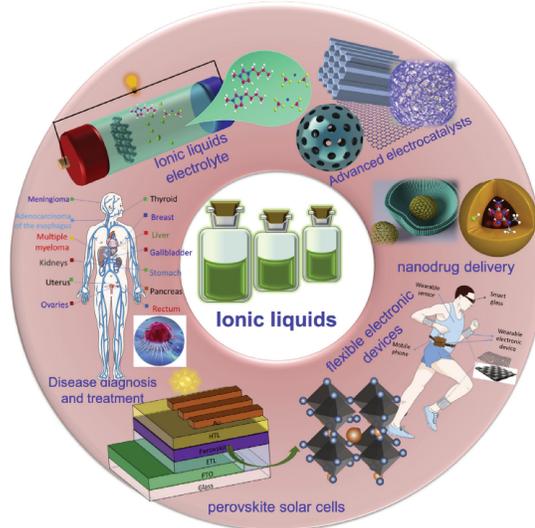


FIGURE 1.5 – Divers domaines d'applications des LI.[53]

Grâce à ces propriétés intrinsèques, les LI sont utilisés dans de nombreux domaines (voir figure 1.5). Particulièrement, ils sont considérés de bon candidats pour remplacer les électrolytes solides dans les transistors.

1.4 Les LI dans les transistors : LI-FET

L'intégration des LI dans les transistors a repoussé les limites du matériau semi-conducteur. À l'interface du semi-conducteur, les LI forment des doubles couches ultra-fines qui peuvent contrôler la capacité interfaciale et améliorer, par de simples interactions électrostatiques ou de van der Waals avec le matériau, la densité et la mobilité des charges.

1.4.1 Formation de la double couche électrique

Considérons un électrolyte avec une bonne conductivité ionique, en contact avec une surface solide. La charge de la surface perturbe localement l'équilibre thermodynamique naturel de l'électrolyte, ainsi les ions positifs et négatifs ne suivent plus la répartition homogène dans la solution. Il en résulte une réorganisation des ions dont la distribution va dépendre des sites chargés se trouvant sur la surface solide. Dû à des forces électrostatiques, les contre-ions s'accumulent à

l'interface solide-liquide. Cela conduit à la formation de deux zones de charge opposée, une dans le solide et l'autre dans l'électrolyte qui composent une double couche électrique (EDL).

Les LI forment une EDL ultra-fine à l'interface du semi-conducteur. Si la grille est chargée négativement (voir figure 1.6), les cations du LI vont s'accumuler à l'interface grille/électrolyte et simultanément les anions vont s'accumuler à l'interface électrolyte/semi-conducteur, entre la source et le drain. D'autre part, pour équilibrer cette accumulation, les trous du semi-conducteur, s'accumulent à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

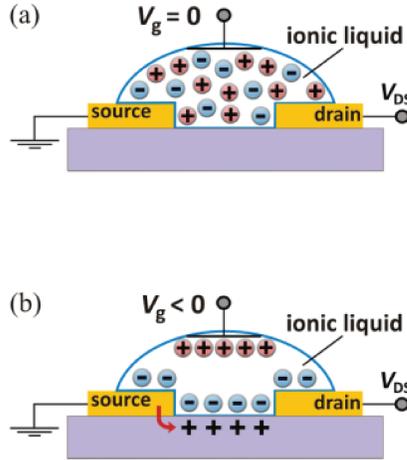


FIGURE 1.6 – Dessins schématiques d'un FET illustrant la formation de l'EDL à l'interface LI/semi-conducteur.[54]

1.4.2 Structure de l'EDL

La structure de l'EDL dans les LI est plus compliquée que celle des électrolytes conventionnels.[55] En effet, le modèle le plus couramment utilisé pour décrire l'EDL formée à partir des électrolytes conventionnels est le modèle de Gouy-Chapman-Stern qui met en évidence l'organisation des contre-ions en une couche compacte en contact direct avec la surface et d'une couche plus loin du contact dite couche diffuse formée par les co-ions mobiles. Dans la couche compacte, les ions de l'électrolyte conventionnel s'organisent sur des distances très courtes à cause d'un arrangement géométrique près de la surface. Seule cette couche est structurée avec des ions orientés selon une direction spécifique et organisés suite à des interactions ions-surface, électrostatiques si elles font intervenir des domaines chargés et van der Waals si elles font intervenir des domaines non chargés.[56–60]

Les LI, quant à eux, présentent une nanostructure plus ordonnée et plus étalée. Outre les interactions ions-surface, les LI présentent des interactions ions-ions considérables. Ils sont formés par de larges ions asymétriques avec des charges délocalisées. Cela conduit à la formation d'un milieu non continu régi par des interactions qui seront décrites dans le chapitre 3. En plus, loin de l'interface, les ions peuvent s'auto-organiser dans des domaines polaires et apolaires. [61–64] En contact avec la surface, la couche interne s'ordonne davantage, elle s'enrichit en cations ou en anions selon la

nature de la surface. Ainsi, les LI forment des EDL plus denses que celles formées par les électrolytes conventionnels, ce qui leur permet d'être de potentiel candidat pour les super condensateurs, les batteries, les capteurs et les dispositifs de stockage d'énergie.[65]

1.4.3 Améliorations apportées par les LI-FET

En remplaçant les électrolytes solides, les LI forment une EDL de densité de charges importante et de capacité élevée, induisant un champ électrique intense. Par exemple, le LI 1-éthyl-3-méthylimidazolium dicyanamide ($C_2mimDCA$) offre une large capacité de $170 \mu F cm^{-2}$, une valeur qui suggère théoriquement que sous application d'un potentiel égal à 1V, la densité de charges atteint une valeur qui est 50 fois plus grande que la densité maximale obtenue sur la silice.[66]

En 2007, le premier transistor utilisant des LI a été introduit. Il était fabriqué à base d'oxyde d'indium ($InOx$) et du LI 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ($C_2mimNTf_2$). En comparant les grandeurs caractéristiques de ce transistor avec celles mesurées avec le diélectrique $AlOx$, il a été trouvé que la mobilité passe d'une valeur de $3,0 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ à une valeur de $10 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ avec une capacité à l'interface LI/ $InOx$ 10 fois plus grande que celle obtenue à l'interface $AlOx/InOx$. [67]

D'autres études ont également montré les améliorations apportées par les LI. Des transistors ont été fabriqués avec une vitesse de commutation qui a atteint l'ordre du MHz avec des champs électriques extrêmement importants.[68–70]

Dans des transistors à base de matériaux 2D, une accumulation de charge à un niveau aussi élevé que $5,4 \times 10^{14} cm^{-2}$ a été obtenue.[71, 72]

Des rapports ON/OFF bien élevés ont été obtenus (10^7 pour les électrons et 10^4 pour les trous), dépassant la performance des transistors traditionnels (voir figure 1.7).[36]

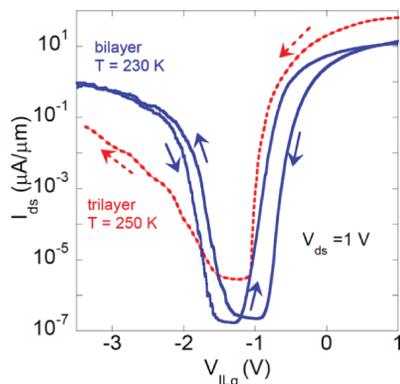


FIGURE 1.7 – Caractéristiques de transfert de deux LI-FET à base de MoS_2 mesurées sous un potentiel drain-source de 1V.[36]

Les mesures de transport ont aussi indiqué que la mobilité des électrons dans le MoS_2 passe de 5 à $60 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ sous une température de 250K, un résultat très prometteur.[25, 73, 74] Dès lors, l'interface LI- MoS_2 dans des transistors est de plus en plus exploitée.[75, 76]

Les travaux de recherche ont bien montré l'importance de l'utilisation des LI comme grilles électrolytiques dans l'architecture des transistors. Alors que la fabrication de ces dispositifs progresse

dans un état extrêmement technologique, la structuration des LI à l'interface des semi-conducteurs reste moins étudiée.

1.5 Caractérisation de l'EDL à l'interface LI–solide

La caractérisation de la structure de l'EDL est une première étape essentielle pour relier la structure nanoscopique aux propriétés fonctionnelles.

Parmi les techniques expérimentales, on distingue des techniques de spectroscopie de force à l'aide d'un appareil à force de surface (SFA)[77–81] ou d'un microscope à force atomique (AFM)[82–84], qui permettent de comprendre les forces d'interaction en milieu liquide.

En 1972, la SFA a permis de mesurer les forces d'interactions à l'échelle moléculaire entre deux surfaces de mica séparées par un liquide. Dans ces mesures, deux surfaces sont séparées par un liquide. Leur distance de séparation est contrôlée avec un tube piézoélectrique. Avec l'expansion ou la contraction du tube, les forces d'interaction sont mesurées à partir d'une mesure optique du mouvement des surfaces, en multipliant par la constante de raideur d'un ressort séparant les deux surfaces. En 1988, l'organisation du premier LI EAN à l'interface du mica a été étudiée par SFA.[77] Horn et al. ont mesuré des oscillations de période de 0,5-0,6 nm liées à des couches de LI d'épaisseur de 0,5-0,6 nm, une valeur suggérant l'arrangement sous des couches alternées de cations et d'anions.

La technique de SFA a bien permis de comprendre les interactions dans un milieu liquide mais elle reste limitée à l'utilisation des surfaces de géométrie très spécifique et n'emploie que des substrats transparents.[85]

La variante dynamique de la SFA (dSFA) permet de réaliser des mesures dynamiques qui renseigneront sur des propriétés de transport de charge des interfaces solide/électrolyte.[86, 87] Cette technique permet d'étudier les mesures de force sur une plus vaste gamme de surfaces. Récemment, elle a été utilisée pour étudier la structure interfaciale d'un LI à l'interface des surfaces diélectriques et métalliques [80]. Cependant, les mesures de cette technique sont très sensibles à la rugosité et à la contamination de la surface des substrats.

Avec la microscopie AFM, plusieurs améliorations ont été apportées. Cette dernière a permis d'élargir les études en utilisant plusieurs types de surfaces ainsi que de faire des mesures plus rapides et réduire les problèmes de contamination des surfaces d'interaction [88–93].

En 2006, en Australie, Atkin et Warr ont été les premiers à caractériser, par microscopie AFM, l'interface LI–substrat. Ils ont étudié le comportement de trois LI : le 1-éthyl-3-méthylimidazolium acétate (C_2mimAc), le nitrate de propylammonium (PAN), et le EAN.[94] Leurs résultats ont montré que les courbes de force présentent au voisinage du substrat des oscillations dont la période est comparable à la dimension des ions du LI étudié. À partir de leurs observations, ils ont développé un modèle descriptif de la structure de la double couche électrique. Ils conçoivent une distribution du LI à l'interface répartie en trois régions : la couche interne (*innermost*), la zone de transition et le cœur du liquide (*bulk*).[95] La région de la couche interne est la région où le LI est en contact direct avec le substrat. Elle consiste en une couche d'ions très organisée. Son épaisseur est égale au diamètre du cation ou de l'anion. Si le substrat est chargé, les ions de la couche sont de charge opposée à celle du substrat. Dans ce cas, les forces électrostatiques sont les forces motrices pour l'arrangement des contre-ions. Si le substrat n'est pas chargé, d'autres interactions interviennent et peuvent parfois compenser les interactions électrostatiques. Selon l'hydrophobicité du LI et du substrat, des interactions hydrophobes pourront dominer.

Plus loin du substrat, le modèle décrit une zone de transition qui contient plusieurs couches de paires d'ions. Leur nombre ainsi que leur degré d'organisation dépendent de plusieurs paramètres comme la rugosité de la surface, la flexibilité moléculaire des ions, la charge du substrat et la température. [96–100] La dernière région est formée par le cœur du LI. C'est une zone non ordonnée à laquelle la microscopie AFM est insensible. Dès lors, de nombreux systèmes LI–substrat ont été caractérisés en microscopie AFM. Cette technique a été également employée pour étudier la structure de l'EDL sous application de potentiel. Des courbes de forces ont été enregistrées dans des cellules électrochimiques à l'interface d'un substrat polarisé. Hayes et al. ont trouvé que l'application du potentiel affecte le nombre de couches détectées, l'orientation des ions et le degré d'organisation. [83] En changeant l'électrolyte ou l'électrode, les résultats ont montré que la structure de l'EDL varie énormément d'un système à un autre. Avec chaque combinaison LI/substrat une variabilité de paramètres intervient, ce qui rend difficile la conception d'un modèle descriptif complet pour l'organisation des LI à l'interface d'un solide.

Outre la spectroscopie de force, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été développée pour caractériser l'EDL. La spectroscopie XPS a permis d'étudier la structure de l'EDL en apportant des informations sur l'organisation des LI à l'interface des substrats. La spectroscopie XPS, grâce à l'étude quantitative qu'elle offre, a montré l'enrichissement en un type d'ions à l'interface d'un substrat. Par exemple, Cremer et al. ont trouvé qu'à l'interface de l'or, les premières couches du LI $C_2mimNTf_2$ sont riches en cations alors que les couches près de l'interface liquide-vide sont riches en anions. [101] Sous spectroscopie XPS, l'influence de la taille des anions a été examinée. Il a été trouvé que l'enrichissement cationique à l'interface est de plus en plus prononcé quand la taille de l'anion est petite. [102] En étudiant l'organisation de différentes longueurs de chaîne des LI $C_nmimNTf_2$ à l'interface de l'or, il a été observé que la première couche est formée d'anions et de cations, mais en augmentant la longueur de la chaîne, une réorientation de la chaîne a été observée. [101, 103, 104]

D'autres techniques expérimentales avancées ont également fourni une évaluation directe de la structure interfaciale telles que la diffusion de neutrons ou de rayons X, [81, 105, 106] la spectroscopie Raman, [107, 108] la spectroscopie électronique par photo-émission, ou la spectroscopie par génération de fréquence somme (SFG). [106, 109, 110]

L'EDL a été également étudiée par des travaux de simulations de dynamique moléculaire et des calculs de théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les études ont fourni des informations clés sur la structure de l'EDL, son épaisseur et ont permis d'analyser l'effet de la composition du liquide et/ou des propriétés du substrat. [111–113]

Certaines études ont apporté une caractérisation supplémentaire en évaluant des propriétés fonctionnelles telles que la capacité interfaciale [114, 115]. Une meilleure compréhension de l'EDL a été apportée par des études couplant les apports des deux aspects expérimental et théorique. [84, 108, 116–118]

1.6 Objectif de ce travail

L'interface joue un rôle important dans l'innovation des transistors. La densité de porteurs de charge et la vitesse de commutation sont directement liées à la structure et à la dynamique de l'EDL à l'interface, qui dépendent de la nature du LI choisi. Or, la nature du LI choisi et sa structuration à l'interface du semi-conducteur reste à optimiser.

Dans ce travail, plusieurs critères étaient à l'origine des choix des LI utilisés. Ces derniers doivent satisfaire les propriétés qu'un électrolyte devrait offrir. Parmi ces propriétés, la faible viscosité est nécessaire car elle assure une diffusion d'ions plus rapide.

Une très faible viscosité des LI a été reportée pour la première fois en 2001, en mesurant la viscosité du LI à base d'anion dicyanamide (DCA).[119] Par exemple, le $C_2\text{mimDCA}$ a présenté une viscosité de 21 cP à 25 °C.

Les anions DCA ont présenté des propriétés remarquables. En effet, dans ces anions, la charge, bien qu'elle se trouve formellement sur l'atome d'azote centré, est délocalisée sur toute la molécule, produisant de faibles interactions ions-ions donnant naissance à un LI de faible point de fusion avec une faible viscosité.[120]

De plus, le LI choisi devrait avoir une conductivité électrique élevée et une bonne stabilité électrochimique. Effectivement, les anions DCA constituent des anions prometteurs pour l'industrie électrochimique.[121–125] La conductivité électrique du LI 1-butyl-3-méthylimidazolium dicyanamide ($C_4\text{mimDCA}$) est de $11,71 \text{ mS cm}^{-1}$, qui est trois fois plus élevée que celle avec l'anion NTf_2 et sa fenêtre électrochimique est de 3,70 V.[126]

Quant au choix du cation, cette étude viserait à exploiter l'effet de la longueur de chaîne alkyle des cations. Pour ce faire, les deux cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium ($C_2\text{mim}$) et 1-octyl-3-méthylimidazolium ($C_8\text{mim}$) de la famille d'imidazolium largement étudiée ont été choisis.

Le tableau 1.1 représente la structure moléculaire des deux LI $C_2\text{mimDCA}$ et $C_8\text{mimDCA}$.

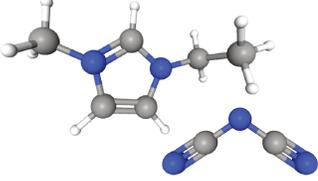
LI utilisé	Structure 3D
$C_2\text{mimDCA}$	
$C_8\text{mimDCA}$	

TABLE 1.1 – Structure moléculaire du $C_2\text{mimDCA}$ et du $C_8\text{mimDCA}$. Les atomes sont représentés avec le codage couleur suivant : l'hydrogène (blanc), le carbone (gris), et l'azote (bleu).

L'objectif de ce travail est donc de comprendre l'organisation de ces LI à l'interface du MoS_2 afin de mieux guider le choix des LI et de concevoir des dispositifs avancés. Mes travaux de thèse portent sur des études de caractérisation des interfaces par les techniques de microscopie AFM et de spectroscopie XPS. Les résultats de microscopie AFM seront comparés aux résultats de simulations de MD et les résultats de spectroscopie XPS seront comparés aux résultats de calculs de DFT fournis par des collaborateurs.

Les chapitres 2 et 3 présenteront la mise en place des deux méthodes expérimentales utilisées. Les chapitres 4 à 7 rapporteront l'étude de l'interface LI/semi-conducteur. Le chapitre 8 porte sur

1.6. OBJECTIF DE CE TRAVAIL

une conclusion générale qui fera la synthèse des résultats marquants et proposera les perspectives de ce travail.

Chapitre 2

Mise en place de la technique de caractérisation XPS

Dans ce chapitre, le principe de la technique de spectroscopie XPS pour la caractérisation des interfaces sera présenté ainsi que les analyses quantitatives et qualitatives fournies par cette technique. Ensuite, une première étude, menée sur le coeur des LI, sera également montrée dans le but de caractériser les structures moléculaires des LI, loin de l'interface solide.

2.1 Principe de la spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS repose sur l'effet photoélectrique découvert par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905.[127, 128] À la fin des années 1950, l'utilisation de la spectroscopie XPS a été développée par l'équipe de Siegbahn qui a enregistré les premiers spectres révélant des pics photoélectriques.

La mesure de spectroscopie XPS consiste à irradier un échantillon par une source de rayons X d'énergie définie. Suite à l'irradiation, les atomes de l'échantillon absorbent l'énergie du photon incident et émettent des électrons appelés photoélectrons. Ces derniers seront éjectés avec une certaine énergie cinétique.

Ce phénomène constitue la base de la spectroscopie XPS. Le schéma de la figure 2.1 le principe de fonctionnement de cette technique. Irradié par un rayon X, un électron est émis du niveau de coeur de l'atome.

D'après la loi de conservation de l'énergie lors du processus de photoémission, on peut écrire :

$$h\nu + E_i(N) = E_c + E_f(N - 1) \quad (2.1.1)$$

avec $h\nu$ l'énergie du photon incident, E_c l'énergie cinétique du photoélectron, $E_i(N)$ l'énergie fondamentale du système dans l'état initial avant ionisation à N électrons et $E_f(N - 1)$ l'énergie fondamentale du système dans l'état final ionisé à $N - 1$ électrons.

La différence d'énergie entre l'état final et l'état initial définit l'énergie de liaison E_l du photoélectron :

$$E_l = E_f(N - 1) - E_i(N) \quad (2.1.2)$$

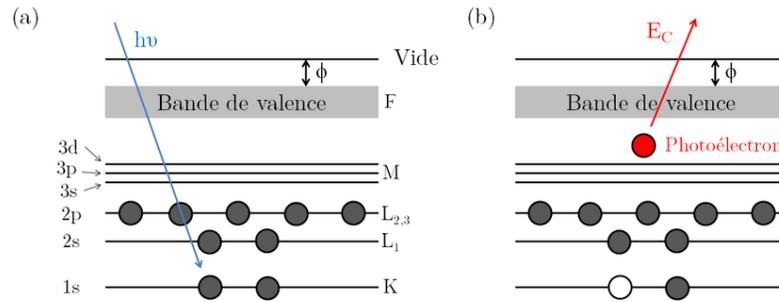


FIGURE 2.1 – Principe de fonctionnement de la spectroscopie XPS. Absorption d'un photon (a) et émission d'un photoélectron (b).[129]

Cela conduit à la relation d'Einstein qui relie l' E_c à l' E_l :

$$h\nu = E_c + E_l \quad (2.1.3)$$

Ainsi, la mesure de l' E_c du photoélectron permet de retrouver la valeur de l' E_l du photoélectron dans l'atome dont il a été issu. Cette valeur est caractéristique du niveau d'énergie de l'atome émetteur et permet donc d'identifier les atomes et leurs environnement chimique dans l'échantillon.

2.2 Instrumentation de la spectroscopie XPS

L'instrumentation en XPS comprend :

Un source de photons incidents. Les sources les plus communément utilisées sont des sources à anode aluminium ou magnésium qui émettent respectivement un rayonnement k_α de 1486,6 et 1253,6 eV. La taille du faisceau à la surface de l'échantillon peut varier de 10 à 400 μm . Avec ces sources, il est possible d'éjecter des électrons avec une E_l inférieure à leur énergie excitatrice.

Un détecteur. C'est un multiplicateur d'électrons qui est placé après l'analyseur. Il assure le comptage du nombre d'électrons émis sur un intervalle de temps fixé et permet donc de mesurer l' E_c . Ainsi, les signaux d'intensité dans un spectre s'expriment en coups par seconde (c/s) reportant le nombre d'électrons mesuré pour une certaine E_c .

Un analyseur. Il joue le rôle de filtre et permet de différencier les électrons émis selon leur E_c .

Des enceintes. Elles sont maintenues sous vide pour éviter les contaminations lors des mesures.

Un canon ionique d'argon. Il peut être utilisé pour nettoyer ou abraser la surface de l'échantillon.

Un canon à électrons. Il peut être utilisé pour compenser un effet de charge qui peut apparaître après l'éjection des électrons en neutralisant la charge positive créée.

2.3 Les spectres de spectroscopie XPS

L'XPS est une technique qui offre une analyse quantitative et qualitative des composants d'un échantillon. En effet, une mesure de spectroscopie XPS permet de détecter le nombre de

photoélectrons en fonction de leur E_c . Ainsi, un spectre de base, dit spectre de survol, permet de représenter sous différentes E_l , les pics d'intensité des éléments détectés. Cela permet d'identifier la composition chimique de l'échantillon ainsi que l' E_l de chaque pic. La spectroscopie XPS permet d'enregistrer des spectres de haute résolution qui peuvent apporter des informations plus précises sur la composition de la surface. Le pouvoir de résolution est déterminé par une énergie d'analyse dite énergie de passage. Cette énergie permet à l'analyseur de retarder les photoélectrons à une énergie constante et permet ainsi de balayer l'ensemble du spectre avec une résolution constante. Sur les spectres résolus, il est possible de distinguer les environnements chimiques dans lesquels les atomes peuvent se trouver.

Afin d'analyser les spectres de haute résolution, il est nécessaire de comprendre les différentes contributions qui peuvent être à l'origine des pics sur les spectres.

2.3.1 Analyse des pics de cœurs de spectroscopie XPS

Le spectre de haute résolution permet de distinguer les interactions entre les groupements chimiques voisins. En effet, si un atome A est lié à un autre atome B, le spectre des niveaux de cœurs de l'atome A présentent des décalages en E_l , dit déplacements chimiques. L'apparition de ce pic révèle les liaisons entre l'atome A et l'atome B qui causent un changement des interactions avec le noyau et donc un déplacement en E_l sur le spectre.

Ce déplacement est également observé pour un état oxydé ou réduit d'un atome ; lorsqu'un atome est réduit, ses électrons présentent une répulsion plus intense que celle de l'atome avec moins d'électrons. Cela se traduit sur le spectre par la détection d'une contribution des atomes réduits sous une E_l plus faible que celle du pic principal.

Le spectre de spectroscopie XPS permet aussi de qualifier la nature des liaisons entre les atomes. Plus particulièrement, si deux atomes sont liés par des liaisons covalentes doubles ou triples, leur contribution sera décalée vers une E_l plus élevée que celle de la liaison simple.

D'une manière générale, une distinction de pics s'établit si les atomes sont liés à d'autres atomes d'électronégativité différente : Si l'atome A a une électronégativité plus faible que celle de B, les électrons impliqués dans la liaison se trouve plus proches de l'atome B. Ainsi, les électrons de l'atome A seront attirés davantage par le noyau. Cela donne naissance à un pic dont l' E_l est plus grande que celle des liaisons A-A.

Par exemple, la figure 2.2 présente un spectre C 1s enregistré sur une surface de silicium qui a été exposée à un alcène cyclique.[130] Le spectre C 1s présente trois contributions associées aux atomes de carbone dans trois environnements chimiques distincts par le changement d'électronégativité de l'atome voisin au carbone. Étant moins électronégatif que le carbone, le silicium est lié aux atomes de carbone avec E_l plus faible que celle des liaisons C-C. D'autre part, les liaisons doubles entre deux atomes de carbone C=C, étant plus riches en électrons, sont détectées à une énergie plus élevée que celle des liaisons simples.

2.3.2 Analyse des spectres de spectroscopie XPS

La spectroscopie XPS permet aussi par la nature des interactions inter électroniques dans les structures internes des atomes nécessite la prise en compte des considération suivantes :

- **Le couplage spin-orbite** qui sont des pics liés au couplage spin-orbite d'un électron. Un électron est caractérisé par son moment angulaire de spin s (égal à $+1/2$ ou $-1/2$), et par son moment angulaire orbital l . En évoluant sur son orbitale, l'électron est à l'origine d'un champ

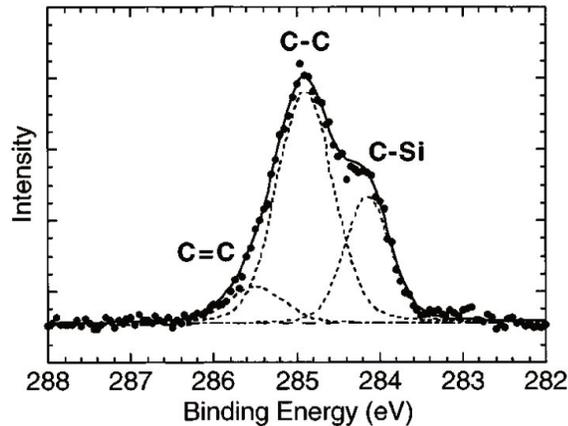


FIGURE 2.2 – Exemple d’un spectre de spectroscopie XPS de haute résolution du pic C 1s enregistré sur une surface de silicium qui a été exposée à un alcène cyclique. Les pics de ce spectre indiquent la détection de plusieurs environnements chimiques pour les atomes carbones de cet échantillon.[130]

magnétique interne proportionnel à l . Il en résulte une interaction, dite couplage spin-orbite, caractérisée par le moment angulaire total $j = |l \pm s|$.

Ce couplage entraîne une levée de dégénérescence des niveaux électroniques avec $j = |l + s|$ ou $|l - s|$. L’XPS permet de distinguer la dégénérescence par la présence d’un doublet de raies facilement identifiables représentant les photoélectrons provenant de chaque niveau dégénéré. La composante ayant la plus grande valeur de j correspond au pic de faible E_l .

La figure 2.3 montre deux exemples de spectre d’une orbitale $3d$ et d’une orbitale $4f$. Les spectres présentent les deux pics des niveaux dégénérés. Ag $3d$ $l = 2$, deux composantes avec $j = 3/2$ et $5/2$ ont été détectées alors que pour la couche Au $4f$, le doublet spin-orbite fait apparaître deux composantes avec $j = 5/2$ et $7/2$.

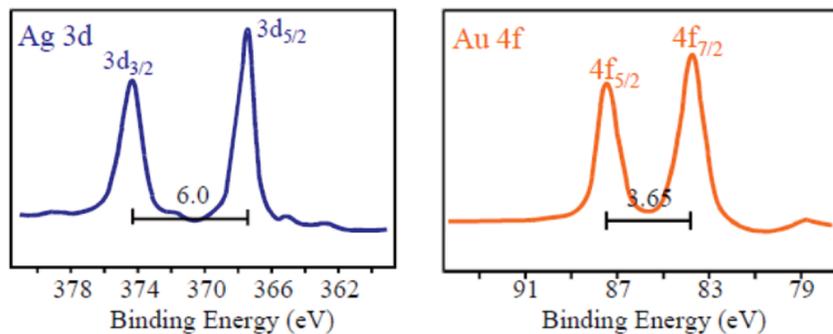


FIGURE 2.3 – Spectres de spectroscopie XPS montrant la présence d’un doublet spin-orbite : à gauche du niveau Ag $3d$, à droite du niveau Au $4f$. [131] La distance entre les pics est caractéristique aux niveaux d’atomes mis en jeu.

Les pics satellites de *shake-up/shake-off* qui se présentent dû à une interaction entre les photoélectrons et les électrons de valence. Suite à la photoionisation, l'état final du niveau de cœur possède une énergie d'excitation élevée. Il se peut que les électrons de la bande de valence prennent une partie de cette énergie et s'excitent. Ainsi, ils peuvent occuper des niveaux inoccupés plus hauts. La différence d'énergie lors du passage de l'état initial à l'état final est dite énergie de transition (ΔE). Elle est gagnée par les électrons de valence et perdue de l' E_c des photoélectrons. Plusieurs pics satellites de *shake-up* apparaissent donc sur le spectre. Ils sont détectés à côté du pic principal vers des E_l plus hautes.

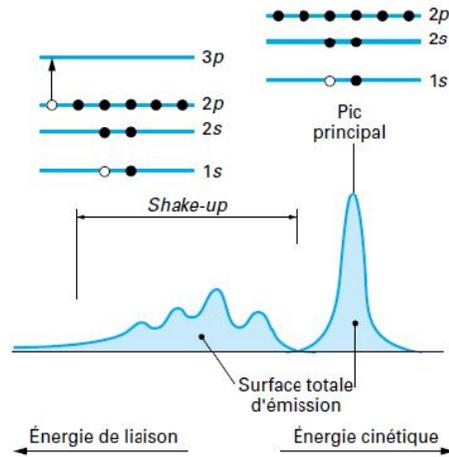


FIGURE 2.4 – Représentation montrant un spectre de pic principal avec les pics satellites de *shake-up*. [132]

Les pics d'Auger qui peuvent se présenter lorsqu'un électron de couches supérieures vient remplir le trou du photoélectron émis d'un niveau d'énergie plus faible et cause l'éjection d'un autre électron de ce niveau.

2.3.3 Profondeur d'analyse

L'XPS est une technique qui caractérise les toutes premières couches d'une surface. La profondeur d'analyse d dépend du libre parcours moyen des photoélectrons. Avant d'atteindre la surface, ces derniers subissent des chocs inélastiques et perdent une partie de leur énergie dépendamment de la nature physico-chimique de la couche traversée.

La loi de Beer-Lambert permet de décrire l'atténuation du faisceau de photons en traversant d . Elle s'exprime sous la forme suivante :

$$I(d) = I_0(1 - e^{-d/\lambda \sin \theta}) \quad (2.3.1)$$

avec θ l'angle de détection par rapport à la direction parallèle à la surface et λ le libre parcours moyen des photoélectrons (distance parcourue par les photoélectrons entre deux chocs inélastiques).

I_0 étant l'intensité du photoélectron émis à la surface de l'échantillon ($d = 0$) et $I(d)$ l'intensité du photoélectron émis d'une profondeur d .

La spectroscopie XPS permet de récupérer 95% du signal émis. Ainsi, pour un tel rendement, l'équation (2.3.1) permet d'obtenir la relation suivante :

$$d = 3\lambda \sin \theta \quad (2.3.2)$$

Il est donc possible de déterminer la profondeur d'analyse d'une couche sondée en fonction de l'angle choisi.

Spectroscopie XPS avec variation d'angle de collecte des photoélectrons

La spectroscopie XPS offre une spécialisation qui permet d'enregistrer des spectres de spectroscopie XPS en variant l'angle entre la direction des rayons X et celle de l'analyseur. Cette technique consiste à changer l'angle θ par rotation de l'échantillon à l'aide d'un manipulateur angulaire (voir figure 2.5).

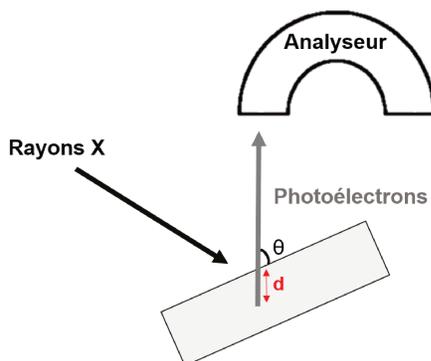


FIGURE 2.5 – Représentation schématique du principe de variation de l'angle de collecte des photoélectrons de la spectroscopie. La profondeur d'analyse d diminue quand l'échantillon est tourné vers l'analyseur.

2.3.4 Analyse quantitative

L'étude des intensités des pics de cœur fournit une analyse quantitative sur les composés étudiés. En effet, les pics d'intensité détectés en spectroscopie XPS dépendent de nombreux paramètres intrinsèques du composé et de l'appareillage. Une grandeur importante qui entre en jeu est la section efficace. C'est une caractéristique d'un niveau donné dans un atome donné qui reflète la probabilité de photoémission. L'intensité des pics dépend également de l'épaisseur de la couche, et plus particulièrement du libre parcours moyen des électrons. Dans la gamme d'énergie utilisée en XPS, il a été montré que le libre parcours moyen augmente avec l' E_c [133]. Cela implique que les niveaux de cœur ayant une faible E_l sont mieux représentés sur le spectre que les niveaux plus liés.

2.4 Caractérisation des LI

Les LI C₂mimDCA et C₈mimDCA ont été fournis par Solvionic, France. Avant utilisation, ils ont été séchés par évaporation rotative de 100 rpm munie d'un chauffage à 60 °C pendant 48 heures sous un vide d'environ 10⁻² mbar, afin de réduire les traces d'eau et d'oxygène.

2.4.1 Caractérisation des propriétés des LI

Mesure de la teneur en eau

Les LI, étant hygroscopiques, peuvent absorber une quantité importante d'eau au cours de leur manipulation. Après séchage, en boîte-à-gants, on les prélève à la seringue et on procède à un dosage de l'eau avec la technique de titration de Karl Fischer.[134] Après séchage, la teneur en eau du C₂mimDCA était de 120 ppm et celle du C₈mimDCA était autour de 80 ppm.

Mesure de la densité et de la viscosité des LI

La densité des LI a été déterminée à l'aide d'un densimètre à tube vibrant en forme de U (Anton Paar DMA 512P). Cette technique se base sur la fréquence de résonance du tube. Ce dernier, rempli de liquide, vibre sous une période d'oscillation τ qui dépend de la densité du liquide. La densité ρ du liquide est déterminée à partir de l'expression suivante :

$$\rho = A \times \tau^2 - B \quad (2.4.1)$$

A et B étant deux valeurs de calibration dépendantes de la température choisie.[135]

La viscosité des LI a été mesurée grâce à un viscosimètre à chute de billes (LOVIS). Cet instrument fonctionne selon le principe de la chute d'une bille sphérique de densité connue. Placée dans un tube capillaire rempli du fluide, la bille est laissée tomber à travers le fluide. La technique consiste à détecter le temps t mis par la bille pour retomber le long du tube.[136, 137] Connaissant les densités pour la bille ρ_s et du fluide ρ_f , la viscosité dynamique est déterminée par la relation suivante :

$$\mu = K(\rho_s - \rho_f) \quad (2.4.2)$$

K étant une constante de calibration dépendant du diamètre de la bille utilisée et de la longueur du tube.

Les valeurs de densité et de viscosité des deux LI sont montrées dans les tableaux 2.1 et 2.2. La précision sur les valeurs de densité et de viscosité est de 0,00005 et 0,05 respectivement.

Température (°C)	η (mPa.s)	ρ (g cm ⁻³)
20	15.55	1.10506
25	13.33	1.10172
30	11.55	1.09841
40	8.921	1.09182

TABLE 2.1 – Valeurs de viscosité et densité du C₂mimDCA mesurées sur une plage de température.

CHAPITRE 2. MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE DE
CARACTÉRISATION XPS

Température (°C)	η (mPa.s)	ρ (g cm ⁻³)
20	88,68	1,00613
25	69,09	1,00308
30	54,73	1,00007
40	36,14	0,99420

TABLE 2.2 – Valeurs de viscosité et densité du C₈mimDCA mesurées sur une plage de température.

Dimensions des ions

D’après les valeurs de densité, une méthode a été décrite par Horn et al. qui permet de calculer une grandeur caractéristique du LI désignée par le diamètre de sa paire d’ions.[138] Le diamètre d’une paire d’ions est égal à la racine cubique du volume moléculaire. Ainsi, les diamètres des paires d’ions des LI utilisés, calculés à 25 °C, sont $d(\text{C}_2\text{mimDCA}) = 0,65$ nm et $d(\text{C}_8\text{mimDCA}) = 0,76$ nm.

Les dimensions des ions sont notées dans le tableau 2.3. Elles ont été calculées, dans une configuration plate et étirée des chaînes, en utilisant le modèle GAFF.[139]

Ion	Dimensions (L x l x h) en Å
C ₂ mim	9,4 x 6,5 x 4,0
C ₈ mim	16,7 x 6,5 x 4,0
DCA	7,3 x 4,3 x 3,4

TABLE 2.3 – Longueur L, largeur l et hauteur h des ions utilisés dans ce travail.

2.4.2 Caractérisation des LI par spectroscopie XPS

Les mesures de spectroscopie XPS ont été effectuées en utilisant le spectromètre ULVAC-PHI VersaProbe II au sein de la plateforme nanoscience caractérisation (PFNC) au CEA, Grenoble (voir figure 2.6). Un faisceau monochromatique (source de rayons X Al-K α 1486,6 eV) a été utilisé avec un angle de détection de 45° par rapport au plan de l’échantillon. Le diamètre du faisceau focalisé était de 100 μm , et sa puissance est de 25 W. Les mesures ont été faites dans une chambre sous ultra-vide (7×10^{-8} Pa). Un porte échantillon de 60 mm a été utilisé sur lequel des substrats de silicium ont été collés. Ensuite, des gouttes de C₂mimDCA et C₈mimDCA ont été déposés sur les substrats. Comme l’XPS caractérise les toutes premières couches d’une surface (~ 5 nm), ces mesures permettent de sonder la structure chimique des LI sans atteindre le substrat de silicium.

Les spectres de survol ont été réalisés avec une énergie de passage retardatrice de 117 eV. Pour les spectres de haute résolution, la fenêtre d’énergie a été réduite à 23,5 eV offrant une résolution de 0,5 eV.

La figure 2.7 présente les spectres de survol obtenus. Le spectre mesuré sur le C₈mimDCA montre la détection de deux pics vers les E_l 285 et 398 eV qui sont respectivement liés aux niveaux C 1s et N 1s. Ainsi le C₈mimDCA n’a pas présenté aucune trace d’impuretés. Quant au spectre de survol acquis sur le C₂mimDCA, il présente également des pics associés aux éléments C et N composant ce LI. Cependant, une détection d’oxygène a été marquée. Cela indique que le C₂mimDCA, plus hydrophile que le C₈mimDCA, a absorbé une faible quantité d’eau lors de son dépôt sur le substrat.

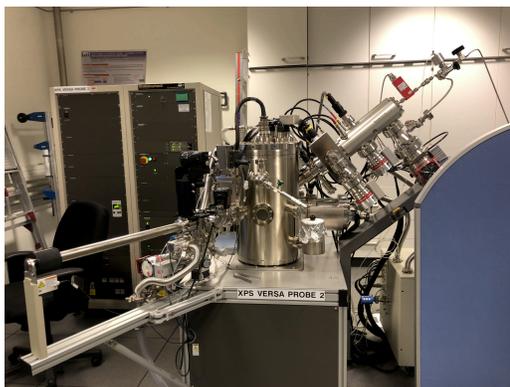


FIGURE 2.6 – Spectromètre ULVAC-PHI VersaProbe II (PFNC, CEA Grenoble).

À haute résolution, l'analyse a été faite sur les spectres C 1s et N 1s pour les deux LI. Les spectres ont été calibrés à partir de la raie C 1s des groupes alkyls des cations $C_n\text{mim}$ dont l' E_l a été fixée à 284,8 eV. La figure 2.8 montre les niveaux coeurs C 1s et N 1s du $C_8\text{mimDCA}$ (en haut) et du $C_2\text{mimDCA}$ (en bas).

La quantification atomique des pics a donné les proportions relatives des éléments détectés. La composition atomique du $C_8\text{mimDCA}$ a été estimée à 77,3% de carbone et 22,7% d'azote. Pour le $C_2\text{mimDCA}$, elle a été estimée à 65,5% de carbone, 29,6% d'azote et 4,9% d'oxygène. Ayant une chaîne alkyle plus courte, le $C_2\text{mimDCA}$ présente une quantité plus faible de carbone dans sa structure.

Notons qu'à partir des E_l de ces pics, l'épaisseur de la couche de LI sondée a été estimée. En utilisant le programme QUASES-IMFP-TPP2M, les valeurs de λ des photoélectrons émis ont été déterminées. Ce programme consiste à déterminer λ à partir d'un algorithme Tanuma Powell et Penn.[140] Les paramètres d'entrée de cet algorithme sont l' E_c des photoélectrons et des propriétés caractéristiques du matériau comme la densité ρ et la masse moléculaire M des LI. Ainsi, pour les photoélectrons émis des niveaux C 1s ($E_c \sim 1202$ eV), N 1s ($E_c \sim 1089$ eV) et O 1s ($E_c \sim 957$ eV) et se trouvant dans $C_8\text{mimDCA}$ ($\rho(25^\circ\text{C}) = 1,00$ g cm $^{-3}$, $M = 261,37$ g mol $^{-1}$), λ est égale à 2,9, 3,2 et 2,6 nm respectivement. En considérant une valeur moyenne de 3 nm et sous un angle de 45°, l'équation (2.3.2) indique une profondeur maximale de 6 nm dans le LI.

