



**HAL**  
open science

**Étude de l'interface oxyde de graphène /  
1-eicosyl-3-methylimidazolium  
bis(trifluoromethylsulfonyl)imide par la procédure des  
films de Langmuir : influence de l'ajout d'or dans la  
sous-phase**

Guillaume Diot

► **To cite this version:**

Guillaume Diot. Étude de l'interface oxyde de graphène / 1-eicosyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide par la procédure des films de Langmuir : influence de l'ajout d'or dans la sous-phase. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS628 . tel-04573066

**HAL Id: tel-04573066**

**<https://theses.hal.science/tel-04573066>**

Submitted on 13 May 2024

**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.

# Sorbonne Université

Ecole doctorale 397 Physique et Chimie des Matériaux

*UMR 7588 CNRS-INSP / Physico-chimie et dynamique des surfaces*

## **Étude de l'interface oxyde de graphène / 1-eicosyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide par la procédure des films de Langmuir : influence de l'ajout d'or dans la sous-phase**

Par Guillaume DIOT

Thèse de Doctorat de Physique et Chimie des Matériaux

Dirigée par Michel GOLDMANN et François MULLER

Présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2023

Devant un jury composé de :

COHEN-ADDAD Sylvie, Professeure, INSP, Examinatrice - Présidente du jury

RESTAGNO Frédéric, Directeur de Recherche, LPS, Univ. Paris Saclay - Rapporteur

REMITA Samy, Professeur, CNAM, Univ. Paris Saclay - Rapporteur

REMITA Hynd, Directrice de Recherche, ICP, Univ. Paris Saclay - Examinatrice

MULLER François, Maître de conférences, ECE - Co-encadrant de thèse

GOLDMANN Michel, Professeur, INSP - Directeur de thèse



## Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe PHYSURF de l'institut des NanoSciences de Paris (INSP), en collaboration avec l'Ecole Centrale d'Electronique (ECE). Je tiens donc à remercier la direction de ces deux instituts pour m'avoir permis de mener à bien cette thèse.

Je remercie mon directeur de thèse, Michel GOLDMANN, et mon co-encadrant, François MULLER, pour leurs précieux conseils et leur soutien tout au long de ces trois années. Leur aide m'a permis de surmonter mes craintes concernant cet exercice fastidieux qu'est la thèse. Leur expertise a été décisive pour l'aboutissement de ce projet.

Je tiens à remercier les membres du jury, Sylvie COHEN-ADDAD, Frédéric RESTAGNO, Samy REMITA et Hynd REMITA, pour leur expertise, leurs commentaires et leur engagement. Leurs éclairages ont renforcé la qualité de ce travail de recherche.

Je remercie mes collègues chercheurs de l'INSP, Sylvie SPAGNOLI et Marie-Claude FAURE, pour leur précieux aide lors nos mesures synchrotron, ainsi que l'expertise qu'elles m'ont transmise. Je remercie également l'ingénieur de recherche Hervé CRUGUEL qui m'a formé et aidé aux mesures sur l'instrumentation AFM. Mes remerciements vont à Philippe FONTAINE et Arnaud HEMMERLE pour leur présence et leur aide sur la ligne de lumière SIRIUS du synchrotron SOLEIL, qui m'ont permis l'obtention des résultats centraux présents dans cette thèse.

Je remercie mes camarades, Pedro, Alexia et Maria, membres de l'équipe et doctorants, qui m'ont soutenu lors des mesures et de la rédaction. Je leur souhaite aussi bon courage pour la suite de leur thèse. Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et m'a conjointe, Donna, qui ont été le pilier émotionnel m'ayant permis de tenir pendant ces trois ans, mais aussi tout au long de mon parcours universitaire.

# Table des matières

Résumé .....	5
Abstract .....	9
1 Introduction .....	13
2 Film de Langmuir .....	16
2.1 Monocouche à l'interface air-eau .....	16
2.1.1 Tension de surface et thermodynamique de surface .....	16
2.1.2 Molécules amphiphiles ou tensioactifs .....	17
2.1.3 Thermodynamique d'un film de Langmuir : isotherme .....	18
3 Méthodes de caractérisations des films de Langmuir .....	23
3.1 Les films de Langmuir .....	23
3.1.1 Les cuves de Langmuir .....	23
3.1.2 Le protocole de formation d'une couche .....	24
3.1.3 Mesure de la pression superficielle $\pi$ .....	25
3.2 Microscopie à angle de Brewster (BAM) .....	26
3.2.1 Principe physique : l'angle de Brewster .....	27
3.2.2 Intégration expérimentale .....	29
3.3 Les caractérisations par rayons X .....	30
3.3.1 Principe physique : interaction rayonnement/matière .....	30
3.3.2 Réflectivité des rayons X (XRR) .....	34
3.3.3 Diffraction des rayons X sous incidence Rasante (GIXD) .....	42
3.3.4 Fluorescence de rayons X (XRF) .....	52
3.3.5 Expériences synchrotron .....	54
3.4 Transfert de films de Langmuir sur substrats solides et caractérisation (AFM) .....	57
3.4.1 Traitement des substrats .....	57
3.4.2 Transfert de films de Langmuir sur substrats solides .....	58
3.4.3 La Microscopie à force atomique (AFM) .....	60
3.5 Conclusion .....	65
4 Etude bibliographique .....	66
4.1 Les liquides ioniques .....	66
4.1.1 Historique .....	66
4.1.2 Les cations .....	66
4.1.3 Les anions .....	67
4.1.4 Organisation des liquides ioniques aux interfaces .....	68
4.2 Le liquide ionique [C <sub>20</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	69
4.2.1 Description du [C <sub>20</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	69
4.3 Graphène et oxyde de graphène .....	73
4.3.1 Graphène .....	73
4.3.2 Oxyde de Graphène .....	74
4.3.3 Etude macroscopique .....	78
4.3.4 Caractérisation par rayons X du film d'oxyde de graphène .....	80
4.4 Film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène .....	81
4.4.1 Simulation moléculaire dynamique de l'interface liquide ionique oxyde de graphène .....	82
4.4.2 Etude expérimentale de l'interface liquide ionique et oxyde de graphène .....	82
4.5 Films de Langmuir sur sous-phase contenant des ions d'or .....	84
4.5.1 Principe .....	84
4.5.2 Formation des nanoparticules d'or par radiolyse .....	85
4.5.3 Radiolyse de surface des rayons X par la procédure des films de Langmuir .....	87

5	Organisation à l'interface liquide-air des films de liquide ionique et d'oxyde de graphène : influence du solvant d'étalement, le NMP .....	89
5.1	Film de liquide ionique réalisé à partir d'une solution préparée avec du chloroforme	89
5.2	Films de liquide ionique et oxyde de graphène purs réalisés à partir d'une solution préparée avec le solvant NMP.....	91
5.2.1	Liquide ionique dans NMP .....	91
5.2.2	Oxyde de graphène dans NMP.....	101
5.3	Conclusion .....	109
6	Organisation à l'interface liquide-air des films mixtes oxyde de graphène et liquide ionique pour différentes concentrations en oxyde de graphène .....	110
6.1	Isothermes des films mixtes .....	110
6.2	Microscopie à Angle de Brewster des films mixtes .....	113
6.2.1	$C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,01$ mg/mL.....	113
6.2.2	$C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,02$ mg/mL.....	114
6.2.3	$C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,06$ mg/mL.....	115
6.2.4	Discussion .....	116
6.3	Mesures AFM sur des films mixtes transférés par la méthode Langmuir-Schaefer inversée (LSi).....	117
6.3.1	$C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,01$ mg/mL.....	117
6.3.2	$C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,02$ mg/mL.....	119
6.3.3	$C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,06$ mg/mL.....	121
6.3.4	Discussion sur les images AFM.....	123
6.4	Caractérisation par rayons X .....	124
6.4.1	Diffraction des rayons X en incidence rasante.....	124
6.4.2	Fluorescence des rayons X.....	131
6.5	Discussion.....	134
6.6	Conclusion.....	135
7	Organisation à l'interface liquide-air d'un film mixte oxyde de graphène et liquide ionique sur une sous-phase contenant des ions d'or : influence du ratio R .....	137
7.1	Films de liquide ionique et oxyde de graphène purs réalisé à partir d'une solution préparée avec du chloroforme ou du NMP et déposée sur une sous-phase contenant des ions d'or. 137	
7.1.1	Le liquide ionique ((LI) <sub>CHCl<sub>3</sub></sub> et (LI) <sub>NMP</sub> ) sur une sous-phase contenant des ions d'or 137	
7.1.2	L'oxyde de graphène ((OG) <sub>NMP</sub> ) sur une sous-phase contenant des ions d'or. 138	
7.2	Films mixtes de liquide ionique et oxyde de graphène réalisé à partir d'une solution préparée avec du NMP et déposée sur une sous-phase contenant des ions d'or.....	146
7.2.1	Etude macroscopique du film mixte en présence d'ions d'or en sous-phase... 147	
7.2.2	Avant le plateau de transition de phase : films mixtes sur sous-phase contenant des ions d'or pour R = 100 et R = 500 .....	150
7.2.3	Après le plateau de transition de phase : films mixtes sur sous-phase contenant des ions d'or pour R = 100 et R = 500 .....	164
7.3	Conclusion.....	183
8	Discussion et conclusion générale.....	186
8.1	Discussion.....	186
8.2	Conclusion et perspectives .....	189
8.2.1	Conclusion.....	189
8.2.2	Perspectives.....	192
9	Annexe .....	195

9.1	Film de liquide ionique pur dans le solvant chloroforme .....	195
9.1.1	Etude macroscopique .....	195
9.1.2	Caractérisation par rayons X.....	200
9.2	Liquide ionique sur sous-phase d'ions d'or.....	206
9.2.1	Le liquide ionique dans le chloroforme et l'or .....	207
9.2.2	Le liquide ionique dans le NMP en présence d'or .....	260
9.2.3	Conclusion.....	286
9.3	Calcul n-couches.....	288
9.4	Calcul pénétration des rayons X.....	289
9.5	Profil d'intensité des pics en $Q_z$ .....	289
9.5.1	$[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le chloroforme.....	289
9.5.2	$[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le NMP.....	291
9.5.3	Film mixte de $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ et d'oxyde de graphène pour différentes concentrations.....	292
9.5.4	$[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le chloroforme sur sous-phase d'ions d'or .....	295
9.5.5	$[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or.....	299
9.5.6	Film mixte de $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or .....	302
9.6	Fluorescence .....	305
9.6.1	$[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le chloroforme sur sous-phase d'ions d'or .....	305
9.6.2	$[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or.....	308
9.6.3	Film mixte de $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or .....	310
10	Bibliographie.....	313

# Abréviations et acronymes

## Techniques expérimentales

LBi et LBd	Langmuir-Blodgett inverse et direct
LSi et LSd	Langmuir-Schaefer inverse et direct
GIXD	Grazing Incidence X-ray Diffraction
GIXOS	Grazing Incidence X-ray Off-spectular Scattering
XRR	X-Ray Reflectivity
XRF	X-Ray Fluorescence
BAM	Brewster Angle Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy

## Composés chimiques

LI	Liquide Ionique
OG	Oxyde de Graphène
AuNPs	Nanoparticules d'or
NMP	N-Méthyl-2-Pyrrolidone
[C <sub>20</sub> mim] <sup>+</sup>	1-eicosyl-3-methylimidazolium
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
H[AuCl <sub>4</sub> ].3H <sub>2</sub> O	Sel d'Au(III) chloride trihydrate

## Solutions de dépôt pour former les films de Langmuir

(X) <sub>Y</sub>	Espèce X solubilisée dans le solvant Y
(X+Z) <sub>Y</sub>	Composé mixte des espèces X et Z solubilisées dans le solvant Y

# Résumé

Cette thèse a été réalisée à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) sous la direction du Professeur Michel GOLDMANN et du Maître de conférences François MULLER et a duré 3 années. Elle porte sur l'étude de l'interface entre les feuillets d'oxyde de graphène (OG) et le liquide ionique (LI)  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  par la procédure des films de Langmuir ainsi que de la formation de nanoparticules d'or (AuNPs) par ajout d'ions d'or dans la sous-phase.

## Contexte de l'étude :

Les supercondensateurs sont des unités de stockage d'énergie dont le fonctionnement repose sur le stockage de charges électrostatique à l'interface entre une électrode et un électrolyte. Pour se faire, l'électrode doit être un bon conducteur électrique et avoir une large surface spécifique, c'est le cas du graphène ou de l'oxyde de graphène. L'électrolyte doit être un bon conducteur ionique et avoir une faible tension de vapeur, c'est le cas des liquides ioniques. Il a été montré que les supercondensateurs à base de liquide ionique et d'oxyde de graphène étaient bien plus efficaces que ceux à base de graphène. De plus, ayant un nombre de cycle de charge-décharge beaucoup plus important que les batteries Li-ion, ils en sont de bons concurrents. Cependant, ils souffrent actuellement d'une faible densité d'énergie de par l'accès restreint de l'électrolyte à l'électrode. Pour améliorer cette caractéristique, il est nécessaire d'étudier l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. La procédure des films de Langmuir nous permet de réaliser cette interface.

## Matériel et objectifs :

Cette thèse utilise le liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  qui est composé de deux molécules. La première, le cation  $[C_{20}mim]^+$ , est composé d'un anneau imidazolium hydrophile ( $[mim]^+$ ) et d'une chaîne alkyle de 20 carbones hydrophobe ( $[C_{20}]$ ) ce qui lui donne un caractère amphiphile. La seconde est l'anion  $[NTf_2]^-$ , plutôt hydrophobe lié par des forces électrostatiques à l'anneau imidazolium. L'ensemble est alors amphiphile et peut être stabilisé à l'interface air-eau. Nous utilisons également l'oxyde de graphène dont les feuillets peuvent être décrits comme un plan de graphène hydrophobe sur lequel sont greffés des groupements hydrophiles. Ces feuillets sont donc également amphiphiles. Cependant, la balance amphiphile des feuillets dépend de leurs tailles. Plus ils sont petits et plus ils sont hydrophiles (et inversement plus ils sont grands et plus ils sont hydrophobes). Notre stratégie consiste à étudier des films de Langmuir mixtes de ces deux composants en faisant varier la concentration en oxyde de graphène dans la solution de dépôt. Enfin, des ions d'or sont introduits en sous-phase pour former des nanoparticules d'or grâce à la procédure de radiolyse de surface sous le film mixte de liquide ionique et oxyde de graphène. On s'attend effectivement à ce que la présence de nanoparticules d'or améliore les propriétés de conduction entre les deux composants.

## Méthode expérimentale :

Nous disposons d'une large gamme d'instrument de caractérisation allant de l'échelle macroscopique (isothermes), en passant par l'échelle mésoscopique (microscopie à angle de

Brewster) jusqu'à l'échelle microscopique (diffraction, réflectivité et fluorescence des rayons X et microscopie à force atomique). Ces mesures peuvent être réalisées soit sur une sous-phase aqueuse, soit sur substrat solide. Les isothermes permettent de connaître le comportement thermodynamique du film et de déterminer ses différentes phases. La microscopie à angle de Brewster permet d'observer des domaines de différentes natures et leur croissance tandis que la microscopie à force atomique permet d'obtenir les profils topographiques de couches transférées sur substrat solide. La diffraction permet de caractériser les structures cristallines des films, et la réflectivité l'épaisseur et le profil de densité électronique du film normal à l'interface. Enfin la fluorescence X permet de déterminer la présence d'éléments chimiques dans le film et de suivre l'évolution de leur concentration. L'ensemble de ces méthodes de caractérisation permet d'étudier l'organisation de film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène réalisés par la procédure des films de Langmuir en présence ou non d'or dans la sous-phase.

## Résultats

Nous étudions tout d'abord des films mixtes de liquide ionique et d'oxyde de graphène pour différentes concentrations en oxyde de graphène dans la solution de dépôt :  $C_{LI}=0,076$  mg/mL et  $C_{OG}=0,01$  mg/mL, 0,02 mg/mL et 0,06 mg/mL. Nous montrons que le caractère plutôt hydrophobe des feuillets d'oxyde de graphène domine induisant une ségrégation verticale des feuillets et du liquide ionique formant ainsi des structures air/OG/LI/sous-phase (voir Figure 1-1). Ainsi, on observe que sur une sous-phase d'eau ultra-pure, la monocouche de liquide ionique, recouverte d'une monocouche de feuillets d'oxyde de graphène en contact avec l'air, est dans une phase non organisée. Les têtes hydrophiles ( $[mim]^+$ ) sont en contact avec la sous-phase tandis que les chaînes alkyles hydrophobes sont en contact avec les feuillets d'OG. Avec la compression du film on atteint la pression de collapse et on observe que le liquide ionique forme soit des structures multicouches (à 3 dimensions) non recouvertes de feuillets d'oxyde de graphène (c'est le cas pour les plus faibles concentrations en oxyde de graphène), soit migre sur les feuillets d'OG. Il se forme alors une monocouche de liquide ionique sur ces feuillets et en contact avec l'air, soit c.a.d. une nouvelle structure air/LI/OG. Cette monocouche de liquide ionique est organisée en un réseau commensurable avec celui des plans de graphène ce qui suggère l'existence d'interactions entre les zones de graphène (hydrophobes) des feuillets et les chaînes alkyles également hydrophobes du  $[C_{20}mim]^+$ . Nous montrons ainsi que l'organisation du liquide ionique en interaction avec les feuillets d'oxyde de graphène dépend de la nature de l'autre interface. En effet, la monocouche de liquide ionique entre l'air et les feuillets d'oxyde de graphène est organisée contrairement à celle entre l'eau et les feuillets qui est désorganisée.

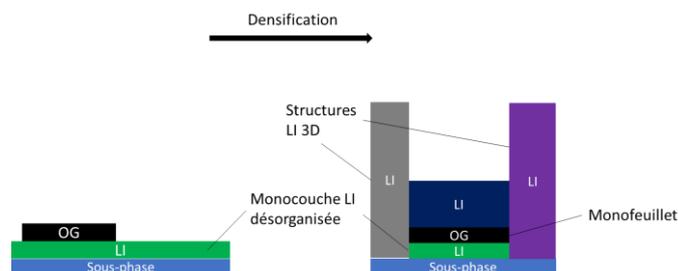


Figure 1-1 : Schéma de l'organisation d'un film de Langmuir de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  et OG à l'interface air-eau avant et après densification (collapse).

Nous étudions enfin le film mixte pour une concentration fixe en liquide ionique et oxyde de graphène ( $C_{LI}=0,076$  mg/mL et  $C_{OG}=0,02$  mg/mL) sur une sous-phase contenant des ions d'or pour différents ratio  $R$  ( $n_{Au}/n_{LI}$ ) :  $R=100$  et  $R=500$ . Pour cela, nous solubilisons du sel d'or  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  dans la sous-phase d'eau ultra-pure. Nous observons que selon la concentration, il existe une substitution partielle ou totale des anions  $[NTf_2]^-$  par les complexes d'or solubilisés  $[AuCl_4]^-$ .

Pour une substitution partielle,  $R=100$ , la structure du film formée est identique à celle sur une sous-phase d'eau pure. L'irradiation de la couche par des rayons X rasant permet de former des nanoparticules d'or sous un film air/LI/OG/LI/sous-phase (Figure 1-2).

Pour une substitution totale,  $R=500$ , une nouvelle structure organométallique se forme. Après densification du film, le liquide ionique forme des structures 3D mais aucune couche de LI ne recouvre les feuillets d'oxyde de graphène (contrairement à au cas  $R=100$ ). Ainsi, la structure résultante de la nature de l'anion modifie les interactions du liquide ionique avec les feuillets et donc la possibilité de former une interface air/LI/GO. Dans ce cas, on n'observe aucune formation de nanoparticule d'or par irradiation de la couche ce qui indique que la structure organométallique 3D est incompatible avec la formation de ces nanoparticules. Il est donc contre-productif, dans le cas où la formation de nanoparticules d'or sous un film contenant du  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  est recherché, d'introduire en sous-phase une trop grande quantité d'ions.

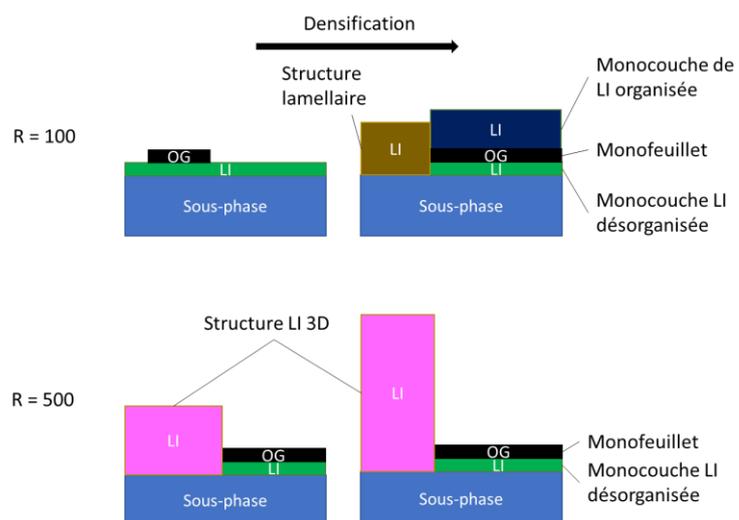


Figure 1-2 : Schéma de l'organisation d'un film de Langmuir de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  et OG à l'interface air-eau contenant des ions d'or pour  $R = 100$  et  $R = 500$  avant et après collapse.

## Abstract

This thesis was conducted at the Institute of NanoSciences of Paris (INSP) under the supervision of Professor Michel GOLDMANN and Associate Professor François MULLER and lasted for 3 years. It focuses on the study of the interface between graphene oxide (GO) sheets and the ionic liquid (IL)  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  using the Langmuir film technique, as well as the formation of gold nanoparticles (AuNPs) by introducing gold ions into the subphase.

### Study Background:

Supercapacitors are energy storage units that operate based on the storage of electrostatic charges at the interface between an electrode and an electrolyte. To achieve this, the electrode must be a good electrical conductor with a large specific surface area, as is the case with graphene or graphene oxide. The electrolyte should be a good ionic conductor with a low vapor pressure, characteristic of ionic liquids. It has been demonstrated that supercapacitors based on ionic liquids and graphene oxide are much more efficient than those based solely on graphene. Moreover, with a significantly higher charge-discharge cycle life compared to Li-ion batteries, they serve as strong contenders. However, they currently suffer from low energy density due to the restricted access of the electrolyte to the electrode. To enhance this characteristic, it is necessary to investigate the interface between the electrolyte and the electrode, a task facilitated by the Langmuir film technique.

### Materials and Objectives:

This thesis utilizes the ionic liquid  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  composed of two molecules. The first, the cation  $[C_{20}mim]^+$ , consists of a hydrophilic imidazolium ring ( $[mim]^+$ ) and a hydrophobic 20-carbon alkyl chain ( $[C_{20}]$ ). The second is the anion  $[NTf_2]^-$ , which is relatively hydrophobic and electrostatically linked to the imidazolium ring. The combination is amphiphilic and can be stabilized at the air-water interface. We also use graphene oxide, whose sheets can be described as a hydrophobic graphene plane with attached hydrophilic groups. Therefore, these sheets are also amphiphilic. However, the amphiphilic balance of the sheets depends on their sizes. Smaller sheets are more hydrophilic, while larger sheets are more hydrophobic. Our strategy involves studying mixed Langmuir films of these two components by varying the concentration of graphene oxide in the deposition solution. Finally, gold ions are introduced into the subphase to form gold nanoparticles through the surface radiolysis procedure under the mixed film of ionic liquid and graphene oxide. It is expected that the presence of gold nanoparticles will indeed improve the conduction properties between the two components.

### Experimental Method:

We have a wide range of characterization instruments, spanning from the macroscopic scale (isotherms), through the mesoscopic scale (Brewster angle microscopy), to the microscopic scale (X-ray diffraction, reflectivity, and X-ray fluorescence, as well as atomic force microscopy). These measurements can be conducted either on an aqueous subphase or on

a solid substrate. Isotherms provide insights into the thermodynamic behavior of the film and help determine its different phases. Brewster angle microscopy allows the observation of domains of various natures and their growth, while atomic force microscopy provides topographic profiles of layers transferred onto a solid substrate. X-ray diffraction characterizes the crystalline structures of the films, and reflectivity determines the thickness and electron density profile of the film normal to the interface. Finally, X-ray fluorescence identifies the presence of chemical elements in the film and monitors the evolution of their concentration. The combination of these characterization methods enables the study of the organization of mixed films of ionic liquid and graphene oxide produced by the Langmuir film technique, with or without the presence of gold in the subphase.

## Results:

First, we investigate mixed films of ionic liquid and graphene oxide for different concentrations of graphene oxide in the deposition solution:  $C_{LI}=0.076$  mg/mL and  $C_{OG}=0.01$  mg/mL, 0.02 mg/mL, and 0.06 mg/mL. We demonstrate that the rather hydrophobic nature of graphene oxide sheets dominates, inducing vertical segregation of the sheets and the ionic liquid, thus forming air/OG/IL/subphase structures (Figure 1-3). Thus, on an ultra-pure water subphase, the monolayer of ionic liquid, covered by a monolayer of graphene oxide sheets in contact with the air, is in an unorganized phase. The hydrophilic heads ( $[mim]^+$ ) are in contact with the subphase, while the hydrophobic alkyl chains are in contact with the GO sheets. With the compression of the film, the collapse pressure is reached, and it is observed that the ionic liquid either forms multilayer structures (in three dimensions) not covered by graphene oxide sheets (this is the case for the lowest concentrations of graphene oxide) or migrates onto the GO sheets. A monolayer of ionic liquid is then formed on these sheets and in contact with the air, i.e., a new air/IL/OG structure. This monolayer of ionic liquid is organized into a commensurate network with the graphene plane, suggesting the existence of interactions between the graphene zones (hydrophobic) of the sheets and the hydrophobic alkyl chains of  $[C_{20}mim]^+$ . We show that the organization of the ionic liquid in interaction with graphene oxide sheets depends on the nature of the other interface. Indeed, the monolayer of ionic liquid between the air and the graphene oxide sheets is organized, unlike the one between water and the sheets, which is disorganized.

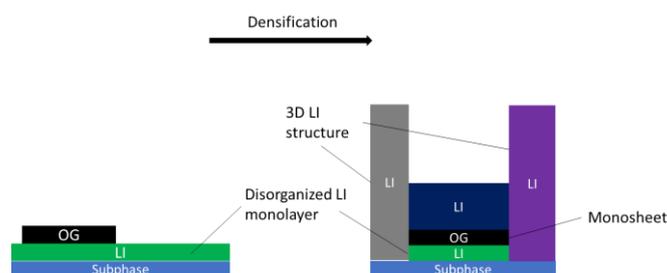


Figure 1-3 : Diagram of the organization of a Langmuir film of  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  and GO at the air-water interface before and after densification.