Décomposition des pics

Le traitement des spectres a été réalisé sous le logiciel MutliPak (version v.9.0). Ce logiciel permet de décomposer les pics d'un spectre à haute résolution, d'identifier leur composition chimique et de déterminer leur concentration atomique. La décomposition des pics a été réalisée avec des fonctions pseudo-voigt (somme de fonctions Gaussienne et Lorentzienne avec un rapport (80%/20%). La contribution Gaussienne tient en compte d'un élargissement instrumental alors que celle Lorentzienne tient en compte d'un élargissement qui dépend de la durée de vie du trou après photoémission.[141]

Spectre C 1s. Le spectre C 1s du $C_8\text{mimDCA}$ présente deux pics distincts. Ils ont été détectés vers des énergies de 284,8 et 286,4 eV. Le spectre du $C_2\text{mimDCA}$ présente également ces deux pics

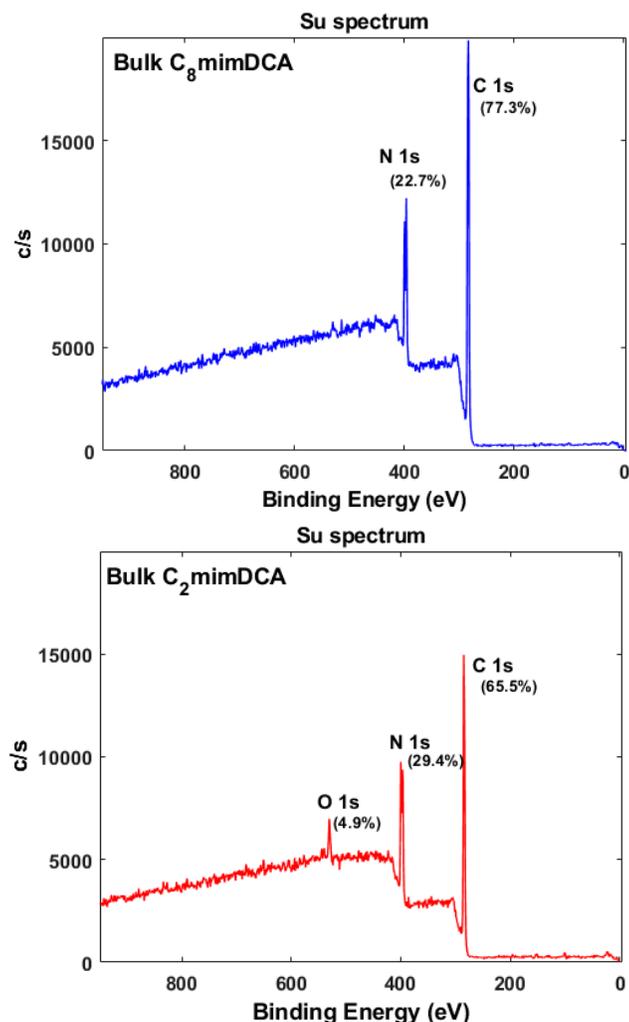


FIGURE 2.7 – Spectres de survol des liquides ioniques C₈mimDCA et C₂mimDCA.

détectés sous les mêmes énergies (voir tableau 2.4). D'après la structure moléculaire des cations et des anions, les atomes de carbone se trouvent dans de divers environnements chimiques. Le pic détecté vers 284,8 eV correspond aux carbones de la chaîne aliphatique (liaisons C–C de la chaîne alkyle). Il sera noté par C_{alkyl}. L'identification du second pic semble être plus complexe. Il est clair qu'il regroupe plusieurs contributions non résolues par l'XPS. On suggère qu'il correspond à la contribution des atomes C de l'anion ainsi qu'aux atomes C du cycle d'imidazolium et du groupement méthyl du cation. Ce sont donc les atomes colorés en vert dans les molécules. Une décomposition de ce pic a été proposée par Lovelock et al.[142] Dans leur proposition, ils considèrent que C_{hetero} est le résultat de trois contributions. Vers les basses énergies, une contribution est liée aux groupements méthyl du cation alors que vers les hautes énergies, ce sont les atomes C liés

2.4. CARACTÉRISATION DES LI

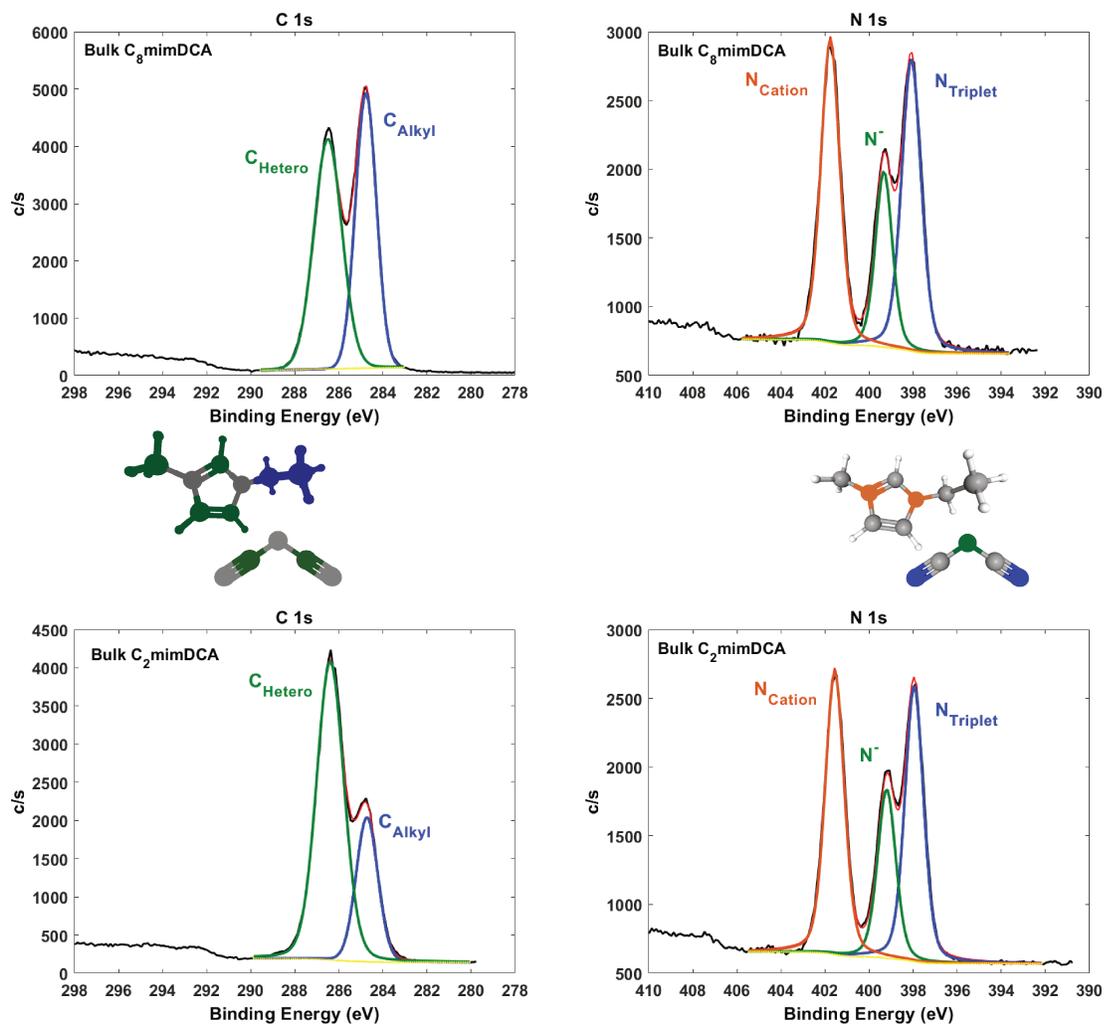


FIGURE 2.8 – Spectres C 1s et N 1s correspondant au C₈mimDCA (en haut) et au C₂mimDCA (en bas). Entre les deux spectres de C 1s, les molécules du C₂mimDCA sont présentées. Les atomes C sont colorés alors que les atomes N sont en gris alors qu'entre les deux spectres de N 1s, les atomes N de la molécule sont colorés et les atomes C sont en gris.

CHAPITRE 2. MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE DE
CARACTÉRISATION XPS

aux atomes d'azote, dans les cations et dans les anions, qui peuvent donner naissance à une autre contribution. Entre ces deux contributions, il se peut qu'un pic se présente. Il est associé aux atomes C dans les cycles d'imidazolium.

La molécule du C₂mimDCA montrée entre les deux spectres de C 1s indique, en vert, les atomes liés au pic C_{hetero} et en bleu les atomes liés au pic C_{alkyl}. Comme indiqué dans le tableau 2.4, une différence d'intensité a été identifiée entre les deux LI : En passant du C₈mimDCA au C₂mimDCA, la concentration de C_{alkyl} est réduite de 34,4% à 19,0% validant le fait que ce pic est associé à la chaîne alkyle des cations.

C₈mimDCA	Pic	E_l (eV)	%
C 1s	C _{alkyl}	284,8	34,4
	C _{hetero}	286,4	39,5
N 1s	N _{triplet}	398,1	10,4
	N ⁻	399,3	5,4
	N _{cation}	401,8	10,3
C₂mimDCA	Pic	E_l (eV)	%
C 1s	C _{alkyl}	284,8	19,0
	C _{hetero}	286,4	50,5
N 1s	N _{triplet}	398,0	11,5
	N ⁻	399,2	6,90
	N _{cation}	401,6	12,1

TABLE 2.4 – Tableau des valeurs des E_l (eV) et des concentrations atomiques (%) des pics détectés dans les spectres C 1s et N 1s des LI C₈mimDCA et C₂mimDCA.

Spectre N 1s. La figure 2.8 présente également les spectres N 1s enregistrés sur C₈mimDCA et C₂mimDCA, Comme prévu, ces spectres ne diffèrent pas entre les deux LI. Ils présentent trois pics distincts. En effet, les atomes N se trouvent dans des environnements chimiques différents : deux atomes d'azote se trouvent aux extrémités des anions et sont liés à un atome de carbone par une triple liaison $N \equiv C$. L'anion présente également à son centre un atome chargé N⁻ (liaison C–N–C). Le cation présente aussi deux atomes d'azote dans son cycle d'imidazolium.

Ainsi, la décomposition des trois pics peut se faire de la façon suivante : Vers les basses E_l, deux pics semblent se rassembler en une seule composante suggérant une contribution liée à l'anion. Dans cette composante, le pic à plus basse énergie est associé aux atomes N (colorés en bleu) liés à C par la liaison $N \equiv C$, il est noté N_{triplet}. À plus haute E_l, le pic est noté N⁻ étant associé à l'atome N du centre de l'anion (coloré en vert). Vers une énergie décalée d'environ 2,5 eV, le pic N_{cation} lié aux azotes du cycle (colorés en orange) a été détecté.

Les valeurs de concentrations atomiques notées dans le tableau 2.4 indiquent un rapport d'intensité entre les trois pics qui semble cohérent avec le nombre d'atomes d'azote se trouvant dans une molécule de LI.

Cette étude a permis de valider la caractérisation par XPS des structures chimiques du C₂mimDCA et du C₈mimDCA. Dans la suite, les mesures d'XPS viseront la caractérisation de l'interface du LI–MoS₂.

Chapitre 3

Mise en place de la technique de caractérisation AFM

3.1 La microscopie à force atomique

La microscopie AFM permet de caractériser la surface des échantillons isolants ou conducteurs avec une résolution atomique. C'est une technique qui permet d'apporter des informations précises sur la topographie des échantillons ainsi que sur leurs propriétés nanomécaniques et physicochimiques telles que l'élasticité et l'adhésion.

3.1.1 Principe général de la microscopie AFM

En 1982, le premier microscope à force atomique a été développé par Binnig *et al.* à Zurich. Ils ont obtenu le prix Nobel pour leur travail en 1986.[143] Dès lors, leur invention a connu un développement rapide au sein de la communauté scientifique. On la trouve, aujourd'hui, dans de nombreuses disciplines (microbiologie, nanotechnologie, chimie des matériaux, physique...).

Appartenant à la famille des microscopes à sonde locale, la microscopie AFM est fondée sur la mesure de l'interaction entre une sonde et une surface d'échantillon. La sonde est composée d'un levier et d'une pointe de dimension nanométrique fixée sur l'extrémité libre du levier. Le levier est assimilé à un ressort. Ainsi, les forces répulsives qui agissent sont calculées à partir de la loi de Hooke : $F = -k\delta z$, δz étant la déflexion du levier. Le principe de la microscopie AFM repose sur la mesure des forces agissantes sur une pointe amenée à proximité ou en contact d'un échantillon.

3.1.2 Composants de la microscopie AFM

Les composants principaux de la microscopie AFM sont :

— **Le scanner**

Le balayage en surface de l'échantillon est assuré par le déplacement d'une sonde flexible commandé par un élément central, le scanner. Il s'agit d'un matériau piézoélectrique, qui se dilate ou se contracte sous l'action d'un champ électrique. Ainsi, par sa réponse mécanique, il guide le mouvement de la pointe dans les trois directions de l'espace. Il dispose de plusieurs

électrodes pilotant le déplacement de la pointe dans le plan de balayage xy et dans la direction verticale en z . La tension appliquée aux bornes des électrodes détermine également la vitesse de balayage et la dimension de la zone que l'on souhaite scanner.

— **Le système de détection de la déflexion du levier**

La déflexion du levier est l'origine de l'information. C'est le verrou le plus important dans le processus d'acquisition de la microscopie AFM. Plusieurs méthodes ont été établies pour capter la déflexion du levier balayant une surface. Initialement, les systèmes de détection ont été développés à partir des mesures de courant tunnel entre la pointe et la surface supérieure conductrice du levier. Aujourd'hui, la microscopie AFM dispose d'une méthode de détection optique simple qui mesure la déviation du levier à l'aide d'un faisceau laser réfléchi (voir figure 3.1). La méthode consiste à focaliser un rayon laser sur l'extrémité du levier et à détecter le faisceau réfléchi par une photodiode à quatre quadrants.[144] Ces quatre zones nommées A, B, C et D donnent le moyen de détecter l'intensité du laser et de mesurer la déflexion du levier. L'expression des valeurs du signal $\frac{(A+B)-(C+D)}{A+B+C+D}$ permet de calculer la déflexion en z alors que celle dans le plan xy est donnée par $\frac{(A+C)-(B+D)}{A+B+C+D}$. Les signaux sont renormalisés par la somme pour s'affranchir des fluctuations d'intensité du laser. Suite à l'exploitation des signaux, des données quantitatives sur l'interaction pointe-échantillon sont fournies.

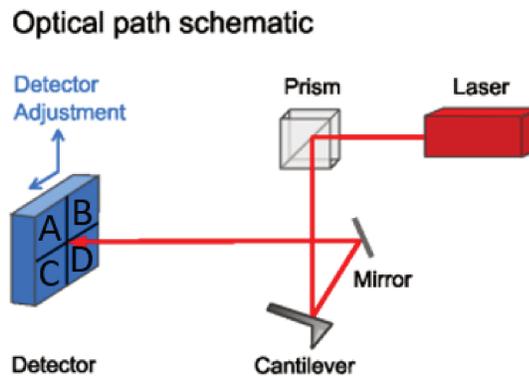


FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la détection du mouvement du levier par faisceau laser réfléchi.

— **La boucle d'asservissement**

La déflexion du levier est mesurée durant le balayage en chaque point. Grâce à un contrôleur électronique, sa valeur est comparée à la valeur de consigne définie par l'utilisateur. Quand la microscopie AFM fonctionne sous un mode de fonctionnement dit de force constante ou de déflexion constante, la boucle d'asservissement a pour rôle de maintenir la déflexion constante. Ainsi, elle réajuste la position verticale du levier à chaque fois où la déflexion diffère de la valeur consigne. Dans ce cas, c'est le changement de déplacement de la pointe qui permet de retranscrire les résultats topographiques de la surface. Dans un autre mode de fonctionnement, dit de hauteur constante, la boucle est déconnectée. L'acquisition des données se fait à partir de la variation de la déflexion du levier.

— **La sonde : pointe et levier**

- La pointe : C'est le composant le plus essentiel dans l'acquisition des mesures de la microscopie AFM. Son choix porte une influence importante sur la résolution des images. Elle est souvent en silicium. La composition chimique de la pointe doit être bien adaptée au type d'échantillon étudié. Par exemple, dans certains cas, la pointe doit être recouverte d'un métal pour qu'elle puisse mesurer des interactions avec des surfaces magnétiques.

La géométrie de la pointe est aussi un paramètre important qui affecte la qualité des images.[145] Elle gouverne la sensibilité vers les creux ou les bosses d'une surface scannée. Son rayon de courbure (R) peut varier de quelques dizaines de nm jusqu'à quelques nm. Aujourd'hui, les fabricants fournissent des pointes très fines pour assurer une analyse de plus en plus locale et précise.

- Le levier : C'est le support de la pointe. Il existe différentes formes sous lesquelles les leviers sont sculptés (triangulaire ou rectangulaire). Ils sont aussi commercialisés avec différentes dimensions micrométriques : leur longueur peut varier de 50 à 500 μm , leur largeur est typiquement d'une dizaine de micromètres et leur épaisseur est de quelques microns. Il en résulte une vaste gamme de constantes de raideur k (généralement entre $0,02 \text{ N m}^{-1}$ et 100 N m^{-1}). Il joue le rôle d'un capteur de force. suivant la valeur de k choisie, une gamme de forces plus ou moins intenses est mesurable. Ainsi, il faut adapter le choix du levier à la rigidité des surfaces sondées. Certains leviers présentent, sur leur face arrière, un revêtement réfléchissant afin d'améliorer la réflexion du faisceau laser et éviter des interférences destructives.

Deux caractéristiques de la sonde seront particulièrement abordées dans la suite : le rayon R de la pointe et la raideur k du levier.

3.2 Spectroscopie de force atomique

La microscopie AFM mesure localement des forces très faibles, pouvant aller aussi bas que le pN. Cette capacité a suscité l'intérêt d'une large communauté de chercheurs.

La technique spectroscopie de force atomique consiste à mesurer la force entre la pointe et la surface en fonction de la position du levier. À l'air, la base du levier se déplace dans un mouvement vertical contrôlé par un élément piézoélectrique. Elle part d'une position de repos, s'approche de l'échantillon et entre en contact. Lorsque la déflexion ou la force de consigne est atteinte, le mouvement est inversé, on dit que la pointe se rétracte.

La figure 3.2 montre une courbe de force idéale dans l'air ou dans le vide pendant un approche-retrait ainsi que les différentes positions de déflexion du levier. La force est représentée en fonction du déplacement de la base du levier.

Au point A, la distance de séparation pointe-échantillon est suffisamment importante pour que les forces d'interaction soient négligeables. La déflexion du levier est donc nulle. Ensuite, la pointe s'approche de la surface. Très proche de la surface (point B), la pointe est attirée brusquement par la surface par des forces attractives de vdW. La pointe reste en contact avec la surface. Dans la zone C, elle entre en régime répulsif dans lequel elle applique une force croissante sur la surface. La courbe d'approche s'infléchit jusqu'à atteindre une déflexion maximale au point D. Cette déflexion maximale est une consigne imposée par l'utilisateur, elle sera désignée par la suite par setpoint. Le mouvement inverse de rétractation est alors déclenché, les forces répulsives diminuent et la pointe repasse en régime attractif. Avant de se détacher complètement de la surface, elle est soumise à des forces adhésives (illustrées par un saut adhésif au point E). L'adhésion provient des forces de vdW

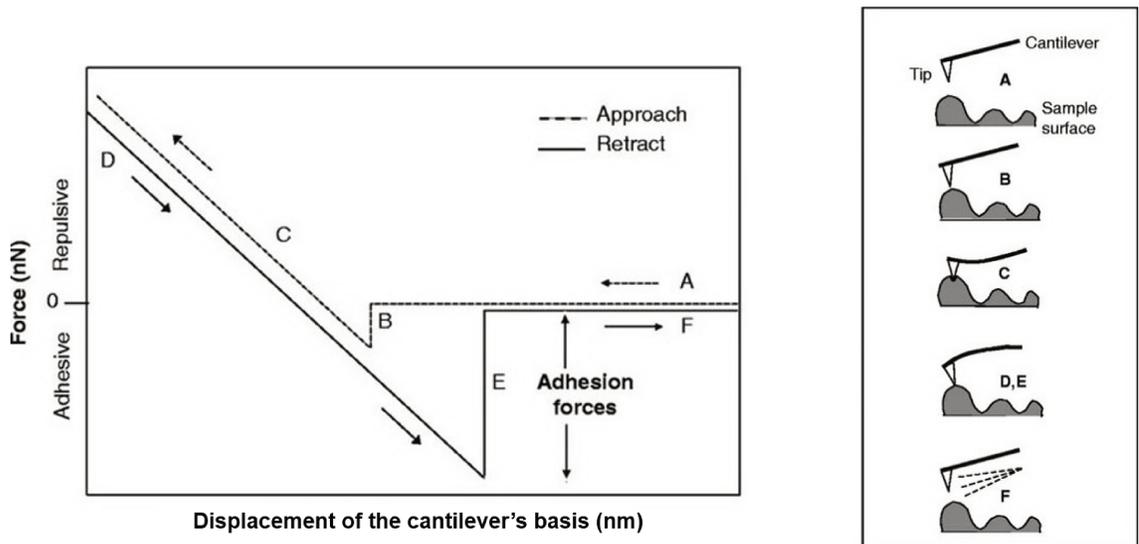


FIGURE 3.2 – Une courbe de force qui montre l’approche de la pointe du point A jusqu’au point C, suivie d’un retrait du point D jusqu’au point F avec les différentes positions de déflexion du levier tout au long de la séquence approche-retrait.[146]

et d’éventuelles forces capillaires. Au point F, la pointe retourne à son état initial et la déflexion repasse à zéro, après une série d’oscillations induite par la variation brutale de force.

À partir des courbes enregistrées dans l’air, des grandeurs caractéristiques du système peuvent être extraites comme l’adhésion, la rigidité et l’élasticité de l’échantillon. C’est ainsi qu’on conçoit que la courbe de force soit sensible aux propriétés physico-chimiques des échantillons.

Afin d’obtenir la distance entre la pointe et l’échantillon, il faut y soustraire la déflexion du levier qui correspond à la force mesurée divisée par la raideur k du levier.

3.2.1 Mode imagerie quantitative (QI)

Le mode imagerie quantitative (QI) est un mode d’imagerie de type spectroscopie de force développé par JPK. C’est un mode approche-retrait qui est basé sur l’acquisition des courbes de force à chaque pixel de l’image et à une cadence rapide.

L’utilisateur définit une force verticale d’appui sur la pointe qui représente la valeur de la déviation verticale du levier lors du contact de la pointe avec la surface de l’échantillon. En chaque point de la surface, les courbes donnent la variation de la force en fonction de la distance échantillon/pointe permettant l’obtention de la topographie de l’échantillon. Outre la topographie, il apporte des informations précieuses sur l’échantillon de type mécanique (module d’Young, adhésion...). Avec de faibles forces de contact, ce mode assure la protection de l’échantillon et de la pointe.

3.3 Les courbes de forces dans un milieu liquide

Un aspect fondamental de cette technique consiste en la possibilité de mesurer directement l'ensemble des forces agissant sur la pointe en milieu liquide. L'approche de la pointe permet de sonder l'organisation des molécules du liquide, en temps réel, à l'interface du solide. Cet avantage a permis à la microscopie AFM de révolutionner la caractérisation de la double couche électrique formée à l'interface des solides.

3.3.1 Les forces d'interactions

Dans l'ensemble des forces entre la pointe et les atomes de la surface, on distingue deux types d'interactions : les forces d'interaction à longue portée et les forces à courte portée.

1. **Les forces à courte portée** interviennent quand la pointe de microscopie AFM se trouve à très faible distance de la surface ou quand elle entre en contact avec elle. Il existe :
 - (a) Les forces répulsives d'origine quantique
Il s'agit des forces répulsives venant des nuages électroniques ne pouvant pas s'interpénétrer suivant le principe d'exclusion de Pauli.
 - (b) Les forces de surface adhésives
Ces forces attractives résultent de la variation d'énergie de surface quand la pointe et le substrat sont en contact.
 - (c) Les forces de contact élastiques
Ce sont des forces mécaniques ou élastiques répulsives exercées par le contact pointe-surface. Le module de ces forces dépend de la composition et de la rigidité des deux objets. Un contact implique un grand nombre d'atomes, et dans certains cas, il cause une déformation de la surface par appui de la pointe. On parle d'indentation de la surface.
 - (d) Les forces de solvation
Les forces de solvation sont des forces structurales conduisant à une disposition sous formes de couches de molécules à l'interface liquide-solide. Elles sont liées à l'organisation moléculaire d'un liquide à proximité d'un substrat mais leur origine n'est pas tout à fait définie. Les mesures de force ont montré que les forces de solvation se présentent sous forme d'oscillations.[147] Ces oscillations s'étendent sur quelques nm avec une amplitude qui diminue exponentiellement en s'éloignant de l'interface. Ce sont ces forces qu'on a cherchées à mesurer dans cette thèse. Dans le cas où le solvant est l'eau, les forces de solvation sont nommées forces d'hydratation. La période des oscillations est alors égale au diamètre de la molécule d'eau.[148, 149]
 - (e) Les forces hydrophobes
Les forces hydrophobes sont des forces attractives agissant sur des particules hydrophobes. Elles peuvent conduire à la formation d'agrégats. Les mesures de force directes en SFA ont montré leur existence.[150] Néanmoins, il n'existe pas aujourd'hui d'approche globale décrivant de manière adéquate le comportement des particules hydrophobes.[151]
 - (f) Les liaisons hydrogène
Les liaisons hydrogène sont des liaisons qui impliquent un atome d'hydrogène et un autre atome plus électronégatif. Ces liaisons sont importantes en présence des molécules d'eau dans le système. Elles peuvent affecter l'ensemble des interactions à l'interface d'un

solide. Par exemple, sur une surface de silice, des liaisons hydrogène peuvent se former entre l'atome d'hydrogène des groupements fonctionnels silanols et l'atome d'oxygène de l'eau, ainsi qu'entre l'atome d'oxygène du silanol et l'atome d'hydrogène de l'eau. L'anion DCA porte trois sites accepteurs de liaisons hydrogène, un sur chaque atome d'azote.

2. Les forces à longue portée

Lorsque la pointe est éloignée de la surface, elle est sujette à des interactions à longue portée. Parmi ces interactions, on distingue :

(a) Les forces de van der Waals (vdW)

Il s'agit des forces attractives prépondérantes à longue distance qui sont induites par des fluctuations quantiques et électromagnétiques. Ces interactions sont la somme de trois contributions : les interactions de Keesom qui sont des forces d'orientation entre dipôles permanents, les interactions de Debye qui sont des forces d'induction entre dipôle permanent et dipôle induit et les forces de dispersion de London entre dipôles induits.

(b) Les forces électrostatiques

Les forces électrostatiques sont les interactions entre deux objets chargés. Elles sont attractives ou répulsives suivant le signe des charges des objets.

(c) Les forces capillaires

Les forces capillaires sont des forces attractives qui interviennent quand un ménisque se forme entre la pointe et l'échantillon.

3.3.2 Présentation des courbes de force dans les LI

La figure 3.3 montre un exemple d'allure de courbe de force dans un LI. La courbe montre une approche de la pointe dans le LI EAN à l'interface d'un substrat de mica.[94] D'abord, loin de l'interface, la pointe reste insensible au cœur du LI et la force mesurée est négligeable. Ensuite, comme le montre la figure, une augmentation en force se présente. Cela traduit le fait que la pointe entre brusquement en contact avec une certaine structure rigide qui cause une importante déflexion de la pointe. Ensuite, sous une force suffisante, cette structure est éjectée. Il arrive que le gradient de force qui agit sur la pointe soit plus grand que la constante de raideur du levier ce qui fait apparaître une instabilité mécanique au moment où se produit la diminution en force. Après cela, la pointe détecte de la même manière d'autres couches jusqu'à qu'elle atteint le substrat solide. Cet exemple de courbe indique la présence de quatre à cinq couches à l'interface.

Des informations importantes sur les couches ioniques peuvent être révélées à partir des courbes de force. Par exemple, la mesure de la distance de séparation permet de retrouver les épaisseurs des couches ioniques, et de remonter dans certains cas à leur composition en ions. De plus, les couches constituent des barrières résistantes au mouvement d'approche, ainsi plus les couches sont ordonnées, plus la pointe détecte une force élevée. C'est ainsi que les courbes de force permettent de révéler la structure de la double couche électrique à résolution nanométrique.

L'objectif de cette thèse est de caractériser la double couche électrique à l'interface d'un semi-conducteur 2D. Les résultats des mesures de courbe de force pour plusieurs LI sur différents substrats seront présentés et discutés dans la suite de ce travail.

3.4. DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE LA SPECTROSCOPIE DE FORCE ATOMIQUE

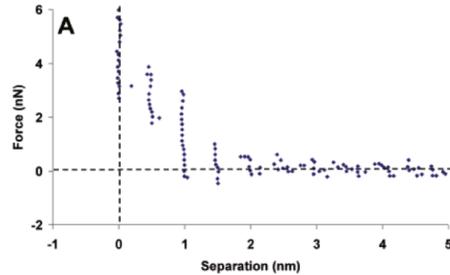


FIGURE 3.3 – Un exemple de courbe d’approche dans les LI. [94] La courbe de force est tracée en fonction de la séparation pointe-surface. Quatre à cinq couches d’ions ont été détectées à l’interface du mica.

3.4 Description du protocole expérimental de la spectroscopie de force atomique

3.4.1 Présentation du montage expérimental

Durant ce travail, les mesures de microscopie AFM ont été réalisées au sein du laboratoire de physique de l’ENS Lyon avec l’instrument de *JPK NanoWizard*.

Le *JPK NanoWizard* est principalement composé d’un scanner et d’un contrôleur connecté au PC via *Ethernet*. La tête de microscopie AFM porte un bloc en verre. Sur ce bloc, le levier est fixé avec un ressort en acier médical (voir figure 3.4). Il peut être immergé, jusqu’à une profondeur de 4 à 5 mm, dans un liquide contenu dans une cellule liquide représentée sur la figure 3.5. L’étanchéité est réalisée sur le substrat par la compression d’un joint torique. Une jupette en silicone est montée sur le bloc pour couvrir la cellule. Outre cela, l’appareil est équipé d’une diode laser infrarouge, d’une caméra, de microscopes optiques pour les pré-réglages et d’une photodiode à quatre quadrants pour la détection de la déflexion du levier.



FIGURE 3.4 – À Gauche : le scanner qui porte le bloc en verre. À droite : le bloc en verre qui porte le levier.

Le système est placé sur une table anti-vibration, dans une petite chambre fermée afin d’éviter tout bruit nuisant à la sensibilité des mesures (vibration, variation de température ou de flux d’air...).

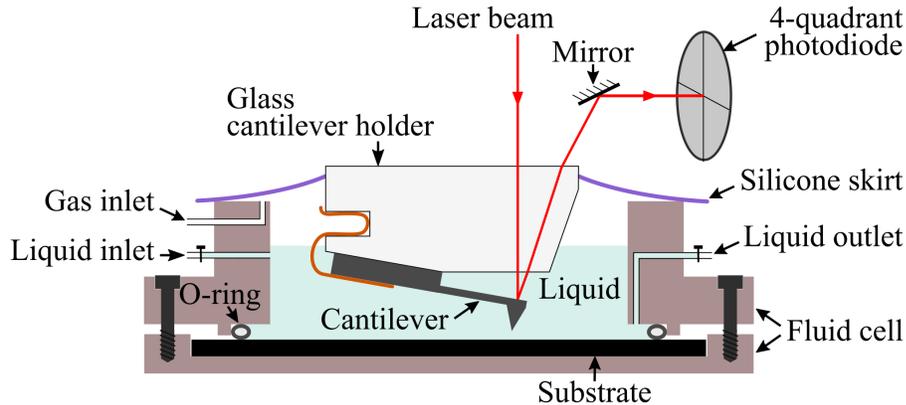


FIGURE 3.5 – Représentation schématique du système expérimental. Le bloc en verre est monté sur le scanner piézoélectrique à trois axes non représenté sur ce schéma.

Avant l'injection du LI, des images topographiques ont caractérisées la rugosité des surfaces des substrats utilisés. Celles-ci ont été acquises avec par une spectroscopie de force rapide sur une grille de points.

Le choix de la constante de raideur du levier est un paramètre très important dans la mesure des courbes de force.[117] La constante de raideur peut effectivement affecter le nombre de couches détectées. Il faut donc adapter la raideur de la pointe au système étudié. Si les structures sont molles, une faible constante de raideur permet de détecter les couches avec une meilleure résolution en force. À l'opposé, si les couches sont rigides, une faible valeur de k ne serait pas capable de les éjecter complètement dans la gamme de déflexion où le capteur de déflexion reste linéaire. Dans ce cas-là, il faut choisir des pointes raides. À noter que le choix de la constante de raideur n'affecte ni l'épaisseur, ni la position des couches. Par contre, il joue sur la présence de l'instabilité mécanique au moment de l'éjection des couches.

Premièrement, nos essais ont été conduits avec des levier moux pré-calibrés à $k=0,06 \text{ N m}^{-1}$. Des sondes *PNP-DB* avec des leviers en nitrure de silicium ont été utilisées. Les essais ont montré que les leviers ne sont pas suffisamment résistants si bien qu'ils se brisaient lors de l'approche. Même en variant la vitesse d'approche, aucune courbe de force n'a pu être enregistrée avec ces pointes. Cet échec a indiqué que les couches des LI utilisés sont rigides et nécessitent des leviers plus raides pour pouvoir se défléchir lors du contact.

C'est ainsi qu'on a choisi le type de sonde AFM *4XC-NN*, fabriqué par *MikroMasch*. Ce type présente sur un même support quatre leviers (A, B, C et D), deux leviers de chaque côté. Les quatre leviers ont des constantes de raideur différentes. Le rayon de courbure de leur pointe est $R < 7 \text{ nm}$.

Pour avoir une bonne résolution en force, le levier A, ayant la plus faible constante de raideur, a été choisi. Ses spécifications sont montrées dans le tableau suivant :

Pour une mesure quantitative, l'étalonnage de la constante de raideur du levier (k) et de la sensibilité de déflexion (s) est une étape cruciale. L'étalonnage de s permet à la photodiode de convertir les signaux électriques en déflexion alors que l'étalonnage de k permet de convertir la déflexion en force.

3.4. DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE LA SPECTROSCOPIE DE FORCE ATOMIQUE

Forme	Longueur	Largeur	Épaisseur	k	Fréquence de résonance
Poutre	500 μm	30 μm	3 μm	$0,3 \text{ N m}^{-1}$	17 kHz

TABLE 3.1 – Spécifications du levier A

Le logiciel *JPK* permet de calibrer, à l'air, ces valeurs par une méthode qui combine la méthode de Sader avec la méthode des fluctuations thermiques.[152] La méthode mesure le spectre de la première résonance sous excitation mécanique du levier. Le spectre représente les fluctuations en fonction de la fréquence et permet de signaler un pic d'amplitude importante autour de la fréquence de résonance. Le fit de ce pic, par une fonction Lorentzienne, permet de trouver la fréquence de résonance, l'amplitude et le facteur de qualité. Connaissant la densité et la viscosité du milieu, ainsi que la longueur et l'épaisseur du levier, la valeur de k à l'air est trouvée. Elle est calibrée avec une incertitude relative de 5%. La valeur de s est alors déduite à partir du pic de fluctuations thermiques du levier.

La valeur de s change en milieu liquide, alors que k ne change pas. Pour trouver la valeur de s en milieu liquide, il est nécessaire d'enregistrer, lorsque la pointe est en contact avec le substrat, une courbe de force qui présente la déflexion verticale en volts en fonction du déplacement du scanner. Ensuite, l'outil *calibration manager* dans *JPK* permet de trouver la valeur de s : il permet de fitter linéairement la partie répulsive de la courbe enregistrée, et d'en extraire la pente qui correspond à la valeur de s calibrée. Notons qu'on utilise pour chaque système LI-substrat une nouvelle pointe. Avant son utilisation, la pointe est nettoyée sous plasma pour 30 s.

La réalisation du montage expérimental se fait de la façon suivante :

- Monter, avec une pince, la sonde sur le bloc en verre, en ayant mis au préalable un bracelet antistatique autour du poignet de la main pour de se décharger de l'électricité statique.
- Fixer le bloc au centre de la tête de microscopie AFM.
- Mettre le bloc et la tête au-dessus du substrat, tout en gardant une distance de sécurité considérable.
- Régler le miroir pour détecter un maximum de réflexion sur la face arrière du levier.
- Placer le laser sur l'extrémité libre de la pointe en maximisant le signal total qui correspond à la somme de l'intensité sur les quatre quadrants.
- Positionner le capteur quatre quadrants pour que la réflexion du laser frappe le milieu des quadrants en mettant la déflexion verticale et latérale à zéro (voir figure 3.6). Une somme maximale assure une bonne réflexion du laser.
- Calibrer la pointe à l'air. Trouver la valeurs de k .
- Lancer l'approche de la pointe vers le substrat. Une fois le contact trouvé, la surface du substrat peut être cartographiée.
- Après avoir caractérisé la rugosité de la surface, rétracter la pointe d'une centaine de micromètres.
- Injecter le LI dans une entrée de la cellule.
- Quand la pointe se trouve dans le bain du liquide, refaire les réglages du miroir pour compenser la variation de l'indice de réflexion du milieu liquide.

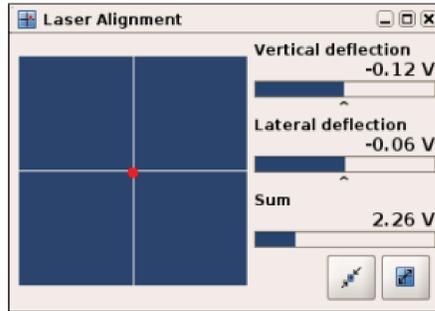


FIGURE 3.6 – Fenêtre d’alignement du laser montrant un bon réglage.

- Ajuster le laser pour frapper correctement le bout de la pointe immergée.
- Optimiser la somme maximale en milieu liquide.
- Retrouver le contact pointe-substrat.
- Lancer une courbe de force.
- Faire l’étalonnage de s .
- Refaire une image topographique de la surface pour choisir le point de mesure.
- Ajuster les paramètres d’acquisition de la boucle aller-retour et lancer les séries de mesure de courbes de force-séparation.

3.4.2 Acquisition des données

Avec le mode de spectroscopie de force, des séries de courbes de force ont été enregistrés. Elles ont permis d’acquérir n cycles approche-retrait sur un même point de mesure avec les mêmes paramètres d’acquisition. Après chaque cycle, la pointe restait immergée dans le liquide à une distance fixe de la surface généralement à 300 ou 400 nm. Les paramètres d’acquisition des courbes sont la vitesse d’approche et de rétraction de la pointe, la fréquence d’acquisition et le setpoint. Lors des approches-retraits, la vitesse verticale du scanner est maintenue constante grâce au mode *Closed loop*.

Plusieurs vitesses ont été testées allant de 10 nm s^{-1} jusqu’à 1000 nm s^{-1} . Au-delà de 500 nm s^{-1} , les essais ont montré qu’une force visqueuse peut s’ajouter aux forces d’interaction statiques. À l’opposé, une approche lente avec une vitesse de 10 nm s^{-1} n’a pas apporté une amélioration de sensibilité de nos mesures. De plus, le temps de mesure devient trop grand, et des variations significatives des conditions externes peuvent intervenir. Par conséquent, les courbes montrées dans ce travail ont été acquises avec des vitesses entre 50 nm s^{-1} et 200 nm s^{-1} .

Afin d’assurer une résolution spatiale suffisante des courbes, une densité élevée de points a été acquise.

Le setpoint est une grandeur primordiale dans l’acquisition de ces courbes : il permet de déterminer la position du contact pointe-substrat après être passé par les couches du liquide. Un setpoint trop bas pourrait fausser la position de zéro de séparation pointe-substrat. Dans ce cas, les courbes

3.4. DESCRIPTION DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE LA SPECTROSCOPIE DE FORCE ATOMIQUE

force-distance sembleraient indiquer que la pointe aurait atteint le substrat alors qu'elle serait toujours dans le milieu liquide. Pour éviter ce problème, le setpoint a été fixé de la manière suivante : D'abord, nous avons commencé avec des forces maximales de 1 ou 2 nN seulement, pour assurer la protection de la pointe et du substrat. L'observation de la zone répulsive, sous ces forces, nous permet de reconnaître une éjection de couches de LI. Si c'était le cas, on augmente peu à peu le setpoint dans le but d'éjecter encore plus des couches. Finalement, une fois que la zone répulsive ne présente plus des sauts d'éjection au-delà d'une certaine force, le setpoint sera fixé.

Après l'acquisition des toutes les données, les pièces de la cellule de microscopie AFM sont nettoyées en utilisant un bain à ultrasons. Un premier nettoyage, d'une durée de 20 min, consiste à immerger les pièces dans un bécher contenant de l'eau distillée. Ensuite, les pièces sont immergées dans un bécher contenant de l'éthanol pour un deuxième nettoyage qui dure 15 min.

3.4.3 Traitement des données

Les données brutes des courbes, enregistrées sur le logiciel *JPK*, représentent la force exercée sur le levier en fonction de la position du scanner. Afin de tracer la force en fonction de la séparation pointe-substrat et de représenter statistiquement les données d'une série, elles ont été extraites et traitées sous *Matlab*.

Ainsi, un script *Matlab* fait appel à une série d'opérations pour transformer les courbes brutes en histogrammes statistiques représentatifs (voir les détails du script en annexe A.4). Les étapes de transformation importantes sont les suivantes :

1. Conversion des unités

Les données brutes, enregistrées sous le logiciel *JPK*, sont exprimées par les unités du système international. La première transformation permet de convertir les valeurs des forces du N au nN et les valeurs des distances du mètre au nm.

2. Correction de la ligne de base

Cette étape consiste à corriger la ligne de base des courbes. Pour cela, sur des valeurs de force mesurées loin de la surface, une force moyenne est calculée. Ensuite, cette moyenne sera retranchée des valeurs de force.