Finally, we study the mixed film for a fixed concentration of ionic liquid and graphene oxide ( $C_{LI}=0.076$  mg/mL and  $C_{OG}=0.02$  mg/mL) on a subphase containing gold ions for various R ratios ( $n_{Au}/n_{LI}$ ):  $R=100$  and  $R=500$ . We dissolve  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  gold salt in the ultra-pure water subphase. We observe that depending on the concentration, there is a partial or total substitution of  $[NTf_2]^-$  anions by solubilized gold complexes  $[AuCl_4]^-$ .

For partial substitution ( $R=100$ ), the film structure formed is identical to that on a pure water subphase. Irradiation of the layer with grazing X-rays allows the formation of gold nanoparticles under an air/IL/OG/IL/subphase film (Figure 1-4).

For total substitution ( $R=500$ ), a new organometallic structure is formed. After film densification, the ionic liquid forms 3D structures, but no IL layer covers the graphene oxide sheets (unlike the case for  $R=100$ ). Thus, the resulting structure from the nature of the anion modifies the interactions of the ionic liquid with the sheets and, consequently, the possibility of forming an air/IL/GO interface. In this case, no formation of gold nanoparticles is observed by irradiating the layer, indicating that the 3D organometallic structure is incompatible with the formation of these nanoparticles. Therefore, it is counterproductive, in the case where the formation of gold nanoparticles under a film containing  $[C_{20mim}]^+[NTf_2]^-$  is desired, to introduce too many ions into the subphase.

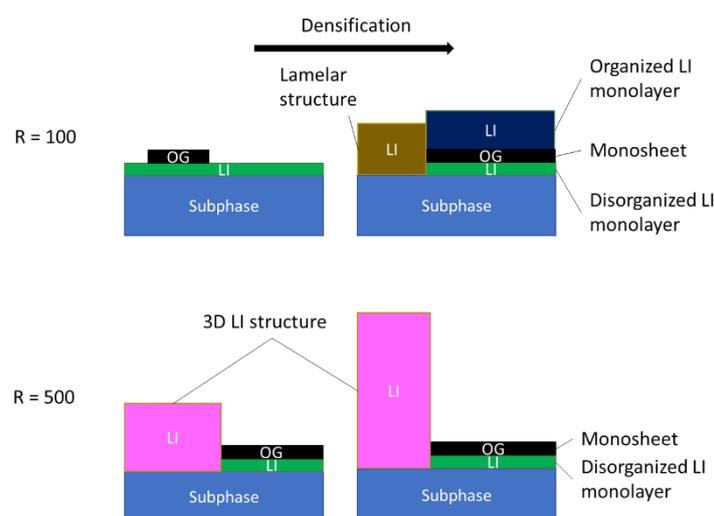


Figure 1-4 : Diagram of the organization of a Langmuir film of  $[C_{20mim}]^+[NTf_2]^-$  and GO at the air-water interface containing gold ions for  $R = 100$  and  $R = 500$  before and after densification.



# 1 Introduction

La nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère exige le développement de nouvelles technologies permettant une production d'énergie la plus respectueuse de l'environnement possible. De ces avancées en matière de production d'énergie découle l'innovation dans le stockage de cette énergie. Ainsi, de nombreux domaines de recherche se concentrent sur le développement d'unités de stockage d'énergie capables de répondre aux défis du monde contemporain. L'un des moyens de stockage est le supercondensateur. Celui-ci nécessite des matériaux de surface spécifique élevée pour l'électrode, tels que le graphène, et une couche diélectrique d'électrolyte, comme un liquide ionique pour leur composition interne. Pour rivaliser avec les batteries, il est toutefois nécessaire d'augmenter leur densité massique d'énergie [1–3]. Ainsi, il est fondamental de caractériser l'interface entre l'électrolyte et l'électrode. En d'autres termes, il est nécessaire d'étudier l'interface entre le liquide ionique et le graphène en fonction des conditions physico-chimiques. De nombreuses études théoriques et de simulations ont été réalisées sur les interactions entre les ions de l'électrolyte et les matériaux qui composent l'électrode, comme le graphène [4,5].

Pour cela, notre stratégie consiste à utiliser la procédure des films de Langmuir pour créer une couche mince de ces deux composants. Cette procédure permet de réaliser des films d'épaisseur moléculaire à la surface de l'eau mais surtout une caractérisation précise de ces films par différentes techniques de mesures de surface. L'utilisation de la procédure des films de Langmuir requiert des espèces chimiques capables de former un film stable à l'interface eau/air. Le choix des composants doit donc prendre en compte leur caractère amphiphile, c'est-à-dire leur aptitude à s'adsorber à l'interface eau/air. C'est pourquoi nous utilisons l'oxyde de graphène (GO) plutôt que le graphène, ce dernier étant totalement hydrophobe. Le liquide ionique choisi est le 1-eicosyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ( $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ) qui est un des rares, sinon le seul, liquide ionique formant des monocouches stables reproductibles à la surface de l'eau.

Ainsi, cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale de l'interface entre le liquide ionique et l'oxyde de graphène. Elle s'inscrit dans la continuité de la thèse d'Helen Ibrahim à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) [6], au cours de laquelle de premières études de l'interface entre le liquide ionique et l'oxyde de graphène ont été effectuées. Dans cette thèse, nous mettons en œuvre une approche plus approfondie pour déterminer l'organisation du liquide ionique et de l'oxyde de graphène. En particulier, nous déposons des solutions mixtes comprenant les deux composés, contrairement aux études précédentes basées sur la déposition successive d'une solution de LI avec le solvant chloroforme et d'une solution d'OG avec le solvant méthanol. Il nous faut donc utiliser un solvant commun aux deux composés. Nous identifions le N-Méthyl-2-Pyrrolidone (NMP) comme solvant commun aux deux espèces, et l'utilisons pour réaliser une solution mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène pour le dépôt à l'interface air-eau. Il nous est cependant nécessaire, dans un premier temps, d'étudier l'influence de ce solvant sur le comportement et l'organisation des films formés par les espèces pures. Nous examinons donc l'influence du NMP sur les films purs de liquide ionique et d'oxyde

de graphène. Ensuite, nous étudions le film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène déposé à l'interface air-eau pour des concentrations variables en oxyde de graphène.

Sahoo et al. [7] ont montré que l'ajout de nanoparticules d'or à l'interface avec l'électrode permettait d'améliorer les propriétés de conductivité électrique entre l'électrolyte et l'électrode d'un condensateur en particulier lorsque cette électrode était formée par une couche d'oxyde de graphène. Muller et al. [8] ont développé la méthode de radiolyse de surface pour former des nanostructures d'argent ancrées sous un film de Langmuir d'acide gras grâce à l'ajout de sels métalliques en sous-phase. Nous décidons donc d'utiliser cette méthode pour tenter de préparer des nanoparticules d'or sous un film de liquide ionique, d'oxyde de graphène et de mélange de ces deux composés.

Ainsi, le deuxième objectif de cette thèse est d'étudier l'organisation de films mixtes de liquide ionique et d'oxyde de graphène déposés à la surface d'une sous-phase aqueuse contenant le sel d'or  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , puis d'étudier la formation éventuelle de nanoparticules d'or par radiolyse de surface et son influence sur l'organisation du film de Langmuir. Nous nous intéressons aux films mixtes avant et après irradiation par des rayons X sous incidence rasante.

Ce manuscrit est donc structuré comme suit :

Le **chapitre 1** est celui de l'introduction.

Dans le **chapitre 2**, nous exposons les fondements théoriques de la méthode des films de Langmuir. Nous abordons les concepts de tension superficielle, de caractère amphiphile des molécules, ainsi que les principes sous-jacents aux films de Langmuir.

Le **chapitre 3** est consacré à l'introduction des différentes techniques expérimentales employées au cours de cette thèse pour l'étude et la caractérisation de nos systèmes. Ces méthodes incluent les isothermes pression de surface versus densité de surface, la microscopie à angle de Brewster, la microscopie à force atomique, la réflectivité, la diffusion diffuse en incidence rasante, la diffraction en incidence rasante et la fluorescence de rayons X. Chacun des chapitres expérimentaux fera appel à ces diverses méthodes pour caractériser nos systèmes.

Dans le **chapitre 4**, nous offrons un bref aperçu des liquides ioniques, en présentant les espèces chimiques utilisées dans cette thèse (à savoir, le 1-éicosyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide ( $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ) et l'oxyde de graphène). Nous exposons également les études expérimentales et théoriques en trois dimensions qui ont été menées sur ces systèmes, à la fois dans leur état pur et en tant que mélange. Nous introduisons également la méthode de radiolyse de surface utilisée pour la formation de nanoparticules d'or sous des films de Langmuir.

Le **chapitre 5** présente l'étude de l'impact du solvant NMP sur l'organisation des films constitués de liquide ionique et d'oxyde de graphène purs. Nous caractérisons notamment, à l'aide de mesures de diffraction des rayons X, l'influence de ce solvant sur l'organisation du liquide ionique à l'interface air-eau.

Le **chapitre 6** expose les résultats obtenus sur les films mixtes de liquide ionique et d'oxyde de graphène déposés avec le solvant NMP. Ces études ont été menées en réalisant des films de Langmuir dont la concentration en liquide ionique est constante alors que celle d'oxyde de graphène varie.

Le **chapitre 7** examine l'influence de l'ajout de sel d'or en sous-phase sur des films d'oxyde de graphène et aussi sur un film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène déposés avec du solvant NMP. Nous étudierons ce système uniquement pour une concentration fixe en liquide ionique et oxyde de graphène.

Enfin, le **chapitre 8** est dédié aux discussions et à la conclusion de l'ensemble du manuscrit ainsi qu'aux perspectives qui en découlent.

## 2 Film de Langmuir

### 2.1 Monocouche à l'interface air-eau

#### 2.1.1 Tension de surface et thermodynamique de surface

Si l'on considère un système composé de deux fluides à l'équilibre de volumes  $V^I$  et  $V^{II}$  séparés par une interface plane, chaque fluide qui compose le système peut échanger de la chaleur et du travail avec son environnement. Dans le cas où ces échanges sont réversibles, la première loi de la thermodynamique permet d'écrire la variation infinitésimale de l'énergie interne  $dU$  du système comme suit :

$$dU = TdS - PdV + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.1)$$

Où  $T$  est la température du système,  $dS$  la variation élémentaire de son entropie,  $P$  sa pression,  $dV$  la variation élémentaire de son volume et  $\delta W$  la variation élémentaire de chaleur échangé avec le milieu extérieur au système. On définit également le potentiel chimique  $\mu_i$  et le nombre de moles  $n_i$  de chaque constituant  $i$  du système.

A l'interface entre deux corps non miscibles, les atomes qui s'y trouvent sont dans une situation moins favorable énergétiquement. Cela impose un apport d'énergie supplémentaire pour la création de cette interface. Ainsi le travail nécessaire pour réaliser une interface élémentaire d'aire  $dA$ , ou de la même manière, le travail nécessaire pour faire varier la surface d'une interface d'une quantité élémentaire  $dA$  s'écrit :

$$\delta W = \gamma dA \quad (2.2)$$

Où  $\gamma$  est la tension de surface (ou tension superficielle) entre les deux milieux (par exemple entre un liquide et un gaz). Elle s'exprime en  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , dépend de la nature des deux milieux ainsi que de la température à l'interface. A titre d'exemple, la tension superficielle de l'interface air-eau vaut  $72,8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ .

Ainsi la relation (2.1) devient :

$$dU = TdS - PdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.3)$$

Cette relation demande la connaissance des propriétés de tout le système (milieux I et II et interface entre ces deux milieux). Comme les variables d'état  $S$ ,  $V$ ,  $A$  et  $dn_k$  sont extensives,

on a alors  $U = U^I + U^{II} + U^S$ ,  $S = S^I + S^{II} + S^S$  et  $n_k = n_k^I + n_k^{II} + n_k^S$ . Ainsi, pour l'interface  $s$  en particulier :

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (2.4)$$

Par ailleurs, en différenciant l'expression de l'énergie libre de surface :  $F^s = U^s - TS^s$ . Et en substituant  $dU^s$  par la relation (2.4), on obtient la variation élémentaire de l'énergie libre à l'interface :

$$dF^s = -S^s dT - PdV^s + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^s \quad (2.5)$$

Dans le cas d'une interface idéal, définie comme une interface infiniment fine sans variation de sa quantité de matière, on a  $dV^s = 0$  et  $dn_i^s = 0$ . Par ailleurs, en considérant la température du système constante ( $dT = 0$ ), la relation (2.5) se simplifie comme suit :

$$dF^s = \gamma dA \quad (2.6)$$

Ainsi, la tension superficielle  $\gamma$  se définit comme une variation, pour une pression et une température donnée, de l'énergie libre de surface causée par une variation  $dA$  de l'aire  $A$  de l'interface  $s$ .

### 2.1.2 Molécules amphiphiles ou tensioactifs

Amphiphile se dit d'une molécule qui possède deux affinités, généralement une partie hydrophile et une partie hydrophobe. La partie hydrophile est classiquement une tête polaire et la partie hydrophobe une chaîne aliphatique. Cette structure moléculaire permet par la tête d'interagir avec des milieux polaires comme l'eau par exemple, tandis que la chaîne aliphatique permet d'interagir avec des milieux apolaires. Les molécules amphiphiles se nomment également surfactants ou tensioactifs. L'équilibre entre les caractères hydrophile et hydrophobe d'une molécule est appelé « balance amphiphile ». L'énergie superficielle à l'interface entre l'air et l'eau étant élevée, les molécules dont la balance amphiphile sera favorable à leur adsorption à la surface vont diminuer cette énergie interfaciale en adoptant une position d'équilibre à l'interface entre les deux milieux. Deux situations peuvent se produire pour des molécules amphiphiles déposées à l'interface, en fonction de leur affinité avec l'eau ou plus généralement le milieu liquide, appelé sous-phase :

- La formation d'un film dit de Langmuir à l'interface, dans le cas où les molécules sont insolubles dans la sous-phase. Ce film, d'épaisseur monomoléculaire est en équilibre

entre la sous-phase pure et l'air. Il peut se structurer en fonction des conditions thermodynamiques du système, comme la température ou la densité de molécules à l'interface. C'est le cas pour des acides gras de longueur de chaîne comprise entre 12 et 25 carbones. Pour les films de Langmuir, la tension superficielle est, à température et pH fixés, une fonction de la densité surfacique de molécules.

- La formation d'un film dit de Gibbs à l'interface, dans le cas où les molécules sont partiellement solubles dans la sous-phase. Ce film, d'épaisseur monomoléculaire est dû à un équilibre entre les molécules solubilisées dans la sous-phase et celles présentes à l'interface. La densité bidimensionnelle du film dépend de la concentration de molécules de la sous-phase. A partir d'une concentration, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), toute molécule supplémentaire va « plonger » dans la sous-phase où il se forme alors des agrégats tels que des micelles. Une micelle est formée par l'auto-assemblage de molécules amphiphiles de telle manière que les têtes polaires soient en contact avec l'eau et les chaînes apolaires soient orientées vers le centre de la micelle (formation d'une « coquille » [9]). Lorsque la CMC est atteinte, la tension superficielle n'évolue plus puisque la surface est saturée en molécules amphiphiles.

Pour obtenir un film de Langmuir, on commence par solubiliser les molécules amphiphiles dans un solvant organique, volatil et mouillant la sous-phase, appelé « solvant d'étalement », puis on dépose à l'aide d'une microseringue, quelques gouttes de cette solution à la surface de la sous-phase. Les gouttes vont s'étaler sur toute la surface disponible. L'évaporation du solvant se fait en quelques minutes et laisse un film d'épaisseur monomoléculaire de molécules amphiphiles à l'interface entre la sous-phase et l'air.

### 2.1.3 Thermodynamique d'un film de Langmuir : isotherme

Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.1.2, les molécules amphiphiles formant un film de Langmuir à l'interface liquide-air permettent l'abaissement de la tension superficielle du liquide (sous-phase) pur. La pression de surface  $\pi$  est définie comme l'abaissement de la tension de surface de la sous-phase due à la présence des molécules adsorbées à l'interface. Elle s'exprime donc :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.7)$$

Où  $\gamma_0$  est la tension superficielle de l'interface sans tensioactifs et  $\gamma$  celle de l'interface en présence du film de tensioactifs. La pression de surface  $\pi$  s'exprime en  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

#### 2.1.3.1 Isotherme typique

L'isotherme d'une molécule amphiphile est la mesure de la pression de surface en fonction de la densité de molécules adsorbées à la surface, à température  $T$  fixée. Cette dernière peut être augmentée en exerçant une compression du film formé par les molécules déposées à l'interface air-liquide. Lors de cette compression, le film subit différentes transformations thermodynamiques bidimensionnelles analogues aux transformations thermodynamiques à

3D : transitions de phases gaz/liquide/solide (Figure 2-1). En général, on étudie l'évolution de la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire (moyenne) moléculaire  $A$  définie comme l'aire totale  $A_t$  qu'occupe le film divisé par le nombre de molécules déposées à l'interface air-liquide. Ce nombre est connu. En effet, il est calculé à partir de la concentration  $C$  de la solution d'étalement et du volume  $V$  (de cette solution) prélevé et déposé à l'interface. Ainsi, l'aire moléculaire a pour expression :

$$A = \frac{A_t}{C \times N_A \times V} \quad (2.8)$$

Où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro. En utilisant des unités adaptées aux expériences, l'aire moléculaire  $A$  peut être calculée en  $\text{nm}^2$  par molécule à partir de la relation suivante :

$$A \left[ \frac{\text{nm}^2}{\text{molécule}} \right] = \frac{A_t [\text{cm}^2]}{C [\text{mM}] \times V [\mu\text{L}] \times 6,02} \quad (2.9)$$

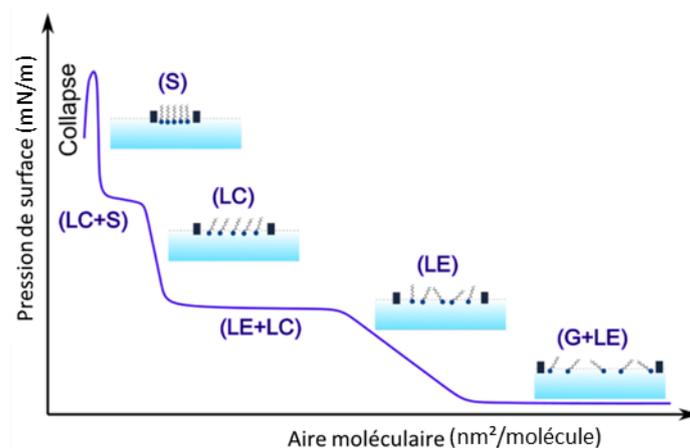


Figure 2-1 : Illustration d'une isotherme générique et des différentes transformations (phases) thermodynamiques [6].

La Figure 2-1, est une isotherme typique d'une molécule amphiphile classique telle qu'un acide gras. On peut y distinguer quatre phases quand le film est comprimé : gaz (G), liquide expansé (LE), liquide condensé (LC) et solide (S) avant d'atteindre le « collapse ». Les deux plateaux dont la pression de surface reste constante sont la signature d'une transition de phase du premier ordre correspondant à des domaines de coexistence entre les phases respectivement (LE – G) et (LE – LC).

**La phase gazeuse (G) :** à grandes aires moléculaires (plusieurs dizaines de fois la section transverse des molécules), les molécules sont suffisamment éloignées pour n'interagir que faiblement entre elles. Expérimentalement, la pression de surface est alors trop faible pour être mesurée et semble donc constante à 0 mN/m.

**La phase liquide expansé (LE)** : les molécules commencent à interagir entre elles avec des chaînes aléatoirement orientées.

**La phase liquide condensé (LC)** : les molécules interagissent avec des chaînes quasiment parallèles entre elles. Elles sont donc proches de leur compacité maximale. Le film est très peu compressible car l'aire moléculaire est de l'ordre de la section transverse des chaînes.

**La phase solide (S)** : cette phase peut s'observer à hautes pressions de surface. Il apparaît alors sur l'isotherme une rupture de pente (« coude »), caractéristique du passage à cette phase. Le film bidimensionnel devient rigide.

En diminuant à nouveau la surface accessible aux molécules, on atteint un point où il n'est plus possible de comprimer les molécules dans le plan, l'aire moléculaire devenant inférieure à la section transverse des molécules. C'est le début du « **collapse** ». La pression de collapse correspond à la pression à partir de laquelle les molécules commencent à quitter l'interface donc à transiter vers une phase tridimensionnelle. Le collapse se traduit ensuite par une diminution ou stagnation de la valeur de la pression de surface.

### 2.1.3.2 Règle de phase pour une surface

La règle de phase de Gibbs peut être étendue à une monocouche à l'équilibre et permettre de prédire le nombre de phases en équilibre à la surface. Ainsi, le nombre de degrés de liberté  $F$  s'exprime :

$$F = (C^v + C^s) - (P^v + P^s) + 3 \quad (2.10)$$

Où  $C^v$  est le nombre de composants en volume,  $C^s$  le nombre de composants à la surface,  $P^v$  le nombre de phases en volume et  $P^s$  est le nombre de phases à la surface. Expérimentalement, supposons que nous ayons déposé à l'interface entre un gaz, l'air et un liquide, l'eau, un film d'une seule espèce. On a alors :

$$C^v = 2 \quad C^s = 1 \quad P^v = 2 \quad P^s = 1$$

Durant une mesure, la température et la pression extérieure en 3D sont constantes. Lorsque le film est comprimé, deux situations peuvent se produire :

- La pression de surface  $\pi$  augmente. Elle varie donc en fonction de l'aire moléculaire  $A$ , c'est-à-dire que  $\pi$  et  $A$  sont monovariants et par conséquent  $F = 3$ . On en déduit donc que  $P^s = 1$ , c'est-à-dire qu'il n'y a qu'une seule phase présente à l'interface.
- La pression de surface  $\pi$  reste constante. Le nombre de degrés de liberté est donc  $F = 2$ , ce qui permet d'obtenir  $P^s = 2$ . Sur un plateau de transition, deux phases sont donc en équilibre dans le film présent à la surface.

### 2.1.3.3 Compressibilité d'un film

Chaque phase d'un film peut être caractérisée par sa compressibilité  $\chi$  (unité en  $\text{N.m}^{-1}$ ). Celle-ci est définie par analogie avec la compressibilité en volume, par :

$$\chi = -\frac{1}{A} \left( \frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_{T,N} \quad (2.11)$$

Où  $N$  est le nombre constant de molécules adsorbées à l'interface et  $T$  la température imposée au film. La valeur de la compressibilité d'une phase est calculée à partir de l'isotherme et après une régression linéaire permettant de connaître la valeur de la pente de l'isotherme sur un intervalle de pression donné (et donc un intervalle d'aire moléculaire).

### 2.1.3.4 Monocouche mixte

Parfois, l'étude d'un système exige la réalisation d'un film de Langmuir composé de plusieurs composants chimiques, par exemple deux constituants supposés non solubles (composés 1 et 2). L'aire moléculaire  $A_{12}$  est alors calculée comme suit :

$$A_{12} = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (2.12)$$

Où  $A_1$  et  $A_2$  sont les aires moléculaires des films purs correspondants, à la même pression que dans le film mixte, et  $x_1$  et  $x_2$  sont les fractions molaires des composants dans le film mixte. Dans le cas où les composants du film sont non miscibles ou forment un mélange idéal, la courbe représentant l'aire  $A_{12}$  en fonction de la fraction  $x_1$  est une droite. Toute déviation par rapport à cette droite est interprétée comme une miscibilité partielle des composants du film. La règle de phase pour ce système devient grâce à l'équation ((2.10) :

$$F = 5 - P^s \quad (2.13)$$

S'il n'y a qu'une seule phase à la surface ( $P^s = 1$ ), c'est-à-dire que les composants sont miscibles, les quatre degrés de liberté sont la température, la pression extérieure, la pression de surface et la composition du film. Si les composants ne sont pas miscibles,  $P^s = 2$  et un degré de liberté est supprimé. Dans le cas où le film atteint le "collapse", on passe d'une couche 2D à une phase 3D, créant ainsi une nouvelle phase en volume. Ainsi, l'équation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** devient :

$$F = 4 - P^s \quad (2.14)$$

Dans le cas d'une phase unique à la surface ( $P^s = 1$ ), on a donc  $F = 3$ . Trois degrés de liberté sont disponibles, avec la pression externe et la température constantes. Seule la pression de surface peut donc varier en fonction de la composition. Si en revanche, les composants ne sont pas miscibles ( $P^s = 2$ ), alors le nombre de degrés de liberté est  $F = 2$ . La pression externe et la température sont donc fixées. Le composé du film mixte ayant la plus faible pression dans, le cas où il s'agirait pur, est alors expulsé de la monocouche.

## 3 Méthodes de caractérisations des films de Langmuir

Ce chapitre décrit les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées au cours du manuscrit pour réaliser et caractériser les films de Langmuir sur des échelles spatiales allant du macroscopique au microscopique. Nous aborderons tout d'abord les protocoles expérimentaux nécessaires à la formation des films. Nous commencerons par la mesure de la pression superficielle des films à l'interface eau/air. Ensuite, pour une caractérisation du comportement des films à l'échelle mésoscopique, nous décrirons le principe des mesures de microscopie à angle de Brewster (BAM). Pour les caractérisations à l'échelle microscopique, nous décrirons les principes des différentes techniques basées sur les rayons X que nous avons utilisées : la réflectivité des rayons X (XRR), la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) et la fluorescence des rayons X (XRF). Pour terminer ce chapitre, nous décrirons comment les films de Langmuir peuvent être transférés sur des substrats solides et caractérisés de l'échelle mésoscopique à l'échelle microscopique par la technique de microscopie à force atomique (AFM).

### 3.1 Les films de Langmuir

#### 3.1.1 Les cuves de Langmuir

La formation des films de Langmuir se réalise à la surface d'une sous-phase liquide. Elle présente une faible concentration de composés organiques, de l'ordre de 5 ppm. Cette sous-phase liquide est contenue dans une « cuve de Langmuir » (dispositif inventé par Langmuir) possédant une ou deux barrières mobiles (Figure 3-1). De nos jours, les cuves de Langmuir sont construites en polytétrafluoroéthylène, (dénomination commerciale, Teflon®) qui est un fluropolymère semi-cristallin. Il possède la caractéristique d'être hydrophobe et possède une forte résistance chimique aux agents corrosifs ou à une grande variété de solvants tels que le chloroforme ou le n-méthyl-2-pyrrolidone. Le Teflon® est aussi un matériau lipophile ce qui empêche l'adhésion des molécules sur la surface de la cuve [10].

Comme illustré sur la Figure 3-1 une cuve de Langmuir possède des barrières mobiles partiellement immergées dans la sous-phase qui utilisent la technologie Teflon. Les molécules adsorbées ne pouvant franchir ces barrières, on peut ainsi modifier et contrôler la densité moléculaire du film étudié à la surface de la sous-phase en variant l'aire entre ces barrières. En pratique, les barrières sont déplacées par l'intermédiaire d'un moteur à courant continu et un bain thermostaté est raccordé à la cuve afin de maintenir une température constante de la sous-phase et donc de celle du film déposé à sa surface. Entre les deux barrières, un capteur de pression de surface est placé afin de caractériser l'état thermodynamique de la couche. La technique utilisée (balance de Wilhelmy) sera décrite un peu plus en avant dans ce chapitre.

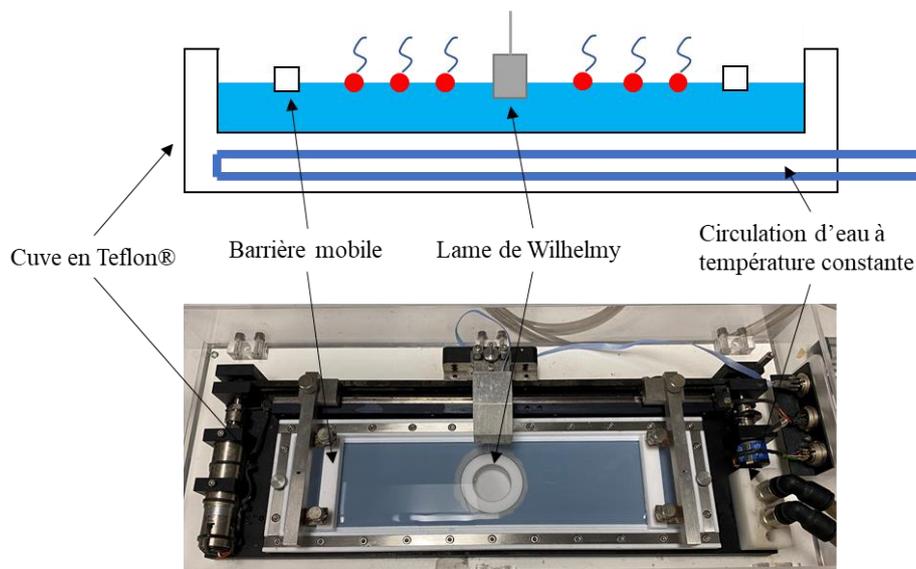


Figure 3-1 : Schéma et photographie d'une cuve de Langmuir typique à deux barrières.

Dans cette thèse, nous avons réalisé plusieurs types de mesures sur le film de Langmuir. Les différentes méthodes de caractérisation imposent différentes surfaces de cuve que nous regroupons dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

Cuve	Surface min (cm <sup>2</sup> )	Surface max (cm <sup>2</sup> )	Volume sous-phase (mL)
Isotherme	18	196	120
BAM	81	504	250
GIXD et XRF	186	700	400

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différentes cuves de Langmuir utilisées dans cette thèse pour les différentes méthodes de caractérisation.

Au cours de nos travaux, la sous phase liquide est constituée d'eau ultra pure. Cette eau est caractérisée par une résistivité d'environ 18,3 M $\Omega$ . cm, traduisant une faible conductivité électrique liée à une faible concentration en impuretés chargées électriquement [11]. Nous avons travaillé à des températures proches de celle de la température ambiante. Regardons maintenant le protocole expérimental appliqué afin de réaliser nos couches dans ces cuves de Langmuir.

### 3.1.2 Le protocole de formation d'une couche

La réalisation de nos films de Langmuir se fait comme suit :

Après nettoyage à l'Helmanex, la cuve est rincée 10 fois à l'eau ultra pure. Afin de s'assurer que le nettoyage est complet, on réalise une compression directement sur l'eau (sans dépôt de molécules à la surface) afin de vérifier qu'il n'y a pas d'augmentation de la pression de surface supérieure à 0,2 mN/m (résolution de la mesure de la tension de surface par notre

lame de Wilhemy). Une augmentation plus importante indique une pollution de la cuve. Dans ce cas, la procédure de nettoyage est effectuée de nouveau.

Une fois le nettoyage effectué, les molécules sont déposées à la surface entre les barrières. Typiquement, pour des cuves de surface maximale de quelques centaines de  $\text{cm}^2$ , un dépôt de quelques dizaines de microlitres d'une solution de concentration de l'ordre de  $10^{-3}$  mol/L est effectué goutte à goutte. Ensuite, 15 à 45 minutes d'attente sont nécessaires afin que le solvant de dépôt s'évapore et n'intervienne pas dans l'étude de la couche. La couche est alors prête à être étudiée.

### 3.1.3 Mesure de la pression superficielle $\pi$

Pour étudier le comportement thermodynamique de molécules à la surface de la sous-phase liquide. Le film est comprimé et la variation de la pression de surface  $\pi$  est mesurée en fonction de l'aire accessible aux molécules. La mesure de la pression de surface s'effectue par la technique de la lame de Wilhemy [12] illustrée Figure 3-2.

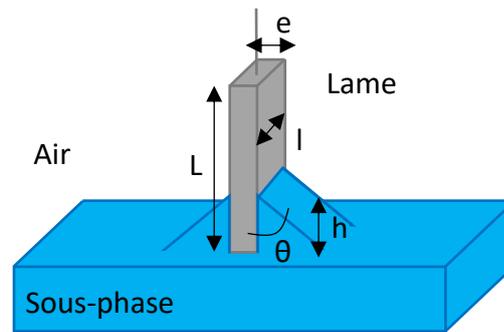


Figure 3-2 : Schéma d'une lame de Wilhemy

Cette méthode permet de déterminer  $\pi$  en mesurant l'ensemble des forces exercées sur une lame (de papier, de platine, etc.) partiellement plongée dans la phase liquide et suspendue à une balance. La lame a une longueur  $L$ , une largeur  $l$ , une épaisseur  $e$  et une masse volumique  $\rho_{\text{lame}}$  connue. Le liquide a lui une masse volumique notée  $\rho_{\text{liquide}}$  et l'immersion de la lame se fait sur une profondeur  $h$  et l'angle de contact entre la lame et le liquide est noté  $\theta$  (Figure 3-2).

Ainsi, la lame est soumise à 3 forces : son poids, la poussée d'Archimède et la force due au mouillage de la lame. La somme de ces forces s'exerçant sur la lame s'écrit :

$$F = \rho_{\text{lame}}Lleg - \rho_{\text{liquide}}hleg + 2(e + l)\gamma \cos(\theta) \quad (3.1)$$

Où  $\gamma$  est la tension superficielle.

La mesure de cette force  $F_0$  en l'absence de couche sur la surface permet d'obtenir la tension superficielle de la sous-phase, notée  $\gamma_0$  (en considérant l'angle de contact  $\theta_0$ ). La

mesure de la force  $F$  en présence de molécules adsorbées à la surface permet d'obtenir une nouvelle tension superficielle, notée  $\gamma$ . Ainsi, la différence de force  $\Delta F = F_0 - F$  s'écrit (en maintenant la hauteur de la partie immergée constante) :

$$\Delta F = 2(e + l)(\gamma_0 \cos(\theta_0) - \gamma \cos(\theta)) \quad (3.2)$$

On choisit un matériau totalement mouillant par la sous-phase (typiquement du papier filtre dans le cas d'une sous-phase aqueuse) afin d'avoir un angle de contact  $\theta \rightarrow 0$  et  $\theta_0 \rightarrow 0$  et d'éliminer ainsi les composantes  $\cos(\theta)$  et  $\cos(\theta_0)$  dans l'équation. Ainsi, la variation de force résultante dépend uniquement de la variation de tension de surface  $\gamma_0 - \gamma$ . Comme  $\gamma$  est homogène à une force par unité de longueur, c'est donc une pression par unité de surface, on réalise ainsi une mesure directe de la variation  $\pi$  de la pression superficielle exercée par les molécules à la surface :

$$\Delta F = 2(e + l)(\gamma_0 - \gamma) = 2(e + l)\pi \quad (3.3)$$

Cette différence de force est mesurée via la lame reliée à une balance et permet une mesure directe de la pression superficielle due à la présence de molécules sur la surface de la sous-phase. Dans notre cas, la balance est constituée d'un galvanomètre qui permet de maintenir la hauteur de la lame constante. Un signal électrique est alors appliqué pour maintenir la hauteur de la lame. C'est ce signal électrique que l'on mesure, et qui relié à la force, nous permet de mesurer la pression superficielle.

### 3.2 Microscopie à angle de Brewster (BAM)

En complément des mesures d'isothermes (échelle macroscopique), on peut étudier les transitions de phase des couches par microscopie optique (échelle mésoscopique). La microscopie à angle de Brewster (BAM) est une méthode d'observation de ces transitions de phase du première ordre des monocouches, développé en 1991 [13]. Cette méthode consiste à envoyer une onde polarisée « p » (parallèle au plan d'incidence) à l'angle de Brewster correspondant à l'interface air-eau sans couche déposée (53,06 °). La présence d'une couche avec un indice de réfraction différent de l'eau induit un faisceau réfléchi et donc une différence de contraste permettant de visualiser la présence de domaines moléculaires à la surface de l'eau. En particulier, les phases gazeuse, liquide expansée, et liquide condensée ne présentent pas le même indice du fait de leur différence de densité. Le contraste résulte donc de différences de densité entre les différentes phases d'une couche (Figure 3-3). Ainsi on visualise les domaines de coexistence de phases dans la monocouche.

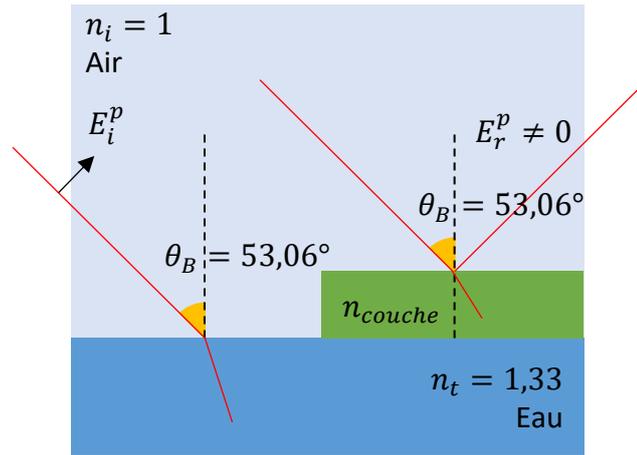


Figure 3-3 :Principe de la microscopie à angle de Brewster (BAM)

### 3.2.1 Principe physique : l'angle de Brewster

Considérons une interface air/eau. Il existe un angle d'incidence appelé angle de Brewster pour lequel un faisceau arrivant sur cette interface ne sera pas réfléchi [14]. La formation d'une couche à l'interface modifie les propriétés optiques comme la différence d'indice optique de l'interface. Elles ne correspondent plus à l'interface air/eau mais air/couche. Cette modification de la différence d'indice optique induit un changement dans la valeur de l'angle de Brewster qui correspond après formation de la couche à celui de l'interface air/couche. Cependant, comme l'incidence du faisceau correspond à l'angle pour une interface air/eau, les conditions de non-réflexion du faisceau incident ne sont plus respectées, on a alors une réflexion partielle de l'onde. L'intensité du faisceau réfléchi dépend donc de la différence d'indice optique de l'interface. Regardons ce principe plus en détails.

On considère une onde incidente de polarisation « p » et le champ électrique incident associé  $E_i^p$ . D'après les lois de Snell-Descartes, cette onde est réfractée à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction différents, notés  $n_i$  et  $n_t$  suivant la relation  $n_i \sin(\theta_i) = n_t \sin(\theta_t)$ . Le coefficient de réflexion vaut ainsi pour une polarisation « p » et « s », comme nous l'avons montré dans la partie 3.3.2.1 :

$$r_p = \frac{n_t \cos(\theta_i) - n_i \cos(\theta_t)}{n_t \cos(\theta_i) + n_i \cos(\theta_t)} = \frac{\tan(\theta_i - \theta_t)}{\tan(\theta_i + \theta_t)} \quad (3.4)$$

$$r_s = \frac{n_i \cos(\theta_i) - n_t \cos(\theta_t)}{n_i \cos(\theta_i) + n_t \cos(\theta_t)} = -\frac{\sin(\theta_i - \theta_t)}{\sin(\theta_i + \theta_t)}$$

Ici, les angles sont définis selon la normale à l'interface (Figure 3-4). Ainsi,  $\theta_i$  et  $\theta_t$  sont les angles respectivement d'incidence et de transmission. Les indices  $n_i$  et  $n_t$  sont respectivement les indices de réfraction des deux milieux supposés différents.

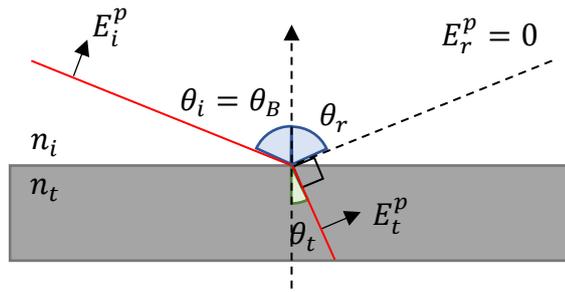


Figure 3-4 : Réflexion à angle de Brewster pour une polarisation « p ».

Les relations (3.4) peuvent être tracées en choisissant  $n_i = n_{air} = 1$  et  $n_t = n_{eau} = 1.33$  pour les deux polarisations « s » et « p » et en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$  (Figure 3-5). Contrairement à  $r_p$ ,  $r_s$  ne s'annule jamais. Ainsi, l'intensité réfléchie pour une onde polarisée « p » s'annule lorsque  $\theta_i + \theta_t = \frac{\pi}{2}$ , L'angle d'incidence satisfaisant cette relation s'appelle angle de Brewster  $\theta_B$  et a pour relation :

$$\theta_B = \arctan\left(\frac{n_t}{n_i}\right) \quad (3.5)$$

Dans le cas de l'interface air-eau, l'angle de Brewster vaut  $\theta_B = 53,06^\circ$ . L'onde est réfléchie dans le milieu « i » due à sa diffusion par des dipôles oscillants. Ces dipôles oscillent perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde réfractée par le milieu « t ». Comme l'onde ne peut pas être diffusée dans la même direction que celle de l'oscillation des dipôles, aucune réflexion ne peut avoir lieu.

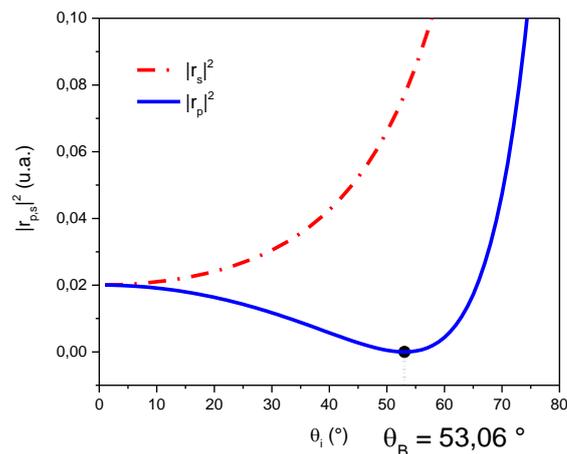


Figure 3-5 : Coefficient de réflexion  $r_s$  et  $r_p$  en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_i$

Si la surface n'est plus dans les conditions idéales de Fresnel, le coefficient de réflexion  $r_p$  n'est plus nul. Cela peut être le cas lorsque la couche possède une forte rugosité, une forte inhomogénéité mais aussi causée par son anisotropie optique. Cette microscopie de contraste permet de visualiser des couches d'épaisseurs différentes et d'indices optiques différents à l'interface air/eau (Figure 3-6).

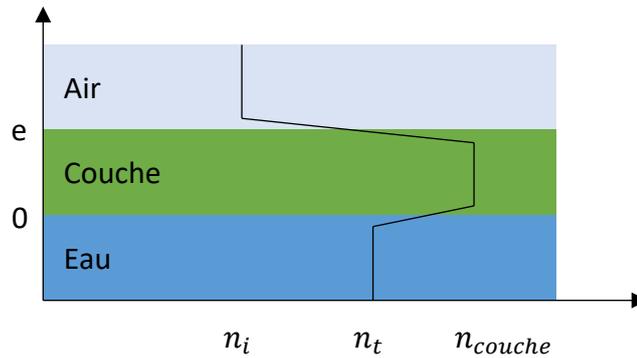


Figure 3-6 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la présence de monocouche à la surface air-eau.

### 3.2.2 Intégration expérimentale

La microscopie à angle de Brewster pour les couches à l'interface air/eau utilise un laser d'une longueur d'onde de  $\lambda = 532 \text{ nm}$  pour un diamètre du faisceau de 1,2 mm pour une puissance de l'ordre de 1 à 10 mW. Le laser est placé sur un bras incliné de  $53,06^\circ$  (angle de Brewster pour l'interface air-eau). Un polariseur permet de choisir la polarisation de l'onde incidente, « p » ou « s ». L'image formée par le faisceau réfléchi par la surface est ensuite enregistrée par une caméra CCD. L'inclinaison de cette caméra induit le fait que l'image n'est nette que pour une certaine bande sur la caméra. En effet, l'interface observée n'est pas orthogonale au plan de l'objectif. L'objectif qui focalise le faisceau réfléchi par la surface sur la caméra n'est donc pas à une distance constante de l'interface. Ainsi, l'image formée n'est focalisée que sur une bande étroite (Figure 3-7).

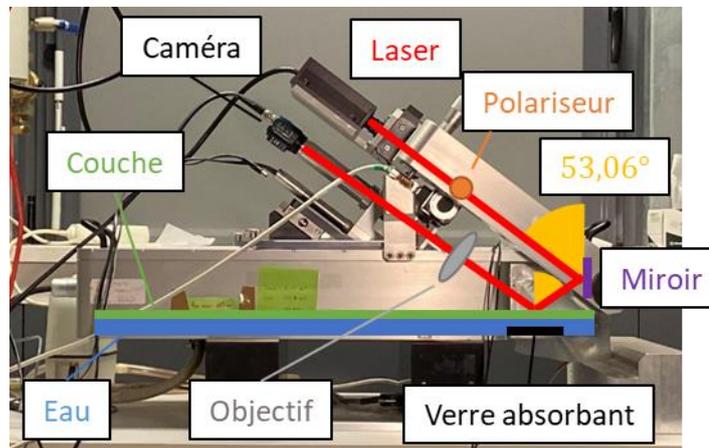


Figure 3-7 : Montage expérimental d'un microscope à angle de Brewster replié sur lui-même.

Il est aussi possible, grâce à des moteurs situés au niveau de l'objectif, de faire une translation de la lentille. On réalise la netteté sur plusieurs positions sur la caméra, formant ainsi des bandes nettes à différentes positions de l'image. Le rassemblement de ces bandes nettes permet de reconstruire une image nette du film (Figure 3-8).

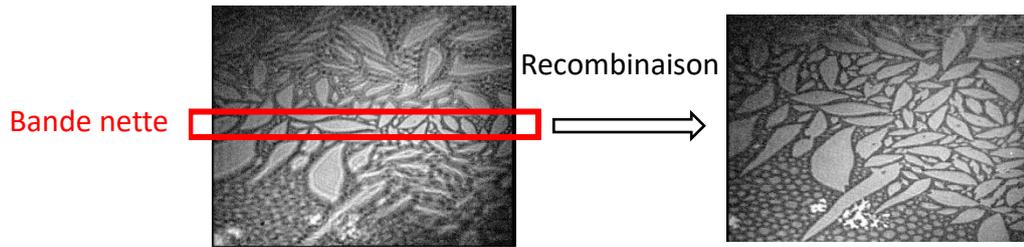


Figure 3-8 : Recombinaison de bandes nettes en microscopie à angle de Brewster.

Pour nos mesures, nous utilisons un laser de longueur d'onde  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Les domaines observés par le BAM sont de l'ordre de la centaine de micromètres. L'objectif utilisé pour l'observation de la surface est de grossissement  $\times 10$  et une caméra CCD permet d'enregistrer l'image de la couche déposée. Comme l'objectif n'est pas perpendiculaire à la surface (Figure 3-7), un logiciel permet de reconstituer l'image avec la méthode précisée ci-dessus.

La structure des couches le long de l'isotherme peut être étudiée à l'échelle microscopique grâce aux techniques basées sur les rayons X. Ces techniques et études sont centrales pour l'étude de nos systèmes. Nous allons les présenter à partir du prochain paragraphe.

### 3.3 Les caractérisations par rayons X

Les rayons X ont été découverts en 1895 par Röntgen [15], et leur nature ondulatoire a été montrée en 1913 par Von Laue par des expériences de diffraction [16]. Les rayons X sont produits entre autres lorsqu'un électron accéléré par un champ électrique percute une cible. L'efficacité  $\eta$  est faible et peut-être définie par la formule empirique suivante :

$$\eta = \frac{\text{Energie du photon}}{\text{Energie de l'électron}} = 1,1 \times 10^{-9} \times Z \times V$$

Cette grandeur représente le rendement en énergie obtenue lorsqu'une cible est bombardée par un électron. Il en résulte un photon émis avec une énergie inférieure à  $e \times V$ , où  $e$  est la charge de l'électron et  $V$  le potentiel d'accélération de l'électron en volts.  $Z$  est le numéro atomique de l'élément chimique qui compose la cible. Ainsi, pour une cible en tungstène ( $Z=74$ ) et un potentiel de 100 kV, l'efficacité est de l'ordre de 0,8 %.

#### 3.3.1 Principe physique : interaction rayonnement/matière

Les rayons X sont des ondes lumineuses ayant une longueur d'onde  $\lambda$  de l'ordre de l'Ångström. Ainsi, leur longueur d'onde est de l'ordre des distances interatomiques. Ceci permet de sonder grâce au rayons X des structures de l'ordre de grandeur des structures atomiques.

L'énergie des photons associés à une onde électromagnétique s'écrit :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (3.6)$$

C'est la relation de Planck-Einstein, avec  $h$  la constante de Planck ( $h \sim 4,14 \times 10^{-15}$  eV.s),  $c$  la célérité de l'onde dans le vide et  $\nu$  la fréquence de l'onde. Ainsi, pour une énergie du photon de 8 keV, la longueur d'onde de l'onde électromagnétique correspondante est de  $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ , mais de manière globale, l'énergie des rayons X est comprise entre 100 eV et 100 keV. Ces photons peuvent interagir avec la matière de manière élastique ou inélastique. Plusieurs cas sont alors possibles.

Cas élastique : dans ce cas, le photon est dévié sans perte d'énergie.

- a. La diffusion de Thomson-Rayleigh : cette diffusion concerne les photons de faible énergie (inférieure à 45 keV). Le mécanisme de la diffusion de Thomson-Rayleigh repose sur le changement de direction de propagation du photon par son absorption par l'atome et sa réémission à la même fréquence. C'est ce phénomène qui sera utilisé pour la réflectivité et la diffraction des rayons X.

Cas inélastique : le photon interagit avec les électrons des atomes de manière inélastique, l'énergie du photon incident est alors supérieure à l'énergie du photon de sortie.

1. L'effet photoélectrique : On suppose le photon incident d'énergie  $E_i = h\nu_i$ . Dans le cortège électronique d'un atome, les électrons sont liés au noyau par une énergie de liaison  $E_L$ . Dans le cas où l'énergie du photon incident est supérieure à l'énergie d'ionisation de l'électron, toute l'énergie du photon incident est transférée à l'électron. L'électron est alors éjecté de sa couche électronique avec une énergie cinétique  $E_c = h\nu_i - E_L$ . Sa direction d'émission varie en fonction de l'énergie du photon incident : plus il est énergétique, plus le photoélectron émis aura la même trajectoire que le photon incident, une manifestation de la conservation de la quantité de mouvement. Ainsi, l'atome se retrouve sous forme ionisée, entraînant une réorganisation en cascade de son cortège électronique et émet un photon. C'est ce phénomène qui permet l'étude par fluorescence X. Le photon incident peut également émettre un électron de la périphérie, c'est un électron dit Auger.
2. La diffusion Compton : Le photon incident a une énergie élevée et interagit avec des électrons faiblement liés ou même libres. Ce photon d'énergie incidente  $E_i = h\nu_i$  collisionne un électron d'énergie de liaison  $E_L$ . Cet électron va alors absorber une partie de l'énergie  $E_i$ . Il y a alors diffusion d'un nouveau photon d'énergie plus basse que le photon incident ( $E_{\text{diff}} = h\nu_{\text{diff}} < E_i$ ) et éjection d'un électron d'énergie cinétique  $E_c = E_i - E_{\text{diff}} - E_L$ .

Grâce à ces phénomènes inhérents à l'interaction rayons X/matière, on peut déterminer la composition chimique, la densité électronique ou bien la structure d'un système irradié par des rayons X.

### 3.3.1.1 Indice de réfraction aux rayons X

Pour les rayons X, l'indice optique d'un milieu se décompose suivant deux composantes, l'une réelle  $\delta$  et l'autre imaginaire  $\beta$ , toutes deux sans unité.  $\delta$  est un coefficient qui caractérise la diffusion, tandis que  $\beta$  caractérise l'absorption du milieu. Ainsi l'indice de réfraction du milieu s'écrit :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (3.7)$$

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e \rho_{e^-}}{2\pi} \text{ et } \beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi}$$

Avec  $\rho_{e^-}$  la densité électronique du milieu,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayon X,  $r_e = 2,82 \times 10^{-15}$  m le rayon classique de l'électron,  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire du milieu. Le produit  $r_e \rho_{e^-}$  correspond à la densité de longueur de diffusion. Pour la gamme des rayons X, l'ordre de grandeur de  $\delta$  et  $\beta$  pour l'eau à 8 keV sont respectivement  $10^{-6}$  et  $10^{-8}$ .

Les termes  $\delta$  et  $\beta$  sont positifs. L'indice de l'air est  $n_{\text{air}} = 1$ , alors tout milieu autre que l'air aura un indice de réfraction inférieur à celui de l'air.