3. Correction de la distance de séparation pointe-substrat

Dans les mesures de courbe de force dans du LI, le déplacement enregistré est le déplacement de la base du levier. Pour obtenir la distance entre la pointe et l'échantillon, il faut y soustraire la déflexion du levier qui correspond à la force mesurée divisée par la raideur k du levier.

4. Correction sur l'origine des séparations

Cette étape consiste à fixer le contact pointe-substrat autour d'un zéro de séparation. Pour cela, la valeur minimale de la séparation est trouvée. Elle sera retranchée de la séparation afin de définir le zéro de séparation.

5. Représentation statistique

Pour représenter une série de n courbes, la fonction *histogram2(X,Y)*, définie par *Matlab*, a été exécutée avec X la matrice de n vecteurs séparation pointe-surface et Y la matrice de

n vecteurs force correspondants. L'algorithme divise le plan X,Y en bins rectangulaires et calcule le nombre de points de mesures qui tombent dans chaque bin. ce nombre est ensuite représenté par un code couleur. Ainsi, l'histogramme 2D permet de représenter les forces en fonction des séparations avec un code couleur qui reflète la reproductibilité des courbes d'une série. Ces graphiques permettent d'illustrer une distribution quantitative des données d'une série, ce qui peut simplifier l'analyse du mouvement d'approche de la pointe sur l'ensemble des courbes.

3.5 Premiers résultats de courbe de force

3.5.1 Choix du substrat de référence

Dans les mesures de courbe de force, il est fondamental que les substrats utilisés aient une faible rugosité [153] de sorte que l'éjection des couches d'ions du LI ne soit pas affectée par l'hétérogénéité de la surface. Dans nos premières mesures, nous avons privilégié les substrats de mica pour pouvoir mettre en place notre protocole expérimental.

En effet, le mica est largement utilisé dans les mesures de courbe de force [154] car il présente une surface lisse à l'échelle atomique facile à obtenir après clivage. Étant un substrat standard des mesures de SFA, son utilisation permet de comparer les résultats obtenus de microscopie AFM avec ceux de SFA.

Le mica est un silicate hydroxylé d'aluminium et de potassium. Sa formule chimique est $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$. Il présente une structure en feuillets liés entre eux par des faibles liaisons K-O [155, 156] et une charge négative à sa surface par dissolution des ions K^+ . Dans les premières études de spectroscopie de force atomique sur des LI, Atkin et Warr ont montré la structuration de différents LI à sa surface.[94] Sur ce type d'échantillon, ils ont pu détecter un grand nombre de couches ordonnées qu'ils ont comparées avec d'autres substrats. Par exemple, ils ont trouvé que le LI EAN s'organise en huit à neuf couches d'ions sur du mica alors qu'il ne forme que cinq couche ioniques sur de la silice et seulement deux ou trois couches sur du graphite. D'autres groupes ont aussi conduit de nombreux travaux d'investigation de la double couche électrique en s'appuyant sur des substrats de mica. [100, 117, 157–161]

3.5.2 Préparation et caractérisation des échantillons de mica

Des lamelles rondes de mica ont été fixées sur des lames de microscope de dimensions de 24 mm \times 24 mm afin d'adapter les échantillons de mica à la cellule de microscopie AFM. Le collage a été effectué à l'aide d'une colle NOA 81 polymérisée au pistolet ultraviolet. L'échantillon de mica a été clivé avec un scotch adhésif. Afin de quantifier sa rugosité, la surface a été imagée avec des mesures topographiques de microscopie AFM en mode contact. L'image a été obtenue grâce aux déflexions du levier signalées par les déviations du faisceau laser sur la photodiode avec une position fixe du tube piézo-électrique.

Sur une région de de 500 nm \times 500 nm (présentée dans la figure 3.7), les valeurs de la rugosité arithmétique (R_a) et de la rugosité moyenne quadratique (R_q) du substrat de mica sont 30,6 pm et 38,4 pm respectivement. Ces faibles valeurs de rugosité confirment le choix de substrats de référence pour la spectroscopie de force.

Comme prévu, les surfaces de mica sont lisses et homogènes. Elles seront utilisées pour valider le protocole expérimental de microscopie AFM.

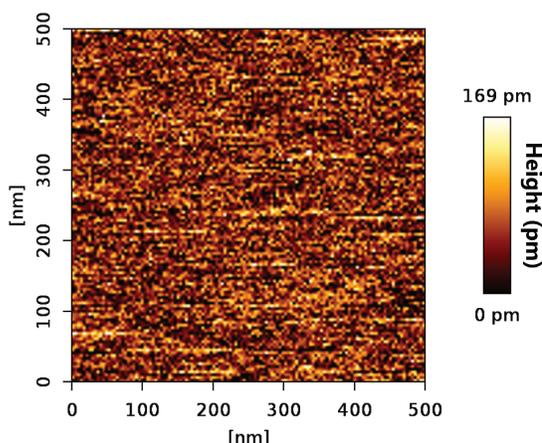


FIGURE 3.7 – Topographie d’une surface de mica mesurée par microscopie AFM. La hauteur de la surface est représentée selon l’échelle de couleur donnée à droite de l’image de topographie.

3.5.3 Résultats de courbes de force sur du mica

Courbes de force sur le LI $C_2mimDCA$

D’abord, l’organisation du LI ayant la courte chaîne alkyle a été sondée. La figure 3.8 représente un histogramme 2D construit à partir de 20 courbes d’approche dans le système $C_2mimDCA$ –mica, sous un setpoint de 5 nN. D’autres setpoints plus hauts n’ont pas révélé de présence de couches sous des forces plus élevées. Les paramètres d’acquisition des courbes représentées dans ce chapitre sont regroupés dans le tableau A.1.

Cette représentation apporte des informations significatives sur la caractérisation de la structuration des ions $C_2mimDCA$ à l’interface du mica. Une pointe s’approchant de la surface de mica, entre en contact avec une couche d’ions qui s’organise près de l’interface. Ceci se traduit sur l’histogramme par une augmentation de la pente de la force. Après une force suffisante, la pointe éjecte la couche. Une brutale diminution de force accompagne l’éjection qui montre l’instabilité mécanique de la pointe. Cette dernière lâche avant de sonder une autre couche successive. L’appui sur une couche permet d’enregistrer un nombre important de points sous une même séparation, ce qui est marqué par un changement de couleur sur l’histogramme.

L’axe des ordonnées indique les valeurs de force sous lesquelles les couches ont été éjectées. Il apporte des informations sur l’ordre des couches et leur degré d’organisation : Une couche bien ordonnée nécessite une force plus élevée pour que la pointe puisse l’éjecter.

Sur la figure 3.8, les flèches rouges indiquent la détection de deux couches successives. L’allure des courbes montre qu’un premier contact avec une structuration a lieu lorsque la pointe est à $\sim 1,5$ nm du substrat (début de l’augmentation de la force). Un deuxième contact s’est établi vers 0,7–0,8 nm. Les deux couches sont éjectées sous une force de 0,2 nN et 1,2 nN respectivement. Ces forces augmentent en s’approchant de l’interface indiquant que les couches sont plus rigides et ordonnées près de l’interface. Les intervalles de séparation entre les couches sont estimées à 0,7–0,8 nm. Cette valeur semble être comparable au diamètre de la paire d’ions du $C_2mimDCA$ (0,65 nm), suggérant

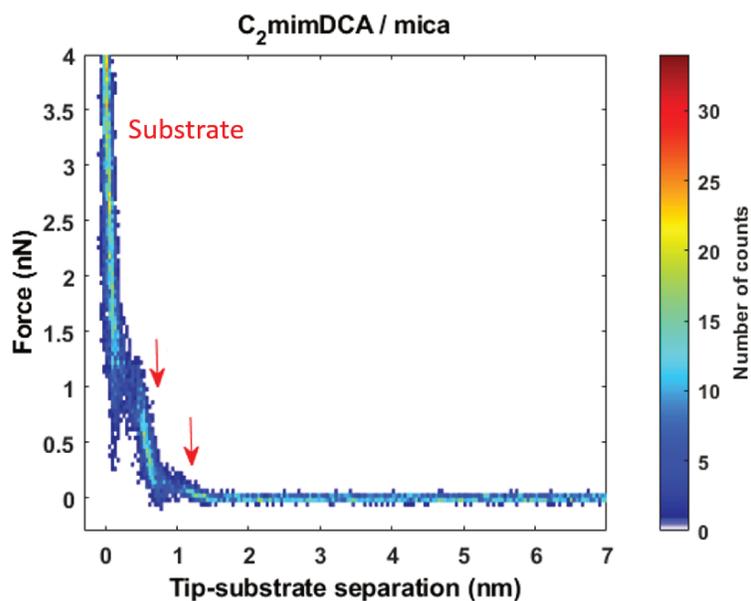


FIGURE 3.8 – Histogramme 2D construit à partir de 20 courbes force-distance mesurées consécutivement représentant la force sur la pointe (en nN) en fonction de sa séparation relative à la surface (en nm) dans le système $C_2\text{mimDCA}$ –mica.

ainsi une composition en une alternance de couches de cations et d’anions, avec éjection d’une paire de couches pour conserver l’électronéutralité.

Ces résultats ont permis donc de révéler l’organisation du $C_2\text{mimDCA}$ à l’interface du mica. La figure 3.9 illustre une représentation schématique de la structure des couches détectées.

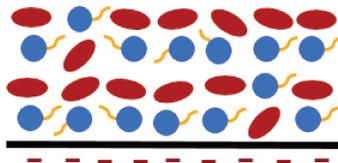


FIGURE 3.9 – Représentation schématique d’une alternance de couches de cations $C_2\text{mim}$ et d’anions DCA sur une surface de mica.

Courbes de force sur le LI $C_8\text{mimDCA}$

Après avoir exploré le comportement du $C_2\text{mimDCA}$ à l’interface du mica, l’effet de la longueur de la chaîne carbonée est examiné avec l’emploi du $C_8\text{mimDCA}$. D’une façon similaire, 20 courbes d’approche du $C_8\text{mimDCA}$ sur du mica ont été enregistrées. Elles sont représentées dans l’histogramme 2D de la figure 3.10.

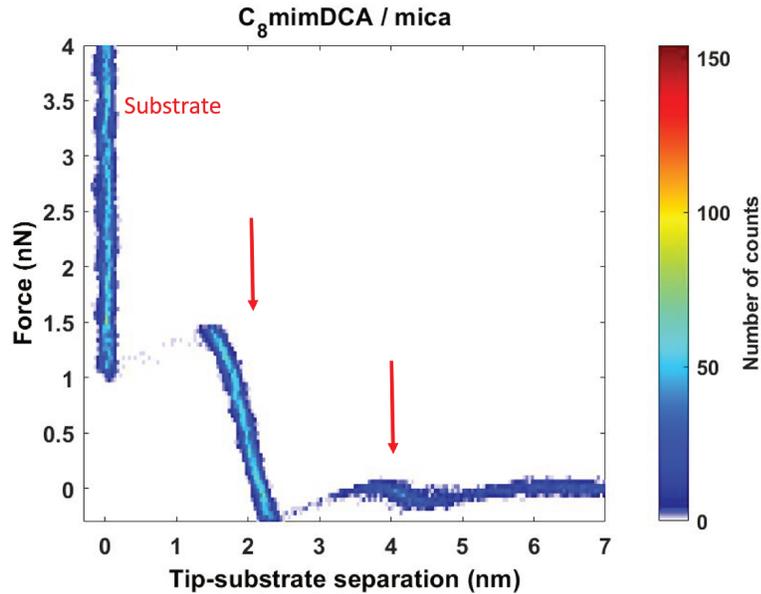


FIGURE 3.10 – Histogramme 2D construit à partir de l’approche de 20 courbes force-distance mesurées dans le système $C_8\text{mimDCA}$ –mica.

L’histogramme montre une reproductibilité des courbes d’approche. Plus précisément, il montre la détection des accidents aux mêmes endroits et sous les mêmes forces. Ceci se traduit en une résistance de pointe à des structures persistantes. Vers une séparation de 4,5 nm, la pointe entre en contact avec une couche. Ensuite, vers une séparation de 2,2 nm, on détecte une couche successive. Les forces des couches détectées augmentent en s’approchant du substrat indiquant que les ions forment des couches plus ordonnées près de l’interface due à de fortes interactions avec le substrat. Les positions du début et de la fin des couches indiquent que leur épaisseur s’élève à $2,4 \pm 0,2$ nm. Cette dimension dépasse largement la dimension de la paire d’ions du $C_8\text{mimDCA}$ qui est calculée à 0,78 nm, suggérant une organisation d’ions différente de celle de $C_2\text{mimDCA}$.

Il est important de noter que l’épaisseur d’une couche n’est comparable ni à la dimension d’une couche de cations ni à la dimension d’une couche d’anions.

En passant d’une chaîne courte à une chaîne longue, l’ajout d’atomes de carbone aboutit à une transition de fines couches d’ions à des couches plus épaisses dont les dimensions excèdent celle d’une paire d’ions. Cela questionne donc la structure de la double couche électrique formée à partir des longues chaînes.

Comme présenté dans le chapitre 2, si la chaîne du cation $C_3\text{mim}$ est totalement étendue, la dimension d’une couche cationique atteint $\sim 1,7$ nm. Or la dimension des couches détectées excède largement cette dimension, quelle que soit l’orientation des chaînes. Côté anionique, les anions DCA ont une taille allant de 0,34 à 0,73 nm selon leur orientation. De même, la dimension de la couche d’anions reste plus faible que la dimension des couches détectées.

Organisation en bicouches Les cations à longue chaîne possèdent un caractère amphiphile étant composé d'un cycle d'imidazolium polaire d'une part et d'une longue chaîne apolaire, non chargée d'autre part. Ainsi, des interactions hydrophobes entre les chaînes peuvent intervenir dans l'organisation des couches d'ions. Une configuration d'une couche épaisse serait donc envisageable : elle consiste à regrouper deux couches cationiques en une seule du fait que les chaînes peuvent s'adsorber sur une autre couche de cations par des interactions hydrophobe fortes. Une séparation de domaines polaires et de domaines apolaires aurait lieu et les domaines polaires seraient adsorbés à la surface du mica chargée négativement. Cet arrangement suit le modèle de formation de bicouches lipidiques.

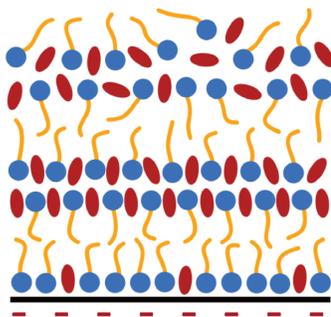


FIGURE 3.11 – Représentation schématique des bicouches formées sur une surface de mica à partir des chaînes octyl interdigitées.

Les chaînes apolaires, dans nos couches, ne se présentent pas étendues face à face. Dans cette configuration, l'épaisseur des couches dépasserait les 2,2 nm. Comme illustré dans la figure 3.11, les chaînes seraient plutôt interdigitées entre elles et liées côte à côte par des liaisons d'hydrogène.

3.6 Caractérisation de l'EDL formée par d'autres LI

Les premières mesures ont montré une différence de structuration des LI ayant des longueurs de chaîne différentes. Afin de valider ces observations, la caractérisation de l'EDL a été faite sur les LI 1-décyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ($C_{10}\text{mimNTf}_2$) et 1-butyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ($C_4\text{mimNTf}_2$) déjà étudiés dans des travaux de spectroscopie précédents.

Le tableau 3.2 montre la structure moléculaire des deux LI $C_4\text{mimNTf}_2$ et $C_{10}\text{mimNTf}_2$.

3.6.1 Résultats de courbes de force sur le $C_{10}\text{mimNTf}_2$ et le $C_4\text{mimNTf}_2$

L'histogramme 3.12 montre l'ensemble des 20 courbes d'approche dans le système $C_{10}\text{mimNTf}_2$ -mica.

Le profil de courbes de force est semblable à celui obtenu avec le $C_8\text{mimDCA}$. Il met en évidence la détection de deux couches épaisses, ordonnées et reproductibles, validant le fait que la structure de l'EDL varie avec la longueur de chaîne des LI (voir A.2 pour les dimensions du $C_{10}\text{mimNTf}_2$).

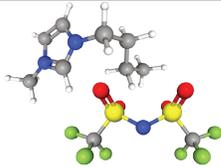
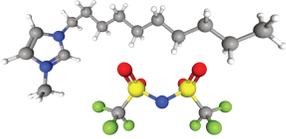
LI utilisé	Structure 3D
$C_4\text{mimNTf}_2$	
$C_{10}\text{mimNTf}_2$	

TABLE 3.2 – Structure moléculaire du $C_4\text{mimNTf}_2$ et du $C_{10}\text{mimNTf}_2$. Les atomes sont représentés avec le codage couleur suivant : l'hydrogène (blanc), le carbone (gris), l'azote (bleu), l'oxygène (rouge), le soufre (jaune) et le fluor (vert).

En supplément, des mesures de microscopie AFM ont été conduites sur le système $C_4\text{mimNTf}_2$ -mica dans le but de valider l'alternance des couches de cations et d'anions pour les courtes chaînes (voir A.3).

3.6.2 Organisation en bicouches : Comparaison à la littérature

Nous avons comparé nos résultats d'AFM aux résultats de SFA obtenus sur $C_{10}\text{mimNTf}_2$.

La figure 3.13 représente un profil de SFA obtenu sur le système $C_{10}\text{mimNTf}_2$ -mica publié dans [162]. Les mesures révèlent quatre oscillations correspondant à la structuration du LI sous confinement. Leur période est de $2,3 \pm 0,1$ nm en bon accord avec les résultats de microscopie AFM.

Ces résultats ont permis de donner une fiabilité aux premières mesures de courbes de forces. Ils ont également mis en évidence la formation des bicouches pour les cations de longue chaîne.

La formation des bicouches a été étudiée dans de nombreux travaux de recherche. Expérimentalement, des études de diffusion des rayons X [163, 164] ont permis d'observer une ségrégation de domaines polaires et apolaires pour les longues chaînes. Il a été trouvé que l'augmentation de la longueur de chaîne conduit à une augmentation de l'ordre des domaines apolaires. La distance entre les groupes polaires séparés par deux chaînes cationiques a été aussi caractérisée. La valeur obtenue était comprise entre une et deux longueurs de chaînes étendues, ce qui a suggéré la configuration des chaînes interdigitées. En SFA, comme il a été déjà montré, les LI présentent une transition de monocouches en bicouches avec l'augmentation de la longueur de chaîne. Pour les LI à base d'imidazolium, les bicouches apparaissent à partir de six atomes de carbone. Pour d'autres familles de LI, comme les pyrrolidiniums, la transition a été observée à partir de dix atomes de carbone. Cette différence a été interprétée par des interactions plus favorables entre les cycles d'imidazolium qui favorisent l'approche des chaînes. Ainsi, la séparation de domaines polaires et apolaires aura lieu pour des chaînes plus courtes.[79]

Des résultats de simulation ont aussi montré l'arrangement en bicouches pour des longues

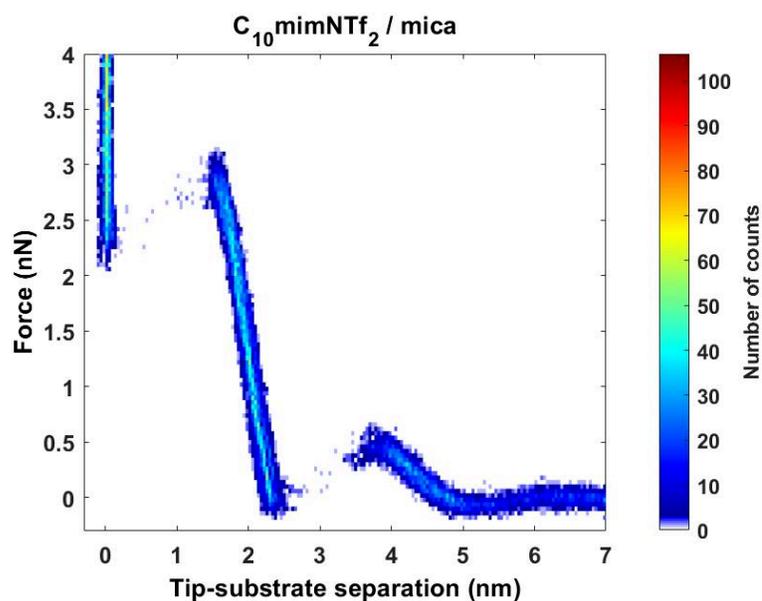


FIGURE 3.12 – Histogramme 2D construit à partir de 20 courbes d’approche force-distance mesurées consécutivement dans le système C₁₀mimNTf₂-mica

chaînes. [165, 166] Par exemple, Duarte *et al.* ont distingué par une étude de dynamique moléculaire, une variation d’organisation dépendante de la longueur de chaîne des cations. Ils ont notamment observé la formation de domaines apolaires composés de chaînes alkyles interdigitées, un comportement non favorisé pour les courtes chaînes.

En plus, des simulations de dynamique moléculaire conduites sur du mica ont montré une réorientation des chaînes alkyles en passant vers une chaîne hexyl.[167] Avec de courtes chaînes, les cations s’étalent parallèlement à la surface de mica, tandis que les longues chaînes s’orientent perpendiculairement à la surface, comme représenté dans la figure 3.14.

Dans ce chapitre, des courbes de force acquises sur le C₈mimDCA et le C₂mimDCA ont été présentées et ont permis de valider la mise en place de la technique de microscopie AFM. Une organisation qui diffère avec la longueur de la chaîne alkyle du cation a été observée : un cation ayant une longue chaîne possède un caractère amphiphile. Il mène à une séparation entre les parties chargées (les cycles d’imidazolium et les anions) et les parties non chargées (les chaînes carbonées). Suite à cette séparation, une organisation en bicouches se manifeste.

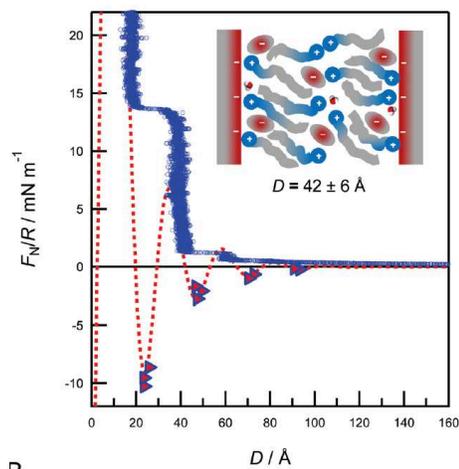


FIGURE 3.13 – Profil de SFA représentant la force normale F_N/R mesurée en fonction de la séparation des surfaces D . Les points de données ont été mesurés lors de l'approche de deux surfaces de mica séparées par le LI $C_{10}mimNTf_2$. Les triangles remplis représentent les minima d'énergie, détectés lors des instabilités mécaniques.

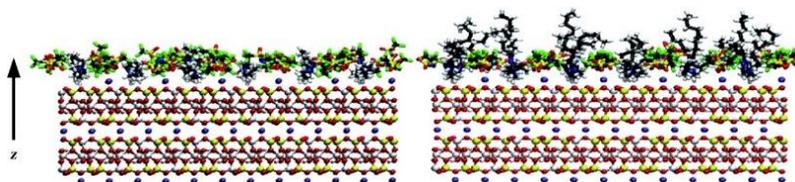


FIGURE 3.14 – Vues de côté des couches adsorbées à l'interface du mica et formées par : à gauche le $C_2mimNTf_2$ et à droite le $C_8mimNTf_2$. [167]

Chapitre 4

Effet du substrat et effet de l'eau sur la structure interfaciale

Dans ce chapitre, nous allons mettre en évidence l'importance de la nature du substrat sur la structure interfaciale des LI, et discuter celle de la teneur en eau. La première partie de ce chapitre présente une étude intermédiaire sur un substrat semi-conducteur de silicium (Si) avant de passer à l'interface du semi-conducteur 2D MoS₂. La deuxième partie revisite les expériences sur le mica.

4.1 Étude des courbes de force à l'interface du Si

Le Si a été choisi pour sa faible rugosité de surface. Il est aussi largement utilisé dans des mesures de courbes de force. [82, 94, 157, 168]

4.1.1 Caractérisation des échantillons de Si

Avant les mesures de courbes de force, les substrats de Si ont suivi un traitement pour graver l'oxyde natif présent à leur surface. Ce traitement consiste à mettre en contact, pour 30 secondes, les substrats avec une solution d'acide hydrofluorhydrique (HF) dilué à 1% dans de l'eau. Les échantillons ont été ensuite rincés à l'eau déionisée et ont été séchés sous un flux d'azote. Afin de limiter toute nouvelle contamination, leur stockage était fait dans une boîte à gants dont les teneurs en eau et en oxygène sont inférieures à 0,1 ppm. Il s'avère que ce traitement influence l'hydrophobicité des échantillons; une fois l'oxyde est retiré, la surface du Si présente un caractère hydrophobe [169].

Avant de déposer le LI sur les substrats traités, leur état de surface a été caractérisé. D'abord, la spectroscopie XPS a permis de vérifier la désoxydation des surfaces : La figure 4.1 illustre les spectres de survol avant et après le traitement. Par simple comparaison des intensités des pics de l'orbitale O 1s (vers une énergie de liaison de 532 eV) ; il semble que la surface du Si traitée présente un pic d'oxygène plus faible. Pour une meilleure quantification, la figure 4.2 montre les spectres de l'orbitale Si 2p à haute intensité. Chacun de ces spectres présente deux pics : un pic lié aux liaisons Si-Si et un autre pic décalé vers des énergies de liaison plus élevées regroupant des liaisons de Si avec une espèce plus électronégative, l'oxygène. Notons que chaque pic est composé de deux

CHAPITRE 4. EFFET DU SUBSTRAT ET EFFET DE L'EAU SUR LA STRUCTURE INTERFACIALE

sous-pics résultant du couplage spin-orbite (un doublet 2p 1/2 et 2p 3/2).

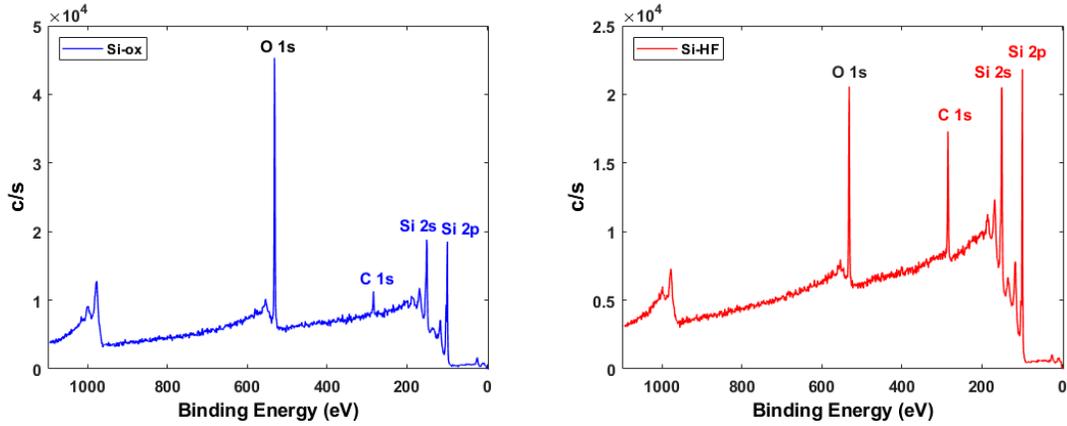


FIGURE 4.1 – Spectre XPS de survol d'un échantillon de Si : à gauche avant le traitement au HF, à droite après le traitement au HF.

Sous cette décomposition, la concentration de chaque pic a été déterminée. Avant le traitement, l'analyse quantitative indique une concentration de 69,3% pour les liaisons Si-Si et une concentration de 30,7% pour les liaisons de Si avec l'oxygène. Après le traitement, le spectre montre la dégradation des pics d'oxydation du Si avec une concentration réduite à 10,6%, validant ainsi l'efficacité du traitement.

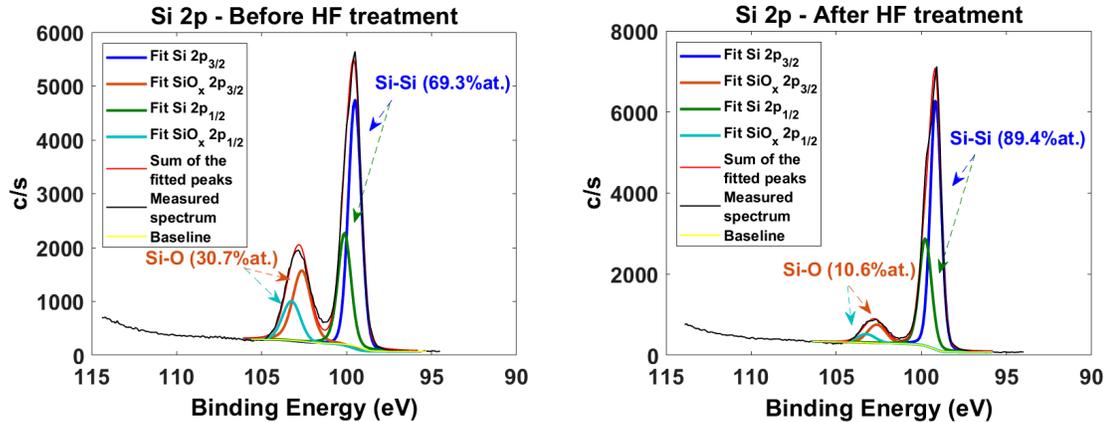


FIGURE 4.2 – Spectre de spectroscopie XPS du niveau de cœur Si 2p du Si : à gauche avant le traitement au HF, à droite : après le traitement au HF.

D'un autre côté, l'AFM a permis de quantifier l'aspérité des surfaces de Si après traitement. La figure 4.3 est une image topographique acquise sur un échantillon de Si en mode contact. Elle montre la faible rugosité de sa surface, ainsi que son homogénéité. En effet, sur une région de 500 nm x 500 nm, les valeurs de R_a et de R_q sont 65,5 pm et 81,9 pm respectivement. Cela se réfère à une

faible déviation des hauteurs entre creux et pics répartis sur l'échantillon et valide son choix pour les mesures.

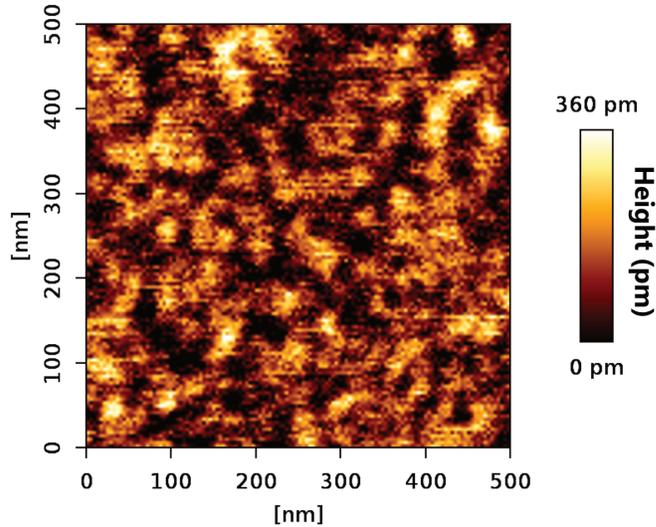


FIGURE 4.3 – Topographie mesurée par microscopie AFM d'une surface de Si traité au HF (scan réalisé sur une région de 500 nm × 500 nm). La hauteur de la surface est représentée selon l'échelle de couleur donnée à droite de l'image de topographie.

4.1.2 Résultats de courbes de force à l'interface LI–Si

Courbes de force sur C₈mimDCA–Si L'organisation du C₈mimDCA à l'interface du Si a été étudiée. L'histogramme 4.4 représente les 10 courbes d'approche. Les paramètres d'acquisition de toutes les courbes représentées dans ce chapitre sont notées dans le tableau B.1 de l'annexe.

L'histogramme montre une détection de couches sous des séparations intérieures à 2 nm. Trois couches semblent se présenter en s'approchant de l'interface. Elles ont été détectées sous des forces de 0,2, 0,8 et 4 nN respectivement. Il est important de noter qu'une variabilité d'allure a été détectée près du substrat. En effet, d'après la représentation statistique de l'histogramme, la couche interne sur certaines courbes de la série a été détectée sous une force plus élevée (vers 5 nN). Ce comportement suggère que la structuration à l'interface du Si n'est pas très stable et que les ions du LI semblent être mobiles dans le plan. Ce qui reste remarquable dans ce système est l'absence des bicouches. Des modifications importantes ont été observées dans l'épaisseur des couches qui ont présenté une épaisseur de l'ordre de 0,4 nm. Cette valeur est inférieure à la dimension de la paire d'ions mais elle est comparable à la dimension des ions du C₈mimDCA. Cela indique que les chaînes sont orientées parallèlement au substrat.

Des études complémentaires ont été faites sur le Si avec les LI C₂mimDCA et C₁₀mimNTf₂. Ces études sont présentées en annexe B.2. Pour les deux LI, les courbes ont présenté une variabilité d'allure. De plus, le C₁₀mimNTf₂ ne se structure pas non plus en bicouches sur le Si.

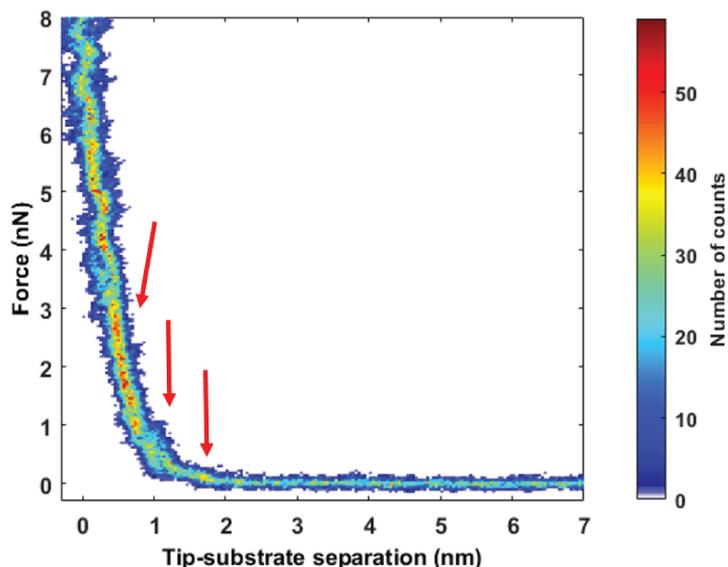


FIGURE 4.4 – Histogramme 2D construit à partir de 10 courbes d’approche force-distance mesurées consécutivement dans le système $C_8\text{mimDCA-Si}$

4.1.3 Évolution des courbes de force à l’interface $C_8\text{mimDCA-Si}$

L’évolution des courbes du système le $C_8\text{mimDCA-Si}$ présenté ci-dessus a été étudiée afin de vérifier sa stabilité au cours du temps.

Les courbes de force ont marqué un profil différent avec le temps. L’histogramme 4.5 représente 10 courbes d’approche après 20 heures. Elles ont été enregistrées avec les mêmes paramètres d’acquisition de la figure 4.4. Ce qui est intéressant dans cette évolution, c’est la détection de trois bicouches très reproductibles semblables à celles détectées sur du mica. Sous des setpoints plus élevées, aucune couche ne s’est ajoutée confirmant l’atteinte de l’interface vers 10 nN. Cette observation impose plus de complexité sur l’analyse de l’effet de la longueur de chaîne et de l’effet du substrat. Elle ouvre également la porte vers l’investigation d’autres facteurs agissant sur l’organisation des LI.

Évolution de la teneur en eau du $C_8\text{mimDCA}$

Une évolution temporelle nécessite la prise en compte des paramètres externes qui peuvent affecter le système. Travaillant sous les conditions ambiantes, il est fondamental de considérer l’hygroscopie des LI et de suivre leur reprise en eau au cours du temps. De ce fait, la teneur en eau des LI a été mesurée au fur et à mesure de l’acquisition des courbes par la technique de Karl Fischer. Pour les courbes d’approche présentées dans la figure 4.4, la teneur en eau du $C_8\text{mimDCA}$ est de 2200 ppm. Au bout de 4 heures, elle passe à 15 000 ppm. Les courbes correspondantes, montrées en annexe B.3, ont également présenté la formation de bicouches. Après 20 heures, cette valeur atteint 70 000 ppm. Ces résultats montrent une reprise d’eau importante pour le $C_8\text{mimDCA}$ qui pourrait

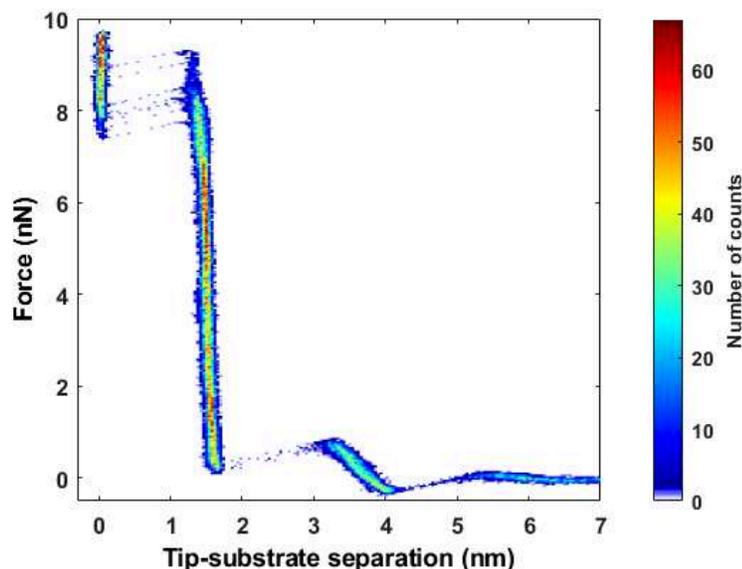


FIGURE 4.5 – Histogramme 2D construit à partir de 10 courbes d’approche mesurées dans le système $C_8\text{mimDCA-Si}$ après 20 heures.

modifier la structure de la double couche électrique.

Il devient donc clair que l’eau joue un rôle dans l’organisation des ions. Cependant, les interactions induites par la présence de l’eau restent inconnues. L’absorption de l’eau par le LI pourrait influencer les interactions entre les ions du LI tout en perturbant aussi les interactions entre les ions et le substrat. Cela pourrait même conduire à une modification de la chimie de la surface du substrat. Il est par conséquent primordial d’inspecter l’effet de l’eau sur la surface du Si.

Évolution des substrats de Si

L’évolution de l’état de surface d’un substrat de Si préalablement désoxydé a été examinée par la spectroscopie XPS. Le $C_8\text{mimDCA}$ a été déposé sur le substrat et laissé pendant 18 heures à l’air libre. Les spectres de Si $2p$ d’une zone du substrat laissée au contact de l’air et d’une zone en contact avec du LI (après retrait de ce dernier) ont été comparés pour déceler des différences de taux d’oxydation du substrat entre ces deux zones. Ces spectres sont tracés dans la figure 4.6.

Grâce à l’analyse quantitative qu’offre l’XPS, les concentrations relatives des liaisons Si-O entre les deux zones ont été comparées. Quoiqu’on identifie une augmentation d’oxydation dans les deux cas par rapport à la concentration mesurée, le pic d’oxydation apparaît plus marquée sur la zone du Si qui était en contact avec le LI. Cela suggère que l’eau absorbée par le LI mène à une oxydation du substrat considérable. Ce processus d’oxydation pourrait expliquer au moins en partie l’évolution des courbes observée au fur et à mesure de la reprise d’eau par le LI.

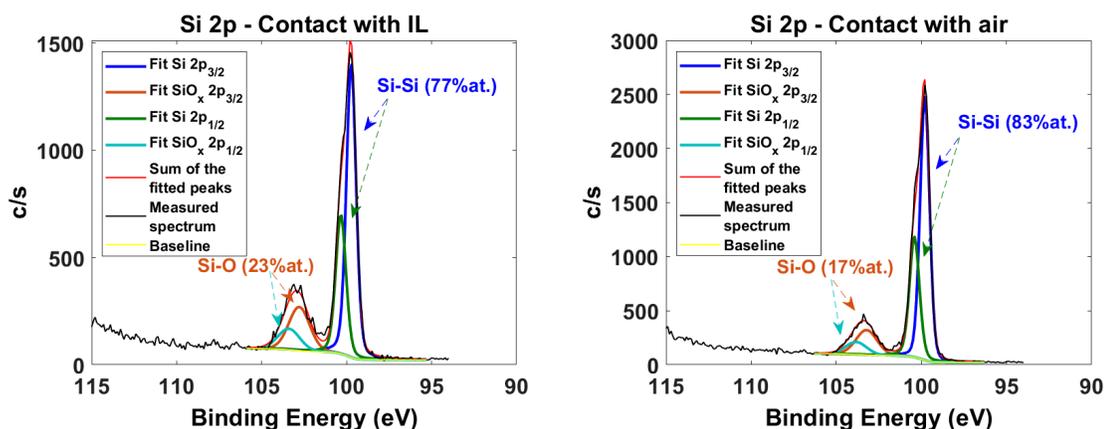


FIGURE 4.6 – Spectre de spectroscopie XPS du niveau de cœur Si 2p d’une surface de Si laissée : à gauche en contact avec le LI, à droite à l’air libre.

4.2 Distinction entre effet d’eau et effet de substrat

Afin de séparer l’effet de la teneur en eau du LI et l’effet de chimie de la surface, nous avons étudié le système de référence C₁₀mimNTf₂-mica. Le C₁₀mimNTf₂, composé de l’anion organique NTf₂ ne favorisant pas de liaisons hydrogène et du cation C₁₀mim formé d’une longue chaîne carbonée, est un LI hydrophobe.[170] Sa saturation en adsorption d’eau a été évaluée à 2500 ppm pendant nos mesures, une faible valeur qui pourrait éclaircir le rôle du substrat. Le mica a été choisi pour le simple clivage de sa surface qui permet d’obtenir facilement des surfaces moins riches en eau.