### 3.3.1.2 Angle critique de réflexion totale

Considérons un rayon X se propageant d'un milieu d'indice optique  $n_{\text{air}}$  vers un milieu d'indice  $n_{\text{eau}}$ , avec  $n_{\text{air}} > n_{\text{eau}}$ . Ce rayon arrive sur le dioptre air/eau avec une incidence  $\alpha_i$ , angle entre l'interface air/eau et la direction du faisceau incident. Ce faisceau est réfracté à l'interface avec un angle noté  $\alpha_t$ , angle entre le faisceau réfracté et l'interface. Les lois de l'optique classique de Snell-Descartes nous donnent la relation suivante :

$$n_{\text{air}} \cos(\alpha_i) = n_{\text{eau}} \cos(\alpha_t) \quad (3.8)$$

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

Nous pouvons démontrer la présence d'un angle de réflexion totale : comme indiqué dans la partie 3.3.1.1,  $n_{\text{air}} > n_{\text{eau}}$  ainsi, d'après l'équation (3.8) on a  $\cos(\alpha_i) < \cos(\alpha_t)$ .

Sachant de plus que le couple  $(\alpha_i; \alpha_t) \in \left[0; \frac{\pi}{2}\right]$ , il en résulte que  $\alpha_t < \alpha_i$ . Il existe donc bien un angle  $\alpha_c$  de tel sorte que pour un angle d'incidence inférieur à  $\alpha_c$ , il n'y a pas de faisceau réfracté et le faisceau incident sera totalement réfléchi par l'interface. On a la relation suivante :

$$n_{\text{air}} \cos(\alpha_c) = n_{\text{eau}} = 1 - \delta_{\text{eau}} - i\beta_{\text{eau}} \quad (3.9)$$

Dans la gamme des rayons X,  $n_{\text{air}} = 1$ , c'est-à-dire pour une énergie d'environ 10 keV le terme d'absorption peut être négligé, on a  $\beta_{\text{eau}} \ll \delta_{\text{eau}}$ . On peut réécrire l'expression (3.9) comme suit :

$$\cos(\alpha_c) = \sqrt{1 - \sin^2(\alpha_c)} = 1 - \delta_{\text{eau}} \quad (3.10)$$

Sachant que  $\delta_{\text{eau}} \ll 1$  et que  $\alpha_c \ll 1$ . Un développement limité de l'équation (3.10) à l'ordre 0 peut être réalisé :

$$1 - \frac{1}{2}\alpha_c^2 = 1 - \delta_{\text{eau}} \quad (3.11)$$

Ainsi, l'angle critique de réflexion total de l'interface air/eau peut être relié aux paramètres de diffusion du milieu :

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta_{\text{eau}}} \text{ avec } \delta_{\text{eau}} = \frac{\lambda^2 r_{e^-} \rho_{e^-}}{2\pi} \quad (3.12)$$

Lorsque l'énergie des rayons X vaut 8 keV, la valeur de l'angle de réflexion total est  $\alpha_c = 2,76$  mrad à l'interface air/eau, avec  $\delta_{\text{eau}} = 3,8 \times 10^{-6}$  et  $\beta_{\text{eau}} = 11,1 \times 10^{-9}$ .

### 3.3.1.3 Onde évanescente et longueur de pénétration

En dessous de cet angle critique de 2,76 mrad, il n'existe plus de faisceau réfracté. Cependant une partie de l'onde se propage parallèlement à l'interface dans le milieu d'indice  $n_{\text{eau}}$ . Son amplitude décroît exponentiellement selon l'axe normal à l'interface ( $\exp(-z/\epsilon(\alpha_i))$ ). La profondeur de pénétration de l'onde (aussi appelée longueur de pénétration) a pour expression [17] :

$$\epsilon(\alpha_i) = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\pi \sqrt{\sqrt{(\alpha_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - 2\delta)}} \quad (3.13)$$

La Figure 3-9 montre l'évolution de la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence sur une interface air-eau ( $\delta_{\text{eau}} = 3,8 \times 10^{-6}$  et  $\beta_{\text{eau}} = 11,1 \times 10^9$ ) pour une énergie de 8 keV soit  $\lambda = 0,155$  nm. Le choix de l'incidence du faisceau est primordial dans la profondeur de pénétration de l'onde évanescente. Ainsi, pour les paramètres cités précédemment, la longueur de pénétration vaut  $\epsilon = 6,5$  nm. L'étude des films de Langmuir se réalise en général pour une longueur de pénétration inférieure à 10 nm. De l'ensemble de ces propriétés des rayons X et de leurs interactions avec la matière, de nombreuses techniques expérimentales ont été développées au fil du temps. Nous allons maintenant décrire les techniques que nous avons utilisées au cours de ce travail, en commençant par la technique de réflectivité.

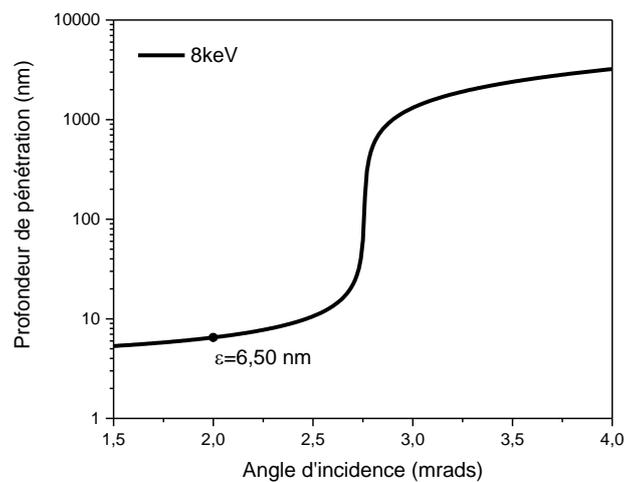


Figure 3-9 : Evolution de la longueur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence pour une énergie de 8 keV ( $\lambda = 0,155$  nm) pour une interface eau/air.

### 3.3.2 Réflectivité des rayons X (XRR)

La réflectivité des rayons X est une méthode non destructive utilisée pour caractériser le profil vertical de densité électronique près d'une interface. Elle peut être utilisée pour évaluer la rugosité d'une surface ou d'une interface [18]. Elle permet aussi de déterminer la structure monocouche ou multicouche d'un film et d'évaluer l'épaisseur d'un film (de quelques nm à 1000 nm). Ces expériences ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne ID10.

Lorsqu'un rayon X arrive à l'interface entre deux milieux, une partie de l'intensité incidente est réfléchiée et une autre partie est transmise. Les équations de Fresnel permettent de décrire le comportement des rayons réfléchis et transmis par l'interface.

#### 3.3.2.1 Equations de Fresnel

Ainsi, les équations de Fresnel permettent de relier les amplitudes des rayons réfléchis et transmis grâce aux relations de continuité des champs électrique et magnétique à l'interface (Figure 3-10). Permettant alors d'obtenir les coefficients de réflexion en amplitude des ondes

en fonction de leurs polarisations. L'ensemble des calculs présentés dans la suite proviennent de l'ouvrage de Max Born et Emil Wolf [19].

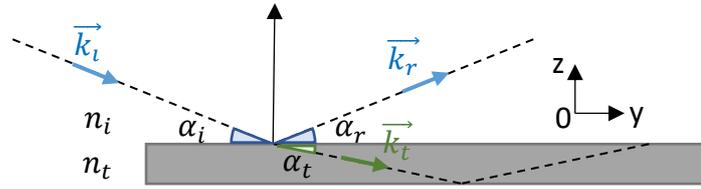


Figure 3-10 : Schéma d'une onde réfléchie et transmise par un dioptré

Avec le schéma de la Figure 3-10, on peut décrire la situation suivante. Supposons une onde incidente se propageant dans le milieu d'indice  $n_i$ , dans le plan d'incidence  $yOz$  et arrivant à l'interface avec un angle  $\alpha_i$ , une partie du faisceau est réfléchi dans le milieu d'indice  $n_i$  avec un angle  $\alpha_r$ . Une autre est transmise dans le milieu d'indice  $n_t$  avec un angle  $\alpha_t$ . L'équation de Helmholtz combinée aux équations de Maxwell permet alors de décrire la propagation d'un champ électrique  $\vec{E}$  et du champ magnétique  $\vec{B}$  dans un milieu homogène :

$$\begin{aligned}\Delta(\vec{E}) + k^2\vec{E} &= \vec{0} \\ \Delta(\vec{B}) + k^2\vec{B} &= \vec{0}\end{aligned}\tag{3.14}$$

Et ces équations ont pour solution

$$\begin{aligned}\vec{E} &= E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \cdot \vec{u}_E \\ \vec{B} &= B_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \cdot \vec{u}_B\end{aligned}\tag{3.15}$$

Où  $\omega$  est la pulsation temporelle,  $E_0$  et  $B_0$  les amplitudes liées aux champs.  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $\vec{u}_E$  et  $\vec{u}_B$  les vecteurs unitaires et  $\vec{r}$  le vecteur position d'un point  $M$  de l'espace où les équations sont résolues.

Considérons le champ électrique  $\vec{E}$  dont la direction de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence, c'est-à-dire que la direction de polarisation est contenue dans le plan  $yOz$ . Alors, pour les ondes réfléchi, transmise et incidente, leurs vecteurs d'onde s'écrivent :

$$\vec{k}_t = k_t^y \vec{e}_y + k_t^z \vec{e}_z$$

L'onde réfléchi l'est suivant une direction spéculaire, c'est la seconde loi de Descartes. Dans ce cas, l'angle d'incident  $\alpha_i$  est égal à l'angle de réflexion  $\alpha_r$  :

$$\alpha_i = \alpha_r$$

Dans le cas de processus élastique, et avec  $n_i = 1$  pour l'air les vecteurs d'onde des rayons incidents, réfléchis et transmis s'écrivent :

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_r| = \left| \frac{\vec{k}_t}{n_t} \right| = k_0 \quad (3.16)$$

On a donc :

$$\begin{aligned} \vec{k}_i &= k_0 (\cos(\alpha_i) \vec{e}_y - \sin(\alpha_i) \vec{e}_z) \\ \vec{k}_r &= k_0 (\cos(\alpha_i) \vec{e}_y + \sin(\alpha_i) \vec{e}_z) \\ \vec{k}_t &= k_0 n_t (\cos(\alpha_t) \vec{e}_y - \sin(\alpha_t) \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (3.17)$$

La position de l'interface entre les deux milieux est considérée comme étant en  $z = 0$ . Ainsi, grâce à la Figure 3-10, et à la continuité tangentielle des champs électriques en  $z = 0$  de part et d'autre du dioptre, on a :

$$\begin{aligned} (\vec{E}_i + \vec{E}_r) \cdot \vec{e}_x &= \vec{E}_t \cdot \vec{e}_x \\ E_{i_0} \exp(i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{r})) + E_{r_0} \exp(i(\omega t - \vec{k}_r \cdot \vec{r})) &= E_{t_0} \exp(i(\omega t - \vec{k}_t \cdot \vec{r})) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Ainsi, les équations (3.17) et l'équation (3.18) permettent d'obtenir en  $z = 0$  :

$$(E_{i_0} + E_{r_0}) \exp(-iyk_0 \cos(\alpha_i)) = E_{t_0} \exp(-iyk_0 n_t \cos(\alpha_t)) \quad (3.19)$$

Il en résulte donc la relation de Snell-Descartes :

$$E_{i_0} + E_{r_0} = E_{t_0} \text{ et } k_0 \cos(\alpha_i) = k_0 n_t \cos(\alpha_t) \quad (3.20)$$

Pour le champ magnétique, l'équation de Maxwell-Faraday nous donne :

$$\overrightarrow{\text{rot}}(\vec{E}) = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = i\omega \vec{B} \quad (3.21)$$

La projection du champ magnétique sur l'axe tangentiel au dioptre nous donne :

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

Or, si on considère que la polarisation électrique est transverse, donc que le champ électrique est polarisé selon l'axe  $x$ , on a :

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

Ainsi, le champ magnétique devient :

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

Au même titre qu'avec l'équation (3.18), la continuité de la composante tangentielle du champ magnétique en  $z = 0$  de part et d'autre du dioptre, nous donne :

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

Alors :

$$k_0((E_{i_0} - E_{r_0}) \sin(\alpha_i)) = k_0 n_t E_{t_0} \sin(\alpha_t) \quad (3.22)$$

On obtient alors le coefficient de réflexion  $r$  qui est le ratio entre l'amplitude du champ réfléchi sur celle du champ incident, le coefficient en transmission  $t$  est le rapport entre l'amplitude du champ transmis sur celle du champ incident, on a alors les relations suivantes :

$$1 + r = t \text{ et } r = \frac{E_{r_0}}{E_{i_0}}, t = \frac{E_{t_0}}{E_{i_0}} \quad (3.23)$$

Dans le cas d'une polarisation « s », on obtient les coefficients  $r_{\perp}$  et  $t_{\perp}$  en incorporant les équations de (3.23) dans (3.22) :

$$r_{\perp} = \frac{\sin(\alpha_i) - n_t \sin(\alpha_t)}{\sin(\alpha_i) + n_t \sin(\alpha_t)} \text{ et } t_{\perp} = \frac{2 \sin(\alpha_i)}{\sin(\alpha_i) + n_t \sin(\alpha_t)} \quad (3.24)$$

De manière analogue, pour une polarisation « p », c'est-à-dire que le champ est polarisé de telle sorte que  $\vec{E}$  est parallèle au plan d'incidence, on a :

$$r_{\parallel} = \frac{n_t \sin(\alpha_i) - \sin(\alpha_t)}{n_t \sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_t)} \text{ et } t_{\parallel} = \frac{2 \sin(\alpha_i)}{n_t \sin(\alpha_i) + \sin(\alpha_t)} \quad (3.25)$$

Dans le cas où les angles d'incidence sont très faibles  $\alpha_i \ll 1$  et  $\alpha_t \ll 1$ , peu importe la direction de polarisation, les coefficients de Fresnel sont équivalents, c'est-à-dire :  $r_{\parallel} \sim r_{\perp} \sim r$  et  $t_{\parallel} \sim t_{\perp} \sim t$ . En combinant les équations (3.20) avec (3.24) on obtient la relation suivante :

$$r = \frac{\sin(\alpha_i) - \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}}{\sin(\alpha_i) + \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}} \quad (3.26)$$

### 3.3.2.2 Coefficient de réflexion

On peut exprimer aussi cette relation en intensité réfléchie. Sachant que l'intensité d'un champ est proportionnelle au module au carré de ce champ, on peut obtenir  $R$  comme :

$$R = rr^* = \left| \frac{\sin(\alpha_i) - \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}}{\sin(\alpha_i) + \sqrt{n_t^2 - \cos^2(\alpha_i)}} \right|^2 \quad (3.27)$$

Supposons qu'on étudie une couche suffisamment fine pour négliger le terme d'absorption  $\beta$  dans l'expression de l'indice optique de l'équation (3.7) ce qui est légitime dans le cas d'une énergie de rayons X d'environ 10 keV. Comme  $\delta \ll 1$ , on a donc :

$$n_t^2 = 1 - 2\delta + \delta^2 \rightarrow n_t^2 \approx 1 - \alpha_c^2$$

Dans le cas de petits angles :

$$\sin(\alpha_i) \approx \alpha_i$$

La relation (3.27) peut donc se simplifier :

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

Pour des raisons de clarté, on préférera exprimer le coefficient de réflexion  $R$  en fonction du vecteur de transfert  $\vec{Q}$ , vecteur qui s'exprime comme la différence entre le vecteur d'onde réfléchi et incidente. Ainsi,  $\vec{Q}$  s'écrit :

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

Dans le cas d'une réflexion élastique,  $|\vec{k}_r| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} = k_0$ . De plus à l'aide des relations (3.17), il en résulte :

$$\vec{Q} = 2k_0 \sin(\alpha_i) \vec{e}_z = \vec{Q}_z = Q_z \vec{e}_z$$

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i) \approx \frac{4\pi}{\lambda} \alpha_i \quad \text{et} \quad Q_z^c = \frac{4\pi}{\lambda} \alpha_c$$

Ainsi, l'expression du coefficient de réflexion  $R$  devient :

$$R = \left| \frac{Q_z - \sqrt{Q_z^2 - Q_z^{c2}}}{Q_z + \sqrt{Q_z^2 - Q_z^{c2}}} \right|^2 \quad (3.28)$$

Trois différents régimes sont visibles sur une courbe de réflectivité :

- Pour  $Q_z < Q_z^c$  : On observe un plateau de réflexion total.
- Pour  $Q_z = Q_z^c$  : Dû à l'absorption des rayons X, le signal commence à diminuer.
- Pour  $Q_z > 3Q_z^c$  : A partir de cette valeur, la décroissance du signal se comporte en première approximation proportionnellement à  $\frac{1}{Q_z^4}$ . Dû à la forte diminution de plusieurs ordres en magnitude du signal de réflectivité, les mesures doivent être faites avec une large amplitude dynamique [20].

La Figure 3-11 présente l'illustration d'un spectre de réflectivité pour un  $Q_z^c = 1$  u. a. pour expliquer la présence des 3 différents régimes.

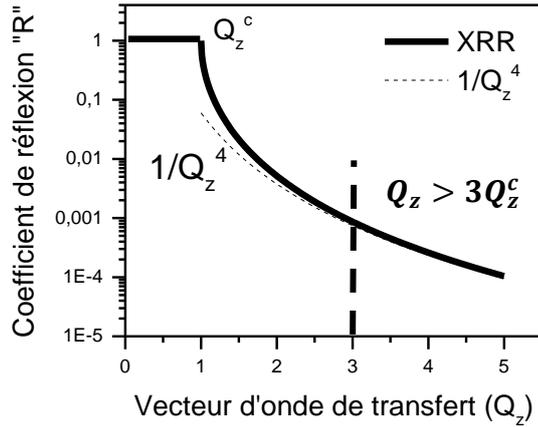


Figure 3-11 : Schéma d'un spectre de réflectivité XRR.

Si l'on dépose une couche sur la surface de l'eau, nous ne sommes plus dans un système composé d'une seule interface, c'est-à-dire seulement deux milieux d'indice optique différent air/eau. Dans ce cas, plusieurs interfaces apparaissent du fait de la variation de la densité électronique selon l'épaisseur. Les réflexions du faisceau monochromatique sur ces interfaces vont générer des interférences qui vont se traduire par des oscillations sur les courbes de XRR. Pour décrire ce phénomène, il est nécessaire d'introduire un formalisme qui permet de prendre en compte la présence de plusieurs interfaces : c'est le formalisme de Parratt.

### 3.3.2.3 Le formalisme de Parratt

L.G. Parratt [21] s'est inspiré des travaux de F. Abeles [22] pour réaliser ce formalisme adapté au cas de plusieurs interfaces successives séparant des milieux d'indices différents. Le système à modéliser est un milieu dit stratifié, composé de  $N$  couches homogènes. Chaque couche  $j \in \llbracket 0; N + 1 \rrbracket$  est caractérisée par un triplet de paramètres  $\{d_j; \rho_j; \sigma_j\}$  avec  $d_j$  l'épaisseur de la couche  $j$ ,  $\rho_j$  la densité électronique de la couche  $j$  et  $\sigma_j$  la rugosité de la couche  $j$ . La couche  $j = 0$  est assimilée à la couche d'air tandis que la couche  $j = N + 1$  est assimilée à la sous-phase liquide (Figure 3-12).

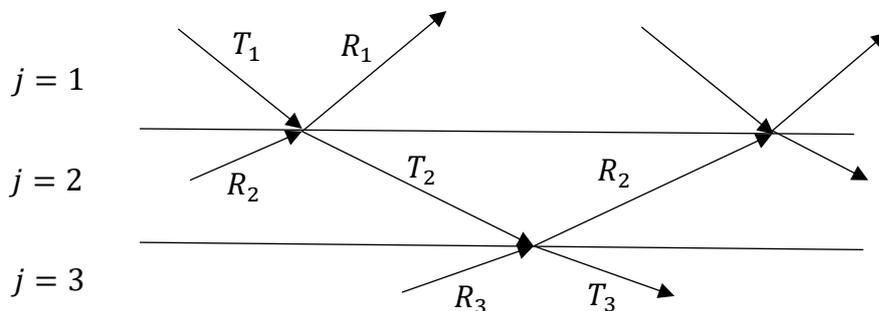


Figure 3-12 : Schéma des réflexion et transmission d'un milieu homogène stratifié.

Le formalisme de Parratt relie l'amplitude du champ électrique réfléchi  $R_j$  et transmis  $T_j$  à l'interface entre la couche  $j$  et  $j + 1$  par la formule suivante :

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

Où  $r_{j,j+1}$  est le coefficient de réflexion en amplitude du champ en absence de réflexion multiple, entre les couches  $j$  et  $j + 1$  et provient de l'expression (3.26).  $Q_{z,j}$  est la norme du vecteur d'onde de transfert pour la couche  $j$  et a pour expression :

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

Des interférences entre les ondes réfléchies par les différentes interfaces peuvent produire des oscillations d'intensité en fonction de  $Q_z$ . Cette périodicité en  $Q_z$  peut-être reliée aux épaisseurs d'une couche du film par  $\frac{2\pi}{d}$ . La rugosité des interfaces peut aussi être prise en compte. Pour ce faire, il convient de multiplier le coefficient de réflexion  $r_{j,j+1}$  entre les couches  $j$  et  $j + 1$  dans le cas idéal sans rugosité, par un terme exponentiel. Ainsi le nouveau coefficient de réflexion pour une interface rugueuse devient :

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

Où  $\sigma_{j,j+1}$  représente la rugosité entre les couches  $j$  et  $j + 1$ . En considérant la rugosité de l'interface,  $X'_j$  s'écrit :

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

Le formalisme de Parratt est une méthode itérative et récursive, c'est-à-dire qu'elle a besoin des termes en  $j$  et  $j + 1$  pour calculer des termes en  $j - 1$  et  $j$ . Des conditions initiales sont nécessaires sur la couche la plus profonde, c'est-à-dire la couche au contact avec le substrat. Dans ce cas, on pose qu'il n'y a pas de réflexions dans la couche en contact avec le substrat (car aucune onde ne revient du substrat), l'intensité réfléchi par la couche  $N + 1$  est donc nulle :

$$R_{N+1} = 0$$

De plus, on considère que l'onde incidente sur la première couche est totalement transmise avant de se propager dans le milieu de réfraction (l'onde incidente est en fait normalisée à l'unité), c'est-à-dire :

$$T_0 = 1$$

### 3.3.3 Diffraction des rayons X sous incidence Rasante (GIXD)

En diffraction des rayons X sous incidence rasante (GIXD), l'angle d'incidence est inférieur à l'angle de réflexion totale  $\alpha_c$ . A ce titre, on réduit fortement l'intensité diffusée par la sous-phase. Du fait de la faible épaisseur de nos couches (quelques nm) et donc du faible signal récupéré de cette couche, il est nécessaire d'avoir une source de forte brillance afin d'étudier les couches. Cela est permis par l'utilisation de sources synchrotrons.

#### 3.3.3.1 Intensité diffusée par une charge ponctuelle

Considérons une charge  $q$  de masse  $m$ . Lorsqu'on envoie une onde électromagnétique plane, polarisée et dans la gamme des rayons X sur cette particule, la charge électrique diffuse cette onde (Figure 3-13). On peut exprimer le champ diffusé  $\vec{E}_d$  au point  $M$  par la relation suivante :

$$E_i(M; t) = E_0 \exp\left(i(\omega t - \vec{k}_i \cdot \vec{OM})\right)$$

$$E_d(M; t) = \frac{q^2}{mc^2 |\vec{OM}|} E_0 \exp\left(i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{OM})\right) \quad (3.29)$$

Avec  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  les vecteurs d'onde respectivement de l'onde incidente et diffusée et  $\omega$  leur pulsation temporelle.

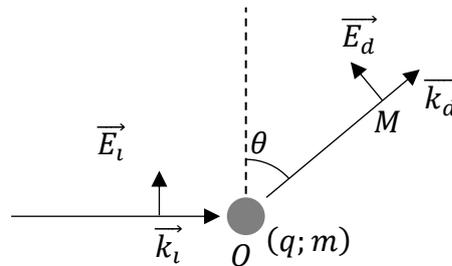


Figure 3-13 : Représentation schématique de la diffusion d'une onde électromagnétique par une particule seule.

L'intensité de cette onde diffusée par la particule va donc s'écrire :

$$I_d = E_d E_d^*$$

#### 3.3.3.2 Intensité diffusée par une volume de charge (atome)

Dans le cas d'un volume de charge, on négligera la diffusion due au noyau, en effet, la masse d'un proton étant très supérieure à celle d'un électron (un proton est environ 1000 fois plus lourd qu'un électron), l'intensité diffusée par le noyau est négligeable. Posons la situation

suivante. Soit  $P$  un point appartenant au volume  $d\tau$  de densité électronique  $\rho(\vec{OP})$ , situé à une distance  $\vec{OP}$  de l'origine  $O$  et éclairé par l'onde plane (Figure 3-14).

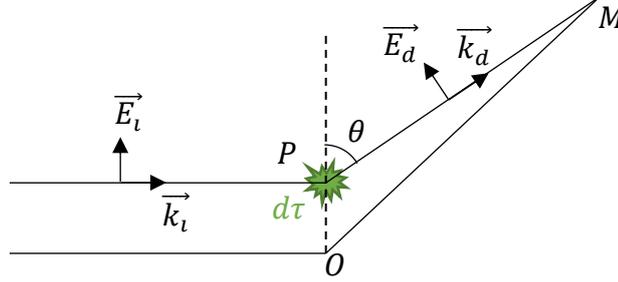


Figure 3-14 : Représentation schématique de la diffusion d'une onde électromagnétique par une distribution de charge volumique.

Le champ élémentaire diffusé  $dE_d$  par le petit volume élémentaire  $d\tau$  au point  $M$  s'écrit :

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

Où  $E_0 \exp(-i\vec{k}_i \cdot \vec{OP})$  représente la variation de phase de l'onde incidente en  $P$ . En posant que  $\vec{PM} = \vec{OM} - \vec{OP}$  et que  $\vec{OM} \gg \vec{OP}$ , on réécrit  $dE_d(M; t)$  ainsi :

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

Le vecteur de diffusion se définissant par  $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$ . On obtient finalement pour un volume éclairé  $V$  :

$$E_d(M; t) = \frac{e^2 E_0 \sin(\theta)}{mc^2 |\vec{OM}|} \exp(i(\omega t - \vec{k}_d \cdot \vec{OM})) \int_V \rho(\vec{OP}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) d\tau \quad (3.30)$$

$$E_d(M; t) = E_e \int_V \rho(\vec{OP}) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) d\tau$$

Où  $E_e$  correspond au champ électrique diffusé par un électron. Finalement on écrit l'intensité diffusée par une distribution volumique de charge :

$$I_d(Q) = E_d(Q) E_d^*(Q) = |TF(\rho(\vec{OP}), Q)|^2 |E_e|^2 \quad (3.31)$$

Alors, l'intensité diffusée par une densité de charge est le produit du carré des modules de la transformée de Fourier de la densité électronique avec l'intensité diffusée par un électron.

### 3.3.3.3 Intensité diffusée par un cristal infini

Dans le cas des rayons X, un ensemble de charges crée par diffusion un ensemble de faisceaux cohérents, qui peuvent interférer de manière constructive et donner une figure de diffraction à condition que les distances caractéristiques entre charges soient de l'ordre des longueurs d'onde des rayons X. Un cristal est caractérisé par une répétition régulière dans l'espace d'un motif d'atomes. On définit l'ensemble des translations à trois dimensions par les vecteurs de base  $\vec{a}_1, \vec{a}_2$  et  $\vec{a}_3$ , ces trois vecteurs permettent de construire l'entière du cristal. La densité électronique totale d'un cristal est la somme des contributions des différents motifs du réseau ayant leur densité  $\rho_0$ . La densité électronique du cristal s'écrit donc :

$$\rho(\vec{OP}) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \quad (3.32)$$

Où  $\vec{R}_j$  est le vecteur décrivant la position de la maille  $j$ . Dans le cas d'un cristal comme dans le cas d'un atome seul, l'interaction d'une onde avec une distribution de charge se traduit par une onde diffusée proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité de charge. On a alors :

$$\begin{aligned} \text{TF}(\rho(\vec{OP}), Q) &= \int_V \sum_{j=0}^{\infty} \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{OP}) d\tau \\ \text{TF}(\rho(\vec{OP}), Q) &= \sum_{j=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j) \int_V \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{OP} - \vec{R}_j)) d\tau \end{aligned} \quad (3.33)$$

L'intégrale sur le volume  $V$  du cristal éclairé par les rayons X est indépendante de la maille considérée et peut donc être sortie de la somme discrète sur le réseau. Finalement, la transformée de Fourier de la densité de charge peut s'écrire :

$$\text{TF}(\rho(\vec{OP}), Q) = F(\vec{Q})S(\vec{Q}) \quad (3.34)$$

Où  $F(\vec{Q})$  correspond au facteur de structure, il décrit le motif atomique de la maille, ou plus précisément, la densité électronique du motif structural de la maille élémentaire.  $S(\vec{Q})$  correspond à la somme du réseau, il décrit l'organisation géométrique du cristal.

On a ainsi :

$$F(\vec{Q}) = \int_V \rho_0(\vec{OP} - \vec{R}_j) \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{OP} - \vec{R}_j)) d\tau$$

Et, pour un cristal parfait, la somme du réseau s'écrit :

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

Où plus particulièrement :

$$S(\vec{Q}) = \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp(in_1\vec{Q} \cdot \vec{a}) \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp(in_2\vec{Q} \cdot \vec{b}) \sum_{n_3=0}^{\infty} \exp(in_3\vec{Q} \cdot \vec{c})$$

Avec  $\vec{R}_j = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c}$  et  $(n_1, n_2, n_3) \in \mathbb{N}^3$ . Supposons à présent une translation quelconque  $\vec{R}_0$  du réseau, on applique le changement de variable suivant  $\vec{R}_j = \vec{R}_l - \vec{R}_0$ , ainsi le facteur de structure devient :

$$S(\vec{Q}) = \sum_{m=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_l - \vec{R}_0)) = \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_0) \sum_{i=0}^{\infty} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l) = \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_0) S(\vec{Q})$$

On a donc après réorganisation des membres :

$$S(\vec{Q})(1 - \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_0)) = 0 \quad (3.35)$$

D'après l'équation (3.35) pour que  $S(\vec{Q})$  soit non nul (et observer de l'intensité diffusée), il faut que  $(1 - \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_0)) = 0$ , soit que cette l'exponentielle soit égale à 1. Ainsi une relation sur le contenu de l'exponentiel apparait :

$$\vec{Q} \cdot \vec{R}_0 = 2\pi n \text{ avec } n \in \mathbb{N} \quad (3.36)$$

Ainsi, le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  doit respecter la relation (3.36) pour que l'intensité de l'onde diffractée soit non nulle. L'ensemble des vecteurs de diffusion respectant cette condition définit un réseau réciproque du réseau cristallin dont les vecteurs de base à trois dimensions  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont tels que  $\vec{Q} = \vec{Q}_{h,k,l} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  où  $h, k$  et  $l$  sont des entiers appelés « indices de Miller » qui caractérisent les pics de diffraction. On a donc les relations suivantes :

$$\begin{cases} \vec{a}^* \cdot \vec{a} = 2\pi \\ \vec{b}^* \cdot \vec{b} = 2\pi \\ \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 2\pi \end{cases} \quad (3.37)$$

Ces vecteurs du réseau réciproque peuvent s'écrire à l'aide des relations de l'équation (3.37) comme suit :

$$\begin{cases} \vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \\ \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \\ \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \end{cases} \quad (3.38)$$

### 3.3.3.4 Intensité diffusée par un cristal fini

Considérons un cristal d'extension finie dont le motif se répète  $N_1, N_2$  et  $N_3$  fois dans les directions de l'espace  $\vec{a}, \vec{b}$  et  $\vec{c}$ . La composante due à la somme du réseau s'écrit :

$$S(\vec{Q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp(in_1 \vec{Q} \cdot \vec{a}) \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \exp(in_2 \vec{Q} \cdot \vec{b}) \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp(in_3 \vec{Q} \cdot \vec{c}) \quad (3.39)$$

Les vecteurs du réseau direct  $\overrightarrow{R_{n_1, n_2, n_3}}$  et du réseau réciproque  $\overrightarrow{Q_{h, k, l}}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{R_{n_1, n_2, n_3}} &= n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \\ \overrightarrow{Q_{h, k, l}} &= h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \end{aligned} \quad (3.40)$$

Ainsi, le facteur de structure de l'équation (3.39), étant un produit de trois sommes géométriques de raison respectivement  $\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{a})$ ,  $\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{b})$  et  $\exp(i\vec{Q} \cdot \vec{c})$ , il peut donc se réécrire :

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}) &= \frac{1 - \exp(iN_1 \vec{Q} \cdot \vec{a})}{1 - \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{a})} \times \frac{1 - \exp(iN_2 \vec{Q} \cdot \vec{b})}{1 - \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{b})} \times \frac{1 - \exp(iN_3 \vec{Q} \cdot \vec{c})}{1 - \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{c})} \\ S(\vec{Q}) &= \exp\left(\frac{i(N_1-1)}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right) \frac{\sin\left(\frac{N_1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)} \times \\ &\exp\left(\frac{i(N_2-1)}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right) \frac{\sin\left(\frac{N_2}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)} \times \exp\left(\frac{i(N_3-1)}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right) \frac{\sin\left(\frac{N_3}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right)} \end{aligned} \quad (3.41)$$

L'équation (3.34) a montré que l'intensité diffusée était proportionnelle au module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique, elle-même dépendante du facteur de structure et du facteur lié à la somme du réseau. Ainsi on a :

$$|\text{TF}(\rho(\vec{OP}), Q)|^2 = |F(\vec{Q})|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)} \right|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_2}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)} \right|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_3}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right)} \right|^2 \quad (3.42)$$

L'intensité diffusée par un cristal bidimensionnel fini s'écrit grâce à l'équation (3.31) :

$$I_d(Q) = I_0 |E_e|^2 |F(\vec{Q})|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)} \right|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_2}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)} \right|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_3}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{c}\right)} \right|^2 \quad (3.43)$$

Dans le cas où  $N_1, N_2, N_3 \gg 1$ , c'est-à-dire grand un nombre de mailles, l'intensité diffusée sera nulle partout sauf pour certaines valeurs :

$$\begin{cases} \vec{Q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \\ \vec{Q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \text{ avec } (h, k, l) \in \mathbb{N}^3 \\ \vec{Q} \cdot \vec{c} = 2\pi l \end{cases} \quad (3.44)$$

On retrouve les résultats de l'équation (3.36). La différence est l'élargissement des pics de diffraction. En effet, l'intensité diffractée aux nœuds du réseau n'est plus un pic de Dirac mais est répartie au voisinage de ce nœud. On remarquera que si les valeurs de  $N \rightarrow \infty$ , on retrouve un pic de Dirac du réseau infini (Figure 3-15).

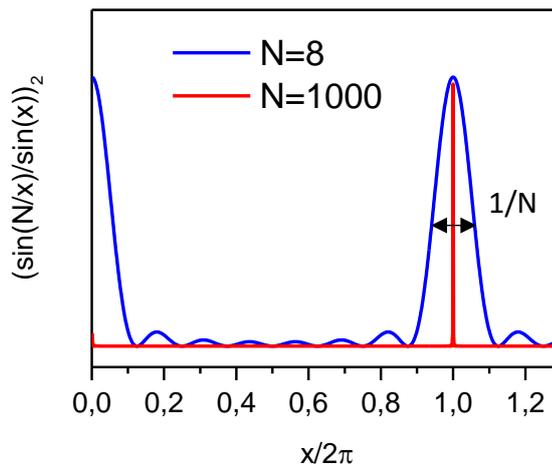


Figure 3-15 : Fonction d'interférence pour  $N=8$  et  $N=1000$

### 3.3.3.5 Intensité diffusée par un cristal bidimensionnel fini

Le cas du cristal infini est un cas général qui peut être restreint à deux dimensions, c'est-à-dire en ne considérant que les deux vecteurs de base  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , ainsi qu'un vecteur unitaire  $\vec{z}$  normal au plan. Le cristal est alors considéré comme bidimensionnel fini. On a ainsi :

$$\overrightarrow{R_{n_1, n_2}} = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \quad (3.45)$$

Ainsi, le facteur de somme du réseau s'écrit :

$$S(\vec{Q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \exp(in_1 \vec{Q} \cdot \vec{a}) \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \exp(in_2 \vec{Q} \cdot \vec{b}) \quad (3.46)$$

Et de la même manière, l'intensité diffusée s'écrit :

$$I_d = I_0 |E_e|^2 |F(\vec{Q})|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{a}\right)} \right|^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_2}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)}{\sin\left(\frac{1}{2} \vec{Q} \cdot \vec{b}\right)} \right|^2 \quad (3.47)$$

Avec,

$$\begin{cases} \vec{Q} \cdot \vec{a} = 2\pi h \\ \vec{Q} \cdot \vec{b} = 2\pi k \end{cases} \text{ avec } (h, k) \in \mathbb{N}^2 \quad (3.48)$$

Les conditions de diffraction sont indépendantes de la composante orthogonale au plan du cristal. Ainsi, l'intensité diffractée est non nulle le long d'une tige normale au plan du cristal, ce sont les « tiges de Bragg ».

### 3.3.3.6 Fonction de corrélation et portée de l'ordre

Les cristaux infinis à deux dimensions sont purement théoriques [23]. Pour caractériser un cristal, la notion de portée de l'ordre est introduite. Elle correspond à la distance sur laquelle il est possible de prédire l'organisation à partir de translations du réseau. Pour quantifier l'extension d'un ordre, la fonction d'autocorrélation de la densité de charges est introduite:

$$C(\vec{r}) = \langle \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r} + \vec{r}') \rangle$$

Cependant, la forme de ces fonctions de corrélation est un problème complexe à traiter. Ainsi, deux formes sont généralement admises en fonction du type d'analyse souhaité. Si l'on s'intéresse à la position des pics de diffraction, une forme gaussienne du pic, et donc une fonction de corrélation gaussienne, est suffisante. En revanche, si l'on s'intéresse à la portée de l'ordre, il faut utiliser une fonction décroissante exponentielle qui présente une meilleure

signification physique que la gaussienne. Cette dernière permet ainsi de bien décrire les pics de diffraction d'une couche de Langmuir.

Pour introduire un ordre de position à portée finie, il faut reprendre les calculs à partir de l'équation (3.31). Ainsi, la densité électronique réelle s'écrit :

$$\rho_{\text{ordre}}(\overline{OP}) = \rho(\overline{OP})C(\overline{OP}) \quad (3.49)$$

Où  $\rho(\overline{OP})$  est la densité électronique du cristal de portée infinie, comme décrit dans la partie 3.3.3.2. Ainsi, la transformée de Fourier devient :

$$\left| \text{TF}(\rho_{\text{ordre}}(\overline{OP})) \right|^2 = \left| \text{TF}(\rho(\overline{OP}), Q) \right|^2 \times \left| \text{TF}(C(\overline{OP})) \right|^2 \quad (3.50)$$

La première transformée de Fourier correspond à celle de la partie 3.3.3.4. Nous faisons l'approximation qu'elle est le produit de fonctions d'interférences finies, et donc que leur transformée de Fourier est pratiquement constante. De plus, le facteur de structure est également pratiquement constant. Ainsi, l'intensité est proportionnelle à :

$$I_d(Q) \propto |F(\vec{Q})|^2 \times \left| \text{TF}(C(\overline{OP})) \right|^2 \quad (3.51)$$

Avec  $F(\vec{Q}) = \text{TF}(\rho(\overline{OP}), Q)$ . Alors la fonction d'auto-corrélation de la densité de charge impose la forme des pics de diffraction, dont les positions sont déterminées par la transformée de Fourier du réseau du cristal parfait.

Dans le cas d'une fonction de corrélation gaussienne, la transformée de Fourier est aussi une gaussienne. La forme du pic de diffraction est donné par :

$$I_d(Q) \propto \exp\left(-\frac{(Q - Q_{hk})^2 \varepsilon_g^2}{16 \ln(2)}\right) \quad (3.52)$$

La longueur de corrélation pour cette gaussienne est reliée à la largeur totale du pic à mi-hauteur (FWHM)  $\Delta Q$  par la relation :

$$\varepsilon_g = \frac{0,88 \times 2\pi}{\Delta Q} \quad (3.53)$$

Dans le cas d'une fonction de corrélation en décroissance exponentielle, la transformée de Fourier correspond à une lorentzienne. La forme du pic de diffraction est donnée par :

$$I_d(Q) \propto \frac{1}{1 + \varepsilon_l^2(Q - Q_{hk})^2} \quad (3.54)$$

La longueur de corrélation pour cette lorentzienne est reliée à la largeur totale du pic à mi-hauteur (FWHM)  $\Delta Q$  par la relation :

$$\varepsilon_l = \frac{2}{\Delta Q} \quad (3.55)$$

### 3.3.3.7 Diffraction par des couches de Langmuir

On décrit une molécule comme un cylindre dont sa densité électronique est donnée par la relation :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r}) = \rho_0 \text{ si } |\vec{r}| < R_0 \\ \rho(\vec{r}) = 0 \text{ si } |\vec{r}| > R_0 \end{cases} \quad (3.56)$$

Avec  $\rho_0$  la densité électronique dans le cylindre,  $R_0$  son diamètre et  $L$  sa longueur. Le facteur de structure est donné dans les coordonnées cylindriques par :

$$F(\vec{Q}) = \rho_0 \int_0^L dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R_0} \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{r}) \times 2r dr \quad (3.57)$$

Ainsi, le facteur de structure d'un cylindre est donné par :

$$|F(\vec{Q})|^2 = 4\rho_0^2 \left| \frac{\sin\left(\frac{Q_z L}{2}\right)}{\frac{Q_z L}{2}} \right|^2 |J_1(Q_r R_0)|^2 \quad (3.58)$$

Avec  $Q_z = \vec{Q} \cdot \vec{n}$ ,  $\vec{n}$  un vecteur unitaire suivant l'axe du cylindre,  $Q_r$  la norme de la projection de  $\vec{Q}$  dans le plan transverse au cylindre et  $J_1$  une fonction de Bessel cylindrique (Figure 3-16).

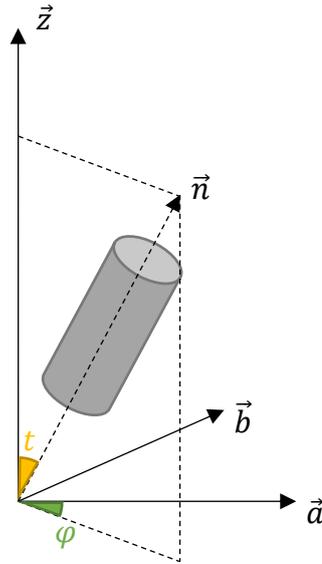


Figure 3-16 : Illustration d'une molécule assimilée à un cylindre

Pour un pic donné, la fonction de Bessel  $J_1$  varie peu à grands angles et ne perturbe donc pas la forme dans le plan de la tache de diffraction. En revanche, le sinus cardinal donne la forme de la tige de diffraction hors du plan. Si les molécules sont penchées d'un angle  $t$  (Figure 3-16), le plan transverse de la molécule n'est plus contenu dans le plan de la monocouche. On a ainsi :

$$\vec{n} = \begin{cases} \cos(\varphi) \sin(t) \\ \sin(\varphi) \sin(t) \\ \cos(t) \end{cases} \quad (3.59)$$

On note  $\vec{Q}_z$  la projection de  $\vec{Q}$  sur l'axe de la molécule. Le facteur de structure est maximal lorsque  $\vec{Q} \cdot \vec{n} = 0$ . Ainsi, la valeur de  $Q_z$  pour laquelle le facteur de structure est maximal est donnée par :

$$Q_z = Q_{x,y} \tan(t) |\cos(\varphi)| \quad (3.60)$$

Donc déterminer la position du maximum d'intensité des tiges de Bragg permet d'estimer l'inclinaison d'une molécule et l'épaisseur du film de Langmuir. L'épaisseur de la couche peut être estimée à partir de la largeur du pic selon  $Q_z$ . L'épaisseur du film notée  $h$  est obtenue à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de forme gaussienne. L'épaisseur est alors obtenue par la relation suivante :

$$h = \frac{2\pi}{\Delta Q_z} \quad (3.61)$$

### 3.3.4 Fluorescence de rayons X (XRF)

Lorsqu'un élément chimique est suffisamment excité, il peut émettre une radiation caractéristique en se désexcitant. L'excitation peut provenir de l'impact d'une particule accélérée ou d'un photon provenant d'une source radioactive.

#### 3.3.4.1 Absorption des rayons X

L'absorption des rayons X est issue de deux phénomènes : la diffusion et l'effet photoélectrique. La diffusion est négligeable comparée à l'effet photoélectrique. L'effet photoélectrique est le résultat d'une diffusion cohérente sans changement de longueur d'onde, c'est la diffusion Thomson, et d'une diffusion incohérente, c'est la diffusion Compton.

Considérons un faisceau monochromatique traversant un échantillon. Il va perdre de l'énergie  $dI$  proportionnelle à la masse de l'échantillon par unité de surface (surface éclairée par la source) notée  $dp$  et a pour relation :

$$dI = -\mu_m I dp \quad (3.62)$$

Où  $\mu_m$  est le coefficient d'absorption de masse et  $I$  l'intensité incidente. Après intégration :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\mu_m p) \quad (3.63)$$

Avec  $p$  la surface totale de l'échantillon traversée par le faisceau. Ce coefficient d'absorption dépend du numéro atomique de l'élément mais aussi de la longueur d'onde. Ainsi, une courbe d'absorption présente une discontinuité due à l'effet photoélectrique

#### 3.3.4.2 Principe d'émission

Lors d'une expérience de fluorescence par rayon X, les atomes sont excités par absorption de photons X. L'analyse en énergie d'un échantillon est réalisée par l'acquisition d'un spectre d'émission caractéristique des éléments qui composent l'échantillon. Lorsqu'un photon X excite un atome, ce dernier retournera dans son état initial (de plus basse énergie) en émettant un photon d'une certaine énergie et donc d'une longueur d'onde caractéristique qu'on appelle raie de ligne d'émission. Un spectre d'émission n'est composé que de quelques raies facilement interprétables, superposées sur un fond d'émission continue connu sous le nom de *Bremstrahlung*. Ce dernier est dû à l'émission d'une onde électromagnétique causée par la décélération des électrons, à la suite de leur interaction avec les charges environnantes.

Les raies d'émissions proviennent de transitions électroniques entre les niveaux d'énergie atomique de l'atome excité. Ces atomes quittent leur état excité par émissions

résultant de transitions internes. Cependant, un atome ionisé par un électron  $K$  n'émet pas nécessairement un photon  $K$ . En effet, l'énergie libérée par le transfert d'un électron extérieur de la couche  $K$  peut également être utilisée pour éjecter un autre électron, c'est l'émission Auger.

Les raies d'émission peuvent être caractérisées par les nombres quantiques  $n$  (niveau d'énergie de l'électron dans l'atome),  $l$  (moment orbital angulaire de l'électron) et  $j$  (moment orbital angulaire total). Si la couche  $K$  est ionisée, l'atome est dans un état excité noté  $E_K$ . Le trou d'électron ainsi créé peut-être rempli par un électron d'une couche supérieure de l'atome. Les transitions sont alors notées en fonction du niveau de la couche d'où provient l'électron. Les transitions acceptées par la physique quantique doivent respecter les règles de sélection suivantes :

$$\Delta n \geq 1, \Delta l = \pm 1 \text{ et } \Delta j = 0, \pm 1$$

L'intensité de ces lignes d'émission dépend de plusieurs facteurs :

- La probabilité d'ionisation de la matière dans son niveau d'énergie initial.
- La probabilité qu'un trou soit rempli par un électron dans son niveau d'énergie final.
- La probabilité qu'un photon quitte l'atome avant d'être réabsorbé.

Cette dernière probabilité, notée  $\eta$ , donne naissance à un phénomène de fluorescence défini par l'équation :

$$\eta = \frac{n_f}{n} \tag{3.64}$$

Où  $n$  est le nombre de photons dits primaires dus à l'ionisation d'un niveau donné et  $n_f$  est le nombre de photons secondaires émis par un atome. L'effet Auger donne le nombre de photons réabsorbés  $n_A$  et s'écrit :

$$n_A = n - n_f = n(1 - \eta) \tag{3.65}$$

L'intensité de fluorescence dépend de la couche initiale ionisée et de l'élément en question. Le signal de fluorescence est faible pour des éléments de faible numéro atomique, tels que le carbone, et est maximal pour les éléments plus lourds ( $\eta \rightarrow 1$ ).

### 3.3.4.3 Appareillage

Le détecteur peut être un compteur à scintillation ou, pour les éléments plus légers, un compteur de flux de gaz. Pour éviter la fluorescence de l'air, tout le système est sous atmosphère contrôlée. Un détecteur est placé devant l'échantillon, source d'émission des photons dus à sa

fluorescence. L'intensité mesurée peut ensuite être convertie en concentration d'un élément chimique. L'identification des raies caractéristiques permet d'identifier les éléments présents dans l'échantillon.

### 3.3.4.4 Intensité de la radiation de fluorescence

Supposons un flux incident avec un angle  $\varphi_1$  et un flux émergent avec un angle  $\varphi_2$  d'un échantillon. On note le rapport  $A = \frac{\sin(\varphi_1)}{\sin(\varphi_2)}$ ,  $I_0^\lambda$  l'intensité incidente et  $E_i$  le facteur d'excitation (correspondant au produit de la probabilité d'ionisation du niveau initial, la probabilité d'émission d'une raie particulière et l'efficacité de fluorescence).  $C_i$  est la concentration d'un élément  $i$  dans l'échantillon,  $\mu_{m_i}^\lambda$  son coefficient d'absorption et  $\mu_{m_t}^\lambda = \sum_i C_i \mu_{m_i}^\lambda$  le coefficient d'absorption de l'échantillon. Pour un échantillon suffisamment fin sous excitation monochromatique d'intensité  $J^\lambda$ , l'intensité de l'émission de fluorescence primaire pour un élément  $i$  s'écrit :

$$I_i \propto E_i C_i \frac{\mu_{m_i}^\lambda J^\lambda}{\mu_{m_t}^\lambda + A \mu_{m_i}^\lambda} \quad (3.66)$$

Et pour une excitation polychromatique, la formule devient :

$$I_i \propto E_i C_i \int_{\lambda_0}^{\lambda_i^K} \frac{\mu_{m_i}^\lambda I_0^\lambda}{\mu_{m_t}^\lambda + A \mu_{m_i}^\lambda} d\lambda \quad (3.67)$$

Ainsi, l'intensité du signal de fluorescence est proportionnelle à la concentration de l'élément chimique. Il est alors possible de suivre l'évolution de la concentration de chaque espèce chimique. En pratique, les transitions électroniques de l'oxygène ( $K_{\alpha_1} = 0,525$  keV) et du carbone ( $K_{\alpha_1} = 0,277$  keV) sont trop faibles pour être observées pour une énergie de 8 keV car l'absorption due à l'air rend impossible l'acquisition d'un signal provenant du carbone et de l'oxygène. La XRF n'est donc pas utilisable pour des éléments légers (atomes de carbone et d'oxygène). Cependant pour des molécules comportant des atomes de soufre ( $K_{\alpha_1} = 2,410$  keV), de chlore ( $K_{\alpha_1} = 2,622$  keV) ou d'or ( $M_{\alpha_1} = 2,118$  keV) elle est particulièrement utile. Dans toutes nos expériences de fluorescence X, l'énergie des photons incidents sera de 8 keV.

### 3.3.5 Expériences synchrotron

Les expériences de mesure de surface nécessitent des installations particulières. En effet, dans le cas des films de Langmuir, l'interface étudiée a une épaisseur trop faible (quelques nanomètres) et l'expérience doit donc nécessiter un flux de photons très important. C'est la raison pour laquelle les mesures de diffraction et de fluorescence sont réalisées avec des sources synchrotron. De plus, durant cette thèse, uniquement des échantillons sur substrat liquide ont

été étudiés. Cela impose donc une contrainte sur le dispositif expérimental. Par exemple, la modification de l'angle d'incidence d'un faisceau sur un échantillon ne peut pas être modifiée en changeant l'orientation de l'échantillon.