Le comportement du C₁₀mimNTf₂ sur deux substrats de mica de mouillage différent a été analysé. On les désigne par la suite, par substrat ‘mica humide’ et substrat ‘mica sec’. Le mica humide est un substrat similaire à celui utilisé dans le chapitre 3 précédent. Le mica sec diffère du mica humide dans la façon avec laquelle il était introduit dans la cellule d’AFM. La surface a été maintenue sèche autant que possible : une fois clivée, elle était gardée sous un flux d’azote intense. Ensuite, le LI était injecté toujours sous azote, sans avoir passé du temps à enregistrer des images topographiques de la surface seule. La calibration de la pointe était également faite au préalable à l’air. Tout ce protocole avait pour finalité de limiter l’exposition de la surface de mica à l’air humide où l’adsorption en eau est suspectée.

La figure 4.2 représente une courbe de force-distance à l’air lorsque la pointe s’approche du mica sec et du mica humide. Ces deux profils présentent une différence claire. En effet, un creux de forces adhésives est observé sur la courbe à gauche qui est absent sur la couche à droite. Cela montre que l’eau adsorbée sur la surface du mica crée une force adhésive avec la pointe détectable par la microscopie AFM, et que la procédure d’élimination de cette eau superficielle sur le mica sec fonctionne.

Une fois le C₁₀mimNTf₂ injecté, les courbes d’approche ont été lancées. La figure 4.8 montre l’organisation du C₁₀mimNTf₂ sur les deux substrats de mica. Identiquement aux résultats sur le mica présentés dans le chapitre précédent, le C₁₀mimNTf₂ s’organise sous deux bicouches bien ordonnées sur le mica humide. Fait intéressant, cette organisation n’est pas observée sur le mica sec.

4.2. DISTINCTION ENTRE EFFET D'EAU ET EFFET DE SUBSTRAT

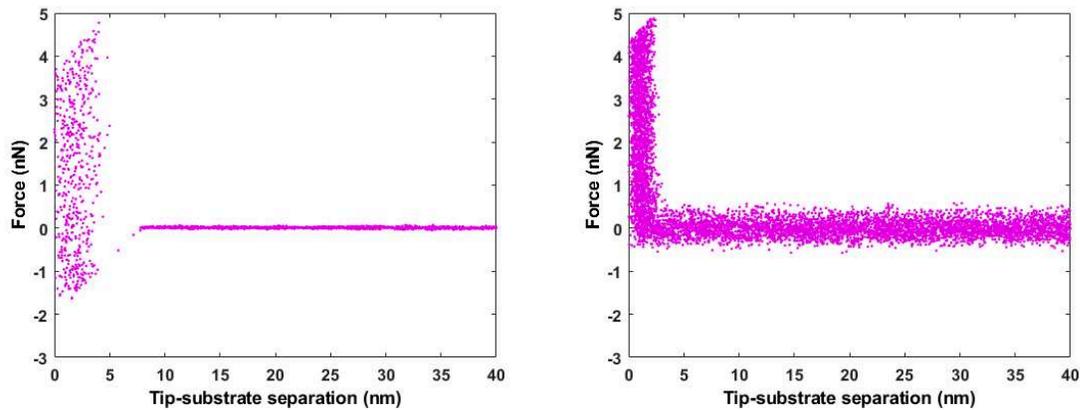


FIGURE 4.7 – À gauche : Courbe d’approche sur une surface de mica humide. Avant le contact entre la pointe et la surface, vers une séparation de 8 nm des forces d’adhésion apparaissent. À droite : Courbe d’approche sur une surface de mica sec. Le contact entre la pointe et la surface s’effectue sans marquer un saut adhésif.

La figure à droite représente 10 courbes d’approche du $C_{10}mimNTf_2$ sur le mica sec obtenues après quelques minutes de contact entre le LI et le substrat. Malgré un bruit un peu élevé, les courbes semblent conserver leur reproductibilité et reflètent une faible structuration à l’interface.

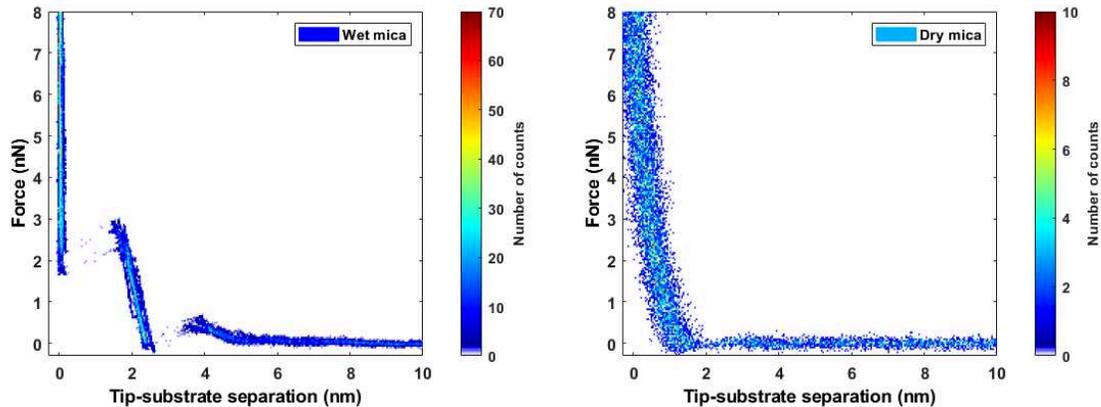


FIGURE 4.8 – Histogramme 2D construit à partir des premières 10 courbes d’approche mesurées dès le début dans le système : à gauche $C_{10}mimNTf_2$ – mica humide, à droite $C_{10}mimNTf_2$ – mica sec.

Toutefois, deux comportements restent notables : la pointe semble rencontrer une faible résistance entre 2 nm et 4 nm et les courbes à courte portée présentent une allure différente de celle observée sur le mica humide. Cette première comparaison au début des mesures montre que les ions du

CHAPITRE 4. EFFET DU SUBSTRAT ET EFFET DE L'EAU SUR LA STRUCTURE INTERFACIALE

$C_{10}mimNTf_2$ s'arrangent bien différemment en absence de l'eau à l'interface.

Les résultats les plus marquants se trouvent dans la comparaison des systèmes établie au bout de plusieurs heures. Sous une même teneur en eau saturée, les deux comportements distincts des deux systèmes se sont conservés.

La figure 4.9 montre les 10 courbes d'approche après deux heures dans les deux systèmes. À gauche, les courbes sur le mica humide gardent le même profil que le début avec la détection des bicouches. L'ajout des molécules d'eau dans le LI n'a pas affecté la structuration.

Sur du mica sec, la figure à droite montre l'historgramme des 10 courbes d'approche, enregistrées après deux heures. En comparant cet histogramme avec celui tracé au début des mesures, les observations sont les mêmes sauf que les courbes se superposent davantage. Il se pourrait qu'un certain temps soit nécessaire aux ions pour adopter une organisation plus stable.

La chose la plus palpitante est que, sous la même teneur en eau, la structuration sur les deux substrats n'est pas la même.

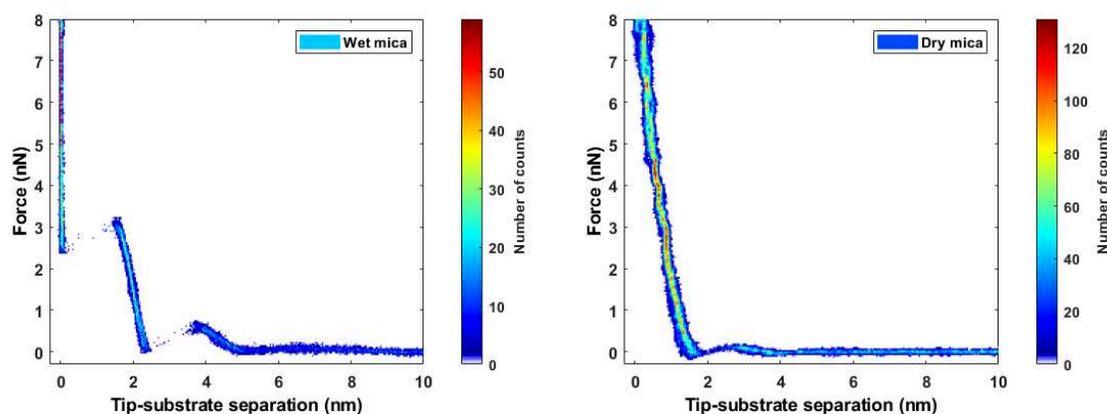


FIGURE 4.9 – Histogramme 2D construit à partir des premières 10 courbes d'approche mesurées après 2 heures dans le système : à gauche : $C_{10}mimNTf_2$ -mica humide, à droite : $C_{10}mimNTf_2$ -mica sec.

Sur le mica sec, les courbes montre une possible bicouche peu dense entre 2 et 4 nm. De plus, qu'à une distance inférieure à 2 nm, la pointe rencontre une zone répulsive qui présente des paliers avant d'entrer en contact avec le substrat. En absence de LI, ces paliers indiquent une déformation du substrat par la pointe lorsqu'elle entre en contact avec une surface molle. Avec du LI, ces accidents sont plutôt liés à une éjection de couches fines. L'interrogation porte sur la nature de ces couches. Bien qu'elles soient reproductibles, les couches ne sont pas caractérisées par une dimension constante. Les épaisseurs varient entre 0,2 nm et 0,4 nm. Il se peut que la pointe éjecte des couches de cations, des couches d'anions et/ou des couches d'eau. Quelle que soit la nature des ions accumulés à cette interface, le mica sec n'a pas favorisé la formation des bicouches denses semblables à celle détectées sur le mica humide. C'est ainsi qu'il devient évident que la formation des bicouches des longues chaînes est également liée à la chimie de surface du substrat.

4.3 Discussion

La stratification des ions à l'interface d'un solide est gouvernée par des interactions ions/ions et ions/surface. Ces interactions sont modulées à leur tour, par d'autres paramètres comme le type des ions de l'électrolyte et la nature chimique de la surface du substrat. D'autres contributions entrent en jeu en présence d'eau, comme les interactions eau-ions et les interactions eau-surface. Il a été montré, en examinant plusieurs systèmes de LI-substrat, qu'il n'existe pas de simple modèle descriptif de la double couche électrique. Des changements de structuration ont été observés avec le changement d'hydrophobicité de la surface et du LI.

Comme discuté dans le chapitre 3, en passant d'une courte chaîne à une longue chaîne, les interactions hydrophobes entre les chaînes carbonées augmentent. Elles peuvent conduire à un agrégat traduit par la détection de bicouches. Dans ce chapitre, il a été montré que l'apparition des bicouches dépend également du substrat.

Discussion sur mica En passant du mica sec au mica humide, les ions interagissent avec la surface différemment, ce qui modifie l'organisation des ions à l'interface. Il a été montré qu'une prise d'eau perturbe les forces d'interactions entre le substrat et le LI.

Dans le chapitre 3, les courbes de force à l'interface du mica (humide) ont été présentées. La teneur en eau des LI n'était pas mesurée, mais compte-tenu des conditions opératoires, il est probable que leur taux d'humidité était maximal. La discussion faite sur l'effet de la longueur de chaîne reste cependant valide. Les bicouches apparaissent pour le $C_8\text{mimDCA}$ et le $C_{10}\text{mimNTf}_2$, non seulement sous l'effet des interactions hydrophobes entre les chaînes, mais également du fait des forces qui entrent en jeu avec le mouillage de ces substrats de mica. La présence de l'eau à l'interface induit une charge négative élevée due à la dissolution des ions K^+ du mica dans l'eau.[171] La surface, chargée négativement et hydrophile, interagit par la suite avec les groupements polaires des cations et faiblement avec les chaînes apolaires. Ainsi, les cycles d'imidazolium se trouvent accumulés à l'interface alors que les chaînes s'orientent perpendiculairement au substrat. Réduisant leur interaction avec la surface, ces chaînes favorisent de fortes interactions hydrophobes avec d'autres chaînes et conduisent à la formation d'un domaine apolaire. En outre, plus le LI est chargé en eau, plus l'interface s'enrichit en eau et plus le mica gagne en densité de charge négative. Il ressort de la dimension des bicouches détectées que les chaînes sont interdigitées ou courbées.

Les courtes chaînes, au contraire, ne sont pas affectées par la présence de l'eau à l'interface, car leurs interactions hydrophobes restent plus faibles que les interactions électrostatiques entre les domaines chargés qui contrôlent l'organisation en paires d'ions.

Le test fait avec du $C_{10}\text{mimNTf}_2$ sur du mica sec, pourrait s'expliquer par une solubilité réduite des ions K^+ du fait de la faible présence d'eau à l'interface. L'organisation du $C_{10}\text{mimNTf}_2$ en couches fines indique qu'après clivage, la surface de mica, peu chargée ou neutre, ne favorise pas la formation des bicouches. Il se peut que l'interface soit composée d'une couche anionique interagissant avec les ions K^+ , il se peut également que les cations s'adsorbent à l'interface pour compenser la faible charge négative du mica. Quant aux molécules d'eau présentes dans le LI, elles peuvent s'accumuler à l'interface du mica hydrophile sous des couches de faibles dimensions.

Discussion sur silicium La compréhension des facteurs qui contrôlent l'organisation de la double couche électrique s'élargit encore avec l'évolution des courbes sur du Si. Pour les LI à longues chaînes sur du Si peu polaire et peu chargé suite au traitement au HF, les forces d'interactions attractives

entre le Si et les cations (cycles et chaînes) sont importantes. Les dimensions des couches fines observées suggèrent que les chaînes s'allongent horizontalement à l'interface, contrairement à la surface du mica humide.

Il convient tout particulièrement de faire en sorte que l'effet du substrat du silicium oxydé soit bien déterminé sans aucune confusion avec l'effet de l'eau dans le cœur du LI. Pour cela, une étude supplémentaire d'AFM et de dynamique moléculaire, présentée en annexe B.4 a été faite sur à l'interface d'une surface de silice. Les résultats d'AFM et des simulations de dynamique moléculaire ont bien montré la détection d'une structure semblable à celle détectée sur le mica sec. La silice, substrat polaire mais faiblement chargé, a présenté à son interface l'organisation des ions de C₈mimDCA en couches fines près de l'interface et une ségrégation de domaines polaires et apolaires. La simulation permet de mieux comprendre cette structuration mixte. Elle montre que les ions forment des îlots de bicouches séparées par des zones intermédiaires qui présentent une structure en couches fines composées d'ions parallèles au substrat. Ainsi, un substrat polaire a des interactions défavorables avec les chaînes carbonées mais pas suffisamment pour induire la formation d'une bicouche continue. C'est donc un cas intermédiaire entre la structuration en couches fines et la structuration en bicouches.

La simulation démontre aussi que cette structure est indépendante de la teneur en eau du LI et donc qu'elle est uniquement liée aux interactions avec le substrat.

Sur le Si vieilli, qui s'est oxydé, on n'a pas observé cette structure mixte. Sous différentes teneur en eau, moins élevées que celle dans les simulations, l'organisation en bicouches a été détectée (voir annexe B.4). Au vu des résultats de simulations sur la silice et des résultats d'AFM sur la couche oxyde native, on en déduit que l'état de surface du Si vieilli n'est pas simplement polaire, mais aussi chargé négativement, comme le mica humide.

Finalement, on peut conclure que la formation des bicouches est un phénomène qui caractérise les longues chaînes sur des surfaces chargées (donc hydrophiles). Les longues chaînes s'arrangent en bicouches à l'interface d'un substrat hydrophile pour compenser sa charge. Cependant, sur un substrat faiblement chargé et hydrophobe les longues chaînes interagissent favorablement avec le substrat et s'arrangent donc dans des couches plus fines.

Comparaison à la littérature Les études faites dans ce chapitre ont permis de concevoir les différentes configurations qu'une double couche électrique pourrait adopter en tenant compte des effets internes au système (longueur des chaînes carbonées et état de surface du substrat) ainsi qu'externes (humidité et absorption d'eau). L'effet de la chimie de la surface a été peu étudié dans les études menées sur l'organisation des longues chaînes. Cheng *et al.* ont montré l'effet de l'eau sur la formation des bicouches sur du mica.[159] La figure 4.10 montre l'organisation de deux LI le C₂mimNtf₂ et le C₈mimNtf₂ sur du mica sous différentes concentrations en eau.

Avant tout, pour les deux LI en l'absence d'eau, l'organisation est presque détruite. Dans un milieu sec, la surface du mica est faiblement chargée. Les interactions électrostatiques entre les cations et la surface ne conduisent pas à une structuration bien ordonnée. Il est intéressant de noter que ces résultats sont conformes à nos premières courbes d'approche du C₁₀mimNTf₂ sur du mica sec. Ensuite, ils montrent qu'en augmentant la concentration en eau, le C₂mimNTf₂ s'organise davantage, toujours sous des couches fines de 0,6-0,7 nm. Sous l'effet de l'eau, la charge de la surface de mica augmente, ce qui accroît l'effet des interactions électrostatiques entre ions et surface. Ces observations sont en accord avec nos résultats sur du mica qui concernent le C₂mimDCA, très hydrophile, laissé à l'air libre. Pour le C₈mimNTf₂ mouillé, leur résultat montre l'agrégation des domaines apolaires avec la détection d'une couche de 2,2 nm qui combine deux couches cationiques

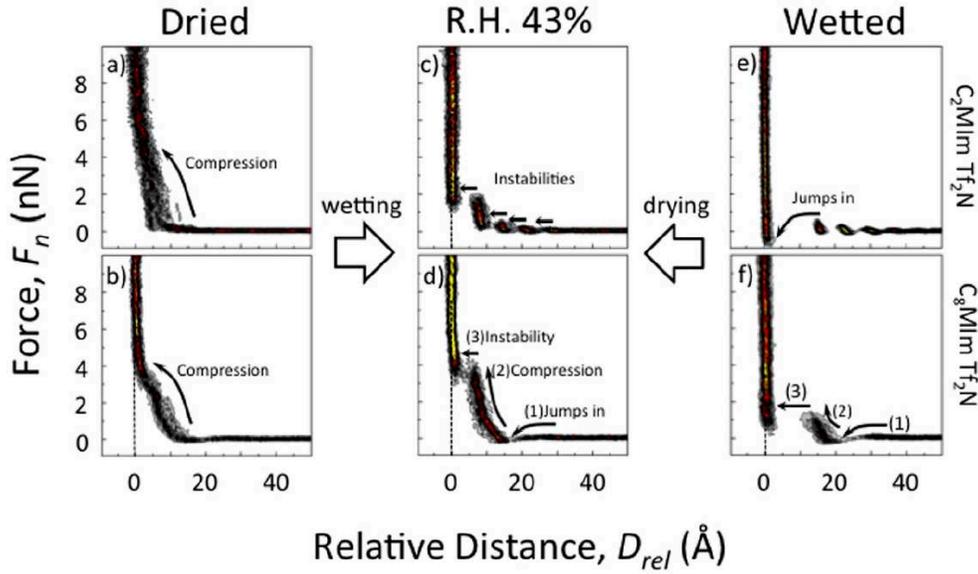


FIGURE 4.10 – Histogrammes 2D représentant 40 courbes d’approche sur du mica pour le $C_2\text{mimNTf}_2$ (figures a,c et e) et le $C_8\text{mimNTf}_2$ (figures b,d et f), sous différentes concentrations en eau.

pour compenser la charge de la surface. De nouveau, un bon accord est trouvé avec les résultats du $C_8\text{mimDCA}$ humide obtenus dans notre étude. Cheng *et al.* ont montré dans ce papier qu’une longue chaîne s’organise en bicouches sous des conditions liées à la teneur en eau du LI mais ils n’ont assimilé cette organisation qu’à l’absorption élevée de l’eau. Alors que nos résultats ont permis de distinguer l’effet de la teneur en eau à l’intérieur du liquide de celui de la modification de l’état de surface induite par la présence d’eau, deux contributions généralement très imbriquées. En se référant à la teneur en eau saturée du $C_{10}\text{mimNTf}_2$, le rôle de la nature du substrat a été évoqué. Ainsi, l’hypothèse est la suivante : La structure de l’EDL ne dépend pas uniquement de l’amphiphilicité de l’électrolyte mais aussi elle déterminée par la nature de l’électrode. Une surface chargée, hydrophile et riche en eau favorise l’organisation des ions en bicouches alors qu’une surface hydrophobe ou moins chargée favorise l’apparition de couche fines de cations et d’anions avec les chaînes parallèles à la surface.

Il a été démontré, dans ce chapitre, que la formation des bicouches n’est pas uniquement une qualité intrinsèque des LI amphiphiles mais aussi elle dépend également des conditions aux limites, notamment la charge de surface et l’humidité présente à l’interface. Les courbes force-distance confirment la ségrégation des domaines polaires et apolaires sur du mica humide et sur du Si oxydé, deux surfaces hydrophiles et chargées. À l’inverse, sur le mica sec et sur le Si, la structuration interfaciale des LI à longue chaîne consiste en de couches fines moins ordonnées dans des environnements secs et à faible charge de surface.

Pour conclure, il faut considérer qu’en travaillant sous les conditions ambiantes, il est essentiel d’examiner à quel point les interactions eau-ions et eau-surface peuvent rivaliser avec les interactions électrostatiques. L’état du substrat, son hydrophobicité, sa charge, la longueur de la chaîne carbonée

CHAPITRE 4. EFFET DU SUBSTRAT ET EFFET DE L'EAU SUR LA STRUCTURE INTERFACIALE

du cation ainsi que les impuretés en eau ont des implications importantes dans le comportement des ions à l'interface. Ce sont les facteurs clés du modèle de la double couche discuté ici.

Cette étude préliminaire a permis de comprendre les principales forces motrices dans l'organisation d'un LI à l'interface d'un solide. Dans la suite de ce travail, les résultats de caractérisation de la double couche électrique seront présentés sur le semi-conducteur MoS₂.

Chapitre 5

Étude de la structure interfaciale sur le MoS₂ par AFM

Dans ce chapitre, une étude expérimentale d'AFM est conduite pour étudier la structure des LI à l'interface du MoS₂. Le but est de pouvoir guider le design des interfaces électrolytes-semi-conducteur 2D dans les transistors.

5.1 Courbes de force sur des substrats de MoS₂

L'utilisation de la spectroscopie de force en milieu liquide et sur plusieurs types de substrats, lui permet de devenir une technologie de choix pour comprendre les propriétés de l'interface.

Partant du mica et du silicium, les mesures de courbe de force ont offert une étude préliminaire sur l'EDL formée par les LI. Les résultats présentés dans les chapitres précédents ont montré la multitude des facteurs qui peuvent intervenir dans l'organisation des couches ioniques. Ainsi, en passant au MoS₂, les effets de l'eau, de la longueur de chaîne du cation et de l'hydrophobicité de la surface ont été pris en considération.

Après avoir aperçu un impact d'eau, la réduction de prise en eau pendant les mesures était essentielle. Le protocole expérimental consistait alors à maintenir la cellule sous un flux d'azote continu mais il a été interrompu brièvement pour lancer une série de mesures.

Les échantillons de MoS₂ utilisés dans ce travail ont été préparés au CEA par Cadot *et al.* :[\[172\]](#) Des couches minces de MoS₂ (d'épaisseur 2 nm) ont été déposées sur des plaquettes de SiO₂/Si (500 nm de SiO₂ obtenus par croissance thermique) par *atomic layer deposition* dans une chambre Trillium de 300 mm (de Applied Materials). Ensuite, un recuit sous azote a été appliqué afin de cristalliser la couche de MoS₂ (5 min, 900°C, 1 atm dans un four RTP jetfirst de Jipelec). Avant l'utilisation de ces substrats, ils ont été caractérisés par plusieurs techniques.

— Rugosité des échantillons

La rugosité des échantillons a été mesurée par microscopie AFM en mode contact. La figure [5.1](#) représente une image topographique sur une région de 500 nm x 500 nm. Les valeurs de R_a et R_q obtenues sont de 163,5 pm et 196,4 pm respectivement. Elles ont montré que ces surfaces sont lisses et homogènes. Sous ces valeurs limites, l'acquisition des courbes de force reste envisageable.

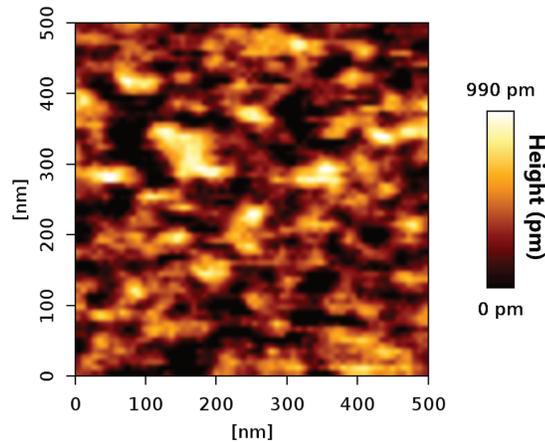


FIGURE 5.1 – Topographie mesurée par microscopie AFM d’une surface de MoS_2 .

— Hydrophobicité des échantillons

L’hydrophobicité des échantillons de MoS_2 a été caractérisée par des mesures d’angle de contact par la méthode de la goutte sessile en atmosphère ambiante.

La figure 5.2 montre les photos d’angle de contact prises sur une surface de MoS_2 . Avec la goutte d’eau ($V_{\text{goutte}} = 1,2\text{mL}$), l’angle de contact est égal à $35,2^\circ$. Avec la goutte de C_8mimDCA ($V_{\text{goutte}} = 0,2\text{mL}$), il passe à $25,1^\circ$. Ces valeurs permettent de prévoir que le MoS_2 favoriserait la présence du LI à son voisinage plus que celle des molécules d’eau.

Dans la suite, ces échantillons de MoS_2 seront utilisés pour les premières mesures de courbes de force.

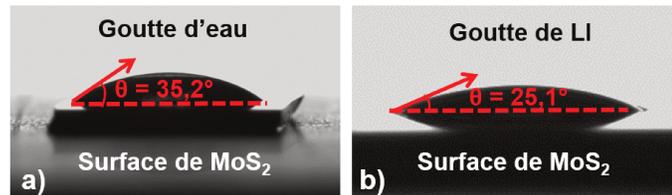


FIGURE 5.2 – Photos d’angle de contact prises sur une surface de MoS_2 : a) d’une goutte d’eau, b) d’une goutte de C_8mimDCA .

5.1.1 Caractérisation de la double couche électrique formée par le C_2mimDCA sur le MoS_2

L’organisation du C_2mimDCA a été caractérisée à l’interface du MoS_2 . Pour ces mesures, les pointes sont les mêmes que celles utilisées dans les chapitres 3 et 4. Pour les paramètres d’acquisition des courbes, voir le tableau C.1 en annexe.

5.1. COURBES DE FORCE SUR DES SUBSTRATS DE MoS_2

La figure 5.3 montre un histogramme 2D tracé à partir de 10 courbes d'approche dans le système $\text{C}_2\text{mimDCA-MoS}_2$. Au-delà de 6 nN, aucune couche n'a été détectée. Les flèches désignent la séparation sous laquelle la déflexion du levier est importante dû à un contact pointe-couche. Une flèche pointillée indique qu'il est plus difficile de repérer cette séparation du fait que le début et la fin de la couche sont moins nets.

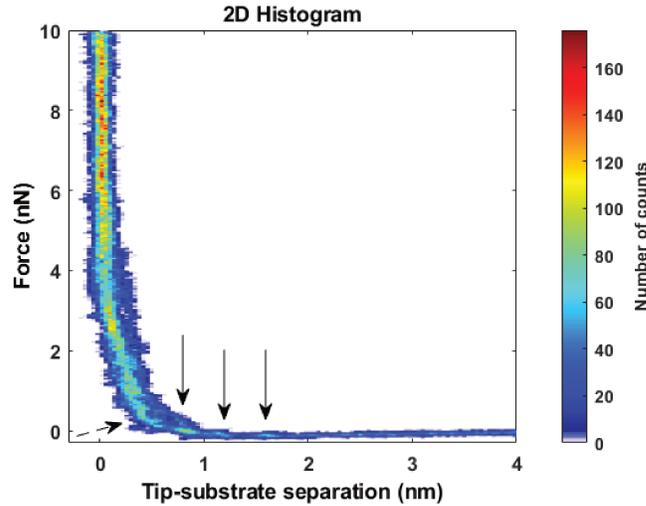


FIGURE 5.3 – Histogramme 2D construit à partir de 10 courbes force-distance consécutives dans le système C_2mimDCA sur du MoS_2 .

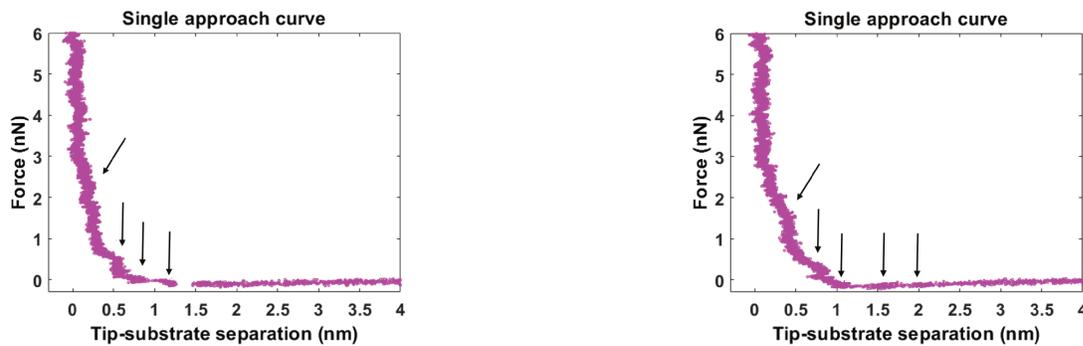


FIGURE 5.4 – Courbes individuelles d'approche montrant la variabilité d'organisation du C_2mimDCA à l'interface du MoS_2 .

D'après cette représentation statistique, il est évident que la pointe résiste à des structurations moléculaires de C_2mimDCA sous des séparations inférieures à 2 nm. Des couches semblent être éjectées vers des séparations de 1,6 nm, 1,2 nm et 0,8 nm, alors que le début et la fin de la couche interne est moins prononcée. Deux exemples de courbes individuelles utilisées pour tracer cet histogramme sont représentées dans la figure 5.4. Elles montrent une organisation sous trois ou quatre

CHAPITRE 5. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE MoS_2 PAR AFM

couches. Les couches ne semblent pas être détectées sous les mêmes séparations. Cela traduit la variabilité d'allure reflétée par l'histogramme. Cette variabilité suggère une variabilité de structures dans le plan ou dans la direction z . Cependant, en examinant leur dimension, une épaisseur de 0,4 nm semble être la plus probable. Cette dimension est inférieure à celle d'une paire d'ions de C_2mimDCA suggérant l'absence d'une ségrégation de couches de cations et d'anions. Cela diffère de l'organisation à l'interface du mica montrée dans le chapitre 3 où le C_2mimDCA s'organisait sous des couches de paires d'ions d'épaisseur autour de 0,7 nm. Ces résultats suggèrent qu'à l'interface du mica, hydrophile, le C_2mimDCA avec sa courte chaîne interagit plus favorablement avec le substrat par des interactions électrostatiques entre les cations et la surface chargée négativement. Dans ce cas, l'interface est riche en cations et une alternance de cations et d'anions s'établit. Quant au MoS_2 , une surface neutre et apolaire donc hydrophobe, il semble que ces attractions sont réduites ou compensées par les interactions électrostatiques entre les cations et les anions. Il en résulte donc un arrangement de cations et d'anions dans une même couche.

Dans le cadre de notre projet, les systèmes LI- MoS_2 ont été étudiés par des travaux de simulations de dynamique moléculaire effectués par Zheng Gong et Agilio Padua.[115] Les LI ont été modélisés à l'aide du champ de forces polarisable CL&Pol.[173, 174]

La figure 5.5 illustre la géométrie de la cellule de simulation. Les ions du LI sont confinés entre deux plans d'électrode de MoS_2 , séparés d'une distance de 8 nm.

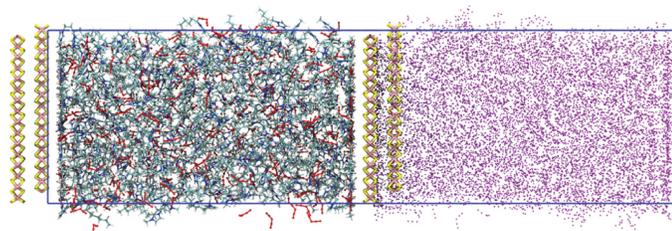


FIGURE 5.5 – Géométrie de la cellule de simulation avec à gauche les ions du LI confiné entre les électrodes plans périodiques en 2D et à droite les charges-image représentées en points roses qui permettent de calculer les effets de polarisation des surfaces des électrodes.

Les résultats de simulation obtenus sur le C_2mimDCA sont présentés dans la figure 5.6. Elle montre les distributions des centres de masse des cycles d'imidazolium des cations et des anions DCA sur l'axe z .

Il a été trouvé que le C_2mimDCA s'organise sous des couches qui s'étendent jusqu'à 1,5 nm. Trois couches ont été identifiées sous des séparations égales à 0,34 nm, 0,72 nm et 1,09 nm. Ces positions sont plus claires pour les anions que pour les cycles du fait que ces derniers peuvent adopter plusieurs orientations près de l'interface. Les couches sont composées de cations et d'anions dans un même plan avec un enrichissement de cations dans la couche interne. Cette organisation en trois couches fines est cohérente avec celle révélée par l'histogramme 2D. Les distributions d'angle obtenues ont indiqué une orientation parallèle des ions dans la couche interne.

Grâce au couplage de la microscopie AFM et de la dynamique moléculaire, il a été possible de caractériser la structure de l'EDL formée par le C_2mimDCA à l'interface du MoS_2 . Celle-ci comprend des couches de cations et d'anions adoptant une orientation parallèle au substrat. Une représentation schématique de cette structure est montrée dans la figure 5.7.

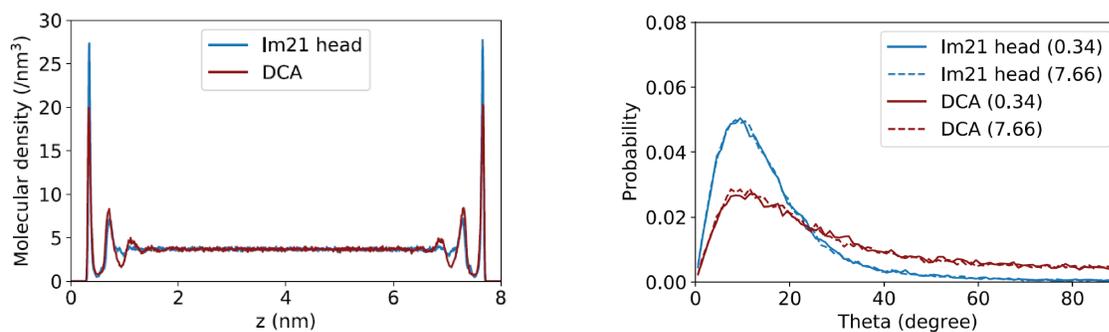


FIGURE 5.6 – À gauche : Distributions des centres de masse des anions et des cycles d’imidazolium des cations du C_2mimDCA sur une distance de 8 nm séparant deux électrodes de MoS_2 . À droite : Distributions angulaires obtenues pour le C_2mimDCA par simulation moléculaire (résultats acquis sur 180 ns à 333 K). Les angles analysés sont les angles entre les cycles ou les anions DCA et le plan xy pour les ions proches des murs.

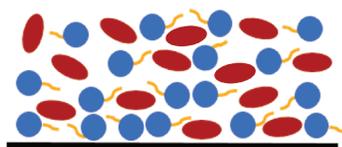


FIGURE 5.7 – Représentation schématique de l’organisation du C_2mimDCA à l’interface du MoS_2 . Les couches sont formées de cations et d’anions avec une orientation parallèle à la surface.

5.1.2 Caractérisation de la double couche électrique formée par le C₈mimDCA sur le MoS₂

D'après ce qui précède, la longueur de la chaîne a apporté des changements radicaux à la configuration des ions à l'interface. C'est donc un paramètre majeur qui affecte l'épaisseur de l'EDL. Ainsi, il est nécessaire d'examiner l'orientation et l'arrangement des longues chaînes sur le MoS₂.

La figure 5.8 montre l'histogramme 2D tracé à partir de 10 courbes d'approche dans le système C₈mimDCA–MoS₂. À la fin de la journée d'expériences, la teneur en eau était autour de 4000 ppm. L'histogramme indique la détection de structurations allant jusqu'à 1,3 nm. D'après son allure, il semble que la structure la plus probable comprend trois couches d'ions. Deux exemples de courbes individuelles sont aussi présentés. Ils montrent une variabilité d'allure, comme pour le C₂mimDCA. Plusieurs effets peuvent être à l'origine de cette variabilité comme une organisation d'ions peu stable, des fluctuations thermiques importantes, une perturbation du système causée par le mouvement de la pointe. Cependant, il est resté clair que les couches détectées sont des couches fines caractérisées et que celles les plus probables ont une épaisseur de $\sim 0,4$ nm.

La présence de ces couches fines montre que le C₈mimDCA ne s'organise pas en bicouches. Comparables à celles détectées avec le C₂mimDCA, les dimensions des couches indiquent que les chaînes ne se positionnent pas perpendiculairement à la surface. Cette organisation est similaire à celle détectée sur du Si(HF)(avant oxydation). À l'opposé des substrats hydrophiles chargés, le MoS₂ n'a pas favorisé la séparation des domaines polaires et apolaires. Les ions s'arrangent dans des couches de dimension inférieure à 0,76 nm, suggérant la formation des couches de cations et d'anions. Généralement, si le substrat est non chargé, les interactions hydrophobes dominent à l'interface et peuvent déterminer l'arrangement des couches. Le MoS₂, favorisant la présence des substances hydrophobes à son interface, tend à accumuler à son voisinage les chaînes alkyles des cations. Les anions, quant à eux, peuvent être incorporés dans la même couche de cations dû à de fortes interactions électrostatiques avec les cycles imidazolium des cations.

Une étude supplémentaire effectuée sur l'arrangement du C₁₀mimNTf₂ à l'interface du MoS₂ (présentée en annexe C.2) permet de valider le fait qu'une longue chaîne s'organise dans des couches fines à l'interface du MoS₂. Les courbes ont également présenté une variabilité d'allure suggérant que les structures varient au voisinage du MoS₂.

Des simulations de DM ont été également conduites sur le système C₈mimDCA–MoS₂. Les profils de densité des ions de C₈mimDCA entre deux surfaces de MoS₂ ainsi que leurs distributions angulaires sont représentés dans la figure 5.9. Les profils indiquent que trois couches ont été détectées à 0,34 nm, 0,71 nm, 1,11 nm des électrodes. Cette organisation est comparable à celle révélée par les courbes expérimentales. Elle est aussi comparable à l'organisation du C₂mimDCA validant l'orientation parallèle à la surface des chaînes alkyles. Les pics des cations et les anions se coïncident, indiquant que les couches à l'interface sont formées d'anions et de cations. La figure des distributions des angles met en évidence l'orientation parallèle à la surface des chaînes et des cycles dans la couche interne.

La figure 5.10 illustre la représentation schématique de l'organisation du C₈mimDCA à l'interface du MoS₂.

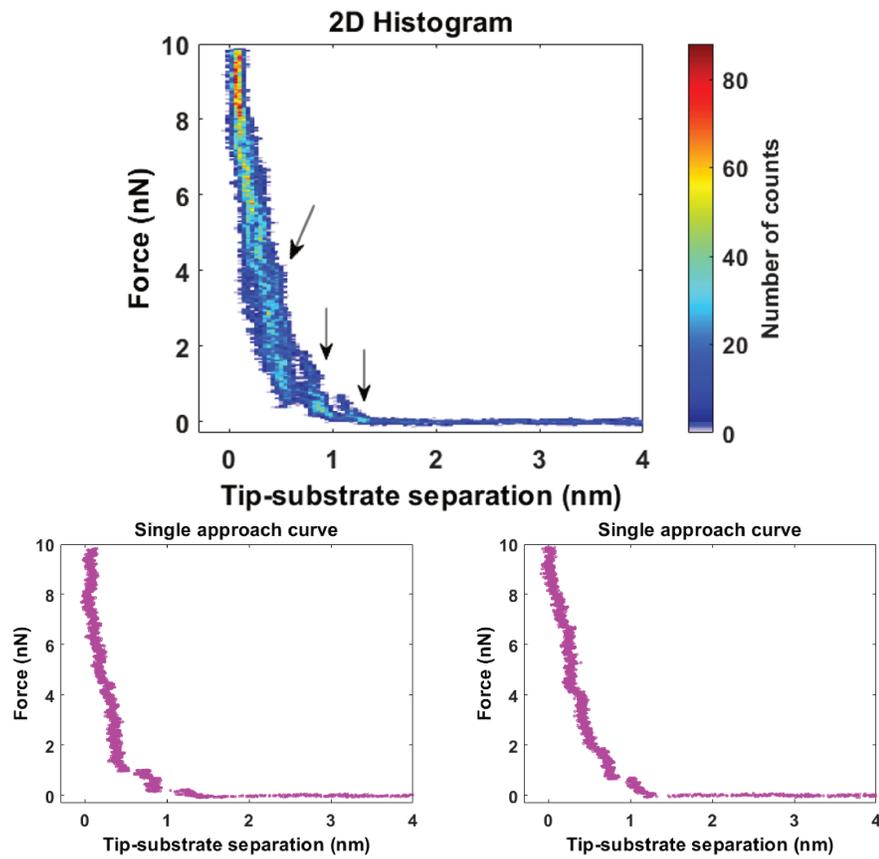


FIGURE 5.8 – En haut : Histogramme 2D construit à partir de 10 courbes d’approche force-distance mesurées dans le système C_8mimDCA sur du MoS_2 . En bas : Courbes individuelles d’approche montrant une organisation du C_8mimDCA sous trois couches à l’interface du MoS_2 avec une variabilité près de l’interface.