### 3.3.5.1 Rayonnement synchrotron

Un synchrotron est un accélérateur de particules composé de plusieurs éléments (Figure 3-17) : une source d'électrons qui peut être un canon à électrons, émettant des électrons par émission thermoïonique, ou un filament chaud d'un accélérateur linéaire, qui, grâce à un champ électrique, accélère les électrons jusqu'à atteindre une énergie de l'ordre du gigaélectronvolt, d'un anneau d'accélération composé de sections courbées et droites permettant d'accélérer les électrons jusqu'à des valeurs de plusieurs gigaélectronvolts. Ensuite, les électrons sont transférés dans un anneau de stockage et se déplacent à une vitesse proche de celle de la lumière. Cet anneau de stockage est composé de segments rectilignes et courbés, séparés par des ondulateurs. Ces ondulateurs font osciller les électrons entre leurs aimants. À chaque changement de direction, les électrons émettent un rayonnement (de longueur d'onde principalement dans la gamme des rayons X) dit synchrotron de forte brillance. Ce rayonnement est ensuite transmis sur différentes lignes dites de lumière sur lesquelles nous réalisons des mesures.

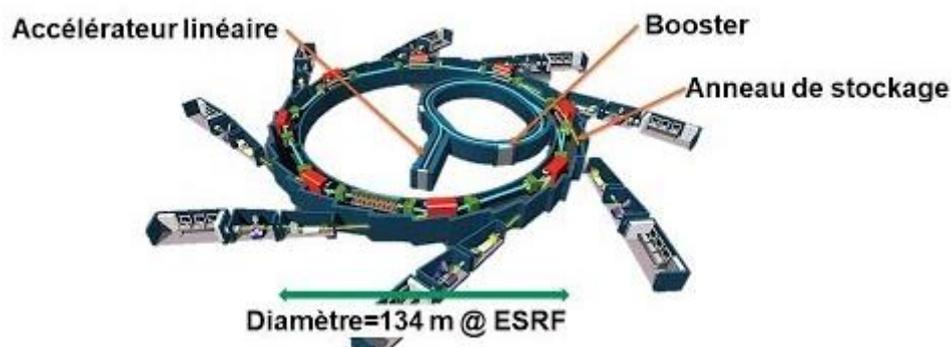


Figure 3-17 : exemple des différentes étapes d'opérations d'un synchrotron (ESRF)

### 3.3.5.2 Lignes de lumières

Chaque technique basée sur les rayons que nous venons de voir demande des géométries et des caractéristiques de faisceau différentes. Ainsi chaque ligne de lumière possède des éléments permettant de choisir l'énergie du faisceau incident, de choisir l'angle d'incidence et la taille du faisceau. Ainsi, les éléments sont les suivants:

- Une fente primaire permettant de choisir la dimension latérale du faisceau
- Un monochromateur composé d'un double cristal en condition de Bragg permettant de choisir la longueur d'onde en sortie d'anneau
- Des miroirs qui permettent de contrôler la divergence horizontale et verticale du faisceau, et de supprimer les harmoniques en sortie du monochromateur.
- Un atténuateur qui permet de réduire l'intensité du faisceau incident et donc de protéger d'éventuelles électroniques sensibles.

- L'environnement de l'échantillon qui est composé d'une cuve de Langmuir de revêtement en Téflon. La cuve est placée sous atmosphère contrôlée (Hélium) pour éviter la diffusion due à l'air. Cette cuve est placée sur des pieds anti-vibration pour l'isoler de vibrations parasites.
- Des fentes de Sollers utilisées en GIXD permettent de fixer la résolution angulaire du faisceau diffracté dans le plan de l'interface de l'expérience.
- Un détecteur.

Nous allons maintenant présenter la ligne de lumière majoritairement utilisée lors de cette thèse.

### 3.3.5.2.1 Ligne SIRIUS de SOLEIL (GIXD, XRF)

Toutes nos mesures de GIXD et XRF ont été réalisées sur la ligne SIRIUS [24] pour une énergie de 8 keV. Le flux de photons sur un échantillon est de l'ordre de  $10^{11}$  ph/s. L'angle d'incidence du faisceau est de l'ordre de 2 mrad, inférieur à l'angle critique pour l'interface air-eau. Cela permet une profondeur de pénétration de l'onde dans la couche d'environ 7 nm. Le signal obtenu provient bien des structures de surface. L'échantillon correspond à une couche de Langmuir déposée dans une cuve dont la surface accessible au système est comprise entre  $186 \text{ cm}^2$  et  $700 \text{ cm}^2$ . La XRF étant anisotrope, le détecteur peut être monté à l'extérieur de la cuve ou à l'intérieur. Cependant, en le plaçant à l'extérieur, des signaux parasites dus à la fluorescence des composants atmosphérique peuvent ajouter des pics de fluorescence dans le spectre de la couche. Nous préférons alors placer le détecteur à l'intérieur de la cuve. Une photo du montage est présentée Figure 3-18.

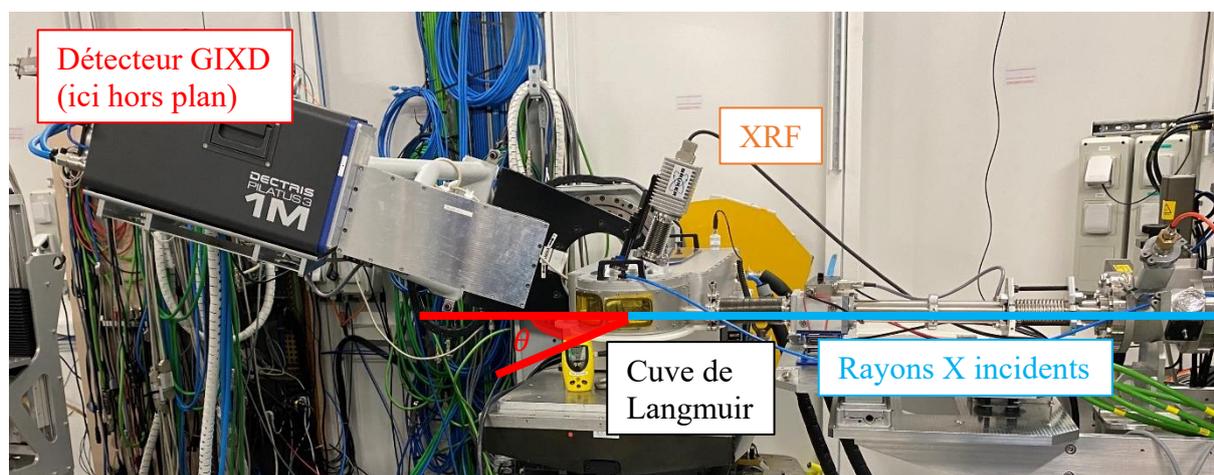


Figure 3-18 : Photographie de la ligne de lumière SIRIUS.

### **3.4 Transfert de films de Langmuir sur substrats solides et caractérisation (AFM)**

La finalité de nos systèmes est qu'ils soient utilisés dans un système fonctionnel. Un tel système ne sera plus à l'interface entre l'eau et l'air mais aura comme support une surface solide. Il nous a donc fallu réaliser ces transferts. Nous commencerons donc ce paragraphe par présenter la façon de transférer un film de Langmuir sur un substrat solide. Par la suite nous présenterons en détails la technique de choix utilisée pour l'étude des couches transférées : la microscopie à force atomique. Mais commençons par un peu de chimie préparatoire car, la nature d'hydrophilie ou non d'un substrat lors d'un transfert va être cruciale.

#### **3.4.1 Traitement des substrats**

Nous avons utilisé des substrats en silicium que nous avons chimiquement traités afin de les rendre purement hydrophiles ou purement hydrophobes.

##### **3.4.1.1 Substrats hydrophiles**

Pour nettoyer un substrat en silicium, il est nécessaire d'utiliser une solution très oxydante pour éliminer tout élément organique et les rendre hydrophiles. On utilise ici une solution « piranha » composée d'un mélange de 75 % d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et de 25 % de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). Comme cette réaction est extrêmement exothermique, il faut verser délicatement l'acide sur le peroxyde, puis plonger les substrats de silicium pendant 10 minutes. Cela permet de nettoyer et d'hydrophiliser le substrat en formant à sa surface une couche de dioxyde de silicium ( $SiO_2$ ) fortement hydrophile. Cette surface est alors idéale pour l'adsorption des parties polaires des molécules.

##### **3.4.1.2 Substrats hydrophobes**

La silanisation est l'une des méthodes de choix pour rendre hydrophobe un substrat de silicium. Au préalable, les substrats de silicium doivent être prétraités avec de l'ozone UV afin de garantir une surface sans pollution organique. Ce prétraitement permet également de former une couche de groupements silanol ( $SiOH$ ), qui sera la base pour la silanisation. Une solution à 0,5 % de n-octadécyltrichlorosilane (OTS) est préparée dans du toluène anhydre. Les substrats de silicium prétraités sont plongés dans cette solution au sein d'un réacteur sous atmosphère contrôlée ( $N_2$ ) pendant 2 heures. La couche de silane se forme par hydrolyse des groupements chlorés d'OTS adsorbée sur la surface. Ensuite, les différentes fonctions hydrolysées se lient entre elles par des liaisons hydrogène pour former une surface présentant des chaînes carbonées (voir Figure 3-19). Cette surface présente beaucoup moins d'affinité avec les liquides polaires que les groupements OH. L'utilisation d'une base comme catalyseur peut limiter la formation d'agrégats lors du processus de silanisation [25].

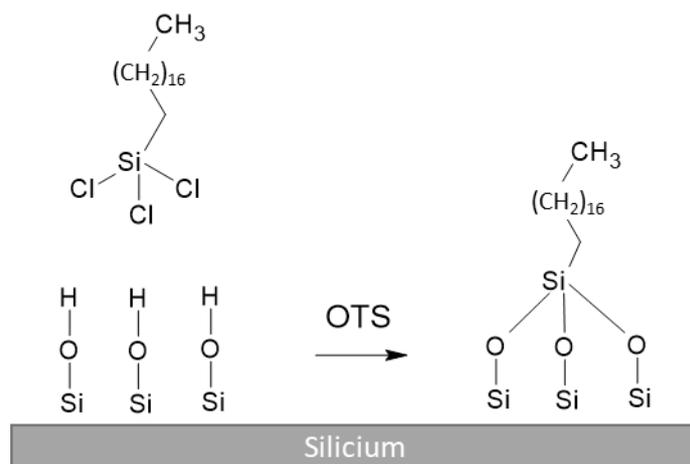


Figure 3-19 : Schéma moléculaire du processus de silanisation.

### 3.4.2 Transfert de films de Langmuir sur substrats solides

Il existe deux grands types de transferts sur substrat solide à partir d'une couche de Langmuir : le transfert par la technique de Langmuir-Schaefer (LS) et celui par la technique de Langmuir-Blodgett (LB). Ces transferts existent chacun dans deux types de modes : direct et inverse. Ces deux modes de transfert doivent être réalisés avec des substrats ayant des propriétés différentes : le substrat doit être hydrophobe pour le mode direct et hydrophile pour le mode inverse.

#### 3.4.2.1 La technique de Langmuir Schaefer-direct (LSd)

Dans le mode LSd, le transfert est réalisé à l'aide d'un substrat hydrophobe positionné horizontalement au-dessus de la surface. Lorsque le film a atteint la pression de surface souhaitée, le substrat est rapproché délicatement en contact avec la surface, puis relevé après contact. Les parties hydrophobes de la couche sont alors adsorbées sur la surface du substrat (Figure 3-20)

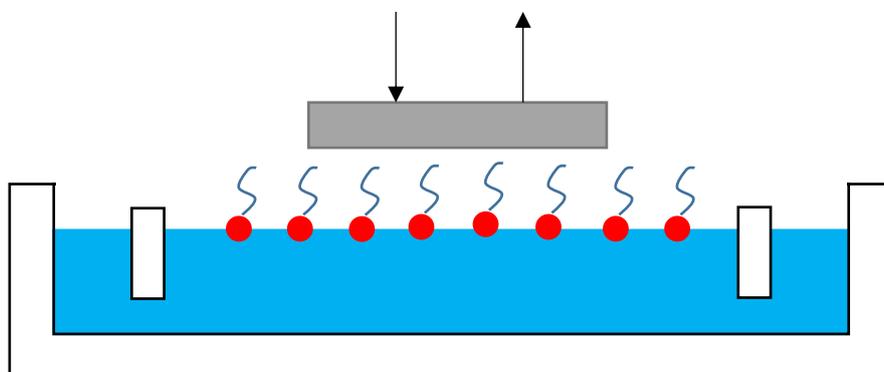


Figure 3-20 : Schéma du transfert Langmuir-Schaefer direct (LSd).

### 3.4.2.2 La technique de Langmuir-Schaefer inverse (LSi)

Dans le mode LSi, le transfert se fait sur un substrat hydrophile préalablement positionné sous la surface toujours horizontalement. Dès que la pression de surface désirée est atteinte, l'eau située de part et d'autre des barrières est aspirée pour faire diminuer le niveau d'eau dans la cuve sans aspirer des molécules se trouvant à sa surface, entre les barrières. Ainsi, le film se dépose avec les parties hydrophiles en contact avec le substrat (Figure 3-21).

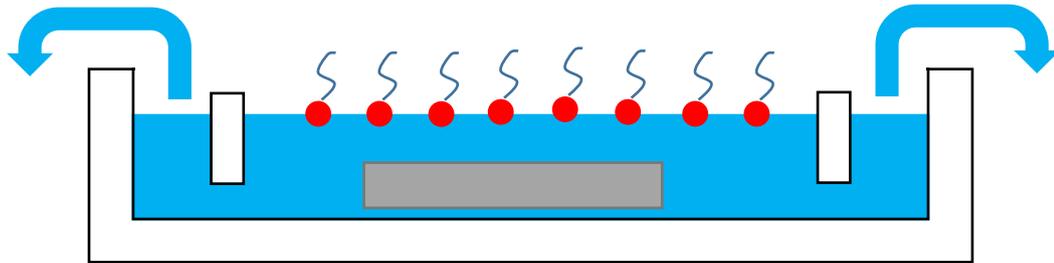


Figure 3-21 : Schéma du transfert Langmuir-Schaefer inverse (LSi).

### 3.4.2.3 La technique de Langmuir-Blodgett direct (LBd)

En LBd, un substrat hydrophobe est positionné verticalement au-dessus de la cuve. Le substrat est immergé lentement et verticalement (à raison de 1 mm/min) dans la sous-phase, traversant ainsi le film adsorbé à l'interface. Ce type de transfert peut être réalisé à pression constante et choisie. Les parties hydrophobes des molécules vont s'adsorber sur la surface du substrat. Ensuite, après avoir aspiré les molécules restantes à la surface de l'eau, le substrat est remonté pour être extrait de la sous-phase (Figure 3-22).

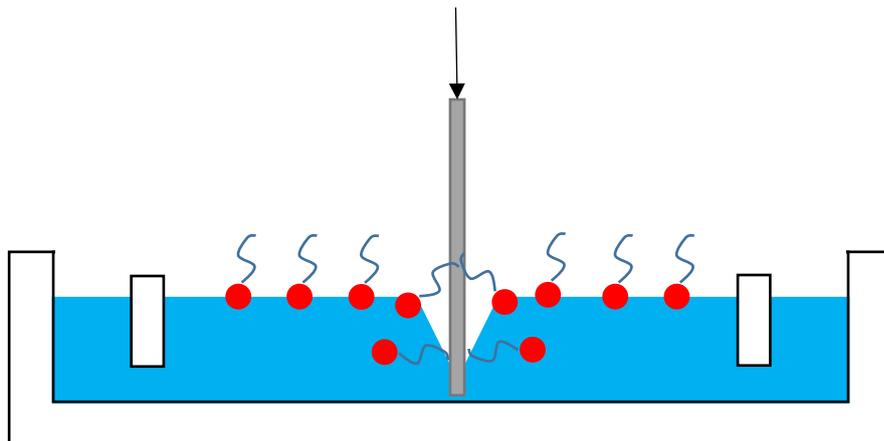


Figure 3-22 : Schéma du transfert Langmuir-Blodgett direct (LBd).

### 3.4.2.4 La technique de Langmuir-Blodgett inverse (LBi)

Pour finir, le mode LBi où le substrat hydrophile est immergé verticalement dans la sous-phase avant le dépôt des molécules. Lorsque la pression souhaitée est atteinte, on extrait le substrat verticalement et lentement (environ 1 mm/min) de la sous-phase. Les parties hydrophiles des molécules vont alors s'adsorber sur le substrat. La particularité des deux modes

LB est le fait de pouvoir asservir la pression de surface garantissant un transfert de la couche à pression constante (Figure 3-23).

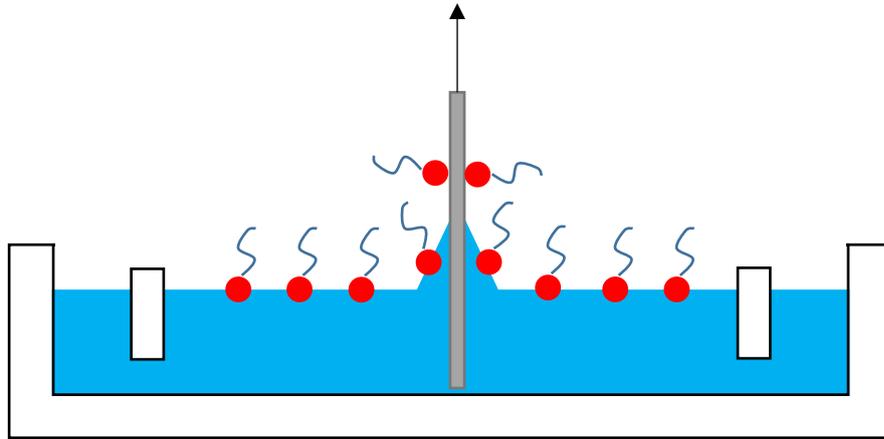


Figure 3-23 : Schéma du transfert Langmuir-Blodgett inverse (LBI).

Ainsi, les différentes méthodes de transfert permettent de déposer les parties polaires ou apolaires des molécules sur différents types de substrats.

### 3.4.2.5 La mesure du taux de transfert

Du fait du prélèvement de molécules de la surface de la sous-phase vers le substrat, la pression de surface diminue. Lors d'un transfert par la méthode LB, il est possible de maintenir la pression constante. Une manière de garder cette pression constante est de réduire la quantité d'aire accessible aux molécules dans la cuve. Si cette quantité varie de  $\Delta A_{\text{cuve}}$ , le taux de transfert  $\tau$  peut être défini comme la variation de l'aire de la cuve par rapport à l'aire du substrat ( $A_{\text{substrat}}$ ) et permet de quantifier la qualité du transfert :

$$\tau = \frac{\Delta A_{\text{cuve}}}{A_{\text{substrat}}} \quad (3.68)$$

Si  $\tau = 1$ , cela signifie que la totalité des molécules qui occupent l'aire de la cuve  $\Delta A_{\text{cuve}}$  ont été transférées sur le substrat. Toute autre mesure de  $\tau$  signifie qu'une partie seulement des molécules a été transférée, ou qu'il y a eu une réorganisation du film durant le transfert, ou qu'il y a eu une perte de molécule directement à la surface de la sous-phase. Dans tous les cas, nous cherchons à tendre vers  $\tau = 1$ .

### 3.4.3 La Microscopie à force atomique (AFM)

Une fois les transferts effectués, les substrats ont été étudiés par microscopie à force atomique (AFM) [26]. Les mesures AFM reposent sur les forces d'interaction entre une pointe suffisamment proche de la surface de n'importe quel échantillon solide. Les forces d'interaction sont de l'ordre du nN et ne sont pas liées à une potentielle conduction électrique entre la pointe

et la surface de l'échantillon. La résolution verticale de l'AFM est meilleure que le nm, tandis que la résolution latérale est déterminée par le rayon de la pointe. Cette méthode permet ainsi de mesurer une large gamme d'échantillons pour des tailles de cartographie allant d'une centaine de nm jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  et plus par combinaison d'images.

Une pointe est disposée à l'extrémité d'un levier. Lorsqu'un levier de constante de raideur  $k_c$  se trouve à une position  $z$  au-dessus de la surface de l'échantillon, les forces attractives entre la pointe et le substrat courbent le levier d'une quantité  $q$  (Figure 3-24). Cette déflexion du levier est mesurée grâce à un laser.

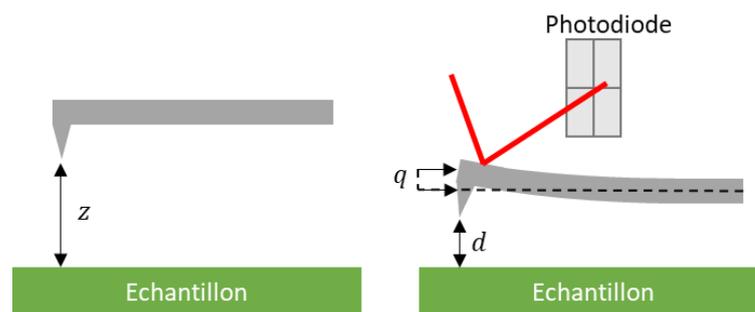


Figure 3-24 : Schéma de l'approche d'une pointe sur une surface et des événements qui s'y déroulent.

Pour une petite déflexion du levier, la loi de Hooke permet d'estimer la force de contrainte subie après la déflexion du levier :

$$F_H = -k_c q \quad (3.69)$$

À l'équilibre, cette force est égale aux forces d'interaction qui courbent le levier. Dans le cas où la pointe est assimilée à une pointe dont l'extrémité est une sphère de rayon  $R$ , la sphère interagit avec le substrat par de nombreuses forces qui causent la déflexion du levier.

### 3.4.3.1 Principe physique : interaction pointe-échantillon

Les interactions entre une pointe et une surface peuvent être simplement modélisées par les interactions entre deux atomes séparés par une distance  $z$ . Ils sont assimilés à un point de nucléons chargés positivement et à un nuage d'électrons chargé négativement. Pour une distance  $z$  comprise entre ces deux atomes, trois interactions interviennent :

1. L'interaction répulsive des nucléons entre deux atomes.
2. L'interaction répulsive des électrons entre deux atomes.
3. L'interaction attractive des électrons avec des nucléons.

Le potentiel électrostatique résultant de deux charges  $q_1$  et  $q_2$  séparées par une distance  $z$  s'écrit:

$$U(z) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{z} \quad (3.70)$$

Dans le cas de molécules en rotation libre dans un milieu diélectrique uniforme, l'énergie potentielle totale attractive dépend de trois interactions : interaction dipôle-dipôle, interaction dipôle-dipôle induit et interaction dipôle induit-dipôle induit. La somme de ces interactions est connue sous le nom d'interaction de van der Waals et a pour expression :

$$U_{\text{vdW}}(z) = -\frac{C_{\text{vdW}}}{z^6} \quad (3.71)$$

où  $C_{\text{vdW}}$  est un coefficient qui regroupe toutes les propriétés d'interaction des molécules.

Ainsi, l'énergie potentielle totale dépend de ces différentes contributions. Lorsque  $z$  diminue, l'énergie potentielle totale passe d'une valeur négative (attractive) à positive (répulsive). Pour  $z \rightarrow +\infty$ , l'énergie potentielle totale est nulle. Un modèle empirique qui décrit l'ensemble de ces interactions entre deux atomes est celui du potentiel de Lennard-Jones :

$$U(z) = 4\epsilon \left\{ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 \right\} \quad (3.72)$$

$\epsilon$  est le paramètre qui contrôle la profondeur du potentiel et  $\sigma$  la position du minimum de potentiel selon  $z$  (Figure 3-25). Deux régimes différents sont accessibles : un régime attractif pour  $z > \sigma 2^{1/6}$  et un régime répulsif pour  $z < \sigma 2^{1/6}$ . Ainsi, dans le cas idéal d'une pointe électriquement neutre positionnée au-dessus d'un échantillon électriquement neutre dans un vide absolu, les forces d'interaction peuvent être approximées par la superposition de forces de répulsion de courte portée et une force d'attraction de longue portée, la force de van der Waals.

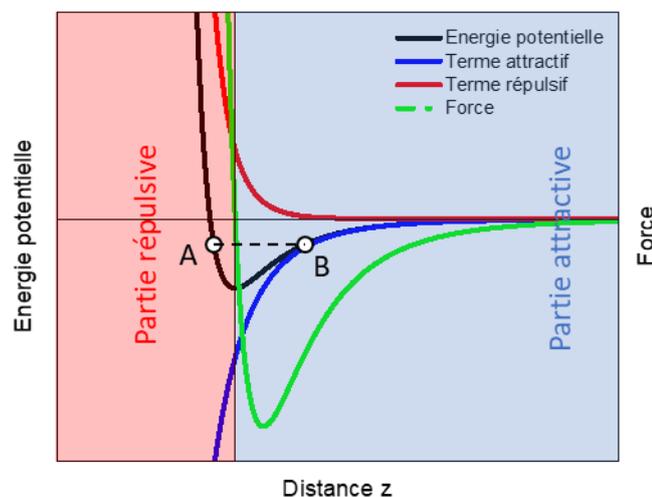


Figure 3-25 : Tracé du potentiel électrostatique  $U(z)$  et de la force associée  $F(z) = \frac{dU(z)}{dz}$

Dans le cas d'une pointe infiniment fine, c'est-à-dire lorsque l'extrémité de la pointe est composée d'un seul atome, il est nécessaire de sommer l'ensemble des interactions entre l'atome de la pointe et les atomes qui constituent l'échantillon. Dans le cas plus réaliste d'une pointe de forme sphérique (ayant un rayon de courbure composé de plusieurs atomes), ces interactions doivent être sommées sur la géométrie de la pointe. Ainsi, l'additivité des forces intermoléculaires conduit à des interactions à plus grande portée, suffisamment fortes pour être observables. Ce sont ces interactions pointe-échantillon qui permettent d'utiliser un AFM.

L'existence de différents régimes d'interactions entre la pointe et la surface permet l'utilisation de différents modes d'acquisition. Dans le cas où la pointe se situe dans la partie répulsive (Figure 3-25), l'imagerie est réalisée dans ce qu'on appelle « mode contact ». L'échantillon exerce une force sur la pointe qui courbe le levier. La déflexion du levier est mesurée pendant que la pointe balaie l'échantillon. Un circuit de rétroaction contrôle la distance pointe échantillon pour garder cette déflexion constante. La quantité pour laquelle la pointe s'est déplacée est directement reliée au profil topographique de l'échantillon. Ce mode présente l'inconvénient de pouvoir endommager l'échantillon. Ce mode est le plus simple et le premier à être développé dans la technologie AFM. Une illustration de ce mode est présentée Figure 3-26.