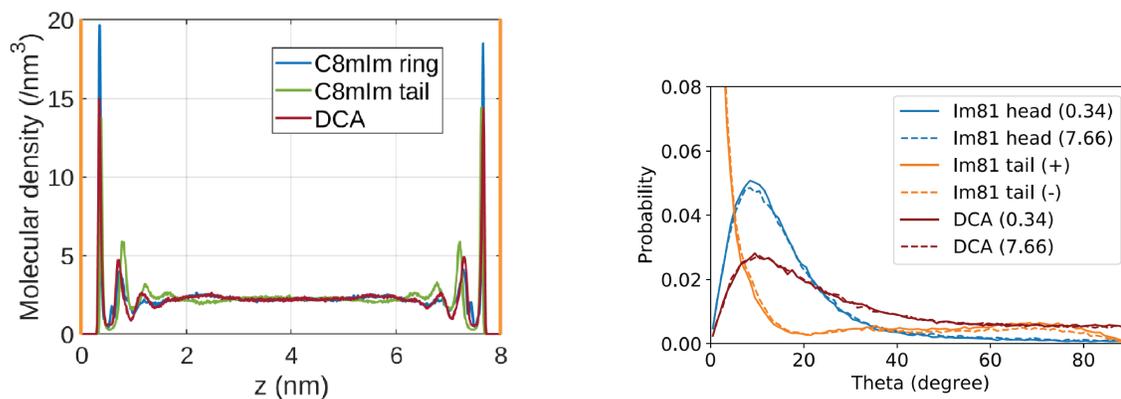


FIGURE 5.9 – Profils de densité et les distributions des centres de masse des anions et des têtes d'imidazolium et des chaînes des cations du C_8mimDCA entre les deux électrodes de MoS_2 .

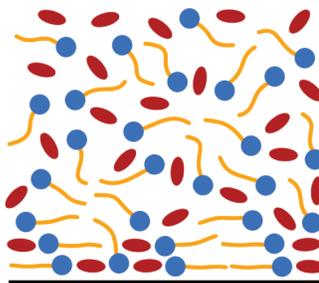


FIGURE 5.10 – Représentation schématique de l'organisation du C_8mimDCA à l'interface du MoS_2 . Les couches sont formées de cations et d'anion avec une orientation parallèle à la surface.

5.2 Évolution temporelle des courbes de force sur du MoS₂

Dans le chapitre 4, les courbes enregistrées sur du Si ont connu une évolution temporelle marquée par l'apparition des bicouches. De la même manière, l'évolution du système C₈mimDCA–MoS₂ a été vérifiée. Des mesures ont été enregistrées après avoir laissé le C₈mimDCA exposé à l'air pendant 18 heures. La teneur en eau du LI a atteint une valeur de 40 000 ppm.

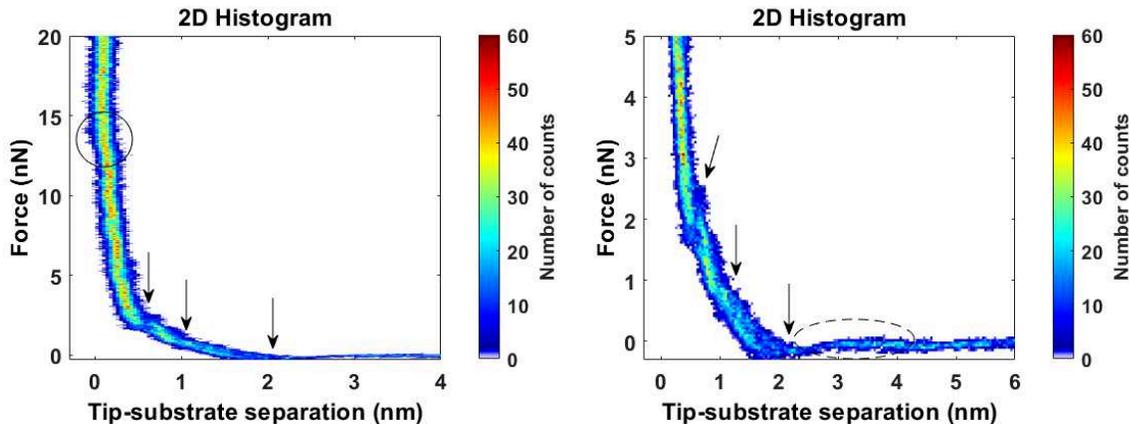


FIGURE 5.11 – Histogramme 2D construit à partir de 10 courbes d'approche mesurées sur du MoS₂. La teneur en eau du C₈mimDCA est de 40 000 ppm.

La figure 5.11 représente les courbes d'approche correspondantes. Elle indique que vers une distance de séparation de 3 nm, la pointe détecte d'une couche épaisse et peu dense (voir figure agrandie à droite), qui n'était pas détectée dans le système sec. Ensuite, sous des séparations plus faibles, la pointe passe par plusieurs couches avant d'atteindre le substrat. Des bicouches denses n'ont pas été observées sur le MoS₂ dans le système humide. Ces résultats suggèrent la présence de la structure mixte qui comprend, vers des séparations relativement élevées, des chaînes alkyles perpendiculaires au substrat qui tendent à former des îlots de bicouches. La ségrégation de domaines polaires et apolaires reste faiblement prononcée à l'inverse des substrats hydrophiles chargés. Sous des faibles séparations, les ions se réorganisent en couches plus fines. Il est important de noter qu'une couche a été éjectée vers une séparation de 0,2 nm, sous une force de 14 nN. Sa faible dimension suggère la présence de molécules d'eau entre le MoS₂ et la pointe. La figure 5.12 illustre l'organisation des ions proposée dans la structure mixte.

Cette organisation semble être similaire à celle détectée dans le système C₁₀mimNTf₂–mica sec, et dans le système C₈mimDCA–silice.

Des simulations ont été menées avec le système C₈mimDCA–MoS₂ en ajoutant 20 000 ppm d'eau. Les résultats sont présentés dans la figure 5.13. Les molécules d'eau ont été modélisées à l'aide du modèle d'eau polarisable (SWM4-NDP).[175] Les profils de densité des ions de C₈mimDCA entre deux surfaces de MoS₂ montrent une asymétrie avec une augmentation de ségrégation de domaines polaires et apolaires à droite, alors que le côté gauche ressemble au système sec. Les profils d'eau suivent les profils des anions et des cycles d'imidazolium. Cela indique que l'eau interagit plus

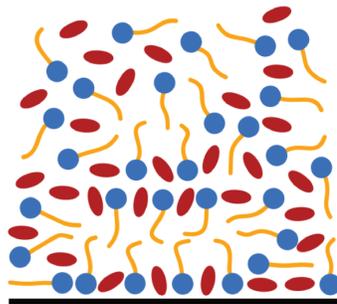


FIGURE 5.12 – Représentation schématique de la structure mixte.

favorablement avec les groupements chargés dans ce système. La distribution angulaire permet de comprendre la variation de la concentration des ions en présence de l'eau. Il a été trouvé que l'eau n'affecte pas l'orientation des groupements chargés (toujours parallèle à la surface), alors qu'elle change l'orientation des chaînes. Les chaînes ont présenté différentes distributions au voisinage des substrats avec une réorientation perpendiculaire pour certaines chaînes proches de la paroi droite. Une ségrégation de domaines polaires et apolaires importante est marquée. La figure 5.14 montre une capture de la cellule de simulation. Elle permet de visualiser la structure mixte révélée par les courbes expérimentales. Ces résultats de DM ont bien validé l'effet d'eau observé en AFM sur la structure de l'EDL.

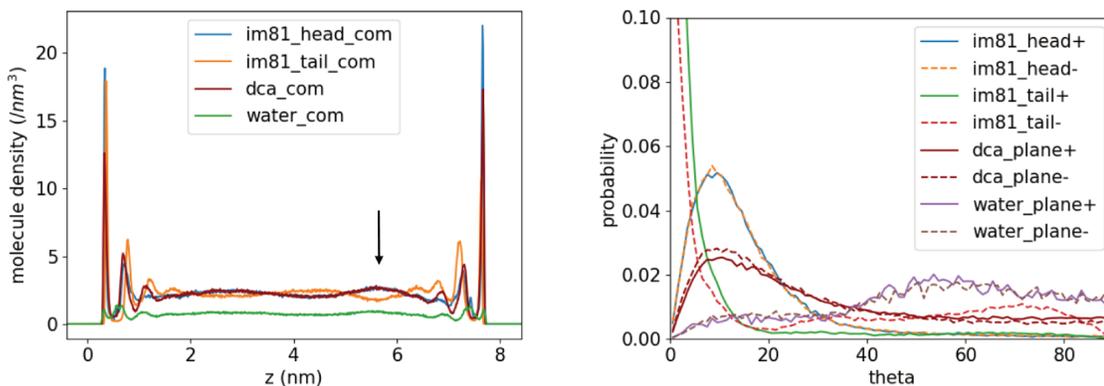


FIGURE 5.13 – Profils de densité des ions de C₈mimDCA et des molécules d'eau entre deux surfaces de MoS₂ avec la distribution angulaire des cycles d'imidazolium, des chaînes, des anions et des molécules d'eau dans la couche interne. Les angles représentés sont les angles entre le plan des cycles d'imidazolium et la surface de MoS₂, entre la chaîne alkyle et la surface et entre les plans des anions et des molécules d'eau et la surface (résultats acquis sur 480 ns à 333 K).

Ces résultats montrent qu'à l'interface du MoS₂, la structure est faiblement affectée par la présence d'eau qui favorise la ségrégation de domaines polaires et apolaires. La conservation des

5.2. ÉVOLUTION TEMPORELLE DES COURBES DE FORCE SUR DU MoS_2

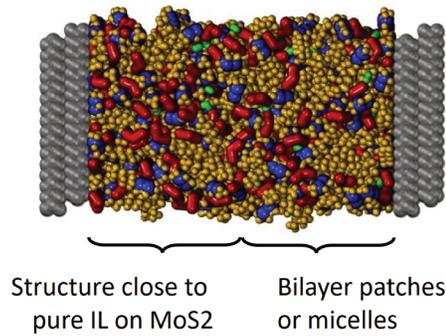


FIGURE 5.14 – Capture de la cellule de simulation du système humide $\text{C}_8\text{mimDCA-MoS}_2$.

couches fines indique que de fortes interactions entre les chaînes alkyles et la surface du MoS_2 sont maintenues dans le système humide.

Pour conclure, trois structures différentes ont été détectées dans ce travail : Sur les substrats polaires et chargés (comme le mica et le silicium oxydé), l'EDL consiste en bicouches cationiques très denses. Sur les substrats hydrophobes (comme le MoS_2 et le silicium), l'EDL consiste en couches fines. Entre les deux, sur les substrats hydrophiles faiblement chargés (comme le mica sec et la silice) ou sur les substrats hydrophobes en présence d'eau (comme le MoS_2 en présence d'eau), l'EDL présente une structure intermédiaire avec des couches fines près de l'interface et une ségrégation de domaines polaire et apolaire loin de l'interface.

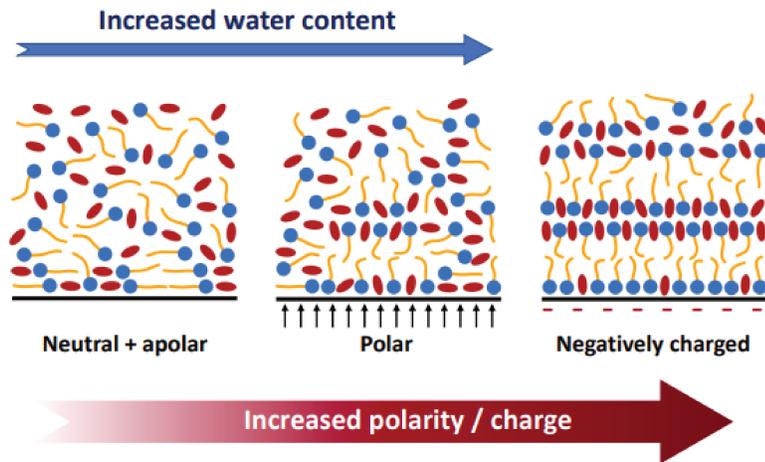


FIGURE 5.15 – Différentes configurations des structures d'EDL détectées dans ce travail.

CHAPITRE 5. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE
MOS₂ PAR AFM

Dans la suite, une étude d’XPS sera présentée afin de mieux comprendre l’interface C₈mimDCA–MoS₂.

Chapitre 6

Étude de la structure interfaciale sur le MoS₂ par XPS

La microscopie AFM a permis de révéler d'importantes caractéristiques sur l'organisation des LI à l'interface du MoS₂. L'XPS permet d'apporter des informations complémentaires d'ordre chimique sur cette organisation. L'analyse quantitative et qualitative des spectres d'XPS permet d'examiner la réactivité de groupements chimiques à l'interface révélant ainsi l'effet du contact du LI sur la structure électronique du MoS₂. Dans ce chapitre, une étude d'XPS à l'interface C₈mimDCA–MoS₂ sera présentée.

6.1 Caractérisation de l'interface C₈mimDCA–MoS₂ par l'XPS

Dans les chapitres précédents, les mesures d'XPS présentées ont permis de caractériser la structure cœur des échantillons. Les échantillons de MoS₂ ont présenté une faible rugosité et une faible oxydation. Dans la suite, d'autres échantillons de MoS₂ seront utilisés. Le LI C₈mimDCA sera privilégié pour son cation plus large et pour la comparaison avec les simulations.

6.1.1 Échantillons de MoS₂

Des nouveaux échantillons de MoS₂ ont été préparés par Cadot *et al.* au sein du CEA. Un empilement de Mo (188 nm)/AlN (20 nm)/Si recuit à 450°C a été utilisé. Dans un four à atmosphère contrôlée (4% H₂, 96% N₂), le Mo a été sulfuré avec des précurseurs de soufre. Ensuite, la couche de MoS₂ a été cristallisée sous une température de 850°C.

Sur ces échantillons, les images de topographie de microscopie AFM en mode contact ont rapporté les valeurs de rugosité : $R_a = 102,5$ pm et $R_q = 136,6$ pm. Elles sont plus faibles que celles mesurées sur les premiers échantillons de MoS₂ ($R_a = 163,5$ pm et $R_q = 194,4$ pm), ce qui fait qu'ils sont plus prometteurs pour les mesures de courbes sous potentiel.

La figure 6.2 montre les photos d'angle de contact prises sur ces surfaces du MoS₂. L'angle de contact d'une goutte d'eau ($V_{\text{goutte}} = 0,4$ mL) est égal est de 74,9°, alors qu'il est égal à 34,7° avec la goutte de C₈mimDCA ($V_{\text{goutte}} = 0,3$ mL). Sur ces échantillons de MoS₂, l'interaction avec du LI est beaucoup plus favorable que celle avec l'eau.

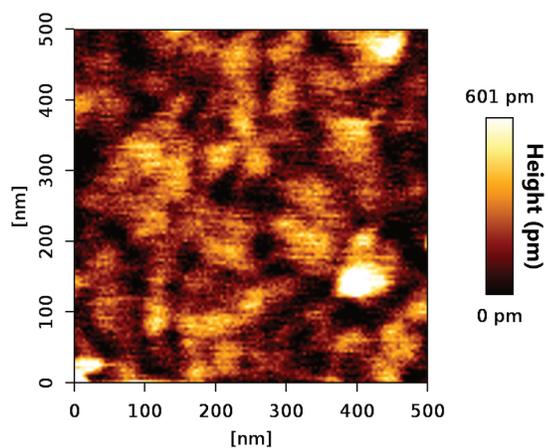


FIGURE 6.1 – Topographie mesurée par microscopie AFM d’une surface de MoS₂-Mo.

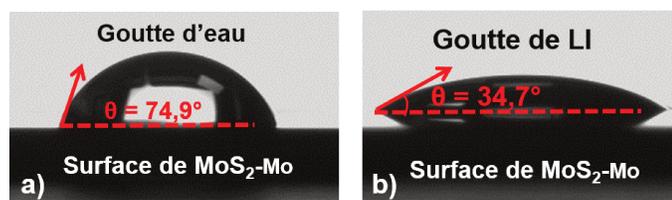


FIGURE 6.2 – Photos d’angle de contact prises sur une surface de MoS₂-Mo : a) d’une goutte d’eau, b) d’une goutte de C₈mimDCA.

6.1. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE C₈MIMDCA–MOS₂ PAR
L'XPS

L'état de surface des échantillons a été aussi analysé par spectroscopie XPS. La figure 6.3 représente le spectre de survol qui montre la présence des éléments Mo, S, O et C. De faibles taux de carbone et d'oxygène ont été détectés provenant d'une contamination atmosphérique.

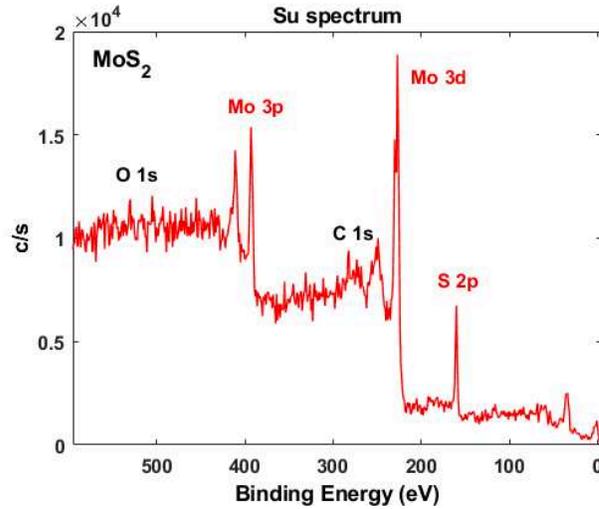


FIGURE 6.3 – Spectre de spectroscopie XPS en survol d'un échantillon de MoS₂-Mo.

La figure 6.4 représente en mode haute résolution, les spectres des niveaux de cœur S 2*p* et Mo 3*d*.

Le spectre S 2*p* révèle un doublet des orbitales (S²⁻ 2*p*_{1/2} et S²⁻ 2*p*_{3/2}) qui correspondent aux ions sulfure du MoS₂. Quant au spectre Mo 3*d*, il montre le doublet des orbitales Mo⁴⁺ 3*d*_{3/2} et Mo⁴⁺ 3*d*_{5/2} du MoS₂ ainsi qu'un autre doublet, vers des énergies plus faibles, associé au Mo_{metal}. Vers les basses énergies, le spectre Mo 3*d* montre une troisième contribution. Celle-ci provient d'une émission d'électrons à partir du niveau de soufre S 2*s* qui se trouve dans MoS₂.

Sous des énergies plus élevées, le spectre ne révèle pas d'oxydation du Mo. Les concentrations relatives sont indiquées dans le tableau 6.1. L'analyse de spectroscopie XPS permet de calculer la stoechiométrie des domaines de MoS₂ : $S/Mo = 1,99$. Cela permet de fournir des informations sur la coordination des atomes S et Mo dans l'échantillon.

Mo (MoS ₂)	Mo (metal)	S 2s
26,9 %	15,0 %	4,6 %

TABLE 6.1 – Répartition des concentrations des pics détectés dans le spectre Mo 3*d* de la figure 6.4.

Vu la bonne qualité des ces échantillons, ils ont été utilisés pour les mesures de spectroscopie XPS à l'interface. Dans la suite, nous présenterons les protocoles qu'on a testés afin de caractériser l'interface du C₈mimDCA près de ces échantillons de MoS₂.

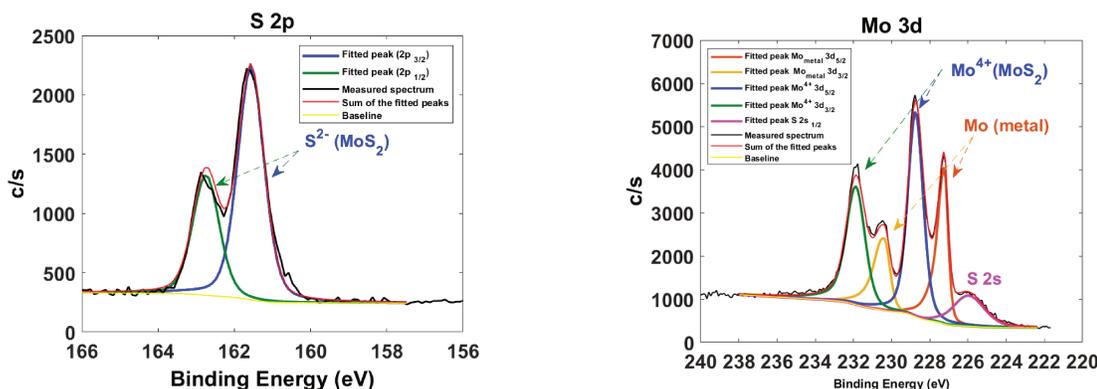


FIGURE 6.4 – Spectres de spectroscopie XPS de haute résolution des niveaux de cœur S $2p$ et Mo $3d$.

6.1.2 Caractérisation par variation de l'angle de collecte des photoélectrons de la spectroscopie

Les premiers essais de caractérisation de l'interface ont fait recours à la variation de l'angle de collecte des photoélectrons. Une goutte de C_8mimDCA a été déposée sur du MoS_2 . Ensuite, elle a été étalée avec une lame microscopique dans le but d'obtenir des couches fines.

Des spectres de survol ont été enregistrés sous les angles suivants : 10° , 25° , 45° et 80° . Les profondeurs d'analyse correspondantes sont indiquées dans le tableau 6.2 suivant :

Angle θ	Profondeur d'analyse (nm)
10°	~ 1.6
25°	~ 3.8
45°	~ 6.4
80°	~ 8.9

TABLE 6.2 – Profondeurs d'analyse dans une couche de LI en fonction des angles θ choisis.

Comme indiqué dans le tableau 6.2, la variation de l'angle de collecte des photoélectrons permet de sonder la structure chimique des LI entre 1 et 9 nm de profondeur depuis la surface.

La figure 6.5 montre les spectres de survol enregistrés pour les différentes profondeurs sondées. L'analyse de ces spectres ne permet pas de mettre en évidence la présence des pics caractéristiques du substrat MoS_2 .

Une analyse détaillée des spectres de haute résolution des niveaux de cœur C $1s$ et N $1s$ est reportée dans la figure 6.6. Les résultats sont montrés dans les tableaux 6.3.

L'analyse des spectres de cœur C $1s$ et N $1s$ en fonction de l'angle de détection, ne montre pas de variation des E_l . L'analyse quantitative des rapports $\text{C}_{\text{alkyl}}/\text{C}_{\text{hetero}}$ montre une légère variation entre la surface et le volume du LI. Cela pourrait trouver origine dans le caractère hydrophobe des longues chaînes alkyles qui s'orientent vers le vide. Les rapports $\text{N}_{\text{cation}}/\text{N}_{\text{anion}}$ sont presque conservés indiquant un maintien de neutralité de charge dans le LI.

6.1. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE C₈MIMDCA–MOS₂ PAR L'XPS

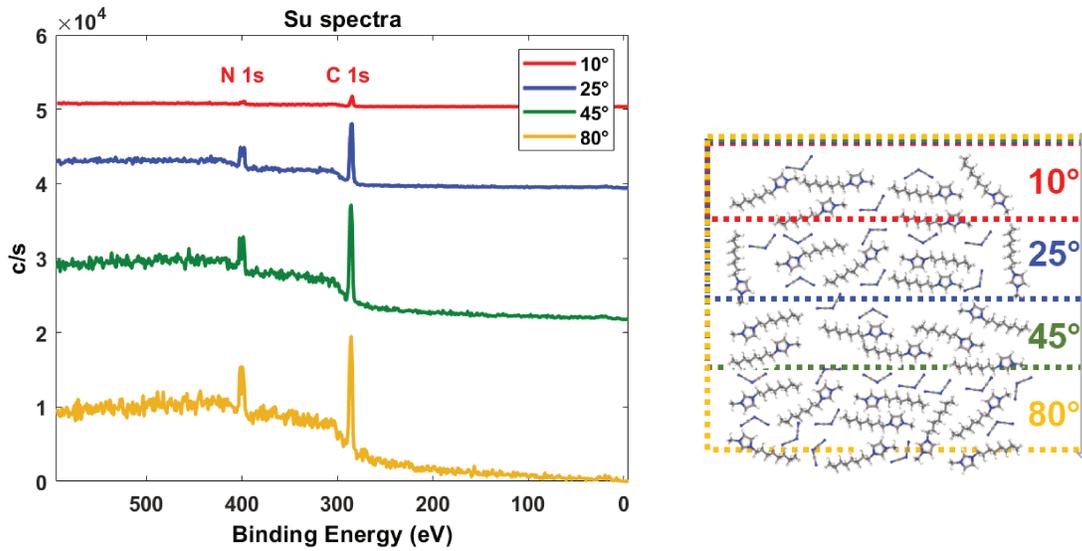


FIGURE 6.5 – Spectres de survol enregistrés sous les différents angles avec un schéma représentatif des couches correspondantes sondées.

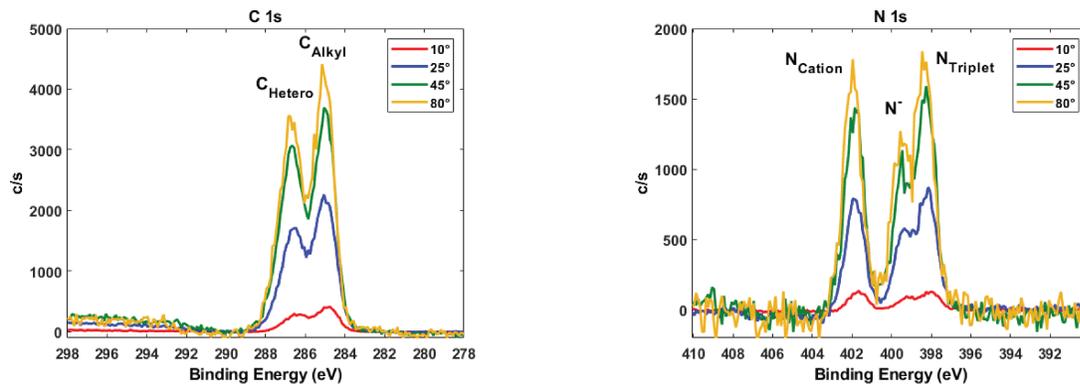


FIGURE 6.6 – Spectres de spectroscopie XPS de haute résolution des niveaux de cœur C 1s et N 1s sous les différents angles choisis.

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE MoS_2 PAR XPS

Angle	Pic	E_l (eV)	%
10°	C_{alkyl}	284,7	36,3
	C_{hetero}	286,3	37,7
25°	C_{alkyl}	284,7	35,3
	C_{hetero}	286,4	36,7
45°	C_{alkyl}	284,8	33,2
	C_{hetero}	286,5	41,5
80°	C_{alkyl}	284,7	31,3
	C_{hetero}	286,4	41,3

Angle	Pic	E_l (eV)	%
10°	$\text{N}_{\text{triplet}}$	398,0	9,1
	N^-	399,2	7,1
	N_{cation}	401,6	9,8
25°	$\text{N}_{\text{triplet}}$	398,0	9,9
	N^-	399,3	7,5
	N_{cation}	401,6	10,6
45°	$\text{N}_{\text{triplet}}$	398,0	10,2
	N^-	399,3	5,9
	N_{cation}	401,6	9,2
80°	$\text{N}_{\text{triplet}}$	398,0	7,9
	N^-	399,3	8,1
	N_{cation}	401,6	11,3

TABLE 6.3 – Tableau montrant les valeurs de l' E_l et de la concentration des pics de C 1s et N 1s sous les différents angles choisis.

Ces mesures ont permis de caractériser des couches épaisses de LI. Le MoS_2 n'a pas pu être détecté. Cette approche ne semble pas donc efficace pour étudier l'interface $\text{C}_8\text{mimDCA}-\text{MoS}_2$.

6.1.3 Confinement du LI entre des lames de verre

Le deuxième test d'étalement du LI utilisé consiste à confiner le C_8mimDCA entre deux lames microscopiques collées sur le substrat MoS_2 . Séparées de quelques mm, les lames peuvent présenter une surface incurvée de LI sur leur paroi. Le faisceau a été donc focalisé sur le LI entre les lames dans le but de sonder les couches fines formées (voir figure 6.7).

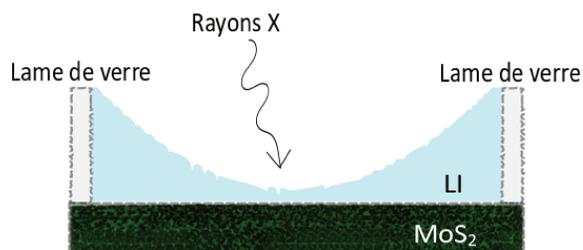


FIGURE 6.7 – Schéma représentant le confinement du LI entre deux lames de verre. Le faisceau de rayons X est focalisé vers le centre.

Les mesures d'XPS ont été effectuées à plusieurs zones entre les lames. La figure 6.8 montre trois spectres de survol acquis autour des points 1, 2 et 3. Comme montré sur le spectre enregistré sur le point 1, les éléments détectés sont C et N. Cela indique qu'autour du point 1, on sonde une couche épaisse de LI sans pouvoir atteindre le substrat. Le spectre enregistré sur le point 2 montre des pics caractéristiques du MoS_2 . Compte tenu la profondeur d'analyse en spectroscopie XPS, la présence des pics C 1s, N 1s, Mo 3d et S 2p suggère que cette zone sondée contient une couche mince de LI.

6.1. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE $C_8MIMDCA-MOS_2$ PAR L'XPS

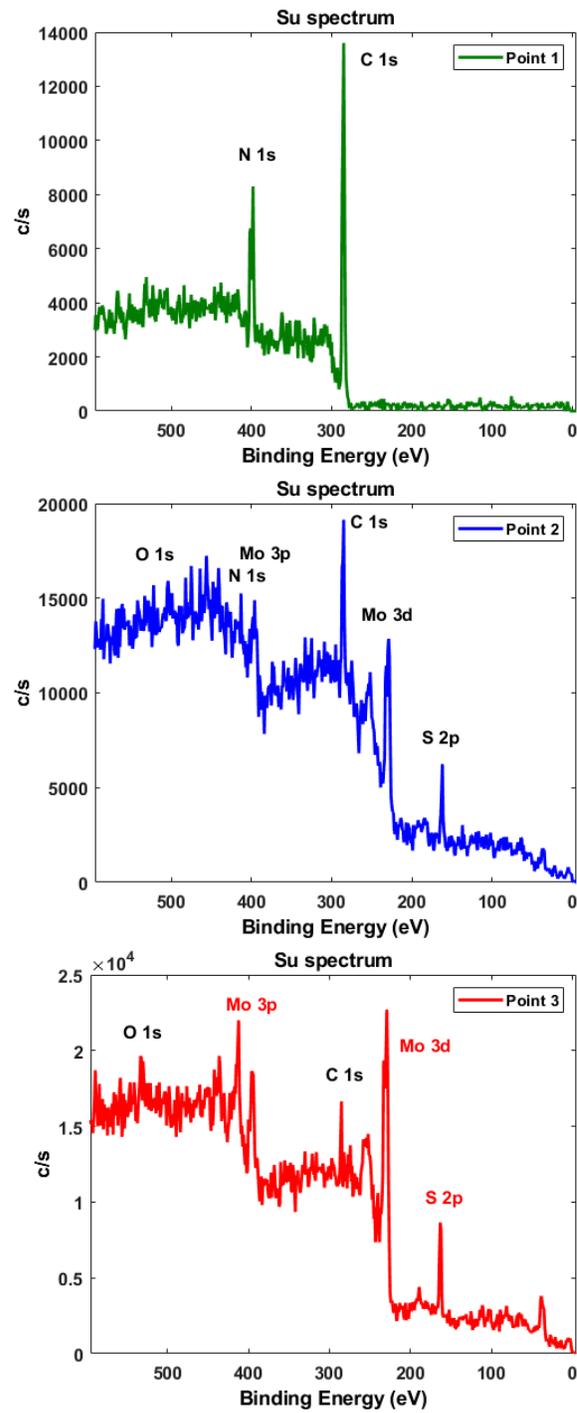


FIGURE 6.8 – Spectres de survol obtenus autour des points 1, 2 et 3 se trouvant entre les lames.

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE MoS_2 PAR XPS

Néanmoins, le spectre détecté autour d'un point 3, bien qu'il indique la détection des éléments Mo, S et C, ne montre pas de pic d'azote.

Afin d'élucider l'absence de l'azote sur le dernier spectre, les spectres de haute résolution ont été examinés. La figure 6.9 montre la superposition des trois points dans les spectres C 1s, N 1s, S 2p et Mo 3d.

Les spectres correspondants à l'acquisition autour du point 3, coloré en rouge, indiquent la présence de S 2p et Mo 3d signature des éléments du MoS_2 mais la région du spectre N 1s ne montre pas les pics associés au LI. Ainsi, le LI n'a pas été détecté dans cette zone. La faible quantité de C est donc due à une contamination de surface.

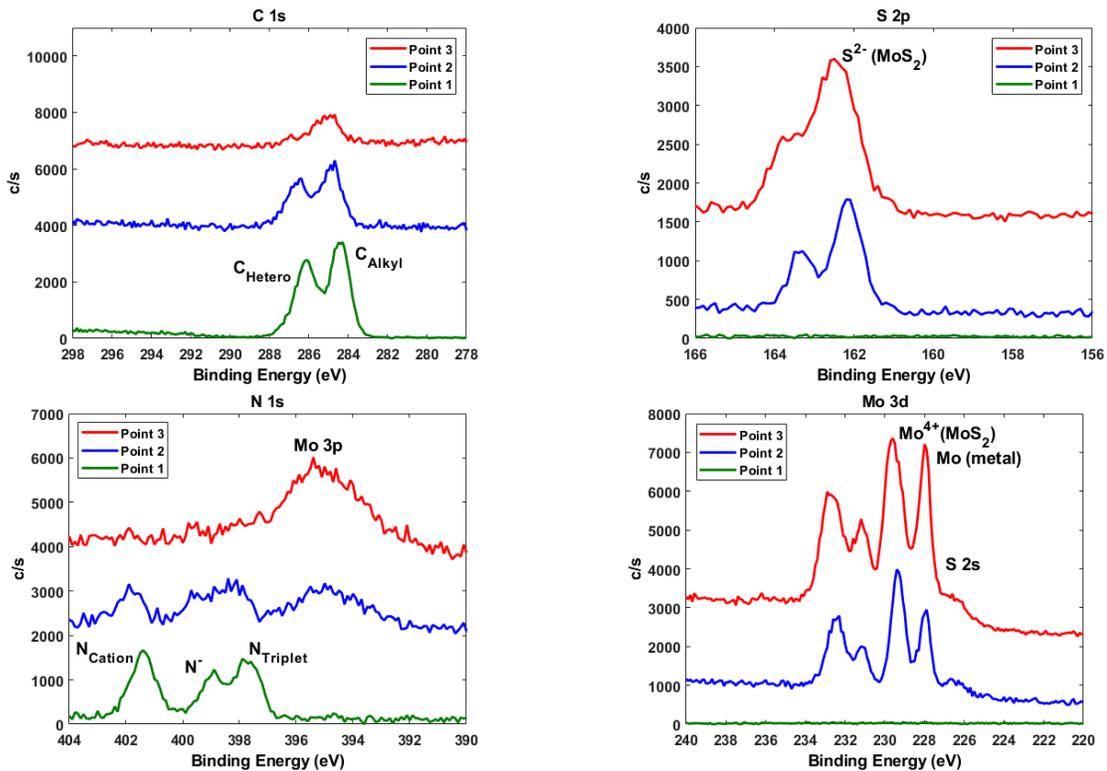


FIGURE 6.9 – Spectres de spectroscopie XPS de haute résolution des niveaux C 1s, N 1s, Mo 3d et S 2p. Chaque spectre contient la superposition des signaux obtenus sur les points 1, 2 et 3.

Ce résultat est important et suggère que l'étalement du LI entre les deux lames n'a pas été complètement optimisé. La figure 6.10 illustre un étalement possible. Elle propose que le LI s'est agrégé entre les lames et a donné des gouttelettes au lieu d'une couche homogène sur le MoS_2 . Suite à une telle répartition, une coexistence des quatre éléments pourrait être le résultat d'une zone mixte sondée. Cela n'a pas donc permis d'étudier l'interface.

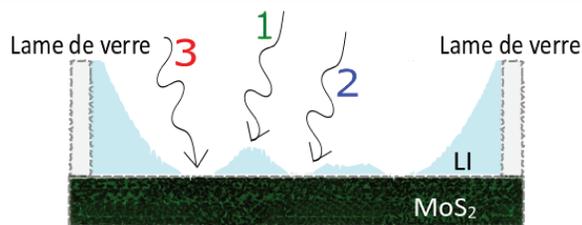


FIGURE 6.10 – Schéma illustrant les zones sondées autour des points 1, 2 et 3.

6.1.4 Confinement du LI entre les mailles d'une grille de microscope électronique à transmission

Pour éviter une disparité dans la mesure et pour pouvoir confiner des couches fines de LI sans perdre la mouillabilité du film pendant l'acquisition XPS, une goutte de LI de quelques μL a été confinée par étalement sur une grille de microscope électronique à transmission (TEM) déposée sur un substrat de MoS₂. Ainsi, la grille TEM, contenant 200 mailles de 74 μm de largeur chacune, permet de confiner le LI entre ses mailles.

La figure 6.11 montre le schéma d'une grille TEM avec une image électronique secondaire induite par rayons X (SXI) qui permettent de focaliser le faisceau de rayons X avec précision à l'intérieur de la maille. Le diamètre du faisceau X a été réduit à 50 μm pour sonder la structure chimique des films de LI à l'intérieur des mailles de la grille.

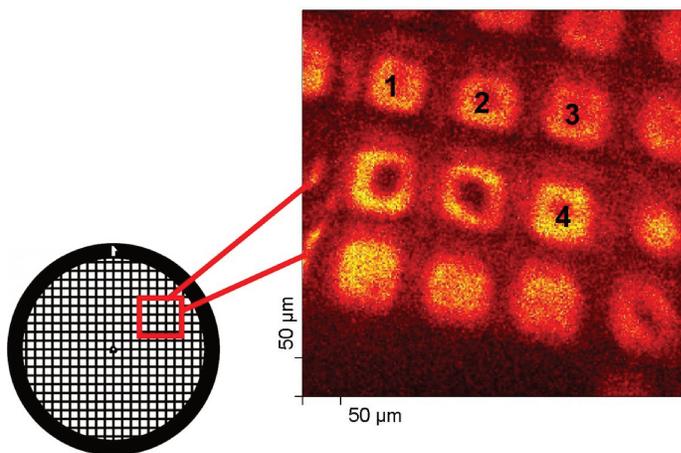


FIGURE 6.11 – Image SXI enregistrée entre les fils d'une grille contenant 200 mailles. Les points 1, 2, 3 et 4 entre les mailles indiquent les zones sondées par spectroscopie XPS.

Sur l'image SXI, des zones avec un contraste de couleur jaune orangé sont montrées. Elles indiquent le confinement du LI entre les mailles. Les mesures de spectroscopie XPS ont été faites sur les zones numérotées 1, 2, 3 et 4.

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE MoS_2 PAR XPS

La figure 6.12 montre la superposition des spectres de survol enregistrés sur ces quatre points. Ces spectres ont indiqué la détection des éléments C, N, Mo, S et O, un résultat qui est prometteur pour l'étude de l'interface $\text{C}_8\text{mimDCA}-\text{MoS}_2$.

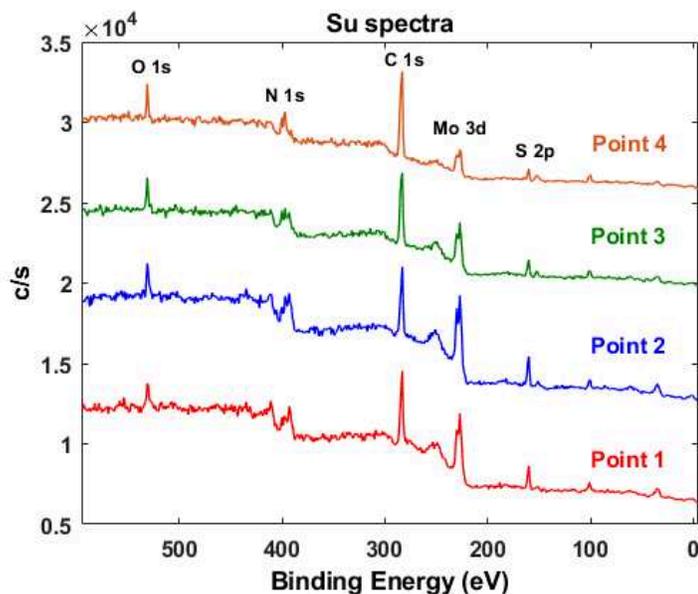


FIGURE 6.12 – Spectre d’XPS montrant la superposition des spectres de survol enregistrés sur les 4 points.

6.2 Caractérisation de l’interface par confinement du LI

Vu la détection des quatre éléments sur plusieurs spectres de survol, une analyse a été faite sur les spectres de haute résolution.

La figure 6.13 présente les spectres $\text{C } 1s$, $\text{N } 1s$, $\text{S } 2p$ et $\text{Mo } 3d$ enregistrés sur une zone entre les mailles. Notons que ces spectres ont présenté des profils similaires sur les quatre zones.

Le spectre $\text{C } 1s$ a été décomposé avec les mêmes contributions C_{alkyl} et C_{hetero} du cœur du C_8mimDCA (chapitre 2). Les valeurs des E_l , des concentrations atomiques et des largeurs à mi-hauteur ont été comparées à celles du cœur du LI. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.4.

Les E_l des pics C_{alkyl} et C_{hetero} ont été détectés sous les mêmes valeurs que celles du cœur du LI. Cependant, leur concentration atomique a marqué une importante évolution : la concentration de C_{alkyl} a augmenté de 34,4% à 41,8% alors que celle de C_{hetero} a diminué de 39,5% à 19,9%. Les valeurs des largeurs à mi-hauteur indiquent que les pics sont plus larges à l’interface, notamment celle de C_{hetero} .

Cette comparaison a permis de valider des changements significatifs à l’interface. L’augmentation de la concentration de C_{alkyl} indique que la répartition des ions a changé au voisinage du MoS_2 suggérant une interface riche en chaînes alkyles. De plus, l’élargissement du pic C_{hetero} indique un

6.2. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE PAR CONFINEMENT DU LI

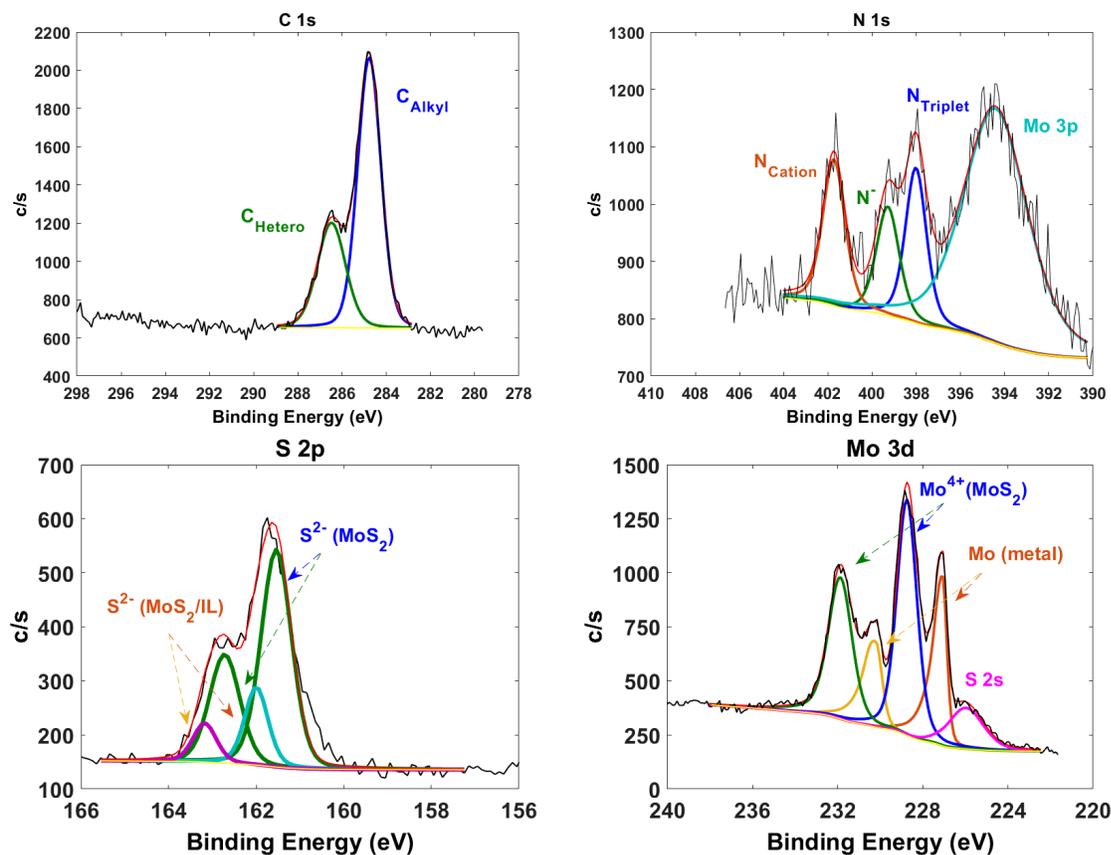


FIGURE 6.13 – Spectres de haute résolution des niveaux $C\ 1s$, $N\ 1s$, $S\ 2p$ et $Mo\ 3d$ enregistrés sur une zone entre les mailles de la grille.

$C\ 1s$	Pic	E_l (eV)	%	FWHM (eV)
Cœur de $C_8mimDCA$	C_{alkyl}	284,8	34,4	1,13
	C_{hetero}	286,4	39,5	1,13
Interface	C_{alkyl}	284,8	41,8	1,22
	C_{hetero}	286,5	19,9	1,52

TABLE 6.4 – Tableau montrant les valeurs des E_l , des concentrations atomiques et des largeurs à mi-hauteur des pics de $C\ 1s$.

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE
MOS₂ PAR XPS

changement de la structure électronique des atomes C des cycles d'imidazolium au contact avec MoS₂.

Passant au spectre N 1s, le spectre a présenté le pic associé à l'orbitale Mo 3p validant que le substrat a été sondé. Les résultats de la décomposition sont montrés dans le tableau 6.5. Les E_l sont conservées pour les trois contributions. Quant à leur concentration atomique, elle a augmenté pour les atomes N de l'anion. Les pics ont été aussi détectés avec un élargissement, ce qui suggère de fortes interactions entre le LI et le MoS₂.

N 1s	Pic	E_l (eV)	%	FWHM (eV)
Cœur de C₈mimDCA	N _{triplet}	398,1	10,4	1,02
	N ⁻	399,3	5,4	0,91
	N _{cation}	401,8	10,3	1,01
Interface	N _{triplet}	398,0	15,1	1,13
	N ⁻	399,3	11,9	1,22
	N _{cation}	401,8	11,4	1,19
	Mo 3p	394,4		

TABLE 6.5 – Tableau montrant les valeurs des E_l , des concentrations et des largeurs à mi-hauteur des pics de N 1s.

À part les changements observés sur les éléments du LI, l'analyse des spectres S 2p et Mo 3d du MoS₂ a révélé des changements au niveau du substrat. Comme montré sur la figure 6.13, la décomposition du spectre S 2p enregistrée à l'interface nécessite le rajout d'un deuxième doublet vers les hautes énergies de liaisons, signature d'une oxydation partielle des atomes de soufre après contact avec le LI. Cela peut trouver origine d'un transfert de charge des ions S²⁻ vers le LI.

Par quantification, il a été trouvé que ce doublet a été détecté sous une concentration relative de 22,4 % validant la fait qu'une partie considérable des ions S²⁻ a interagit avec le LI.

Une décomposition, qui ne prend pas en compte la présence d'un deuxième doublet est présentée en annexe D.1. Les résultats ont montré que les pics du doublet sont beaucoup plus larges que ceux du cœur du matériau, validant le changement d'environnement chimique des atomes S.

L'effet du LI a été également observé sur les atomes de Mo. Le spectre Mo 3d, décomposé de la même façon que celui du cœur de MoS₂, a montré un faible élargissement de pics associés aux ions Mo⁴⁺ dans MoS₂ (voir le tableau 6.6).

Mo 3d	Pic	E_l (eV)	%	FWHM
cœur de MoS₂	MoS ₂	231,9-228,8	26,9	1,1-0,9
	Mo metal	230,4-227,2	15,0	0,7-0,5
	S 2s	226,0	4,6	1,9
Interface	MoS ₂	231,9-228,8	28,4	1,3-1,1
	Mo metal	230,2-227,1	15,1	0,7-0,5
	S 2s	226,0	4,9	1,9

TABLE 6.6 – Tableau montrant les valeurs des E_l , des concentrations et des largeurs à mi-hauteur des pics de Mo 3d.

6.2.1 Comparaison avec des résultats de calculs de théorie de la fonctionnelle de densité

Pour mieux comprendre les changements opérés au niveaux des spectres de haute résolution à l'interface $C_8mimDCA-MoS_2$, des calculs de théorie de la DFT ont été réalisés par Minh Kim et Sébastien Lebègue de l'université de Lorraine. Les calculs de DFT ont été effectués avec le code VASP (Vienna ab initio Simulation Package) en utilisant la méthode PAW (projector-augmented wave). [176–180]. Les E_I des atomes ont été calculées by the initial-state approximation [181]. Les profils des pics ont été déterminés selon la méthode de DFT+WW [182].

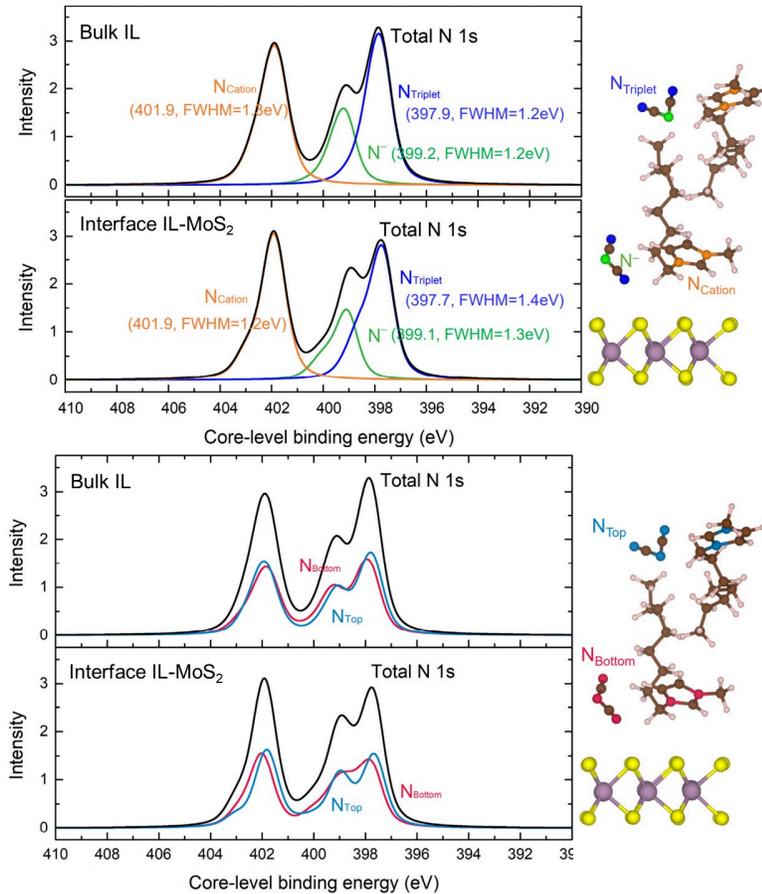


FIGURE 6.14 – La figure en haut montre les spectres $N\ 1s$ obtenus par calcul DFT avec la simulation de deux paires d'ions de $C_8mimDCA$ (spectre en haut), et de deux paires d'ions à l'interface du MoS_2 (spectre en bas) avec une décomposition similaire à celle du spectre expérimental. La figure en bas représente les spectres avec une autre décomposition qui ne considère pas les trois composantes des atomes N mais considère leur position dans la cellule de simulation.

La cellule de simulations comprend deux paires d'ions de $C_8mimDCA$ et une monocouche de

CHAPITRE 6. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE MoS_2 PAR XPS

MoS_2 . La figure 6.14 montre la distribution des atomes N 1s dans le cœur du LI ainsi qu'à l'interface du MoS_2 . La figure en haut représente dans cette distribution les trois composantes, trouvées expérimentalement, N_{cation} , N^- et $N_{triplet}$, alors que la figure en bas, représente les profils de N_{Bottom} et N_{Top} . N_{Bottom} est une composante liée aux atomes N, colorés en rouge, se trouvant dans la paire d'ions près du MoS_2 et N_{Top} est liée aux atomes N de la deuxième paire d'ions.

Les résultats de simulation ont montré qu'en passant à l'interface les valeurs des E_l calculées ne changent pas, alors que la distribution des atomes diffère de celles du cœur du LI, notamment les atomes N du DCA. Côté cationique, un décalage de pics entre N_{Bottom} et N_{Top} a été observé suggérant des interactions électrostatiques et de vdW entre le cycle d'imidazolium et le MoS_2 . Un bon accord avec les résultats de spectroscopie XPS a été ainsi signalé.

Les calculs sur les niveaux Mo 3d et S 2p ont montré un élargissement de pics. La figure 6.15 montre que les pics de S 2p et de Mo 3d s'élargissent d'environ 1,0 eV, validant l'élargissement des doublets de spectroscopie XPS. De plus, il a été trouvé que les atomes S des deux plans interviennent, indiquant de fortes interactions entre les plans de MoS_2 et le LI.

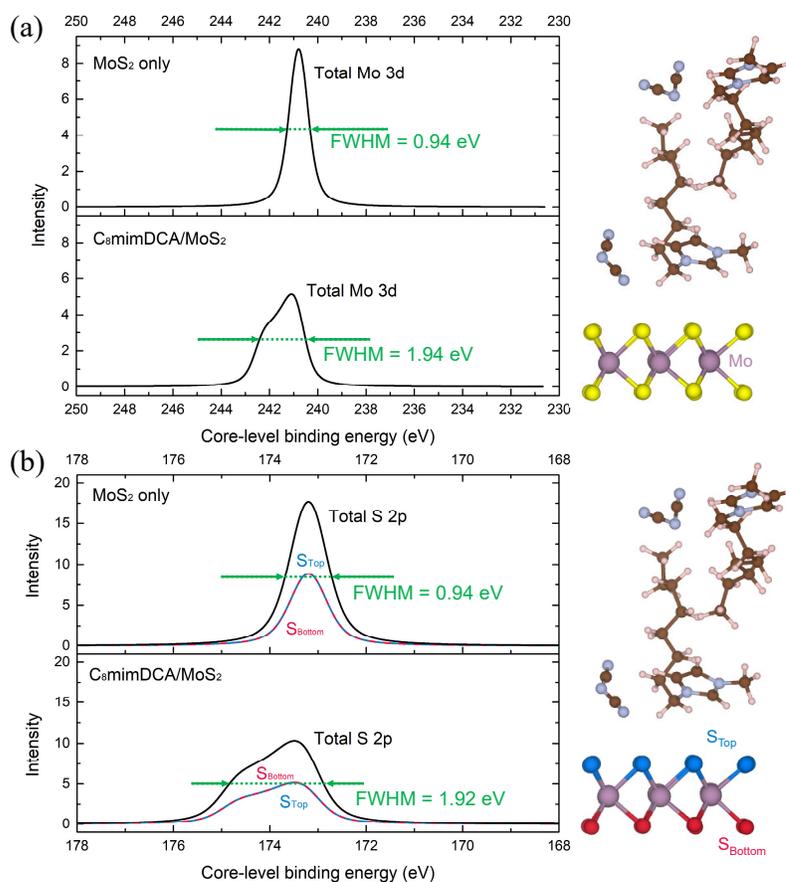


FIGURE 6.15 – Spectres des niveaux Mo 3d et S 2p obtenus par calcul DFT.

Dans le but de quantifier le transfert de charge entre le LI et le MoS_2 , une analyse de charge

6.2. CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE PAR CONFINEMENT DU LI

Bader a été menée sur ce système. Elle permet de déterminer la différence de densité électronique ($\Delta\rho$). Elle a été calculée par :

$$\Delta\rho = \rho(LI/MoS_2) - \rho(LI) - \rho(MoS_2)$$

Sur la figure 6.16, la couleur jaune indique une accumulation d'électrons et la couleur bleue indique un appauvrissement d'électrons. Les résultats de différence de densité de charge montrent que sous deux séparations différentes entre les ions et le MoS₂, le transfert de charge n'est pas uniforme.

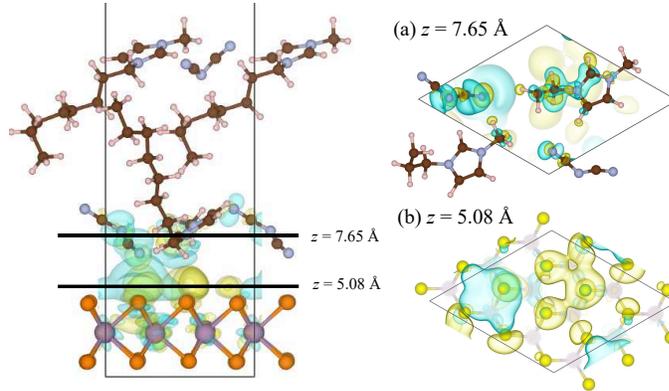


FIGURE 6.16 – Représentation de l'interface C₈mimDCA-MoS₂ illustrant les différences de densité de charge.

En conclusion, les résultats de spectroscopie XPS et les calculs de DFT ont montré, par des changements sur les niveaux de cœur des éléments, un transfert de charge du MoS₂ dans le LI. De fortes interactions non covalentes ont été identifiées entre les cycles d'imidazolium et les plans du MoS₂. Ce phénomène peut avoir des conséquences importantes sur le fonctionnement des dispositifs à base de LI et MoS₂. Il serait donc intéressant d'exploiter l'effet de ce transfert de charge par des caractérisations électriques et d'approfondir la compréhension des comportements électroniques de l'interface.

6.2.2 Conclusion sur l'étude interfaciale sur le MoS₂

Les études présentées dans ce chapitre ont permis d'apporter une amélioration dans la compréhension de l'interface entre les LI et le MoS₂. Le couplage des résultats des quatre techniques utilisées (la microscopie AFM, la spectroscopie XPS, la dynamique moléculaire et les calculs de DFT) permet de caractériser la structure de l'EDL : Il a été montré qu'elle consiste en couches fines de LI composées de cations et d'anions orientés parallèlement au MoS₂ avec de fortes interactions entre les cations et le MoS₂. Même si le matériau n'est pas chargé, un phénomène de transfert de charge du MoS₂ dans le C₈mimDCA a été détecté.

Ce chapitre a ainsi présenté une fondation solide pour la caractérisation de l'interface LI-MoS₂ afin d'aller plus loin pour exploiter les propriétés caractéristiques de l'EDL. Dans la suite, l'étude interfaciale sera complétée par une analyse structurale sous l'effet du potentiel.

Chapitre 7

Étude de la structure interfaciale sous application de potentiel

Après avoir caractérisé l'organisation des ions $C_8mimDCA$ à l'interface du MoS_2 , il est maintenant nécessaire d'étudier son éventuelle modification sous l'effet de l'application de potentiel sur les échantillons de MoS_2 -Mo.

7.1 Adaptation du rayon de courbure de la pointe

En microscopie AFM, la précision des mesures est fortement corrélée au rayon de courbure de la pointe. La surface de contact pointe-ions peut préciser la résolution spatiale. Comme il a été mentionné dans le chapitre 3, une pointe fine reflète au mieux l'organisation réelle des ions à l'interface du substrat. Ceci justifie le choix des pointes fines dans les mesures précédentes avec $R < 7$ nm. Cependant, il se peut que la finesse des pointes soit moins adaptée aux systèmes LI- MoS_2 du fait qu'ils présentent une variabilité de structures dans le plan parallèle à la surface.

7.1.1 Choix du rayon de courbure

Assurant une surface de contact plus grande, une pointe moins fine permet de moyennner spatialement les conformations des ions sur une zone plus large. Ceci peut permettre d'obtenir une organisation plus stable et par suite des courbes plus reproductibles. Par contre, une pointe très large pourrait rencontrer des aspérités, ce qui dégraderait mécaniquement la détection des couches.

Afin de choisir le rayon de courbure, la figure 7.1 présente un raisonnement géométrique qui illustre le contact d'une pointe sphérique avec une surface. Ainsi, l'aire de la zone effective sondée peut être estimée par l'équation suivante :

$$R_{zone} \approx \sqrt{2 \times R \times d_{portée}} \quad (7.1.1)$$

avec R le rayon de la pointe, R_{zone} le rayon de la zone sondée et $d_{portée}$ la portée des forces d'interaction.

D'après les mesures de courbes précédentes, la portée des forces de solvation était au plus de 7 nm. D'autre part, vu les aspérités des nouveaux échantillons de MoS_2 , un R_{zone} égal à 40 nm

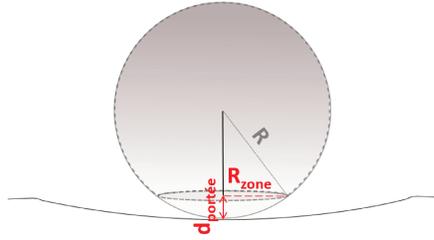


FIGURE 7.1 – Représentation schématique qui illustre un contact entre une pointe sphérique de rayon R et une surface.

permettrait de sonder une zone lisse. Pour toutes ces raisons, une valeur convenable pour le rayon de la pointe est $R = 30$ nm.

Les sondes *Biosphere B30-FM* de rayon contrôlé 30 nm ont donc été testées. Ces pointes sont sphériques, de matériau carbone à haute densité (HDC). Quant au choix de la constante de raideur du levier, les mesures acquises avec les pointes fines ont montré que la gamme de la constante de raideur $k=0,3 \text{ N m}^{-1}$ était bien adaptée à la structuration des LI. Ainsi, pour conserver l'ordre de l'énergie d'interaction entre la pointe et la surface ($E = F/R$) et pour s'approcher du catalogue des constructeurs, les leviers pré-calibrés à $k=2,8 \text{ N m}^{-1}$ ont été commandés et utilisés.

Les spécifications de ces leviers sont détaillées dans le tableau suivant :

Forme	Longueur	Largeur	Épaisseur	Constante de raideur k	Fréquence de résonance
Poutre	225 μm	28 μm	3 μm	2,8 N m^{-1}	75 kHz

TABLE 7.1 – Spécifications des sondes de microscopie AFM *Biosphere B30-FM*.

7.1.2 Présentation des résultats avec les pointes de rayon 30 nm

Des courbes d'approche ont été acquises dans le C_8mimDCA à l'interface des nouveaux échantillons de MoS_2 . Différents setpoints ont été exploités afin de voir si des couches apparaissent sous des forces plus élevées avec ces pointes. La constante de raideur du levier calibrée était égale à $1,9 \text{ N m}^{-1}$. L'histogramme 2D des courbes obtenues acquises sous un setpoint de 15 nN est montré sur la figure 7.2.

Les courbes de la série semblent être plus reproductibles que celles acquises avec les pointes fines. La pointe rencontre quatre couche sous des niveaux de force et des séparations plus clairs. Les couches sont détectées autour des forces de 0,5 nN, 0,5 nN, 2 nN et 7 nN et des séparations respectivement correspondantes vers 1,4 nm, 1 nm, vers 0,7 nm et vers 0,3 nm.

Avec l'utilisation des pointes de rayon de courbure élevé, la représentation statistique s'est améliorée. La largeur fine de l'histogramme montre un bon degré de ressemblance entre les courbes. La pointe de 30 nm a permis la détection des couches d'ions sous un arrangement plus moyenné et plus stable.

La qualité accrue de ces résultats permet d'extraire plus précisément les épaisseurs des couches détectées. L'analyse consiste à tracer un histogramme qui reporte, pour chaque séparation pointe-

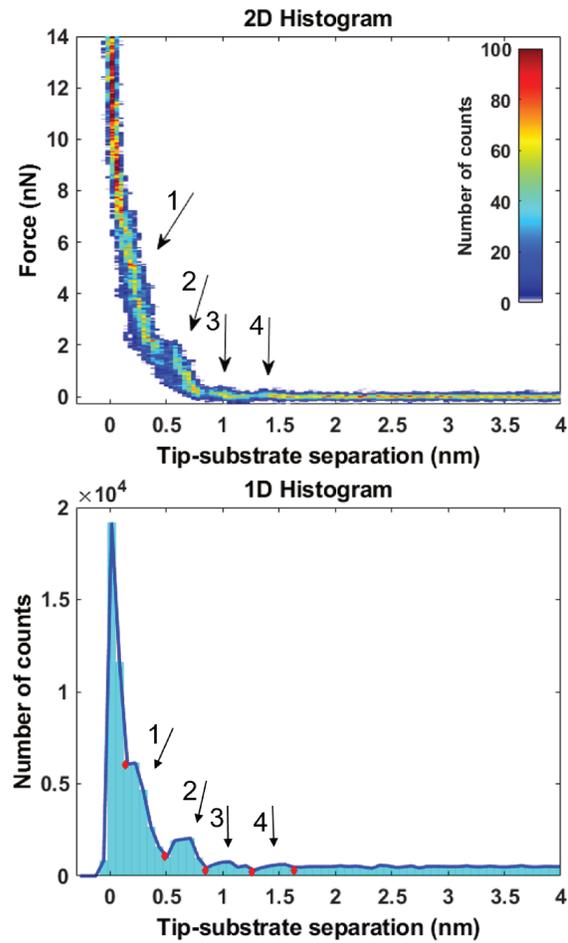


FIGURE 7.2 – Histogrammes obtenus sur une série de 10 courbes enregistrée avec le rayon de 30 nm sous un setpoint de 15 nN. En haut, l’histogramme 2D et en bas l’histogramme de séparation 1D. Les points rouges désignent les minima de l’histogramme 1D.

substrat, le nombre de points de mesure enregistrés. Le profil obtenu est la projection de l'histogramme 2D sur l'axe des séparations. Que peut apporter ce profil ?

Cet histogramme permet de délimiter le début et la fin d'une couche. En effet, la densité de points, sous une même séparation, dépend de la déflexion du levier (de la variation de F/k). Lorsque la pointe entre en contact avec une couche, elle reste sous une séparation presque constante jusqu'à la dépasser. Ce comportement conduit à enregistrer un nombre plus élevé de points autour d'une même séparation. Cela se traduit, sur l'histogramme 1D, par un pic ou une bosse.

Entre ces bosses, le profil de l'histogramme 1D montre des minima qui indiquent une faible densité de points lors de l'éjection d'une couche. En effet, quand la répulsion diminue après avoir éjecté une couche, le levier se dirige vers la surface et ce mouvement réduit la densité de points pour un intervalle de séparations donné. La différence de séparation entre deux minima successifs permet d'estimer l'épaisseur de la couche. Vers le zéro de séparation, le pic désigne le contact de la pointe avec le substrat. Il représente la plus grande densité de points acquise par la pointe jusqu'à sa rétraction.

L'histogramme 1D, présenté en bas de la figure 7.2, montre l'apparition de quatre pics correspondant à ces quatre couches. D'après les valeurs de ses minima notées dans le tableau 7.2, il a été trouvé que les épaisseurs des couches sont estimées à 0,35, 0,42, 0,35 et 0,35 nm respectivement.

Min.1	Min.2	Min.3	Min.4	Min.5
0,15 nm	0,5 nm	0,85 nm	1,27 nm	1,62 nm

TABLE 7.2 – Positions des minima de l'histogramme 1D de la figure 7.2.

Ces valeurs d'épaisseur sont en bon accord avec les résultats du chapitre 5 et confirment le fait que les cations $C_8\text{mim}$ et les anions DCA s'organisent sous des couches fines avec une orientation parallèle au MoS_2 .

7.2 Caractérisation de l'EDL sous potentiel

7.2.1 Mise en place des mesures de microscopie AFM sous potentiel

Utilisant ces pointes de rayon 30 nm, la caractérisation de l'EDL, sous application de potentiel, a été abordée. Elle consiste à analyser le réarrangement des ions du LI sous l'effet de la variation de potentiel du substrat. Cela permet d'étudier le comportement des ions dans des conditions proches de celles rencontrées lors du fonctionnement des dispositifs.

Les mesures de microscopie AFM sous potentiel ont été menées en utilisant une cellule électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail (WE), une contre-électrode (CE) et une électrode de référence (RE).

La WE est la surface de laquelle les processus électrochimiques seront étudiés, l'échantillon de MoS_2 . La CE est une boucle en platine qui est utilisée pour fermer le circuit électrique traversé par le LI. Elle permet donc le passage du courant à travers la WE. En divisant par l'aire S de la WE, on obtient la densité de courant (j) associée aux processus électrochimiques qui pourraient y intervenir.

La RE sert à mesurer ou contrôler le potentiel de la WE. On utilise une pseudo-référence de fil en platine plongée dans le LI.

7.2. CARACTÉRISATION DE L'EDL SOUS POTENTIEL

La figure 7.3 illustre la cellule de la microscopie AFM avec les connexions électriques. La connexion électrique sur la couche de MoS_2 se fait loin du liquide par un contact en or. Le courant passe, par une réaction électrochimique de la surface, à l'intérieur de la cellule. La cellule est connectée à un potentiostat SP-300 *BioLogic*. Piloté par le logiciel EC-Lab, le potentiostat permet de réaliser des mesures électrochimiques. Afin d'étudier l'EDL sous potentiel, la surface du substrat est maintenue sous un potentiel spécifique, pour une durée spécifique, grâce à la technique chronoampérométrie (CA). Ainsi, les courbes de microscopie AFM peuvent être lancées, caractérisant l'organisation des ions du LI au voisinage de la surface chargée du MoS_2 .

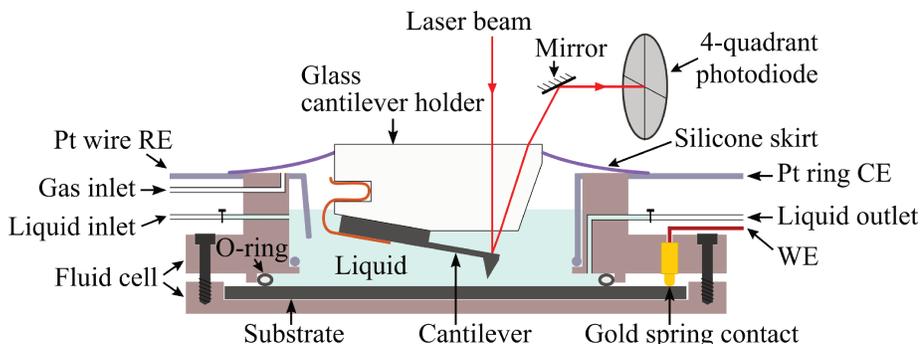


FIGURE 7.3 – Représentation de la cellule de la microscopie AFM avec les connexions électriques.

Les mesures de courbes de force exigent une bonne stabilité électrochimique du LI. Ainsi, avant de lancer ces mesures, des mesures de voltamétrie cyclique (CV) ont été effectuées. Elles permettent de déterminer les limites de potentiel entre lesquelles aucune réaction électrochimique n'intervient.

Dans une mesure de CV, on applique à l'électrode de travail un potentiel qui varie entre une borne de potentiel anodique et une borne de potentiel cathodique. Au cours du balayage, on enregistre l'évolution du courant dû à des réactions d'oxydo-réduction ayant lieu à l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. La mesure de CV permet de déterminer l'intervalle de potentiel dans lequel le LI est considéré stable. Généralement, une limite anodique est liée à une oxydation de l'anion du LI alors qu'une limite cathodique est liée à une réduction du cation.

D'après plusieurs tests de CV faits sur le système $\text{C}_8\text{mimDCA-MoS}_2$ sur des plage de potentiel plus large (exemple d'un CV entre -1 et +1V en annexe E.3), il a été montré une réduction vers -0,7V et qu'en allant vers des potentiels plus élevés, les ions du LI sont décomposés, et des pics liés aux produits de décomposition apparaissent vers des faibles potentiels (-0,1V et +0,2V).

Ainsi, pendant ces mesures, les bornes anodique et cathodique choisies étaient moins élevées (-0,6/+0,6 V). La figure 7.4 montre sur la courbe CV l'absence des pics d'oxydation et de réduction du LI, qui met en évidence une bonne stabilité électrochimique du C_8mimDCA sur le MoS_2 entre ces bornes. Ainsi, les mesures de microscopie AFM ont été faites sous des potentiels de -0,4V et +0,4V. La figure 7.5 montre les mesures de CA qui représentent la variation du courant en fonction du temps. Sous ces potentiels, le courant est presque nul validant le fait qu'aucune réaction électrochimique n'intervient. Notons que les courbes de force étaient lancées après une attente de 10 min.

CHAPITRE 7. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SOUS APPLICATION DE POTENTIEL

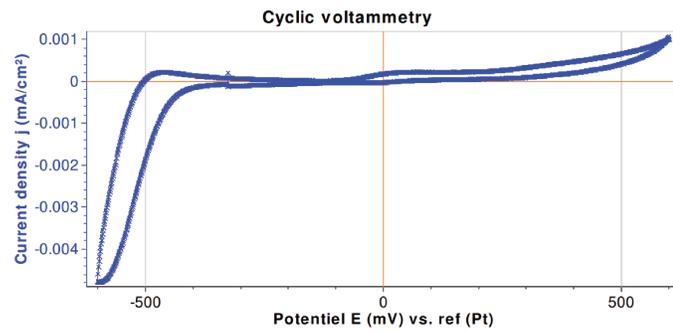


FIGURE 7.4 – Courbe de CV du $C_8mimDCA$ obtenue avec une vitesse de balayage de 20 mV/s.

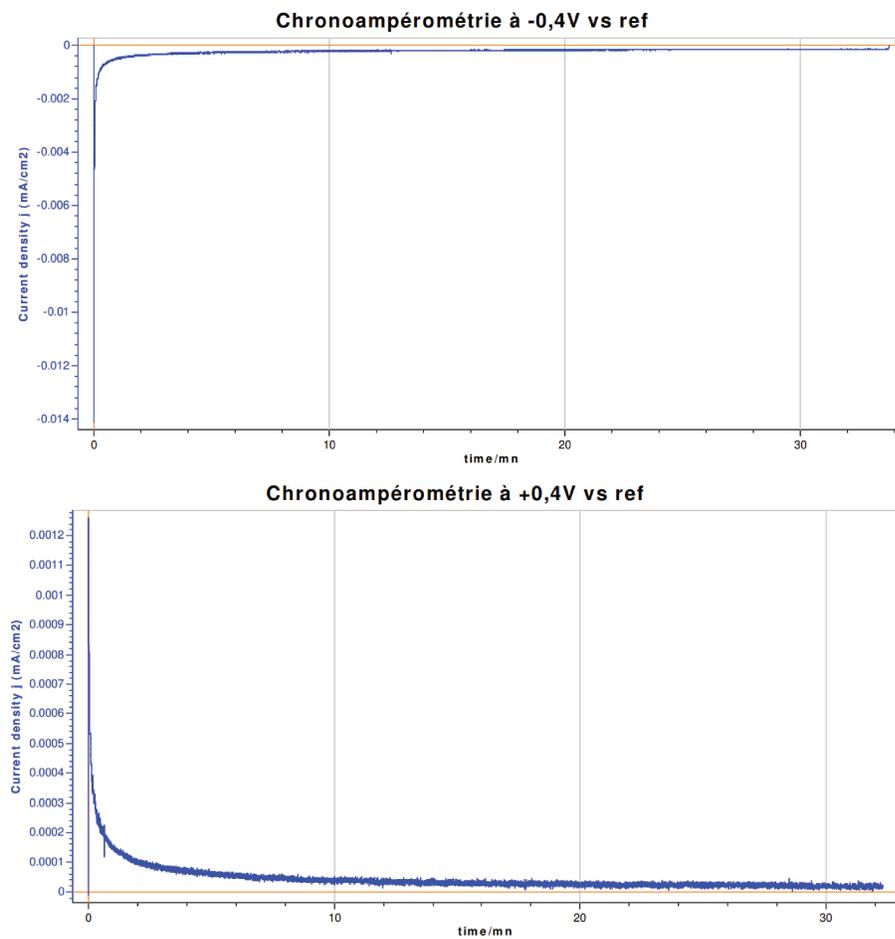


FIGURE 7.5 – Mesures de CA obtenues sous les potentiels de -0,4 et +0,4 V.

7.2.2 Résultats de courbes de force sous potentiel

La figure 7.6 représente les histogrammes 2D et 1D obtenus, sous l'application de +0,4V, à partir de 10 courbes d'approche avec la même pointe ($R=30\text{ nm}$, $k=1,9\text{ N m}^{-1}$), sous un setpoint de 10 nN. À la fin de la journée, la teneur en eau du $C_8\text{mimDCA}$ était de 8500 ppm.

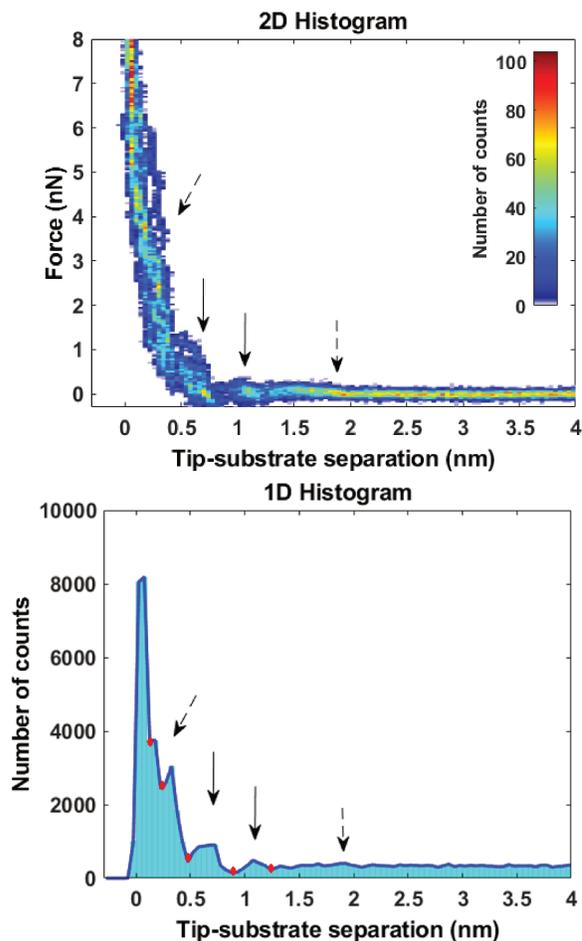


FIGURE 7.6 – Histogrammes 2D et 1D des courbes enregistrées à l'interface de $C_8\text{mimDCA-MoS}_2$ sous l'application d'un potentiel de +400 mV.

Sous ce potentiel, les histogrammes montrent la détection de quatre couches. La pointe rencontre une couche molle vers une séparation de 2,1 nm. Cette couche a été éjectée vers une séparation de 1,2 nm. Ensuite, trois couches fines s'organisent sous des séparations plus petites. D'après la différence entre les minima de l'historgramme 1D, leur dimension est de 0,3 à 0,4 nm. Une variabilité d'allure est observée près de l'interface. Les courbes individuelles, présentées en annexe E.4, montrent cette variabilité en montrant la détection de la couche interne sous différentes séparations.

Sous le potentiel de -0,4V, la figure 7.7 montre un bon degré de reproductibilité entre les courbes

CHAPITRE 7. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SOUS APPLICATION DE POTENTIEL

de la série. Effectivement, comme montré en annexe E.5, les courbes individuelles présentent moins de variabilité dans leur allure. Trois couches ont été nettement détectées. Leur épaisseur varie entre 0,3 et 0,4 nm. La présence des couches fines montre que la charge négative du MoS₂ n'est pas suffisante pour induire la formation de bicouches.

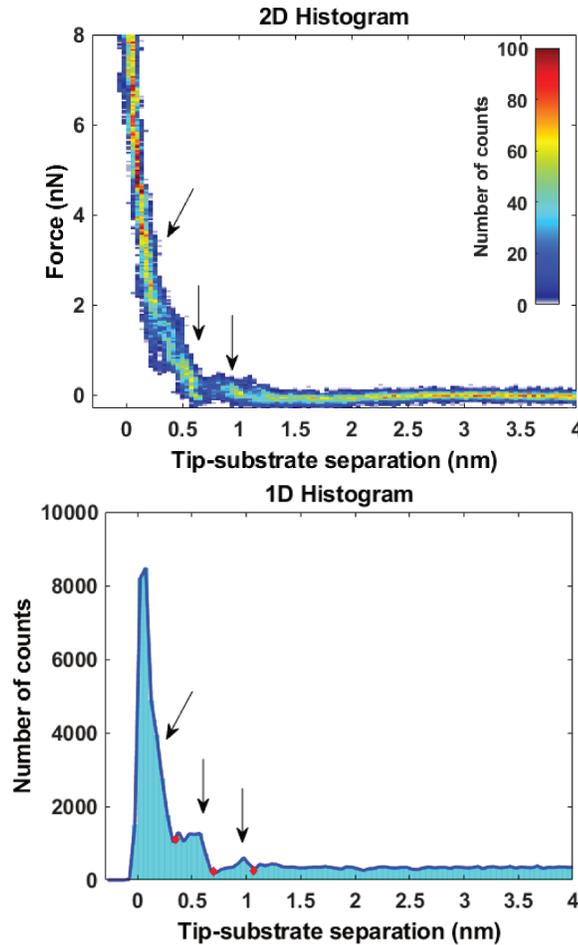


FIGURE 7.7 – Histogrammes 2D et 1D des courbes enregistrées à l'interface de C₈mimDCA–MoS₂ sous l'application d'un potentiel de -400 mV.

Afin d'examiner l'effet du potentiel sur l'organisation des couches, la figure 7.8 montre une comparaison avec l'histogramme de la figure 7.2 acquis au potentiel à circuit ouvert ($E = 93$ mV).

Des informations significatives peuvent être extraites à partir de la comparaison de ces trois histogrammes. Les couches 1, 2 et 3 détectées au voisinage du MoS₂ indiquent la conservation de l'organisation de couches fines de cations et d'anions.

Toutefois, une évolution importante a été observée au niveau de la couche 4. À -400 mV, il se peut que l'organisation s'étend jusqu'à une séparation plus petite, qui démarre vers 1,4 nm au lieu de 1,6 nm à OCP, suggérant la présence de quatre couches plus fines et compactes. À l'opposé, à

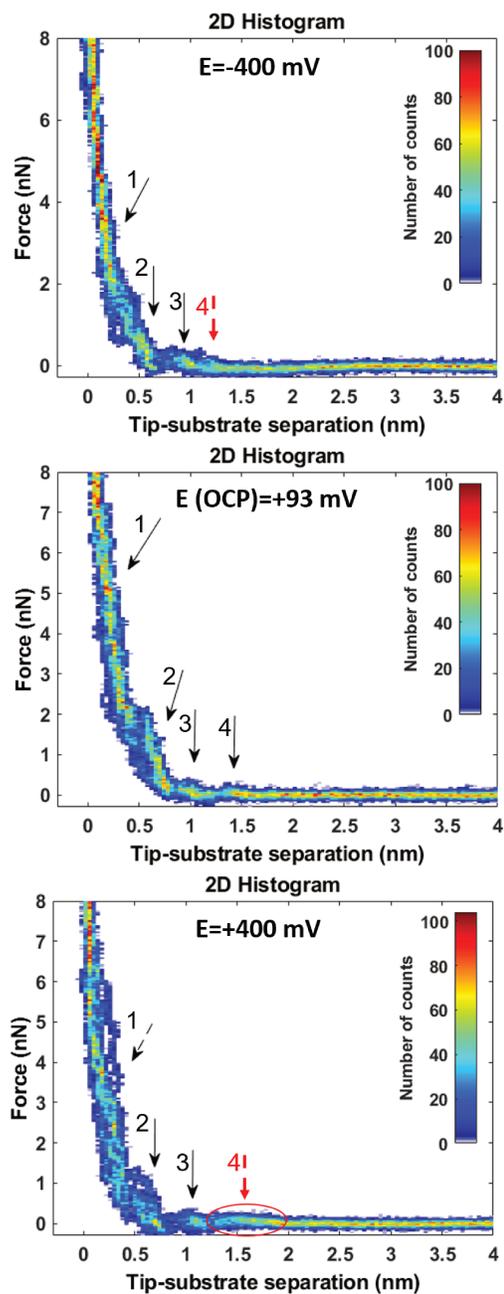


FIGURE 7.8 – Histogrammes 2D représentant respectivement des courbes acquises sans application de potentiel, sous un potentiel positif et sous un potentiel à l'interface de $C_8mimDCA-MoS_2$.