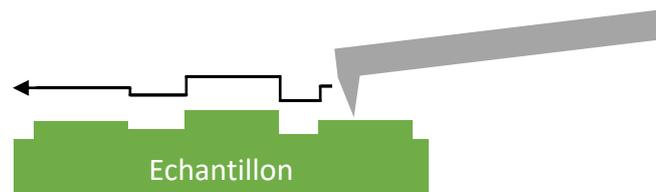


Figure 3-26 : « mode contact » où la pointe est en contact avec le substrat.

Dans le cas où la pointe se situe dans la partie attractive (Figure 3-25), en raison de la faible force d'attraction de l'échantillon, le levier est faiblement courbé. En raison de la grande distance qui sépare l'échantillon de la pointe, l'imagerie est dans ce qu'on appelle le "mode non-contact". La pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. La fréquence de résonance est modifiée lorsque la pointe approche l'échantillon (Figure 3-27). L'interaction pointe-échantillon modifie la fréquence de résonance qui fournit un signal d'entrée à la boucle de rétroaction et permet d'ajuster la distance pointe-échantillon afin de garder cette fréquence constante. Comme pour le mode "contact", l'ajustement de la distance pointe-échantillon permet une mesure topographique de la surface de l'échantillon. En raison de la faible interaction pointe-échantillon, ce mode permet de réaliser des imageries d'échantillons mous.

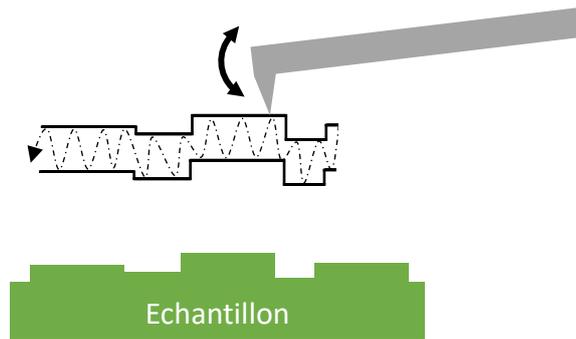


Figure 3-27 : « mode non-contact » où la pointe oscille à faible amplitude pour maintenir la distance pointe-échantillon constante.

### 3.4.3.2 AFM en mode intermittent

Le "mode intermittent" est l'un des modes les plus utilisés en AFM. Dans ce mode, le levier oscille à une fréquence proche de la fréquence de résonance près de la surface de l'échantillon. Grâce à l'interaction pointe-échantillon, la fréquence de résonance, l'amplitude d'oscillation  $A$  et la phase  $\phi$  changent en fonction de la distance levier-échantillon, notée  $d$ . L'amplitude et la phase sont alors utilisées dans une boucle de rétroaction pour ajuster la distance pointe-échantillon afin de maintenir l'amplitude d'oscillation constante. La distance levier-échantillon est ensuite enregistrée en fonction de la position de la pointe au-dessus de l'échantillon, ce qui permet de réaliser une image topographique de la surface de l'échantillon. Lors d'une mesure, on applique au levier une oscillation constante à fréquence constante, que l'on compare à l'oscillation résultant du levier lorsque la pointe et l'échantillon interagissent (Figure 3-28). Ce mode d'imagerie est bien plus résolu latéralement par rapport au "mode contact", en raison de la non-interaction latérale de la pointe avec l'échantillon.

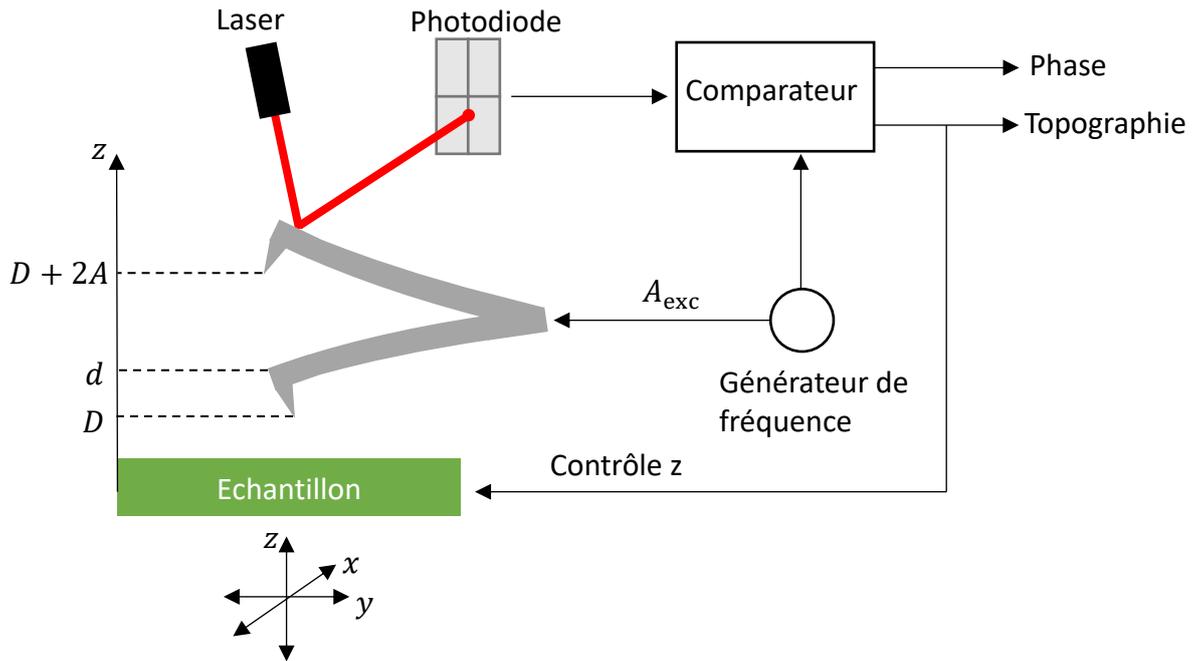


Figure 3-28 : Schéma des opérations réalisées lors d'une mesure AFM en « mode intermittent »

L'amplitude d'oscillation dépend des forces d'interaction pointe-échantillon, qui peuvent être liées à la nature de l'échantillon : viscosité, densité, etc. L'AFM en mode intermittent est très intéressante car elle permet de recueillir simultanément des informations sur la topographie et les différentes phases sur l'échantillon. De plus, elle constitue une voie intermédiaire entre le mode non-contact et le mode contact, permettant de préserver l'état de l'échantillon.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'ensemble des protocoles et techniques expérimentales que nous avons utilisés pour l'étude de nos systèmes LI/OG/Au à l'interface eau/air. Cet ensemble nous permet de réaliser une caractérisation complète de nos couches minces de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique. Ainsi nous pouvons réaliser différentes couches de compositions différentes afin de déterminer leur comportement thermodynamique, de connaître leur organisation fine à l'interface air-eau.

## 4 Etude bibliographique

### 4.1 Les liquides ioniques

#### 4.1.1 Historique

Les liquides ioniques sont des sels ayant un point de fusion à basse température, c'est-à-dire inférieur au point d'ébullition de l'eau (100°C). Il est alors possible d'avoir de telles espèces chimiques composées d'anions et de cations à l'état liquide à des températures proches de l'ambiante. Ces anions et cations interagissant fortement via les interactions électrostatiques, les liquides ioniques ont de plus la particularité d'avoir une très faible tension de vapeur [27]. Le nombre de combinaisons potentielles d'anions et de cations permet de disposer d'une grande diversité de liquides ioniques [28,29] et donc d'une vaste possibilité d'applications de ces matériaux [30]. Les liquides ioniques ont été découverts au milieu du XIXème siècle et ont permis, par leur utilisation en tant qu'électrolyte, le développement de batteries [31,32]. En effet, l'une des propriétés fondamentales d'un liquide ionique est sa conductivité ionique, qui peut atteindre  $2 \times 10^{-2} \text{ mS. cm}^{-1}$  dans le cas de l'éthylmethylimidazolium dicyanamide [33–35]. Il peut donc remplacer les électrolytes traditionnels qui sont sujets à la corrosion, aux fuites, à la volatilité et à l'inflammation [36]. Ainsi, les liquides ioniques ont été développés pour être utilisés dans de nombreux dispositifs électrochimiques tels que les batteries et les condensateurs. Parmi les autres applications possibles, on peut citer les réactions catalytiques [37], la chimie des polymères [38] et comme solvants de remplacement [39].

#### 4.1.2 Les cations

Le cation qui compose le liquide ionique est généralement une structure organique de faible symétrie. Le cation peut être chargé positivement par la présence d'atomes d'azote ou de phosphore. Ainsi, le cation peut être basé sur les groupes fonctionnels : ammonium, sulphonium, phosphonium, imidazolium, pyridinium, picolinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxalium ou pyrazolium. Ces cations peuvent être associés à une grande variété d'anions afin de modifier les propriétés de point de fusion [40], de viscosité [41] et de miscibilité dans certains solvants [42]. Les cations peuvent être subdivisés en cinq groupes [43]:

1. Cations hétérocycliques à cinq membres : ce sont en particulier les cations de type imidazolium, pyrazolium, triazolium, thiazolium et oxazolium. Ainsi, les cations N,N'-alkylimidazolium ont généralement les points de fusion les plus bas [44]. Le 1-ethyl-3-methylimidazolium est ainsi l'un des cations les plus étudiés de ce groupe [45].
2. Cations hétérocycliques à six membres : ils sont moins intéressants que la famille des imidazoliums en raison de leur faible stabilité et de leur toxicité [46]. Ils sont souvent utilisés comme solvants d'espèces aromatiques [47].
3. Cations à base d'ammonium, de phosphonium et de sulfonium : ils sont connus depuis longtemps en raison de leur utilisation en tant que liquides ioniques à température ambiante, par exemple en synthèse organique [48]. De manière

générale, le point de fusion et la densité des cations de ce groupe diminuent avec l'augmentation de la taille du cation [49].

4. Cations à base d'imidazolium fonctionnalisés : ils sont utilisés en chimie pour la catalyse dans la réaction N-alkylation [50].
5. Cations chiraux : les liquides ioniques chiraux sont utilisés dans de nombreux domaines des sciences, comme en chromatographie [51] ou dans des procédés de synthèse [52].

### 4.1.3 Les anions

Les anions qui composent les liquides ioniques sont généralement des composés inorganiques ou organiques faiblement basiques. S'ils sont fluorés, ils peuvent posséder une stabilité thermique et électrochimique accrue [53]. La présence d'amides, de méthane ou de méthanide induit un faible point de fusion du liquide ionique. La nature de l'anion peut aussi avoir une influence sur ses propriétés physiques, telles que sa miscibilité dans l'eau. Par exemple, la famille des bis(trifluorométhanesulfonyl)amides forme des anions hydrophobes [54].

Des exemples de cations et d'anions couramment utilisés dans des dispositifs électrochimiques sont montrés Figure 4-1.

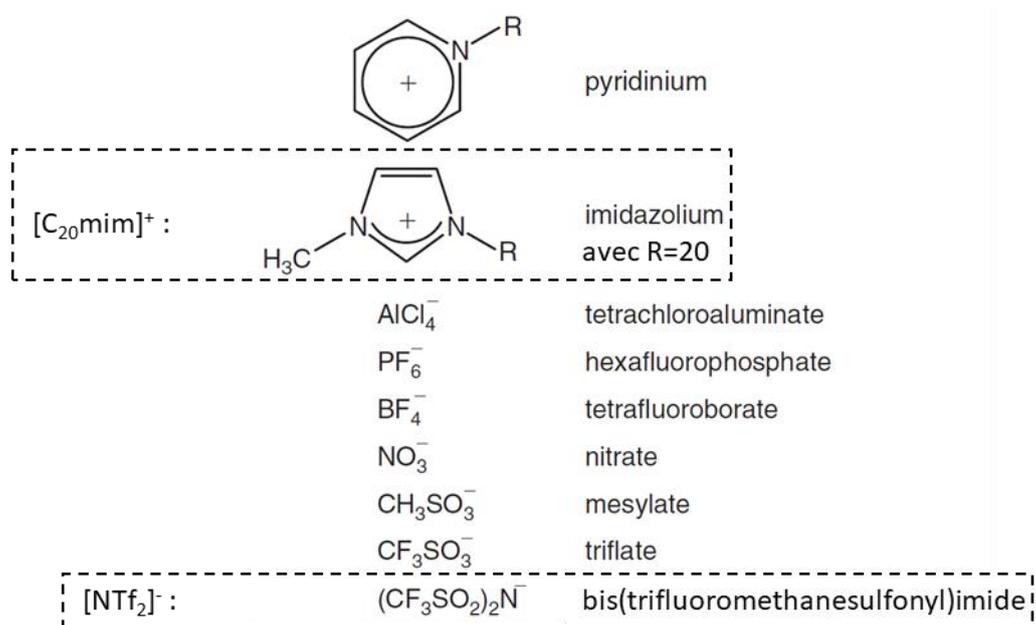


Figure 4-1 : cations et anions développés pour l'utilisation dans des dispositifs électrochimiques [47].

## 4.1.4 Organisation des liquides ioniques aux interfaces

### 4.1.4.1 Facteur d'autoassemblage des liquides ioniques

- En volume :

En volume, les liquides ioniques peuvent former des nanostructures. Ces structures sont composées d'une superposition de deux types de phases liquides. La première est due au caractère ionique du fluide qui impose un ordre de charge, c'est-à-dire, un réseau polaire formé par une alternance d'ions de signes différents. La seconde est due à la présence de parties non polaires dans les cations qui composent le liquide ionique, généralement une chaîne alkyle. Ainsi, la présence de parties non polaires du cation crée une ségrégation entre le réseau polaire et les domaines non polaires. Si le volume occupé par la chaîne alkyle est suffisamment important, alors ces domaines non polaires forment à eux seuls une sous-phase continue. Ainsi, un tel ordonnancement du liquide ionique a été observé à plus d'une centaine de nanomètres de la surface d'un liquide ionique, c'est-à-dire en volume [55,56].

- En contact avec une surface libre (liquide ionique / interface vide) :

La tension de surface des liquides ioniques joue un rôle important dans l'organisation sur une surface. Elle est directement corrélée aux interactions moléculaires manquantes par rapport à la situation en volume. Dans le cas de molécules ayant une forme non sphérique, la tension de surface résulte des interactions entre les parties situées à l'interface qui composent le liquide ionique [57–59]. Ainsi, Kolbeck et al. [59] ont étudiés divers liquides ioniques à l'interface liquide/gaz. Ils ont montré que si le liquide ionique possède une longue chaîne alkyle sur l'anion ou le cation, alors ces chaînes forment une couche en contact avec l'interface gaz au-dessus d'une sous-couche polaire formée par les anions et les cations. Dans le cas de chaînes courtes ou fonctionnalisées, d'autres effets peuvent intervenir.

- Film de liquide ionique à l'interface air/eau :

Les liquides ioniques sont hygroscopiques, cela signifie qu'ils ont tendance à capter l'humidité de l'air. Ainsi, à l'interface avec l'eau, leur capacité d'absorption est directement fonction de la nature du cation et du potentiel de substitution de l'anion [60,61]. Les liquides ioniques peuvent être composés de parties polaires (cation et anion) et d'une partie apolaire (chaîne alkyle par exemple), l'ensemble garantissant la neutralité du LI. Cette inhomogénéité dans la structure du liquide ionique entraîne la ségrégation entre les domaines apolaires et les domaines chargés. Les liquides ioniques sont donc organisés à température ambiante. A titre d'exemple, certains liquides ioniques, comme le 1-méthyl-3 octadecylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $[C_{18}mim]^+[NTf_2]^-$ ), peuvent former des monocouches stables à l'interface air/eau [62].

## 4.2 Le liquide ionique $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$

L'augmentation de la durée de vie des batteries et des unités de stockage électrochimique à haut voltage est un champ de développement actif. L'aluminium est largement utilisé comme collecteur de charges dans les unités de stockage d'énergie. Cependant, des études ont montré des phénomènes de corrosion de l'aluminium dans la plupart des électrolytes [63]. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux collecteurs de charges et d'anions comme alternative. L'un d'entre eux est le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ( $[\text{NTf}_2]^-$ ). Parmi la large variété de cations, celui choisi est le  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$ . Ainsi, le liquide ionique que nous avons étudié est le 1-Eicosyl-3-Methylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide noté  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ . À température ambiante, ce liquide ionique est sous forme solide.

### 4.2.1 Description du $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$

La structure moléculaire du  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$  de formule chimique  $\text{C}_{26}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ , est illustrée à la Figure 4-2. Le cation est un cycle imidazolium asymétrique de formule chimique  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$  hydrophile, lié à une chaîne aliphatique hydrophobe de 20 carbones de formule chimique  $\text{C}_{20}\text{H}_{41}$ . Le cation est alors dit amphiphile car il présente les deux caractéristiques. L'anion de formule chimique  $\text{C}_2\text{NF}_6\text{O}_4\text{S}_2$  présente un caractère plutôt hydrophobe. L'équilibre entre les parties hydrophobes et hydrophiles, associé aux interactions électrostatiques, permet à ce liquide ionique de rester stable à l'interface air-eau.

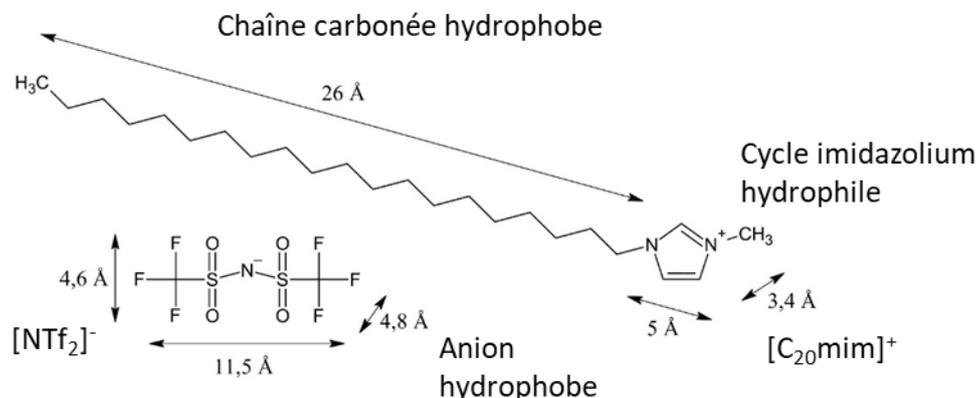


Figure 4-2 : Structure moléculaire du  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$ .

Montalbán et al. [64] ont étudié l'évolution des propriétés physiques en fonction de la température et de la longueur de chaînes alkyles d'une multitude de liquides ioniques formés de combinaisons d'anions et de cations. Ils ont montré une variation du volume du cation et de l'anion en fonction de la température, permettant de prédire la densité des anions et cations. Ainsi, le volume ionique d'une chaîne aliphatique cationique en fonction de la température a pour expression :

$$V_{\text{cation}}(N_C, T) = (0,08159 + 0,01697 \times N_C) \times (1,328 + 1,120 \times 10^{-3} \times T) \quad (4.1)$$

Où  $N_C$  est le nombre de carbones dans la chaîne aliphatique,  $T$  la température en Kelvin et  $V_{\text{cation}}$  exprimé en  $\text{nm}^3$ . A température ambiante, (293,15 °K) et pour une chaîne aliphatique de 20 carbones on obtient un volume de  $V_{[\text{C}_{20}\text{mim}]^+} = 697 \text{ \AA}^3$ . La longueur théorique d'une chaîne aliphatique est donnée par l'équation  $L_{\text{al}}(N_C) = 1,27 \times (N_C - 1) + 1,5$  [65]. Ainsi la longueur maximale de la chaîne aliphatique pour  $\text{C}_{20}$  est  $L_{\text{al}} = 26 \text{ \AA}$ . Concernant le cycle imidazolium, il a pour dimensions  $5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA} \times 3,4 \text{ \AA} = 84 \text{ \AA}^3$  [66]. De la même manière, le volume de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  dépend de la température suivant la relation :

$$V_{\text{anion}}(N_C, T) = 0,1882 + 16,17 \times 10^{-5} \times T \quad (4.2)$$

Le volume de l'anion est ainsi  $V_{[\text{NTf}_2]^-} = 236 \text{ \AA}^3$  à la température de 293,15 °K. Pour finir, les dimensions de l'anion, sont les suivantes :  $11,5 \text{ \AA} \times 4,8 \text{ \AA} \times 4,6 \text{ \AA} = 84 \text{ \AA}^3$  [66]. Les données de chaque composant du liquide ionique à température ambiante (293,15 K) sont les suivantes :

Composé	Volume ( $\text{\AA}^3$ )	Masse molaire atomique (u)	Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )			
			0,76	0,86	1,88	1,14
$\text{C}_{20}$	613	281	1,62			
$\text{mim}^+$	84	82	1,97			
$[\text{NTf}_2]^-$	236	280				

#### 4.2.1.1 Etude macroscopique

##### 4.2.1.1.1 Isotherme du film pur

Ibrahim [6] a réalisé une étude macroscopique d'un film de liquide ionique pur de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  solubilisé dans le solvant chloroforme et déposé à l'interface air-eau pour une température de 20 °C. Elle a montré que ce liquide ionique peut former un film de Langmuir stable à l'interface air-eau (Figure 4-3). L'organisation du film à l'interface dépend de la densité du film. A faible densité et pression de surface, on observe une monocouche de molécules de liquide ionique couchées sur l'interface. Les chaînes alkyles sont en contact avec l'air mais sont dans le même plan que l'anneau imidazolium qui compose le cation. A travers un plateau de transition de phase (à plus haute densité), la couche de liquide ionique peut être décrite suivant l'une des trois configurations suivantes : la première est une réorganisation des composants à l'interface air-eau alors que le film reste en monocouche, la seconde est le collapse des anions et la troisième est le collapse du liquide ionique en un film en multicouche.

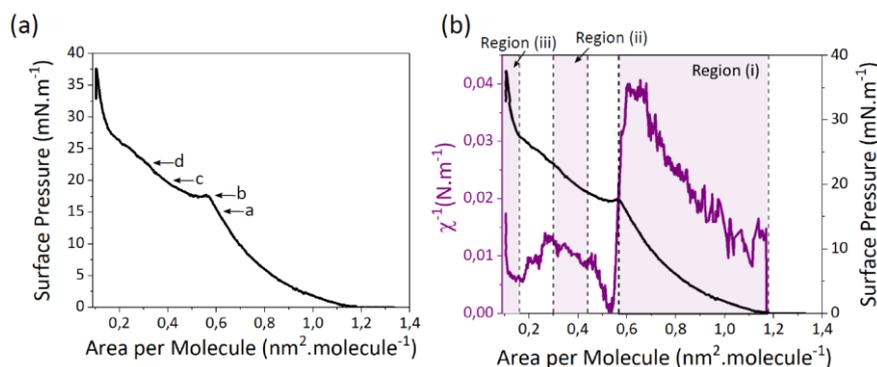


Figure 4-3 :  $\pi - A$  isotherme d'un film de Langmuir de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface air-eau [6].

#### 4.2.1.1.2 Microscopie à angle de Brewster

Tassler et al. [67] ont étudié le film par des mesures de BAM pour différentes pressions (Figure 4-4). À une pression inférieure à celle du plateau de collapse ( $\pi = 15$  mN/m), le fond noir homogène (Figure 4-4.a) suggère que le film est formé d'une monocouche homogène de liquide ionique, en accord avec les résultats d'Ibrahim [6]. À la fin de la première augmentation de pression,  $\pi = 16,9$  mN/m (Figure 4-4.b) une coexistence de phase apparaît avec l'apparition de domaines gris et circulaires. A plus haute pression de surface (Figure 4-4.c), le nombre de ces domaines augmente puis ceux-ci coalescent. Pour finir, à une pression élevée,  $\pi = 22,4$  mN/m (Figure 4-4.d), la phase noire disparaît alors qu'une troisième plus brillante, apparaît.

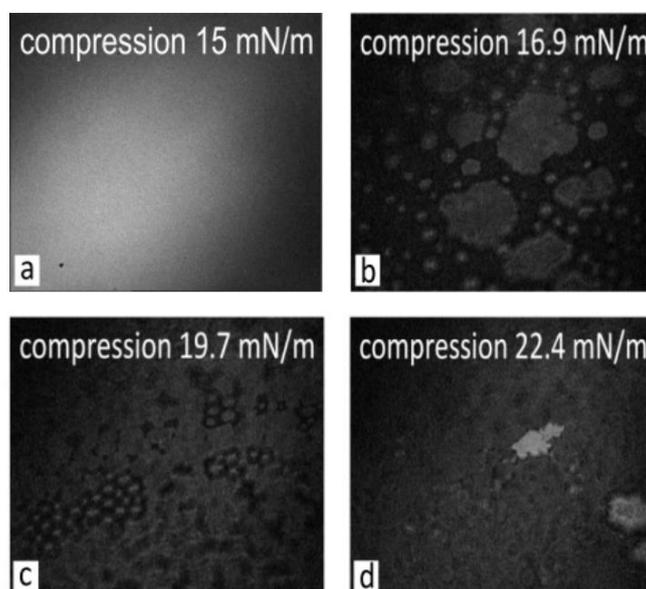


Figure 4-4 : Images BAM d'un film de Langmuir de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  déposé à l'interface air-eau pour différentes pressions [67].

#### 4.2.1.1.3 Microscopie à force atomique

Ces films de liquide ionique étudié par Ibrahim [6]. Ils ont été transférés par la méthode de Langmuir-Blodgett à différentes pressions avant et après le plateau de collapse ( $\pi = 15$  mN/m et  $\pi = 25$  mN/m). Ils ont ensuite été étudiés par AFM. A la pression  $\pi = 15$  mN/m (Figure 4-5) aucune variation de profil topographique n'est observable, ce qui peut suggérer la présence d'une monocouche homogène de liquide ionique. À la pression de  $\pi = 25$  mN/m, des variations de profil topographique sont observables : des domaines d'environ 8,2 nm d'épaisseur indiquent la présence d'une bicouche ou d'une multicouche de liquide ionique dont les chaînes sont orientées perpendiculairement au substrat.

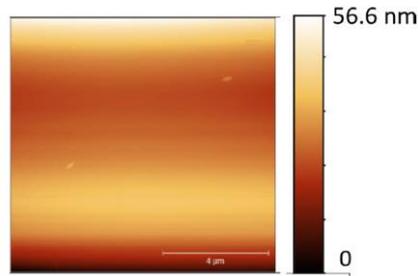


Figure 4-5 Image topographique AFM d'un film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  déposé par la méthode Langmuir-Blodgett sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> à  $\pi = 15$  mN/m [6].