CHAPITRE 7. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SOUS APPLICATION DE POTENTIEL

+400 mV, l'organisation a été détectée jusqu'à une séparation d'environ 2 nm. Cela est dû à la détection de la couche 4 avec une épaisseur plus élevée. Sous ce potentiel, la couche 4 a subi une transition d'une couche fine en une couche peu dense et plus large. Ce résultat est intéressant, il semble indiquer une faible ségrégation de domaine polaire et apolaire avec une éjection de chaînes des cations.

Une autre observation remarquable entre les différents potentiels porte sur la variabilité des courbes. La structure de l'EDL semble être plus stable et ordonnée à l'interface de la surface chargée négativement que sous OCP, indiquant que les cations interagissent fortement avec le MoS₂, ce qui a réduit la mobilité des ions dans le plan, alors que sous potentiel positif, l'allure des courbes présente plus de variabilité, surtout au voisinage du MoS₂.

Sur ce système, des simulations de dynamique moléculaire à potentiel constant ont été conduites.[115] La méthode de charge d'image périodique tridimensionnelle récemment proposée par Dwelle et Willard a été utilisée pour modéliser les interactions électrostatiques avec la surface.[183]

Les résultats de simulation sont présentés dans la figure 7.9. Ils montrent les profils de densité des ions ainsi que leurs distributions angulaires au voisinage de deux électrodes de MoS₂ sous une différence de potentiel de 2V.

Sous l'application d'un potentiel négatif (-0,9V), l'organisation des trois couches d'ions n'est pas perturbée. La structuration reste la même avec un enrichissement de C₈mim à l'interface de l'électrode. Cependant, les chaînes sont toutes parallèles au substrat, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de la reproductibilité de la couche interne sur les courbes de microscopie AFM ainsi que la détection de quatre couches légèrement plus fines.

Sous un potentiel positif (+1,1V), un enrichissement de DCA a été montré à l'interface. Cependant, un changement considérable a été observé dans la structuration. Les chaînes ont subi une réorientation. Elles sont éjectées sur une distance de 0,8 nm. L'oscillation se trouvant entre 1 et 2 nm sur le profil de densité des chaînes octyl entre 1 et 2 nm montre la formation d'un domaine polaire et apolaire. Les courbes expérimentales ont bien validé ce comportement en montrant vers 1,5 nm, la détection de la couche 4 plus large et molle.

Discussion L'application de potentiel a surtout apporté des modifications sur l'orientation des chaînes : sous potentiels négatifs, les chaînes sont toutes parallèles montrant une forte affinité des chaînes avec la surface. Sous cette orientation, l'épaisseur de l'EDL semble être réduite, ce qui pourrait avoir un impact direct sur les propriétés électriques du LI-FET. Une structure plus ordonnée en couches de cations et d'anions pourrait assurer un bon rapport ON/OFF dans les transistors.

Il est important de noter que l'application d'un potentiel négatif sur un substrat apolaire n'a pas conduit ni à la formation de bicouches ni à l'apparition d'une structure mixte, mais au contraire, les couches sont plus fines avec des chaînes plus parallèles au substrat. En comparant la densité de charge entre le MoS₂ et celle du mica, on trouve que le MoS₂, de densité de charge égale à 4,7 $\mu\text{C cm}^{-2}$, [115] est beaucoup moins chargé que le mica de densité de charge égale à 34 $\mu\text{C cm}^{-2}$ si tout le potassium est dissocié.[171] Ainsi, même sous un potentiel de -1V, les interactions entre le MoS₂ et les chaînes restent importantes par rapport aux interactions électrostatiques.

Sous potentiels positifs, les couches détectées sont moins compactes avec une réorientation de chaîne. L'orientation perpendiculaire des chaînes indique une forte affinité des cycles et des anions avec la surface et entraîne un comportement plus complexe. Différents arrangement d'ions pourront

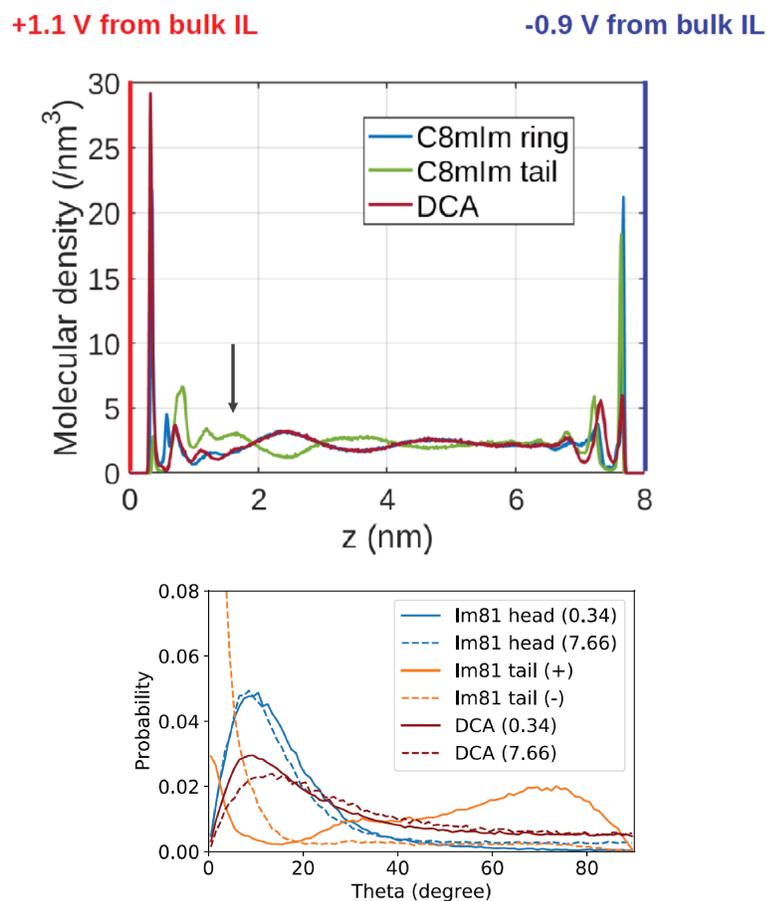


FIGURE 7.9 – Profils de densité et les distributions angulaires des anions, des cycles d'imidazolium et des chaînes au voisinage de deux électrodes de MoS_2 , ainsi que la représentation schématique de la structure d'EDL détectée près de chaque électrode.

CHAPITRE 7. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SOUS APPLICATION DE POTENTIEL

conduire à une distribution de charge non homogène et cela pourrait réduire la conductivité du matériau comme montré par Black *et al.*[184]

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fourni une étude structurelle complète sur l'interface C₈mimDCA–MoS₂. Cette étude ouvre la porte vers l'exploitation d'autres mesures caractéristiques de l'EDL comme une étude sur ses propriétés électriques et électrochimiques, qui permettrait de mieux comprendre et d'améliorer le fonctionnement de ces dispositifs.

Chapitre 8

Conclusions et perspectives

Ce manuscrit de thèse a permis d'explorer des pistes de recherche intéressantes pour l'interface LI/semi-conducteur 2D dans les dispositifs électroniques. Nous en rappelons ici le contenu principal ainsi que les apports de ce travail. Nous présentons enfin les perspectives que nous jugeons utiles pour faire suite à ce travail.

8.1 Résumé

— **Chapitre 1**

Le chapitre 1 a décrit l'évolution des matériaux utilisées dans les transistors, le recours aux grilles électrolytiques en LI et les améliorations apportées par la double couche électrique formée par les LI. Il a défini l'intérêt de comprendre l'organisation de cette couche et a introduit les techniques de caractérisation utilisées dans la littérature. Ce chapitre a aussi présenté les critères qui ont conduits au choix des LI C₂mimDCA et C₃mimDCA utilisés dans ce travail.

— **Chapitre 2**

Le chapitre 2 a présenté la première technique de caractérisation que nous avons utilisée, la spectroscopie XPS. Une étude préliminaire a été fournie sur les structures de cœur des LI. En comparant les spectres des deux LI, cette étude a permis de comprendre les différents environnements chimiques dans lesquels les atomes du LI se trouvent.

— **Chapitre 3**

Le chapitre 3 a présenté la deuxième technique de caractérisation, la microscopie AFM. En enregistrant des courbes de force sur du mica, il a été démontré à l'aide d'une analyse sur l'effet de longueur de chaîne que la structure de la double couche électrique peut varier en passant d'une courte chaîne à une longue chaîne carbonée. Deux structures différentes ont été définies : une structure de couches fines dont les dimensions sont comparables à celles des paires d'ions pour les courtes chaînes et une structure en couches épaisses (bicouches) avec une ségrégation de domaines polaires et apolaires pour les longues chaînes.

— **Chapitre 4**

Le chapitre 4 a montré un effet de chimie de surface sur la structure de la double couche électrique. Il a mis en évidence l'effet de l'eau qui modifie la chimie de surface par oxydation

ou par dissolution. Il a été démontré que les longues chaînes ne s'arrangent pas en bicouches sur un substrat hydrophobe, faiblement chargé.

— **Chapitre 5**

Le chapitre 5 a présenté l'organisation des LI à l'interface du MoS₂. Les deux LI C₂mimDCA et C₈mimDCA ont montré une organisation en couches fines de cations et d'anions mélangés avec de fortes interactions entre les longues chaînes carbonées et le substrat. Mais les ions dans ces couches ont présenté des changements de structure locale qui s'est traduit en une variabilité d'allure d'une courbe à une autre. Il a été également montré que l'effet de l'eau sur l'interface LI/MoS₂ reste moins prononcé que sur du silicium, ce qui pourrait être bénéfique pour certaines applications se basant sur des LI hydrophiles.

— **Chapitre 6**

Le chapitre 6 a présenté différents protocoles d'obtention de couches fines de LI afin de sonder, par spectroscopie XPS, l'interface LI/MoS₂ : le confinement du C₈mimDCA entre les mailles d'une grille de microscope a permis de caractériser l'interface. Une étude comparative entre les spectres des cœurs des échantillons et les spectres à l'interface a été effectuée et a mis en relief les changements d'environnement chimique des atomes. Il a été démontré que ces changements sont dus à un transfert de charge des atomes de soufre du MoS₂ dans les cycles d'imidazolium des cations du LI.

— **Chapitre 7**

Le chapitre 7 a présenté une amélioration dans la détection des couches d'ions à l'interface du C₈mimDCA/MoS₂, en confinant le liquide sous une surface de contact plus large. Passant à un système plus moyenné dans le plan, l'effet de potentiel a été démontré. L'application d'un potentiel positif a abouti à une réorientation spatiale de chaînes alors que le potentiel négatif a marqué une densification d'ions au voisinage du MoS₂.

8.2 Apports de ce travail

Les études présentées dans ce travail ont permis de répondre à certaines interrogations notamment l'interface formée par les LI à l'interface du MoS₂. Elles ont permis de valider expérimentalement les résultats de simulations de dynamique moléculaire et de DFT.

Une analyse de l'effet du substrat a été effectuée : les courtes chaînes s'organisent en alternance sur les substrats chargés négativement (mica humide) alors qu'elles s'organisent en couches mélangées de cations et d'anions sur les substrats apolaires (Si(HF) et MoS₂).

Pour les longues chaînes, une transition entre une structure en couches fines d'ions mélangés parallèles sur les substrats apolaires et non chargés vers une structure en bicouches sur les substrats de forte densité de charge négative (mica humide) a été observée en passant par une structure intermédiaire sur les substrats polaires neutres ou faiblement chargés (mica sec et silice).

Pour ce qui est de l'effet d'eau, l'eau peut affecter l'organisation des LI selon deux possibilités distinctes : une modification de l'état de surface pour les substrats très sensibles à l'eau (Si(HF) et mica) et une favorisation directe de la ségrégation en domaines polaires et apolaires sur les substrats moins sensible à l'eau comme le MoS₂.

De fortes interactions entre les cations du C₈mimDCA et le MoS₂ ont été mises en évidence : le transfert de charge a montré des interactions favorables avec les cycles d'imidazolium. L'organisation en couches fines a montré des interactions hydrophobes favorisées avec les chaînes alkyles.

Les couches mixtes et mobiles reflètent un paysage énergétique très inhomogène dans le plan du MoS_2 et peuvent conduire à une grande résistivité à OCP.

Un comportement complexe de C_8mimDCA a été observé sous le potentiel positif avec la réorientation des chaînes. Il serait donc intéressant d'exploiter le comportement du C_2mimDCA sous application de potentiel et voir si les courtes chaînes présentent un comportement moins complexe.

8.3 Perspectives

Dans le cadre de cette thèse, des échantillons de MoS_2 avec des contacts électriques ont été préparés au sein de la salle blanche de la Plateforme Technologique Amont (PTA). La préparation se base sur une étape de lithographie permettant de définir les motifs sur le MoS_2 , suivie d'un dépôt d'évaporation de métaux. La figure 8.1 montre un exemple d'un échantillon obtenu. Ces échantillons pourront être utilisés pour des tests de spectroscopie XPS, d'électrochimie, de microscopie AFM et comme modèles de LI-FET.

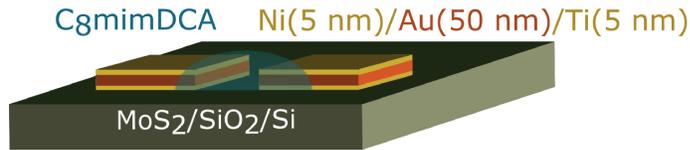


FIGURE 8.1 – Échantillon de MoS_2 avec des contacts électriques.

Dans une perspective de corrélérer la structure de l'EDL révélée dans ce travail avec son effet sur les propriétés électroniques du substrat et sur le fonctionnement des transistors, des caractérisations complémentaires comme des mesures de stabilité électrochimique et thermique devront être réalisées. Il faudra également mesurer les caractéristiques d'un transistor à base de MoS_2 et grille en C_nmimDCA et mesurer la mobilité des porteurs de charge. Cette méthodologie ouvrira la voie à l'étude de lien structure-propriétés électriques pour d'autres LI afin d'établir les critères de sélection des LI qui permettront d'obtenir une performance optimale des LI-FET.

Annexe A

Mise en place de la technique de caractérisation AFM

A.1 Paramètres d'acquisition des courbes d'AFM

	Setpoint	k	Vitesse
Fig. 3.8	5 nN	0,41 N m ⁻¹	100 nm s ⁻¹
Fig. 3.10	20 nN	0,41 N m ⁻¹	200 nm s ⁻¹
Fig. 3.12	20 nN	0,26 N m ⁻¹	50 nm s ⁻¹
Fig. A.1	20 nN	0,25 N m ⁻¹	100 nm s ⁻¹

TABLE A.1 – Les paramètres d'acquisition des courbes d'AFM représentées dans ce chapitre.

A.2 Caractérisation des propriétés du C₁₀mimNTf₂

A.2.1 Densité et viscosité du C₁₀mimNTf₂

Température (°C)	η (mPa.s)	ρ (g/cm ³)
20	149.9	1.28244
25	114.6	1.27808
30	89.24	1.27373
40	56.76	1.26512

TABLE A.2 – Valeurs de viscosité et densité du C₁₀mimNTf₂ mesurées sur une plage de température.

A.2.2 Dimensions du $C_{10}\text{mimNTf}_2$

Le diamètre de la paire d'ions du $C_{10}\text{mimNTf}_2$ est $d(C_{10}\text{mimNTf}_2) = 0,88 \text{ nm}$ et les dimensions des ions sont notées dans le tableau A.3.

Ion	Dimensions (L x l x h) en Å
$C_{10}\text{mim}$	19,2 x 6,5 x 4,0
NTf_2	10,6 x 5,9 x 5,5

TABLE A.3 – La longueur L, la largeur l et la hauteur h du cation et $C_{10}\text{mim}$ et de l'anion NTf_2 .

A.3 Résultats courbes de force : $C_4\text{mimNTf}_2\text{-mica}$

Nous avons également étudié l'organisation du $C_4\text{mimNTf}_2$ sur du mica. La figure A.1 représente un histogramme 2D construit à partir de 20 courbes force-distance mesurées lors de l'approche de la pointe dans le système $C_4\text{mimNTf}_2\text{-mica}$. Pour ce système, des courbes ont été acquises sous une force maximale de 20 nN, aucune couche n'a été détectée au-delà de 3 nN. Des informations précieuses sur l'organisation du LI à la surface du solide peuvent être extraites. Trois couches fines ont été détectées à l'interface du mica. Elles sont toutes détectées avec des épaisseurs de l'ordre de 0,7 nm. En comparant cette valeur aux dimensions de la paire d'ions, [168] nous pourrions remonter à la structure d'alternance de couches d'ions, semblable à celle détectée à l'interface $C_2\text{mimDCA-mica}$.

L'organisation du $C_4\text{mimNTf}_2$ a été étudiée en SFA entre deux surfaces de mica par le groupe de Perkin. [78] Leurs résultats montrent une alternance de cations et d'anions à l'interface du mica.

A.4 Traitement des données

Les différentes étapes du traitement de données de 10 courbes d'AFM avec les figures correspondantes exécutées sont présentées ci-dessous :

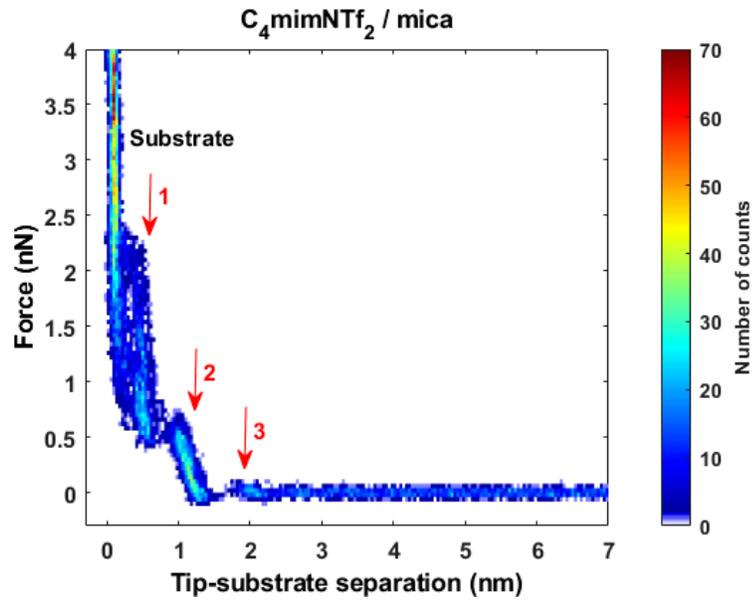
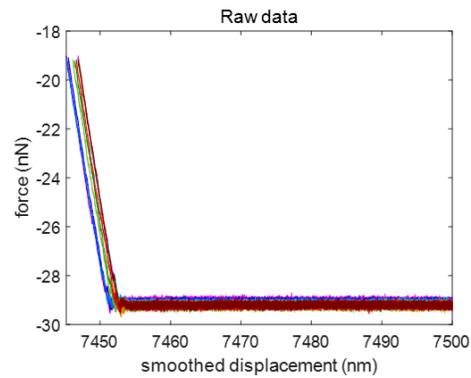


FIGURE A.1 – Histogramme 2D construit à partir de l’approche de 20 courbes force-distance mesurées consécutivement dans le système C₄mimNTf₂ sur mica

- Conversion et correction sur la calibration:

```
% converts forces from N to nN and
distances from m to nm
```

```
f=fbrut.*1e9*k*S/kwrong/Swrong;
ds=dbrut_smooth*1e9;
```



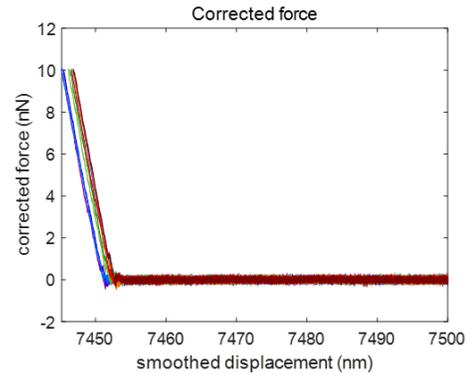
ANNEXE A. MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION AFM

- Correction de la ligne de base:

```
% defines the area where the baseline value
is evaluated
% between two successive clicks on figure 1
on approach section
figure(1)
plot(f)
[xclick,~]=ginput(2);

f_base=mean(f(round(xclick(1)):round(xclick
(2)),:));

fcor=f-f_base;
```



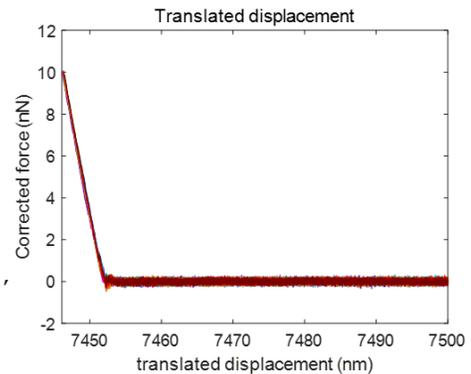
- Translation des vecteurs de déplacement

```
% defines the indices where the measured displacements
are compared
% to the average displacement
% select a narrow region around the contact point
[xclick,~]=ginput(2);

% averages the smoothed displacement over the set of
data
dmean=mean(ds,2);
ddiff=ds-dmean;
% computes the mean difference between the smoothed
displacement and dmean
% in the area delimited by the xclicks
meanddiff=mean(ddiff(round(xclick(1)):round(xclick(2)),
:));
fmean=mean(fcor,2);

% translates the smoothed displacement by meandiff
dt=ds-meanddiff;

plot(dt,fcor,'MarkerSize',2);
ylabel('force (nN)');
xlabel('translated displacement (nm)');
box on;
```



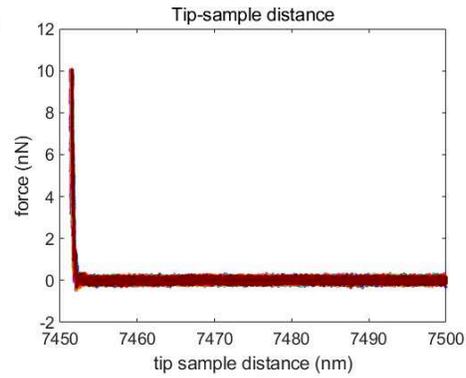
- Correction de la distance de séparation pointe-subst

```

h = dt + fcor./k;
hmean= dmean + fmean./k;

plot(h,fcor,'o','MarkerSize',2);
hold on;
hold off
    ylabel('force (nN)');
    xlabel('tip sample distance (nm)');
    box on;

```



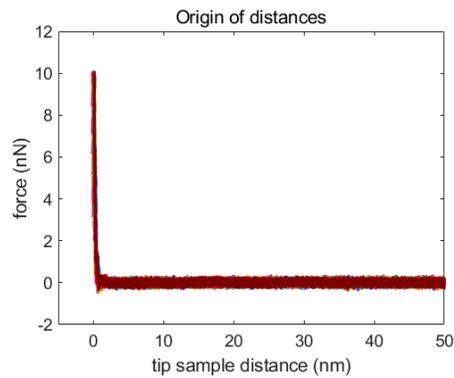
- Correction sur l'origine des séparations

```

h0=min(hmean);
hco=h-h0;
hmeanco=hmean-h0;

plot(hco,fcor,'o','MarkerSize',2);
hold on;
hold off
    ylabel('force (nN)');
    xlabel('tip sample distance (nm)');
    box on;

```



ANNEXE A. MISE EN PLACE DE LA TECHNIQUE DE CARACTÉRISATION AFM

- Correction fine sur l'origine des séparations

```

%% fine drift correction of tip-substrate distances by
translation of the distance vectors
% Note : the residual drift is mainly due to a residual
imperfection on the force
% superposition by the JPK software on the tested dataset

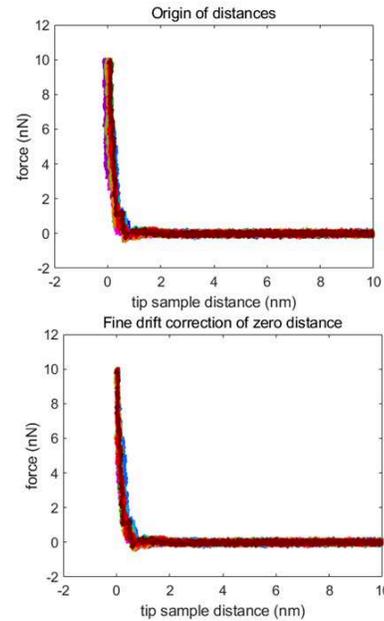
[-,forcelim]=ginput(2);

FLIM_h0(:,:)=fcor<max(forcelim) & fcor>min(forcelim);
FLIM_h0_mean=fmean<max(forcelim) & fmean>min(forcelim);
finecorr_h0_ref=median(hmeanco(FLIM_h0_mean));

% computes the difference between the median distance
of each curve and the
% on of the average curve
for ii=1:Ntotal
finecorr_h0(1,ii)=median(hco(FLIM_h0(:,ii),ii))-
finecorr_h0_ref;
end

hfc=hco-finecorr_h0;

```



- Représentation statistique histogramme 2D

```

for k=1:Ntotal
for ii=1:length(hfc)
if round(hfc(ii,k)) == 40; % xmin 40 nm
jj(k)=ii;
break
end
end
Hfc(jj:length(hfc),k)=hfc(jj:length(hfc),k);
end

for k=1:Ntotal
H(:,k)=Hfc(max(jj):length(hfc),k);
Fcor(:,k)=fcor(max(jj):length(hfc),k);
end

data.X = Hfc(:,:);
data.Y = fcor(:,:);

l=length(H)

n=1;
for ii= 1:Ntotal
KK=0;
for jj=1:n:length(H)-n
KK=KK +1;
Y(KK,ii)= mean(Fcor(jj:(jj+n),ii));
X(KK,ii)= mean(H(jj:(jj+n),ii));
end
end

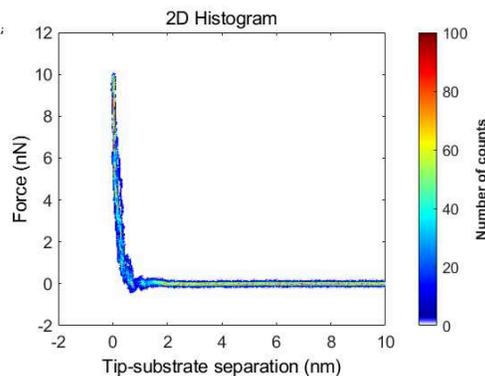
data.X = X;
data.Y = Y;

data.XEdges = -10:0.04:20;
data.YEdges = -10:0.04:20;

h=histogram2(data.X,data.Y,data.XEdges,
data.YEdges,'FaceColor','flat','EdgeColor','none');
cb = colorbar;
p=colormap('jet');
p(1:7,1:3) = [linspace(1,0,7)',linspace(1,0,7)',ones(7,1)];
colormap(p);
cb.Label.String =
'Number of counts';

set(gca,'fontsize',12)
set(gca,'fontweight','bold')
view(0,-90)
% reverse YDir
h.Parent.YDir = 'reverse';

```



Annexe B

Effet du substrat et effet de l'eau sur la structure interfaciale

B.1 Paramètres d'acquisition des courbes d'AFM

	Setpoint	k	Vitesse
Fig. 4.4	10 nN	0,27 N m ⁻¹	200 nm s ⁻¹
Fig. 4.8 à droite	20 nN	0,27 N m ⁻¹	100 nm s ⁻¹
Fig. 4.8 à gauche	20 nN	0,43 N m ⁻¹	100 nm s ⁻¹

TABLE B.1 – Les paramètres d'acquisition des courbes d'AFM représentées dans ce chapitre.

B.2 Résultats de courbes à l'interface du C₂mimDCA-Si et du C₁₀mimNTf₂-Si

Les mesures sur Si ont souffert de plusieurs difficultés, non rencontrées avec le mica, telles qu'un bruit élevé et une variabilité significative d'une courbe à l'autre. Par souci de clarté, les histogrammes dans cette section sont représentés à partir de cinq courbes d'approche.

Courbes de force sur C₂mimDCA-Si La figure B.1 représente l'historgramme de 5 approches dans le système C₂mimDCA-Si. Bien que l'éjection des couches ne soit pas si claire, des informations peuvent être extraites. En particulier, l'allure des courbes met en évidence des accidents reproductibles : Le premier accident est lié à la première couche d'ions détectée. Il est marqué vers une séparation de 1,8 nm. Une faible force, inférieure à 1 nN, est suffisante pour franchir cette couche. Ensuite, la pointe s'enfonce dans une nouvelle couche. Enfin, la pointe passe dans une couche plus rigide, avant d'atteindre le Si. D'après le code couleur, il semble que l'interface ne soit pas toujours atteinte sous une même force ; certaines courbes montrent que la pointe rentre en contact avec le Si dès sa soumission à une force de 4,5 nN. Cependant, d'autres courbes montrent que la pointe

nécessite une force un peu plus élevée, 5,5 nN pour éjecter la dernière couche. Il reste difficile de déterminer les épaisseurs des couches à partir de cette représentation.

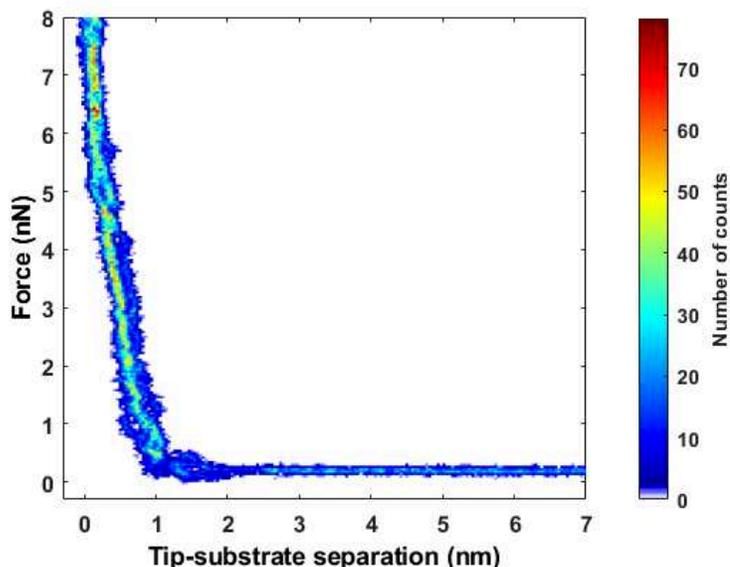


FIGURE B.1 – Histogramme 2D construit à partir de l'approche de 5 courbes force-distance mesurées consécutivement dans le système $C_2\text{mimDCA-Si}$

Les résultats à l'interface du mica obtenus dans le chapitre 3 ont montré une nette structuration du $C_2\text{mimDCA}$. Par ailleurs, la faible rugosité des substrats du Si a été vérifiée. Cela suggère que la source de nuisance ne résulte pas de limites expérimentales mais elle est plutôt propre au système $C_2\text{mimDCA-Si}$ lui-même.

Courbes de force sur $C_{10}\text{mimNTf}_2\text{-Si}$ Afin de conforter les résultats obtenus pour le système $C_8\text{mimDCA}$, une mesure du système $C_{10}\text{mimNTf}_2$ a été entreprise. L'historgramme B.2 est tracé à partir de 5 courbes qui présentent une énorme variabilité. La pointe semble confronter des couches ioniques à partir d'une séparation de 2 nm. Il se peut que trois couches s'étendent au voisinage du substrat mais la variabilité des courbes ne permet pas de les distinguer successivement. Toutefois, il est important de signaler que ces courbes ne présentent pas d'organisation en couches épaisses. Ce résultat montre que les longues chaînes peuvent s'arranger sous des couches fines et que la longueur de chaîne ne constitue pas le seul critère qui induit l'apparition des bicouches cationiques.

B.3 Évolution du système C8-Si après 4 heures

La figure B.3 montre 10 courbes d'approche enregistrées après 4 heures, sous un setpoint de 5 nN. Il est remarquable en ce que l'historgramme permet de constater que les couches fines visibles sur la figure 4.4 ne sont plus détectées. Deux couches épaisses sont présentes à l'interface d'une manière très nette et reproductible. Elles s'étalent jusqu'à 4 à 5 nm.

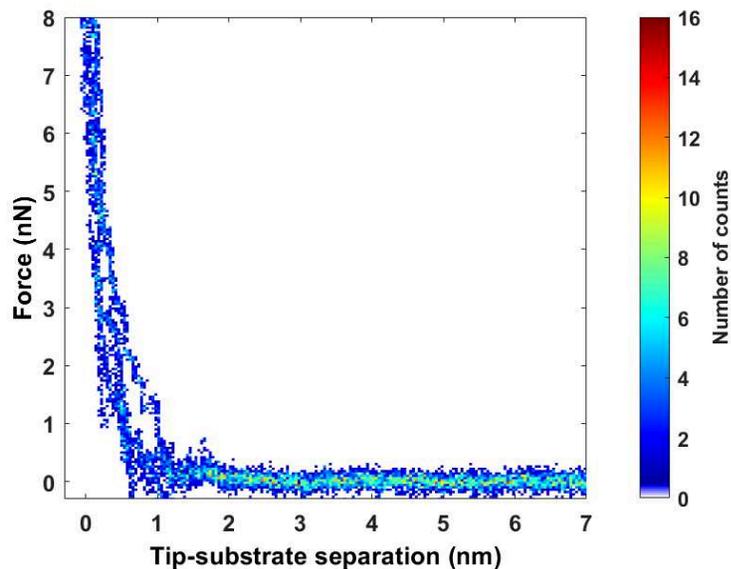


FIGURE B.2 – Histogramme 2D construit à partir de l’approche de 5 courbes force-distance consécutives dans le système C₁₀mimNTf₂-Si.

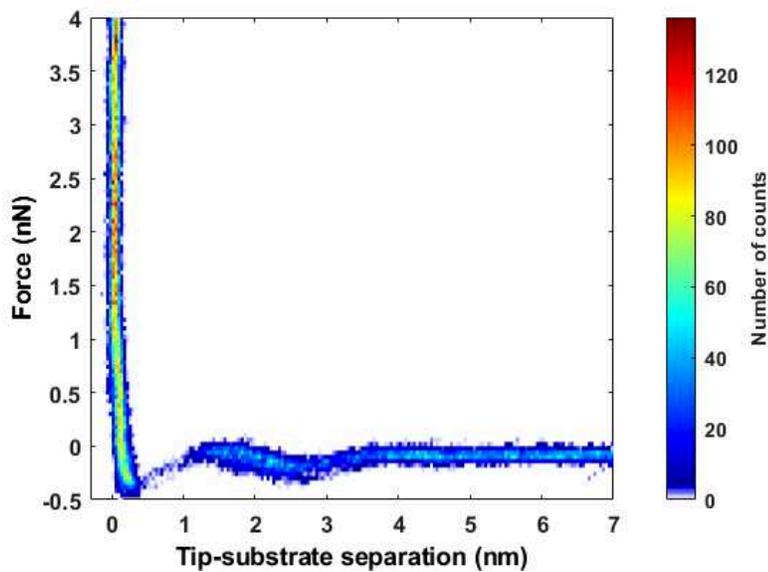


FIGURE B.3 – Histogramme 2D construit à partir de 10 courbes d’approche mesurées dans le système C₈mimDCA-Si après 4 heures de mesure sous une teneur en eau de 15000 ppm.

B.4 Étude des courbes de force à l'interface de la silice

Des substrats de Si ont été utilisés avec leur oxyde natif, sans désoxydation préalable. La rugosité des substrats a été vérifiée par des mesures de la topographie. La figure B.4 indique que la surface de la silice est lisse et ne présente pas de contaminations notables. Les valeurs de R_a et de R_q sont un peu plus élevées que celle obtenues sur du Si mais elles restent faibles : La valeur de R_a est de 74,4 pm et la valeur de R_q est de 94,3 pm pour une région de 500 nm x 500 nm. La silice présente donc une texture microscopique adaptée pour une étude de courbes de force.

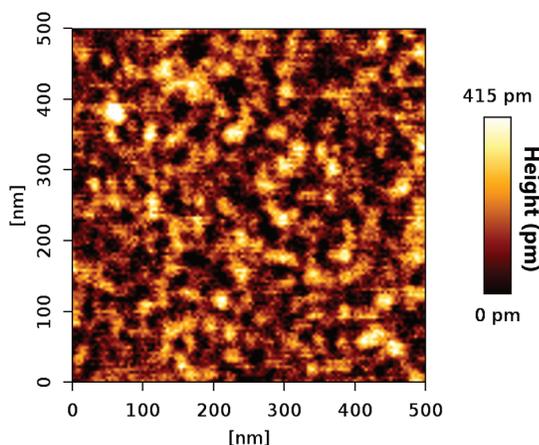


FIGURE B.4 – Topographie mesurée par AFM d'une surface de SiO_2 (scan réalisé sur une région de 500 nm x 500 nm).

Dix courbes d'approche du C_8mimDCA , sous une teneur en eau de 9000 ppm, ont été enregistrées avec une pointe de constante de raideur $k = 0,26 \text{ N m}^{-1}$.

Deux observations significatives ont été marquées sur les courbes de force montrées dans la figure B.5. Lors de son approche, la pointe rencontre, vers une séparation de 3 nm, une couche épaisse, détectée sous une très faible force. Ensuite, et d'une façon intéressante, la pointe rencontre des couches fines jusqu'à atteindre la silice. Ces observations indiquent la présence de la structure mixte, intermédiaire entre les couches fines et les bicouches.

Des simulations de dynamique moléculaire ont été conduites par Mirella Simoes Santos dans le but de comprendre les interactions entre le C_8mimDCA et la surface de SiO_2 . La silice a été décrite par le champ de force ClayFF.[185] Elle présente des groupements hydroxyles à sa surface. Sa structure est globalement neutre mais chaque atome porte une charge partielle fixe. Il en résulte une surface polaire non chargée.

La figure B.4 montre les profils de densité obtenus avec et sans eau, qui montrent que la présence d'eau ne modifie pas le profil de densité des ions dans le système. Dans les deux systèmes, les profils des groupements chargés présentent un premier pic vers 0,4 nm de la surface de silice. Un autre pic, plus large, apparaît vers une séparation de 2,3 nm. D'une façon intéressante, ce pic est comparable à la structure de bicouche détectée dans les courbes d'AFM. Entre ces deux pics, un pic d'anions s'élève à une séparation de 0,7 nm et un autre pic de cycles à une séparation de 0,9 nm. Cette organisation a apparu également sur les courbes expérimentales qui ont montrées une structuration

B.4. ÉTUDE DES COURBES DE FORCE À L'INTERFACE DE LA SILICE

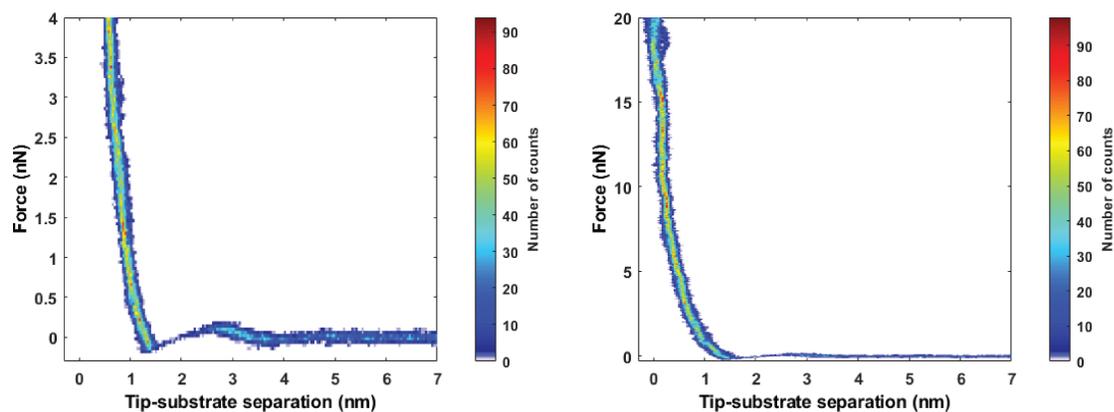


FIGURE B.5 – Histogrammes 2D construit à partir de 10 courbes d’approche mesurées dans le système $C_8mimDCA-SiO_2$ avec une teneur en eau du LI de 9000 ppm sous des setpoints de 10 et 20 nN.

en couches fines au voisinage du substrat.

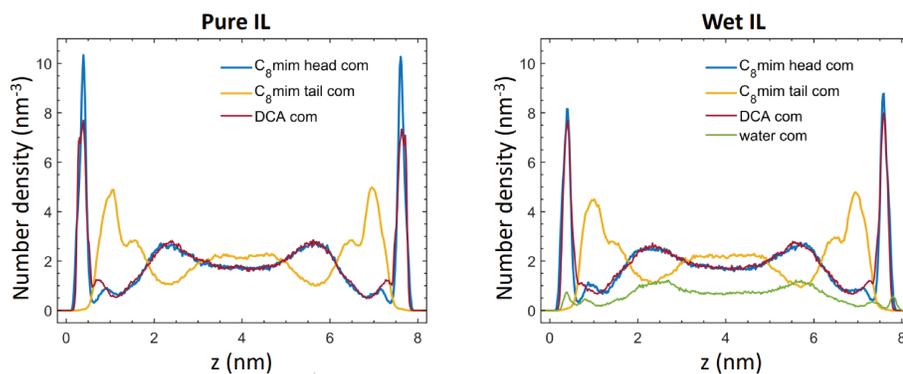


FIGURE B.6 – Les profils de densité des cycles d’imidazolium, des chaînes octyl et des anions. À droite, les profils correspondent au système humide contenant 20000 ppm d’eau.

Notons que cette structure diffère de la structure en plusieurs bicouches observée sur la surface de Si traitée au HF mais oxydée dans le LI mouillée (70000 ppm), une structuration qui pourrait être liée à une charge de surface plus importante dans ces conditions d’oxydation.

Annexe C

Étude de la structure interfaciale sur le MoS₂ par AFM

C.1 Paramètres d'acquisition des courbes d'AFM

	Setpoint	k	Vitesse
Fig. 5.3	10 nN	0,26 N m ⁻¹	50 nm s ⁻¹
Fig. 5.8	10 nN	0,24 N m ⁻¹	50 nm s ⁻¹

TABLE C.1 – Les paramètres d'acquisition des courbes d'AFM représentées dans ce chapitre.

C.2 Organisation du LI C₁₀mimNTf₂ sur du MoS₂

Le C₁₀mimNTf₂ a été utilisé pour des mesures de courbe de force sur du MoS₂. Le but est de vérifier, avec des ions plus larges, l'absence des bicouches à l'interface du MoS₂ ainsi que la variabilité des courbes.

Les résultats sont montrés dans la figure C.1. La constante de raideur du levier était $k=0,24 \text{ N m}^{-1}$, la vitesse d'approche était de 100 nm s^{-1} et le setpoint était de 10 nN.

L'histogramme montre une importante variabilité de courbes, encore plus grande qu'avec les deux autres LI, ce qu'il n'a pas permis de repérer avec précision les couches.

Plus concrètement, la grande variabilité est montrée sur les courbes individuelles (voir figure C.2). Ces courbes ont présenté un comportement bizarre autour d'une force de 5 nN, comme si une couche semble réapparaître. Il se peut qu'il soit dû à des fluctuations thermiques qui ont autorisées des ions à revenir momentanément dans le contact ou à un effet de rugosité du MoS₂ ou encore à un effet d'eau. Évidemment, ce comportement peut nuire à la reproductibilité des courbes dans la série.

Tout de même, l'histogramme montre la possibilité de détecter des couches fines vers 2 nm et vers 1,2 nm. La zone inférieure à 1 nm reste floue. Il est évident que le C₁₀mimNTf₂ n'a pas favorisé l'organisation en bicouches à cette interface.

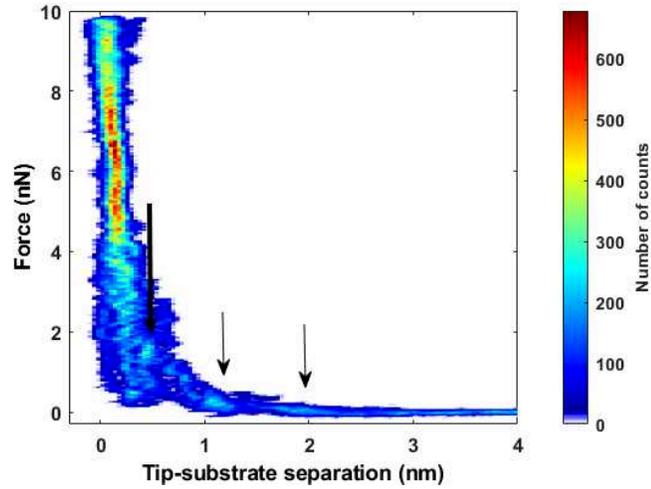


FIGURE C.1 – Histogramme 2D construit à partir de l’approche de 10 courbes force-distance mesurées sur du C₁₀mimNTf₂-MoS₂.

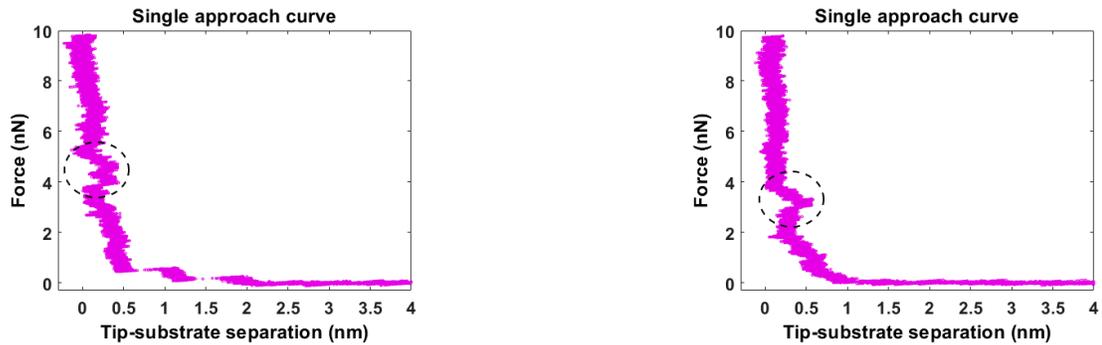


FIGURE C.2 – Courbes individuelles d’approche dans le LI C₁₀mimNTf₂ à l’interface du MoS₂ : à gauche la courbe montre la détection de trois couches et à droite la courbe montre l’absence des sauts.

Ces résultats ont montré que les LI à longue chaîne ne s'arrangent pas en bicouches à l'interface du MoS₂ et qu'une variabilité d'allure persiste et reflète une variabilité dans l'organisation du C₁₀mimNTf₂ à cette interface.

Annexe D

Étude de la structure interfaciale sur le MoS₂ par XPS

D.1 Décomposition du spectre Si 2p acquis à l'interface avec un seul doublet

La figure D.1 montre une décomposition qui prend en compte un seul doublet. Les résultats ont montré que les pics du doublet sont beaucoup plus larges que ceux du cœur du matériau, révélant le changement d'environnement chimique des atomes S. De plus, ils montrent que l'ajout d'un autre doublet est nécessaire afin de bien fitter le spectre.

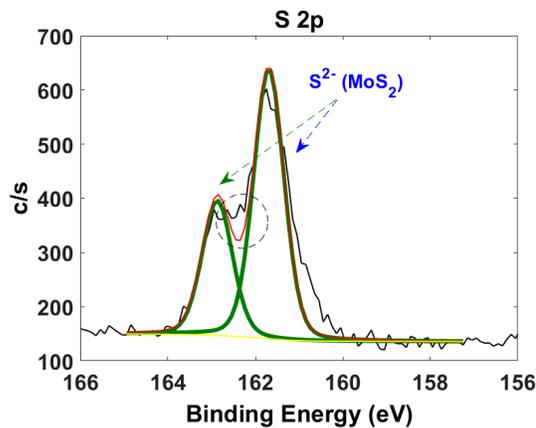


FIGURE D.1 – Spectre S 2p décomposé en un seul doublet de pics.

Annexe E

Étude de la structure interfaciale sur le MoS₂ sous application de potentiel

E.1 Présentation des résultats avec les rayons de 80 nm

Des pointes de rayon de courbure plus large ont été aussi testées. Des courbes d'approche ont été acquises à l'interface du système C₈mimDCA-MoS₂ avec des pointes de 80 nm. La constante de raideur du levier était égale à 1,1 N m⁻¹.

Sous un setpoint élevé (40 nN), la représentation statistique des courbes ainsi que leur analyse fine sont montrées dans la figure E.1. L'histogramme 2D révèle la présence de plusieurs couches à l'interface. L'histogramme 1D montre clairement 4 minima trouvés vers 1,5, 1,0, 0,6 et 0,2 nm. Ces valeurs confirment la valeur de périodicité qui est autour de 0,4 nm.

Néanmoins, l'éjection de la couche interne est moins claire avec ces pointes. L'histogramme 2D de la figure E.1 présente une largeur élevée près de l'interface qui ne montre pas clairement le contact avec le substrat. Ce comportement suggère que les grosses pointes marquent un défi lié aux aspérités de la surface.

E.2 Comparaison avec les pointes fines

Sur ces échantillons de MoS₂, des courbes d'approche ont été acquises avec les pointes fines. La comparaison entre les pointes de rayon 30 nm et de rayon 7 nm est présentée ci-dessous.

Avec les leviers A, des courbes d'approche ont été enregistrées dans le système C₈mimDCA-MoS₂-Mo. La vitesse d'approche était de 100 nm s⁻¹, le setpoint était de 10 nN et la constante de raideur était de 0,31 N m⁻¹. L'histogramme de gauche de la figure E.2 montre les résultats. Il indique que deux couches fines apparaissent avec des épaisseurs d'environ 0,4 nm, sous une force autour de 0,5 nN et une force autour de 1,5 nN.

Afin de comparer avec les autres pointes, il faudrait tracer les courbes en F/R. Cependant, comme l'histogramme de gauche est tracé en F, l'histogramme de droite, acquis avec les pointes de

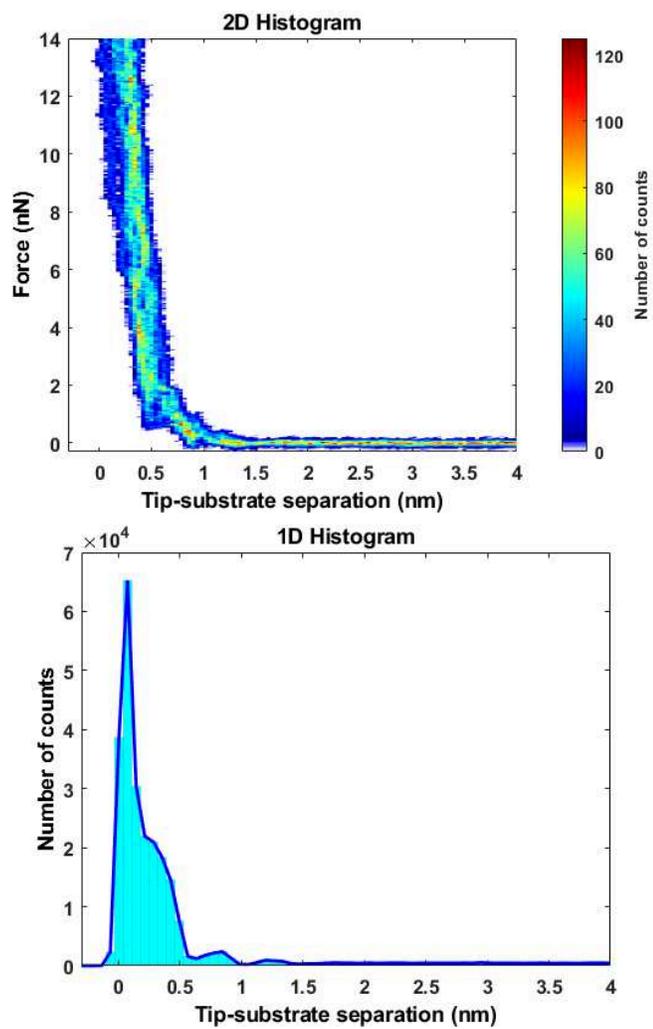


FIGURE E.1 – Les histogrammes obtenus sur une série enregistrée avec le rayon de 80 nm sous un setpoint de 40 nN.

30 nm, a été tracé en F en divisant ses valeurs par un rapport r correspondant au rapport entre les deux rayons des pointes ($r = 30/7$).

Il est donc possible de comparer les niveaux de force entre les deux jeux de données.

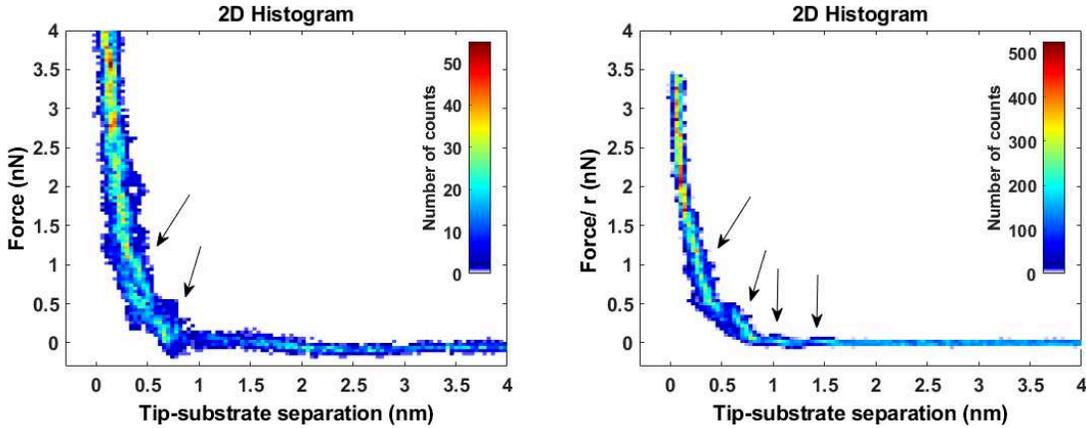


FIGURE E.2 – Histogrammes 2D construits à partir de 10 courbes mesurées avec les pointes de 7 (à gauche) et de 30 nm (à droite). Pour pouvoir comparer l'histogramme de droite avec celui de gauche, les valeurs de son vecteur force ont été divisées par r , le rapport entre les deux rayons des pointes.

Bien que les couches sont détectées plus nettement avec les rayons de 30 nm, les deux histogrammes montrent que près de l'interface, les deux couches ioniques ont été détectées sous les mêmes niveaux de force pour les deux types de pointes.

E.3 Caractérisation de l'EDL sous potentiel

E.4 Courbe de CV entre -1V et +1V

E.5 Courbes individuelles sous potentiel

ANNEXE E. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERFACIALE SUR LE MOS_2 SOUS APPLICATION DE POTENTIEL

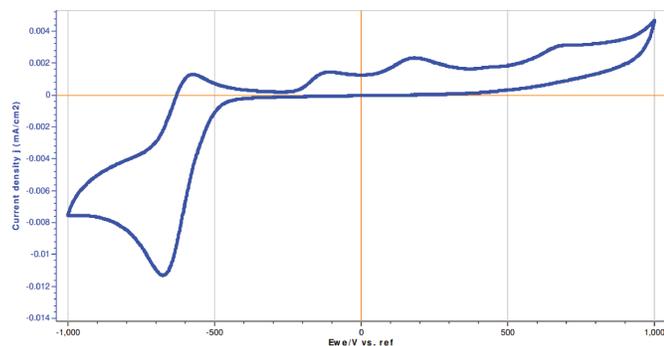


FIGURE E.3 – Courbe de CV du C_8mimDCA entre les bornes de potentiel -1V et +1V.

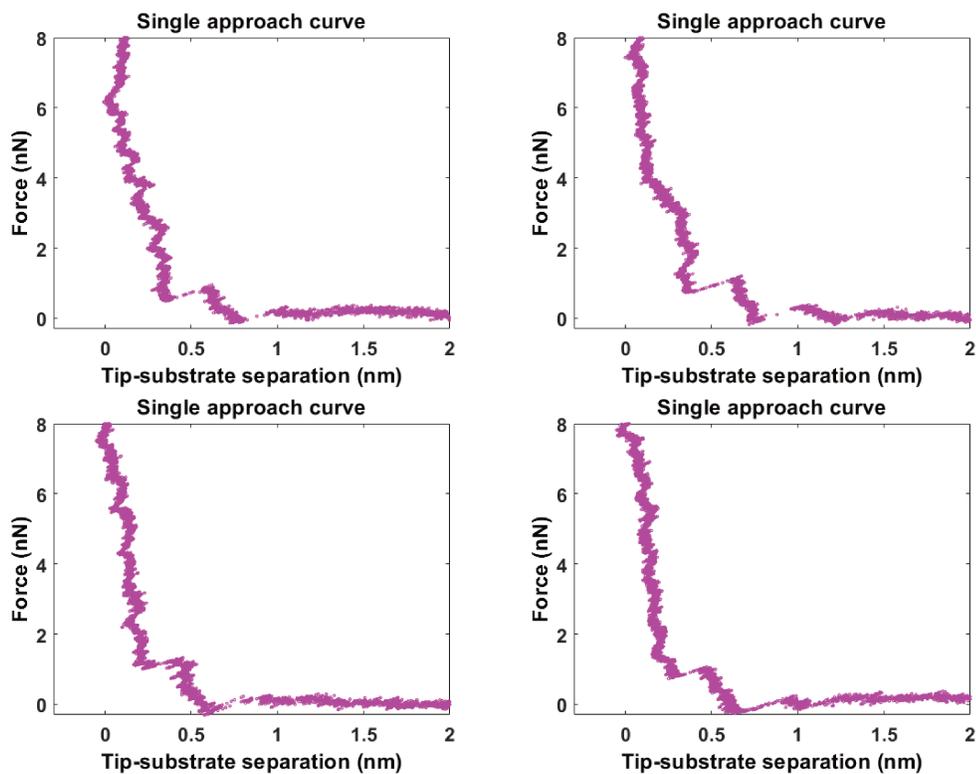


FIGURE E.4 – Courbes individuelles acquises sous un potentiel de +400 mV.

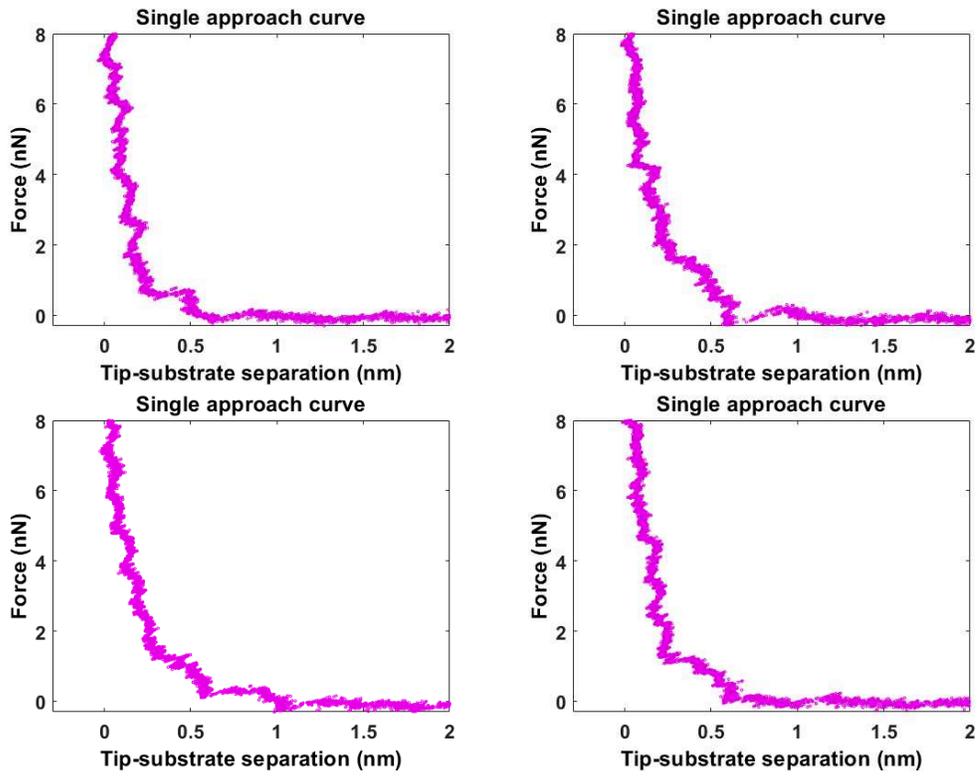


FIGURE E.5 – Courbes individuelles acquises sous un potentiel de -400 mV.

Bibliographie

- [1] L. J. Edgar, *Method and apparatus for controlling electric currents*, 1930, US Patent 1,745,175.
- [2] B. John and W. H. Brattain, *Three-electrode circuit element utilizing semiconductive materials*, 1950, US Patent 2,524,035.
- [3] S. William, *Circuit element utilizing semiconductive material*, 1951, US Patent 2,569,347.
- [4] M. Guarnieri, *IEEE Industrial Electronics Magazine*, 2017, **11**, 33–37.
- [5] G. E. Moore *et al.*, *Cramming more components onto integrated circuits*, 1965.
- [6] A. I. Kingon, J.-P. Maria and S. Streiffer, *Nature*, 2000, **406**, 1032–1038.
- [7] J. R. Powell, *Proceedings of the IEEE*, 2008, **96**, 1247–1248.
- [8] T. Bryllert, L.-E. Wernersson, L. Froberg and L. Samuelson, *IEEE Electron Device Letters*, 2006, **27**, 323–325.
- [9] G. Meneghesso, G. Verzellesi, F. Danesin, F. Rampazzo, F. Zanon, A. Tazzoli, M. Meneghini and E. Zanoni, *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, 2008, **8**, 332–343.
- [10] D. Cutaia, K. E. Moselund, M. Borg, H. Schmid, L. Gignac, C. M. Breslin, S. Karg, E. Uccelli and H. Riel, *IEEE Journal of the Electron Devices Society*, 2015, **3**, 176–183.
- [11] K. Tomioka, M. Yoshimura and T. Fukui, *Nature*, 2012, **488**, 189–192.
- [12] T. Cerba, *PhD thesis*, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018.
- [13] J. E. Ayers, T. Kujofsa, P. Rago and J. Raphael, *Heteroepitaxy of semiconductors : theory, growth, and characterization*, CRC press, 2016.
- [14] S. Helveg, C. Lopez-Cartes, J. Sehested, P. L. Hansen, B. S. Clausen, J. R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen and J. K. Nørskov, *Nature*, 2004, **427**, 426–429.
- [15] F. Schwierz, *Nature nanotechnology*, 2010, **5**, 487–496.
- [16] F. Xia, T. Mueller, R. Golizadeh-Mojarad, M. Freitag, Y.-m. Lin, J. Tsang, V. Perebeinos and P. Avouris, *Nano letters*, 2009, **9**, 1039–1044.
- [17] B. Zhan, C. Li, J. Yang, G. Jenkins, W. Huang and X. Dong, *Small*, 2014, **10**, 4042–4065.

BIBLIOGRAPHIE

- [18] A. A. Balandin, *Nature materials*, 2011, **10**, 569–581.
- [19] S. Z. Bisri, S. Shimizu, M. Nakano and Y. Iwasa, *Advanced Materials*, 2017, **29**, 1607054.
- [20] M. C. Lemme, *Solid State Phenomena*, 2010, **156**, 499–509.
- [21] T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn and E. Rotenberg, *Science*, 2006, **313**, 951–954.
- [22] E. V. Castro, K. Novoselov, S. Morozov, N. Peres, J. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. Geim and A. C. Neto, *Physical review letters*, 2007, **99**, 216802.
- [23] X. Huang, C. Liu and P. Zhou, *npj 2D Materials and Applications*, 2022, **6**, 51.
- [24] X. Li and H. Zhu, *Journal of Materiomics*, 2015, **1**, 33–44.
- [25] Y. Zhang, J. Ye, Y. Yomogida, T. Takenobu and Y. Iwasa, *Nano letters*, 2013, **13**, 3023–3028.
- [26] R. W. G. Wyckoff and R. W. Wyckoff, *Crystal structures*, Interscience publishers New York, 1963, vol. 1.
- [27] H. Li, Z. Yin, Q. He, H. Li, X. Huang, G. Lu, D. W. H. Fam, A. I. Y. Tok, Q. Zhang and H. Zhang, *small*, 2012, **8**, 63–67.
- [28] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, J. Liu, J. S. Kang, T. S. Matthews, L. You, J. Li, J. C. Grossman and J. Wu, *Nano letters*, 2013, **13**, 2831–2836.
- [29] D.-S. Tsai, K.-K. Liu, D.-H. Lien, M.-L. Tsai, C.-F. Kang, C.-A. Lin, L.-J. Li and J.-H. He, *Acs Nano*, 2013, **7**, 3905–3911.
- [30] H. Liu, A. T. Neal and P. D. Ye, *ACS nano*, 2012, **6**, 8563–8569.
- [31] H. Wang, L. Yu, Y.-H. Lee, Y. Shi, A. Hsu, M. L. Chin, L.-J. Li, M. Dubey, J. Kong and T. Palacios, *Nano letters*, 2012, **12**, 4674–4680.
- [32] M. S. Fuhrer and J. Hone, *Nature nanotechnology*, 2013, **8**, 146–147.
- [33] I. Popov, G. Seifert and D. Tománek, *Physical review letters*, 2012, **108**, 156802.
- [34] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis, *Nature nanotechnology*, 2011, **6**, 147–150.
- [35] Y. Yoon, K. Ganapathi and S. Salahuddin, *Nano letters*, 2011, **11**, 3768–3773.
- [36] M. M. Perera, M.-W. Lin, H.-J. Chuang, B. P. Chamlagain, C. Wang, X. Tan, M. M.-C. Cheng, D. Tománek and Z. Zhou, *ACS nano*, 2013, **7**, 4449–4458.
- [37] X. Li, L. Yang, M. Si, S. Li, M. Huang, P. Ye and Y. Wu, *Advanced Materials*, 2015, **27**, 1547–1552.
- [38] Y. Taur and T. H. Ning, *Fundamentals of modern VLSI devices*, Cambridge university press, 2021.
- [39] E. Gusev, E. Cartier, D. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. Okorn-Schmidt and C. D’emic, *Microelectronic Engineering*, 2001, **59**, 341–349.

-
- [40] D. Wang, S. Zhao, R. Yin, L. Li, Z. Lou and G. Shen, *Npj Flexible Electronics*, 2021, **5**, 13.
- [41] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguene, P. J. Dyson, A. Oleinikova and H. Weingärtner, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 13427–13434.
- [42] F. H. Hurley and T. P. Wier, *Journal of the Electrochemical Society*, 1951, **98**, 207.
- [43] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1992, 965–967.
- [44] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon and C. A. Angell, *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 232–250.
- [45] F. Endres and S. Z. El Abedin, *Physical chemistry chemical physics*, 2006, **8**, 2101–2116.
- [46] T. Gutel, *PhD thesis*, Université Claude Bernard-Lyon I, 2007.
- [47] A.-L. Revelli, *PhD thesis*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.
- [48] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, 2002, **3**, 161–166.
- [49] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann and H. Natter, *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, **42**, 3428–3430.
- [50] P. Wasserscheid and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley Online Library, 2008, vol. 1.
- [51] M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon and J. A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831–834.
- [52] L. Cammarata, S. Kazarian, P. Salter and T. Welton, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, **3**, 5192–5200.
- [53] Y. Pei, Y. Zhang, J. Ma, M. Fan, S. Zhang and J. Wang, *Materials Today Nano*, 2022, **17**, 100159.
- [54] J. Seidemann, *PhD thesis*, Université Grenoble Alpes, 2017.
- [55] M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *Chemical reviews*, 2014, **114**, 2978–3036.
- [56] J. Wu, T. Jiang, D.-e. Jiang, Z. Jin and D. Henderson, *Soft Matter*, 2011, **7**, 11222–11231.
- [57] K. Shimizu, A. Pensado, P. Malfreyt, A. A. Pádua and J. N. C. Lopes, *Faraday Discussions*, 2012, **154**, 155–169.
- [58] R. M. Lynden-Bell, A. Frolov and M. V. Fedorov, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 2693–2701.
- [59] M. V. Fedorov and A. A. Kornyshev, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 11868–11872.
- [60] M. V. Fedorov, N. Georgi and A. A. Kornyshev, *Electrochemistry communications*, 2010, **12**, 296–299.

- [61] R. Atkin and G. G. Warr, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, **112**, 4164–4166.
- [62] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr and R. Atkin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 3237–3247.
- [63] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr and R. Atkin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 13544–13551.
- [64] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr and R. Atkin, *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, **51**, 7468–7471.
- [65] D. S. Silvester, R. Jamil, S. Doblinger, Y. Zhang, R. Atkin and H. Li, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**, 13707–13720.
- [66] S. Ono, K. Miwa, S. Seki and J. Takeya, *Applied Physics Letters*, 2009, **94**, 39.
- [67] R. Misra, M. McCarthy and A. F. Hebard, *Applied Physics Letters*, 2007, **90**, 052905.
- [68] H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki and Y. Iwasa, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 1046–1053.
- [69] J. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. Yuan, H. Shimotani and Y. Iwasa, *Nature materials*, 2010, **9**, 125–128.
- [70] S. H. Kim, K. Hong, W. Xie, K. H. Lee, S. Zhang, T. P. Lodge and C. D. Frisbie, *Advanced Materials*, 2013, **25**, 1822–1846.
- [71] H. Yuan, M. Toh, K. Morimoto, W. Tan, F. Wei, H. Shimotani, C. Kloc and Y. Iwasa, *Applied Physics Letters*, 2011, **98**, 012102.
- [72] D. Braga, I. Gutierrez Lezama, H. Berger and A. F. Morpurgo, *Nano letters*, 2012, **12**, 5218–5223.
- [73] S. Kim, A. Konar, W.-S. Hwang, J. H. Lee, J. Lee, J. Yang, C. Jung, H. Kim, J.-B. Yoo, J.-Y. Choi *et al.*, *Nature communications*, 2012, **3**, 1–7.
- [74] Y. Zhang, J. Ye, Y. Matsuhashi and Y. Iwasa, *Nano letters*, 2012, **12**, 1136–1140.
- [75] Y. Lee, J. Lee, S. Kim and H. S. Park, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 18278–18282.
- [76] F. Wang, P. Stepanov, M. Gray, C. N. Lau, M. E. Itkis and R. C. Haddon, *Nano letters*, 2015, **15**, 5284–5288.
- [77] R. Horn, D. Evans and B. Ninham, *The Journal of Physical Chemistry*, 1988, **92**, 3531–3537.
- [78] S. Perkin, L. Crowhurst, H. Niedermeyer, T. Welton, A. M. Smith and N. N. Gosvami, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 6572–6574.
- [79] A. M. Smith, K. R. Lovelock and S. Perkin, *Faraday discussions*, 2013, **167**, 279–292.
- [80] L. Garcia, L. Jacquot, E. Charlaix and B. Cross, *Faraday Discussions*, 2018, **206**, 443–457.

-
- [81] M. Han, H. Kim, C. Leal, M. Negrito, J. D. Batteas and R. M. Espinosa-Marzal, *Advanced Materials Interfaces*, 2020, **7**, 2001313.
- [82] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. Gasparotto, N. Borisenko and F. Endres, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 13266–13272.
- [83] R. Hayes, N. Borisenko, M. K. Tam, P. C. Howlett, F. Endres and R. Atkin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 6855–6863.
- [84] J. M. Black, D. Walters, A. Labuda, G. Feng, P. C. Hillesheim, S. Dai, P. T. Cummings, S. V. Kalinin, R. Proksch and N. Balke, *Nano Letters*, 2013, **13**, 5954–5960.
- [85] B. Cappella and G. Dietler, *Surface science reports*, 1999, **34**, 1–104.
- [86] F. Restagno, J. Crassous, E. Charlaix, C. Cottin-Bizonne and M. Monchanin, *Review of scientific instruments*, 2002, **73**, 2292–2297.
- [87] C. Cottin-Bizonne, S. Jurine, J. Baudry, J. Crassous, F. Restagno and E. Charlaix, *The European Physical Journal E*, 2002, **9**, 47–53.
- [88] S. Biggs and P. Mulvaney, *The Journal of chemical physics*, 1994, **100**, 8501–8505.
- [89] S. Biggs, P. J. Scales, Y.-K. Leong and T. W. Healy, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1995, **91**, 2921–2928.
- [90] I. Larson, C. J. Drummond, D. Y. Chan and F. Grieser, *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, **99**, 2114–2118.
- [91] I. Larson, C. J. Drummond, D. Chan and F. Grieser, *Langmuir*, 1997, **13**, 2109–2112.
- [92] K. M. Andersson and L. Bergström, *Journal of colloid and interface science*, 2002, **246**, 309–315.
- [93] S. Sander, L. M. Mosley and K. A. Hunter, *Environmental science & technology*, 2004, **38**, 4791–4796.
- [94] R. Atkin and G. G. Warr, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 5162–5168.
- [95] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, F. Endres, R. Hayes, B. Huber and B. Roling, *Journal of Molecular Liquids*, 2014, **192**, 44–54.
- [96] R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 1709–1723.
- [97] F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes and R. Atkin, *Faraday discussions*, 2012, **154**, 221–233.
- [98] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber and B. Roling, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, **13**, 6849–6857.
- [99] R. Hayes, N. Borisenko, B. Corr, G. B. Webber, F. Endres and R. Atkin, *Chemical communications*, 2012, **48**, 10246–10248.

- [100] D. Wakeham, R. Hayes, G. G. Warr and R. Atkin, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, **113**, 5961–5966.
- [101] T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H.-P. Steinrück and F. Maier, *Langmuir*, 2011, **27**, 3662–3671.
- [102] F. Maier, T. Cremer, C. Kolbeck, K. Lovelock, N. Paape, P. Schulz, P. Wasserscheid and H.-P. Steinrück, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**, 1905–1915.
- [103] H.-P. Steinrück, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 5010–5029.
- [104] M. Lexow, F. Maier and H.-P. Steinrück, *Advances in Physics : X*, 2020, **5**, 1761266.
- [105] N. Nishi, J. Uchiyashiki, Y. Ikeda, S. Katakura, T. Oda, M. Hino and N. L. Yamada, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**, 9223–9230.
- [106] S. Watanabe, G. A. Pilkington, A. Oleshkevych, P. Pedraz, M. Radiom, R. Welbourn, S. Glavatskih and M. W. Rutland, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, **22**, 8450–8460.
- [107] J. M. Klein, H. Squire and B. Gurkan, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **124**, 5613–5623.
- [108] M. Zhang, S. Duan, S. Luo, Y. Zhong, J. Yan, G. Liu, B. Mao and Z. Tian, *ChemElectroChem*, 2020, **7**, 4936–4942.
- [109] C. Romero, H. J. Moore, T. R. Lee and S. Baldelli, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, **111**, 240–247.
- [110] C. Romero and S. Baldelli, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, **110**, 6213–6223.
- [111] X. Liu, Y. Wang, S. Li and T. Yan, *Electrochimica Acta*, 2015, **184**, 164–170.
- [112] S. Jo, S.-W. Park, Y. Shim and Y. Jung, *Electrochimica Acta*, 2017, **247**, 634–645.
- [113] A. Ruzanov, M. Lembinen, P. Jakovits, S. N. Srirama, I. V. Voroshylova, M. N. D. Cordeiro, C. M. Pereira, J. Rossmeisl and V. B. Ivaništšev, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, **20**, 10275–10285.
- [114] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden and M. Salanne, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 15781–15792.
- [115] Z. Gong and A. A. Padua, *The Journal of Chemical Physics*, 2021, **154**, 084504.
- [116] A. J. Page, A. Elbourne, R. Stefanovic, M. A. Addicoat, G. G. Warr, K. Voitchovsky and R. Atkin, *Nanoscale*, 2014, **6**, 8100–8106.
- [117] J. M. Black, M. Zhu, P. Zhang, R. R. Unocic, D. Guo, M. B. Okatan, S. Dai, P. T. Cummings, S. V. Kalinin, G. Feng *et al.*, *Scientific reports*, 2016, **6**, 1–12.
- [118] S. Zhou, K. S. Panse, M. H. Motevaselian, N. R. Aluru and Y. Zhang, *Acs Nano*, 2020, **14**, 17515–17523.
- [119] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth and G. B. Deacon, *Chemical communications*, 2001, 1430–1431.

-
- [120] D. R. Macfarlane, S. A. Forsyth, J. Golding and G. Deacon, *Green Chemistry*, 2002, **4**, 444–448.
- [121] L. Dagousset, G. T. Nguyen, F. Vidal, C. Galindo and P.-H. Aubert, *RSC advances*, 2015, **5**, 13095–13101.
- [122] J. Pitawala, M. A. Navarra, B. Scrosati, P. Jacobsson and A. Matic, *Journal of Power Sources*, 2014, **245**, 830–835.
- [123] T. Vogl, S. Menne and A. Balducci, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**, 25014–25023.
- [124] H. Yoon, G. H. Lane, Y. Shekibi, P. Howlett, M. Forsyth, A. S. Best and D. R. Macfarlane, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 979–986.
- [125] Y. Yoshida, O. Baba and G. Saito, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**, 4742–4749.
- [126] M. Vraneš, S. Papović, A. Tot, N. Zec and S. Gadžurić, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, **76**, 161–171.
- [127] H. Hertz, *Annalen der Physik*, 1887, **267**, 983–1000.
- [128] A. Einstein, *Annalen der Physik*, 1905, 1–18.
- [129] N. V. Vaissière, *PhD thesis*, École normale supérieure de Cachan-ENS Cachan, 2014.
- [130] J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu and R. J. Hamers, *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 1997, **15**, 1153–1158.
- [131] J. Matthew, *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. D. Briggs and JT Grant (eds). IMPublications, Chichester, UK and SurfaceSpectra, Manchester, UK, 2003. 900 pp., ISBN 1-901019-04-7, 900 pp, 2004.
- [132] T. M. Duc, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1998, **4**, P2625–1.
- [133] T. Rhodin and C. Brucker, *Solid State Communications*, 1977, **23**, 275–279.
- [134] K. Fischer, *Angewandte Chemie*, 1935, **48**, 394–396.
- [135] J. Troncoso, E. Carballo, C. A. Cerdeiriña, D. González and L. Romani, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2000, **45**, 594–599.
- [136] P. Yuan and B.-Y. Lin, *American Laboratory*, 2008, **40**, 32–35.
- [137] Y. Sanmamed, D. González-Salgado, J. Troncoso, C. Cerdeirina and L. Romani, *Fluid phase equilibria*, 2007, **252**, 96–102.
- [138] R. G. Horn and J. N. Israelachvili, *The Journal of Chemical Physics*, 1981, **75**, 1400–1411.
- [139] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman and D. A. Case, *Journal of computational chemistry*, 2004, **25**, 1157–1174.

- [140] S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn, *Surface and interface analysis*, 1994, **21**, 165–176.
- [141] G. H. Major, N. Fairley, P. M. Sherwood, M. R. Linford, J. Terry, V. Fernandez and K. Artyushkova, *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 2020, **38**, 061203.
- [142] K. R. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück and P. Licence, *Chemical reviews*, 2010, **110**, 5158–5190.
- [143] G. Binnig, C. F. Quate and C. Gerber, *Physical review letters*, 1986, **56**, 930.
- [144] E. Meyer, H. Heinzelmann, P. Grütter, T. Jung, T. Weisskopf, H.-R. Hidber, R. Lapka, H. Rudin and H.-J. Güntherodt, *Journal of Microscopy*, 1988, **152**, 269–280.
- [145] A. A. Vekinis and V. Constantoudis, *Micro and Nano Engineering*, 2020, **8**, 100067.
- [146] J. D. de Baubigny, *PhD thesis*, INSA de Toulouse, 2014.
- [147] Y. Liang, N. Hilal, P. Langston and V. Starov, *Advances in colloid and interface science*, 2007, **134**, 151–166.
- [148] J. N. Israelachvili and R. M. Pashley, *Nature*, 1983, **306**, 249–250.
- [149] R.-H. Yoon and S. Vivek, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **204**, 179–186.
- [150] J. Israelachvili and R. Pashley, *Nature*, 1982, **300**, 341–342.
- [151] H. K. Christenson and P. M. Claesson, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, **91**, 391–436.
- [152] M. Higgins, R. Proksch, J. E. Sader, M. Polcik, S. Mc Endoo, J. Cleveland and S. Jarvis, *Review of Scientific Instruments*, 2006, **77**, 013701.
- [153] A. Ikai, *Surface Science Reports*, 1996, **26**, 261–332.
- [154] S. McDonald, A. Elbourne, G. G. Warr and R. Atkin, *Nanoscale*, 2016, **8**, 906–914.
- [155] S. Dorel, *PhD thesis*, Université Paris Sud-Paris XI, 2000.
- [156] D. Czajkowsky and Z. Shao, *Journal of microscopy*, 2003, **211**, 1–7.
- [157] O. Werzer, E. D. Cranston, G. G. Warr, R. Atkin and M. W. Rutland, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 5147–5152.
- [158] L. A. Jurado, H. Kim, A. Arcifa, A. Rossi, C. Leal, N. D. Spencer and R. M. Espinosa-Marzal, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**, 13613–13624.
- [159] H.-W. Cheng, J.-N. Dienemann, P. Stock, C. Merola, Y.-J. Chen and M. Valtiner, *Scientific reports*, 2016, **6**, 1–9.
- [160] T. Niemann, H. Li, G. G. Warr, R. Ludwig and R. Atkin, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, **10**, 7368–7373.

- [161] S. Liu, M. Li, J. Peng, L. Chen, B. Mao and J. Yan, *Chemical Communications*, 2020, **56**, 15064–15067.
- [162] L. R. Griffin, K. L. Browning, S. M. Clarke, A. M. Smith, S. Perkin, M. Skoda and S. E. Norman, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**, 297–304.
- [163] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo and E. Di Cola, *Chemical Physics Letters*, 2008, **457**, 362–365.
- [164] T. L. Greaves, D. F. Kennedy, S. T. Mudie and C. J. Drummond, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, **114**, 10022–10031.
- [165] D. Duarte, M. Salanne, B. Rotenberg, M. A. Bizeto and L. J. Siqueira, *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2014, **26**, 284107.
- [166] C. J. Margulis*, *Molecular Physics*, 2004, **102**, 829–838.
- [167] R. Singh Payal and S. Balasubramanian, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 1764–1771.
- [168] S. Perkin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 5052–5062.
- [169] C. Rauer, *PhD thesis*, Grenoble, 2014.
- [170] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel, *Inorganic chemistry*, 1996, **35**, 1168–1178.
- [171] H. K. Christenson and N. H. Thomson, *Surface science reports*, 2016, **71**, 367–390.
- [172] S. Cadot, O. Renault, M. Frégnaux, D. Rouchon, E. Nolot, K. Szeto, C. Thieuleux, L. Veyre, H. Okuno, F. Martin *et al.*, *Nanoscale*, 2017, **9**, 538–546.
- [173] A. A. Pádua, *The Journal of Chemical Physics*, 2017, **146**, 204501.
- [174] K. Goloviznina, J. N. Canongia Lopes, M. Costa Gomes and A. A. Pádua, *Journal of chemical theory and computation*, 2019, **15**, 5858–5871.
- [175] G. Lamoureux, E. Harder, I. V. Vorobyov, B. Roux and A. D. MacKerell Jr, *Chemical Physics Letters*, 2006, **418**, 245–249.
- [176] G. Kresse and J. Hafner, *Physical review B*, 1993, **47**, 558.
- [177] G. Kresse and J. Hafner, *Physical Review B*, 1994, **49**, 14251.
- [178] G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational materials science*, 1996, **6**, 15–50.
- [179] G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical review B*, 1996, **54**, 11169.
- [180] P. E. Blöchl, *Physical review B*, 1994, **50**, 17953.
- [181] L. Köhler and G. Kresse, *Physical Review B*, 2004, **70**, 165405.
- [182] C. R. O’Connor, M. A. van Spronsen, M. Karatok, J. Boscoboinik, C. M. Friend and M. M. Montemore, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**, 10685–10692.

BIBLIOGRAPHIE

- [183] K. A. Dwelle and A. P. Willard, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**, 24095–24103.
- [184] J. M. Black, J. Come, S. Bi, M. Zhu, W. Zhao, A. T. Wong, J. H. Noh, P. R. Pudasaini, P. Zhang, M. B. Okatan *et al.*, *ACS applied materials & interfaces*, 2017, **9**, 40949–40958.
- [185] R. T. Cygan, J.-J. Liang and A. G. Kalinichev, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 1255–1266.