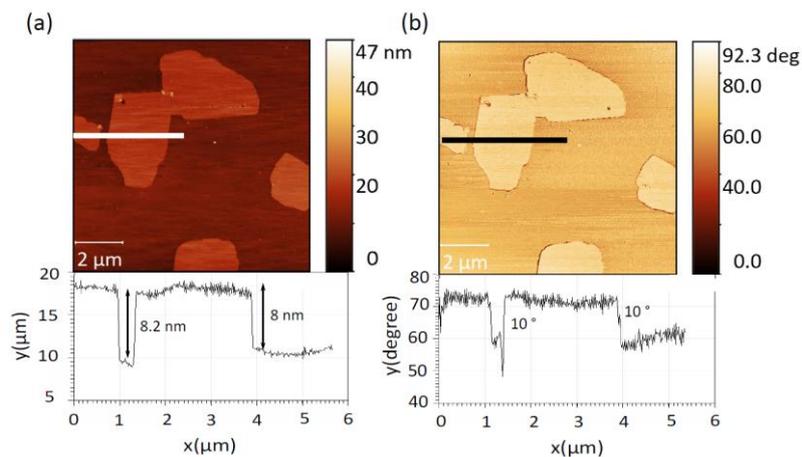


Figure 4-6 : Image topographique AFM d'un film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  déposé par la méthode Langmuir-Blodgett inverse sur substrat de Si/SiO<sub>2</sub> à  $\pi = 25$  mN/m.

#### 4.2.1.2 Caractérisation par rayons X

##### 4.2.1.2.1 Diffraction des rayons X

S. Taßler et al. [67] ont étudié la structure du film de Langmuir  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  par GIXD sur la ligne SIRIUS de SOLEIL. Pour une pression inférieure à celle du plateau de collapse, aucun pic de diffraction n'est détecté. À une pression supérieure à celle du collapse ( $\pi = 25$  mN/m), neuf pics de diffraction sont mesurés qui peuvent être indexés en supposant la coexistence d'un réseau rectangulaire 2D de chaînes interdigitées et d'un réseau 3D.

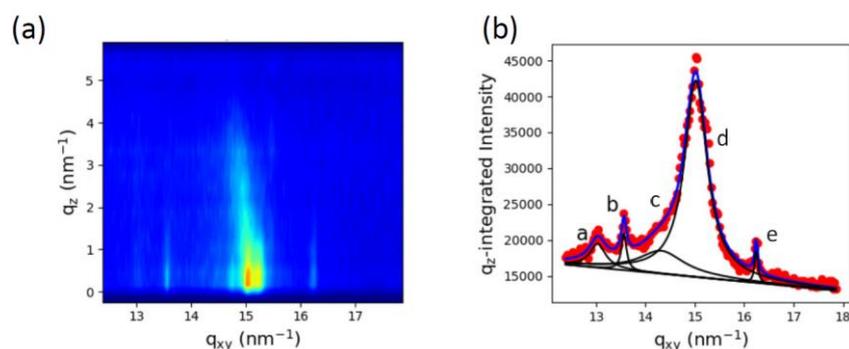


Figure 4-7 : cartographie de la diffraction par rayons X (a) et profil d'intensité intégré suivant  $Q_z$  (b) d'un film de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  déposé sur de l'eau ultra-pure pour une pression de  $\pi = 25$  mN/m [6].

#### 4.2.1.2.2 Réflectivité des rayons X

S. Taßler et al. [67] ont étudié un film de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface air-eau par des mesures de réflectivité des rayons X (XRR). Ils ont observé l'évolution du profil de densité électronique perpendiculairement à l'interface pour des pressions de 15 mN/m et 28 mN/m à une température de 20 °C. Ils ont ainsi montré que pour la pression de 15 mN/m (inférieure à celle du collapse), le film est formé d'une monocouche et que pour la pression de 28 mN/m, supérieure à celle du collapse, le film est formé d'une multicouche (Figure 4-8).

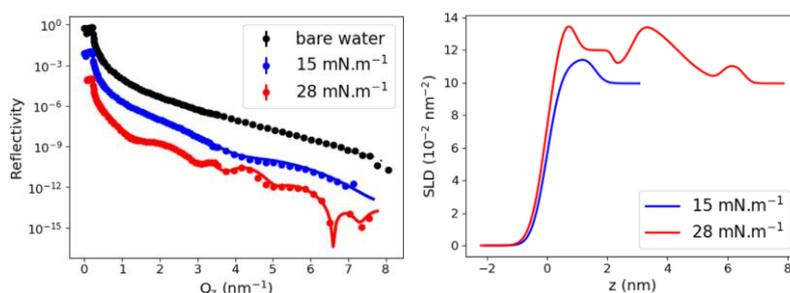


Figure 4-8 : Courbe de réflectivité (gauche) et profil de densité (SLD : densité de longueur de diffusion) (droite) simulé d'une couche de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à 20 °C à l'interface air-eau pour différentes pressions [67].

### 4.3 Graphène et oxyde de graphène

#### 4.3.1 Graphène

##### 4.3.1.1 Histoire

Le graphite est un empilement en 3 dimensions de feuillets de graphène. C'est une espèce minérale qui représente l'un des allotropes naturels du carbone. On le trouve, par exemple, dans les mines de crayons à papier. Le premier feuillet de graphène a été obtenu en 2004 par exfoliation mécanique du graphite à l'aide d'un ruban adhésif. Il a ainsi été possible d'obtenir des film de feuillets de graphène d'au moins 3 nm d'épaisseur à partir de

graphite [68]. D'autres méthodes permettent d'obtenir des feuillets de graphène, telles que l'épitaxie [69,70], qui offre des rendements supérieurs à l'exfoliation.

#### 4.3.1.2 Structure et propriétés

Le graphène est un allotrope du carbone en forme 2D. À l'échelle atomique, les atomes forment une maille hexagonale dans laquelle deux atomes de carbone sont présents. Ces deux atomes de carbone partagent 4 électrons de valence. Ainsi, trois d'entre eux forment des liaisons orbitales hybridées  $sp^2$  avec leurs plus proches voisins, tandis que la quatrième forme une orbitale  $\pi$  et sert d'électron de conduction. La Figure 4-9 montre la structure théorique d'un feuillet de graphène. La distance entre deux atomes de carbone plus proches voisins est de 0,142 nm. La maille élémentaire est hexagonale de paramètre de maille  $a = 0,246$  nm et contient 2 atomes de carbone. Le graphène est un matériau léger avec une densité surfacique de 0,77 mg/m<sup>2</sup>. De plus, le graphène possède une forte conductivité électrique [71] grâce aux orbitales  $\pi$  orientées perpendiculairement au plan du feuillet, ce qui permet une forte mobilité des charges.

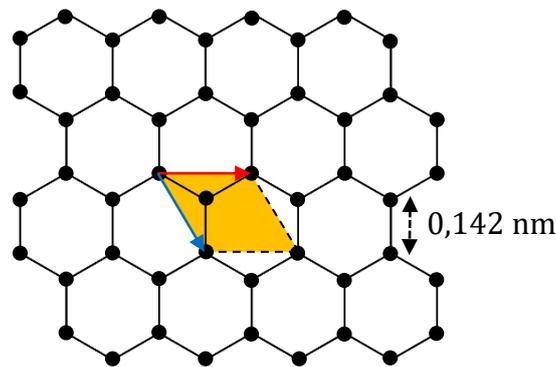


Figure 4-9 : schéma d'une maille hexagonale de graphène.

Le graphène est un matériau avec une mobilité électronique de  $20 \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  dans le cas d'une monocouche de graphène [72]. Les électrons y sont plusieurs milliers de fois plus mobiles que dans le cuivre [73]. À température ambiante, la conductivité du graphène vaut  $10^6 \text{ S/m}$  et la résistance du feuillet vaut  $31 \text{ } \Omega/\text{sq}$  [74] ( $\Omega/\text{sq}$  est l'unité de résistance électrique pour les couches minces : résistance par section transversale). De plus, le graphène possède une surface spécifique de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le graphène est ainsi utilisé dans des appareils électroniques à haute performance.

#### 4.3.2 Oxyde de Graphène

L'oxyde de graphène provient de l'oxydation du graphite et de son exfoliation, ce qui forme des groupes fonctionnels oxygénés tels que le carboxyle (-COOH), l'hydroxyle (-OH) ou l'époxyde (C-O-C) sur le plan basal d'un réseau de carbone en nid d'abeille, similaire au graphène. La méthode la plus utilisée pour la production d'oxyde de graphène est la méthode de Hummers [75,76].

#### 4.3.2.1 Synthèse de l'oxyde de graphène

Les méthodes de production d'oxyde de graphène sont largement étudiées par les chimistes depuis ces dernières années. De part et d'autre d'un feuillet d'oxyde de graphène, des groupements carboxyles, hydroxyles, époxydes et carbonyles sont rattachés par des liaisons covalentes aux mailles qui constituent le plan basal. Ces groupements permettent la dispersion des feuillets dans une grande variété de solvants polaires tels que l'eau, l'éthanol, l'acétone, etc. Les groupements hydroxyle et époxyde décorent le plan basal, tandis que les groupements carboxyle et carbonyle sont majoritairement localisés sur les bords du feuillet. B.C. Brodie en 1859 est le premier à avoir réalisé l'oxydation du graphite [77]. Ensuite, Staudenmaier présente en 1898 une méthode moins dangereuse pour la formation d'oxyde de graphène [78]. Mais c'est en 1958 que Hummers et Offeman synthétisent de l'oxyde de graphène d'une manière qui sera adoptée par l'ensemble de la communauté des chimistes [76]. Ces différentes méthodes permettent d'obtenir des ratios en carbone/oxygène et des stabilités des feuillets différentes [79]. Ainsi, les étapes de la méthode de Hummers sont :

- Dans un bain thermostaté à 0 °C, on mélange du graphite à du sel de nitrate de Sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) et à de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).
- On ajoute à cette suspension du permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) à une température inférieure à 20 °C.
- La suspension est oxydée, on y ajoute de l'eau et on chauffe jusqu'à 98 °C.
- La suspension est alors exempte du sel et de l'acide. On y ajoute alors du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour retirer le permanganate ( $\text{MnO}_4^-$ ) et le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ).
- Le graphite oxydé ainsi nettoyé est déshydraté dans un réacteur à vide à 40 °C puis après exfoliation, on obtient des feuillets d'oxyde de graphène.

#### 4.3.2.2 Structure et propriétés de l'oxyde de graphène

Il est impossible de connaître avec exactitude la structure de l'oxyde de graphène en raison des irrégularités dans la densité de défauts et des groupements oxygénés. Différents modèles ont été proposés pour décrire l'organisation des groupements et des défauts dans le plan basal :

Le modèle de Hofmann [80] propose la première structure dans laquelle des groupes époxydes sont distribués aléatoirement sur un feuillet de graphite. Le modèle de Ruess [81] met à jour le modèle de Hofmann en y ajoutant des groupements hydroxyles et des altérations dans le plan basal (hybridation  $sp^3$ ). Le modèle de Scholz-Boehm [79] propose une structure moins ordonnée avec des ruptures dans les liaisons C-C. Le modèle de Dékány [82] est une amélioration du modèle de Scholz-Boehm. C'est un réseau de carbone ondulé comprenant un arrangement en ruban de réseau hexagonal de carbone reliés par des doubles liaisons. Ces rubans sont liés ensemble pour former une structure bidimensionnelle. En surface du feuillet, des groupements -OH et éthers (-O-) sont présents de part et d'autre des feuillets, tandis que des cétones (=O) cycliques et des quinones (remplacement des -H par des -O) sont présents dans

les rubans hexagonaux où des liaisons C-C sont rompues. Pour finir, le modèle de Lerf-Klinowski [83] propose qu'un feuillet d'oxyde de graphène peut être divisé en deux régions. Une région aromatique (structure cyclique et plane) avec des anneaux de benzène non oxydé et une région contenant des anneaux aliphatiques à six chaînons. La taille des régions dépend du degré d'oxydation du feuillet. Les entités aromatiques, les liaisons doubles et les groupes époxy forment un feuillet plat. Les carbones attachés aux groupes -OH sont dans une configuration tétraédrique déformée. Pour finir, les groupes fonctionnels se trouvent de part et d'autre du réseau de carbone. L'ensemble de ces modèles est représenté Figure 4-10.

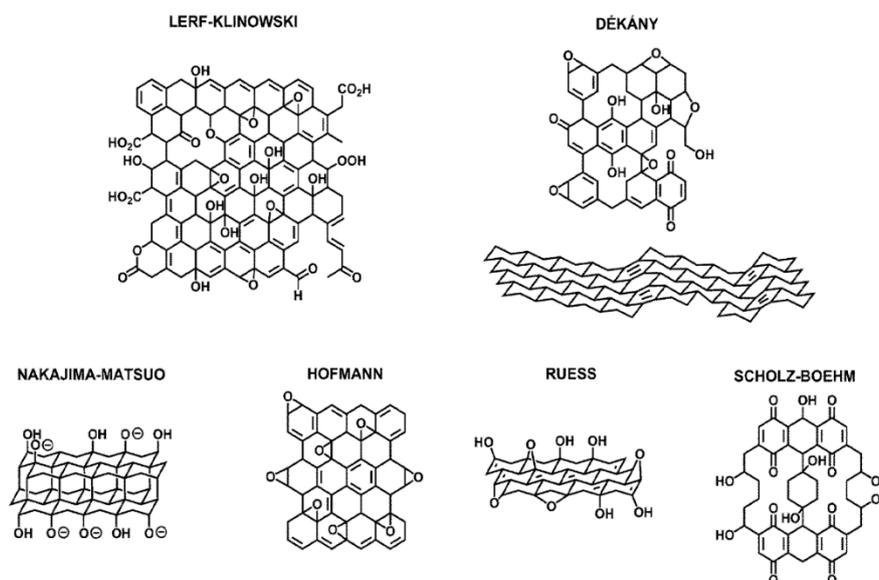


Figure 4-10 : Modèles théoriques de la structure d'oxyde de graphène [84].

Les propriétés électroniques, mécaniques, thermiques et optiques de l'oxyde de graphène en font un candidat pour de nombreuses applications en microélectronique [85]. Par la présence de groupes fonctionnels oxygénés, le feuillet d'oxyde de graphène peut être plus ou moins hydrophile [86] et peut donc être facilement dispersé dans des solvants organiques ou de l'eau. La méthode de sonication permet de disperser les feuillets d'oxyde de graphène mais peut créer des défauts dans la structure [87]. Les feuillets d'oxyde de graphène ont des formes irrégulières et des tailles latérales de quelques nanomètres à quelques millimètres qui peuvent dépendre des tailles des domaines de graphène et de la procédure d'oxydation (temps). Ainsi, plus le feuillet est grand, plus le feuillet est hydrophile [88]. L'oxyde de graphène est un matériau électriquement isolant de par la destruction des orbitale  $sp^2$  due à la présence de groupement oxygénés [89].

#### 4.3.2.3 Solubisation (ou dissolution) en solvants organiques

Il est nécessaire de disposer d'une variété de solvants pour l'utilisation de l'oxyde de graphène [90,91]. Paredes et al. [92] ont étudié des dispersions par exfoliation des feuillets d'oxyde de graphène dans différents solvants organiques. Ainsi, certains solvants organiques ont pu être identifiés comme solvants pour la préparation de solutions d'oxyde de graphène avec une longue stabilité dans le temps (éthylène glycol, DMF, NMP, THF). Ces dispersions sont

alors comparables à celles de l'oxyde de graphène en solution dans l'eau. Les solutions forment une dispersion avec des feuillets de dimension latérale de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. La capacité du NMP à former une dispersion de monofeuillets d'oxyde de graphène stable dans le temps est comparable à celle de l'eau. La capacité du NMP à disperser les feuillets est supérieure à celle de l'éthylène glycol et du THF mais inférieure à celle de l'eau et du DMF. Enfin la toxicité du NMP est inférieure à celle du DMF.

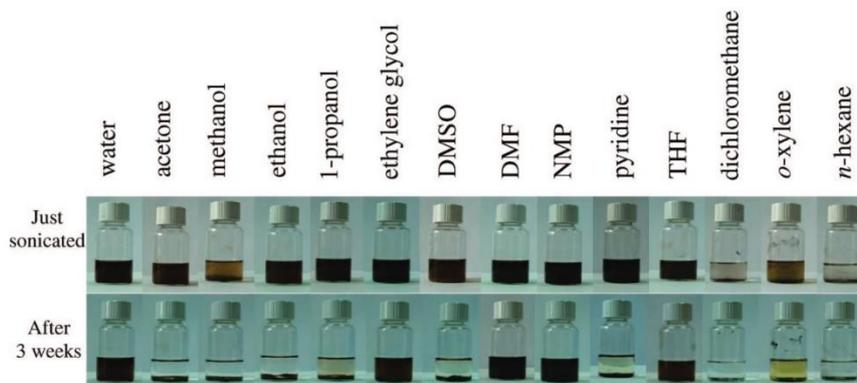


Figure 4-11 : Evolution de dispersions d'oxyde de graphène dans différents solvants après sonication [92].

Le NMP (N-Méthyl-2-Pyrrolidone) est un solvant chimique organique, polaire et aprotique. Il est utilisé dans de nombreux domaines de par son habilité à dissoudre un grand nombre de substances organiques et inorganiques. Il a pour formule chimique  $C_5H_9NO$ . Sa représentation moléculaire est présentée Figure 4-12.

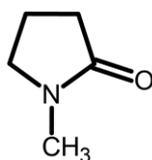


Figure 4-12 : Structure moléculaire du NMP.

Le NMP est aussi miscible à l'eau. Ainsi, le NMP est choisi comme solvant de dépôt lorsque l'oxyde de graphène est employé. L'ensemble des produits chimiques pour réaliser les films mixtes sont répertoriés dans le tableau ci-dessous.

Composé chimique	Provenance commerciale	Pureté / concentration	Propriétés			
			Formule chimique	Masse molaire	Densité	Etat
Liquide ionique [C <sub>20</sub> mim] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Iolitec	> 99%	C <sub>26</sub> H <sub>47</sub> N <sub>3</sub> F <sub>6</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	643,79 g/mol	/	Poudre
Oxyde de graphène	Graphene Supermarket	6,2 g/L	C <sub>2</sub> OH <sub>0,5</sub>	/	0,981 g/cm <sup>3</sup>	Liquide
Chloroforme	VWR	> 99%	CHCl <sub>3</sub>	119,38 g/mol	1,4832 g/cm <sup>3</sup>	Liquide
NMP (N-Méthyl-2-Pyrrolidone)	Sigma-Aldrich	≤ 100%	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO	99,13 g/mol	1,028 g/cm <sup>3</sup>	Liquide

### 4.3.3 Etude macroscopique

#### 4.3.3.1 Isotherme du film pur

La taille des feuillets d'oxyde de graphène est une composante importante dans la caractérisation de l'hydrophobicité des feuillets. En effet, Kim et al. [93] ont montré que si la taille du feuillet d'oxyde de graphène augmente, le caractère hydrophobe du feuillet augmente également, et inversement. Ainsi, lorsque l'on étale des feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air-eau, en raison de la grande diversité de tailles des feuillets en solution, une grande partie d'entre eux se dissolvent dans la sous-phase. Il est difficile donc de connaître la proportion de feuillets capables de se stabiliser à la surface. On peut cependant quand même utiliser la procédure des films de Langmuir pour étudier l'oxyde de graphène. On obtient une description thermodynamique du système, qui peut être étudiée à l'aide de différentes techniques de caractérisation de surface. La Figure 4-13 montre l'isotherme typique de l'oxyde de graphène en utilisant le solvant méthanol:eau (proportion 1:4). Comme il n'est pas possible de connaître la proportion de feuillets qui se sont stabilisés à la surface, on n'utilise pas l'aire moléculaire comme abscisse, mais la surface totale entre les barrières de la cuve.

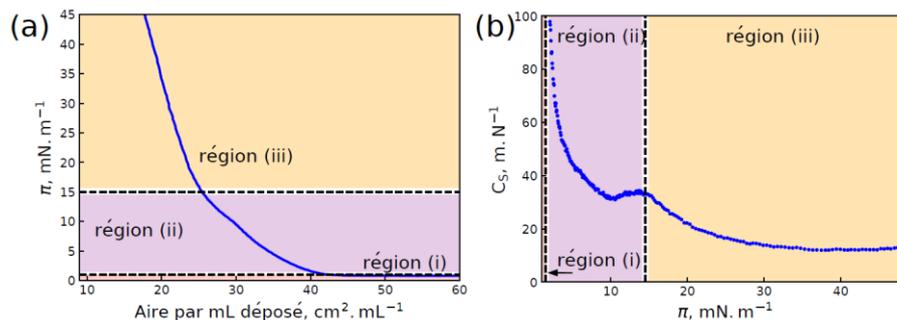


Figure 4-13 : (a) isotherme d'oxyde de graphène et (b) compressibilité du film à l'interface air-eau et à 20 °C [94].

Bonatout et al. [94] ont montré que l'on pouvait identifier trois régimes différents sur l'isotherme : le premier (i), un plateau à pression à  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  correspond à la coexistence de deux phases. Le second (ii), entre  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  et  $\pi = 15 \text{ mN/m}$ , correspond à la percolation des feuillets d'oxyde de graphène en surface. Enfin, le troisième (iii), au-delà de  $\pi = 15 \text{ mN/m}$ , correspond à la compression d'un film plus homogène. Ces interprétations sont confirmées par des images de BAM.

#### 4.3.3.2 Microscopie à angle de Brewster

Un film d'oxyde de graphène a été déposé à l'interface air-eau dans les mêmes conditions que précédemment par Bonatout [95]. Ainsi, grâce à la microscopie à angle de Brewster (BAM), on observe l'évolution de la couche au cours de la compression du film pour des pressions allant de 0  $\text{mN/m}$  à 19  $\text{mN/m}$ . La Figure 4-14 montre plus en détail l'évolution de la densité de la couche en fonction de la pression. Sur le plateau de coexistence de phase (i), on observe la coexistence d'une phase diluée et d'une phase condensée. Plus on augmente la

pression, plus la densité de la couche augmente (image (ii)→(iii)) jusqu'à coalescence des feuillets.

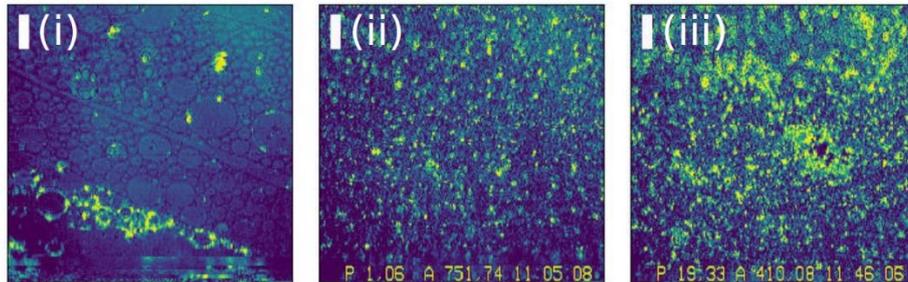


Figure 4-14 : Image BAM de feuillets d'oxyde de graphène pour différentes pressions (i) :  $\pi = 0$  mN/m, (ii) :  $\pi = 1$  mN/m et (iii) :  $\pi = 19$  mN/m. [94]

L'étude en BAM de la couche d'oxyde de graphène à l'interface air-eau montre alors une transition de phase d'une phase diluée vers une phase condensée, puis la percolation des feuillets. En revanche, ces mesures ne donnent aucune information sur une éventuelle structure des feuillets.

#### 4.3.3.3 Microscopie à force atomique

De tels films d'oxyde de graphène ont été transférés sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> par la méthode Langmuir-Blodgett. À basse pression, le substrat n'est pas entièrement couvert de feuillets d'oxyde de graphène. À plus haute pression, le taux de couverture augmente et une bicouche apparaît sur les bords des feuillets, tandis qu'à certains endroits, des multicouches sont visibles. La bicouche mesure environ 2 nm d'épaisseur, et les multicouches induisent des fortes rugosités dans le film.

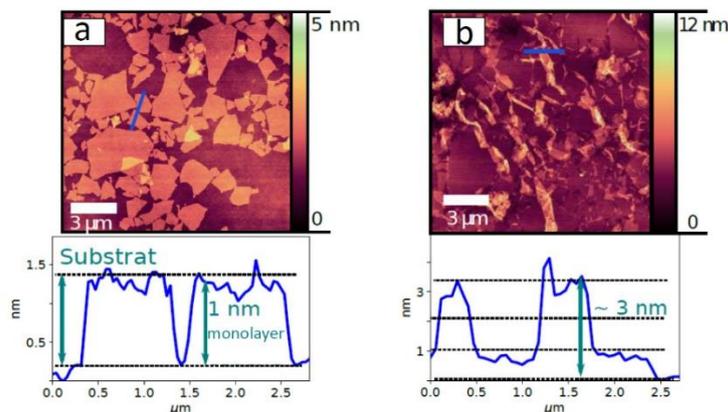


Figure 4-15 : Image AFM d'un film d'oxyde de graphène transféré à différentes pressions par la méthode Langmuir-Blodgett inverse : (a)  $\pi = 0$  mN/m et (b)  $\pi = 20$  mN/m [94].

Pour caractériser une éventuelle structure formée par les feuillets d'oxyde de graphène, Bonatout et al. [94] ont réalisé sur ces couches des mesures de diffusion des rayons X.

## 4.3.4 Caractérisation par rayons X du film d'oxyde de graphène

### 4.3.4.1 Réflectivité des rayons X

Vorobiev et al. [96] ont montré par des mesures de réflectivité des neutrons sur un substrat solide la forte variation de la distance entre les feuillets en fonction de l'hydratation de l'oxyde de graphène. La distance entre les feuillets varie ainsi de 6 Å pour une atmosphère sèche à 12 Å pour un milieu saturé en eau. Ainsi, Lorf et al. [97] montrent que l'interaction entre les feuillets d'oxyde de graphène et l'eau permet l'intercalation de molécules d'eau entre eux. Les mesures de réflectivité de film de Langmuir d'oxyde de graphène sur sous-phase d'eau ultra-pure permettent d'étudier l'organisation des feuillets à l'interface air-eau dans un milieu saturé en humidité. Bonatout et al. [94] ont montré qu'à l'interface air-eau, le film est composé de deux couches superposées de feuillets d'oxyde de graphène. Lorsque la pression augmente, la couche en contact avec l'eau diminue sa rugosité, augmente sa densité, mais son épaisseur reste relativement constante. La couche en contact avec l'air n'adopte pas un même comportement. Sa rugosité reste constante, la densité diminue, et l'épaisseur augmente.

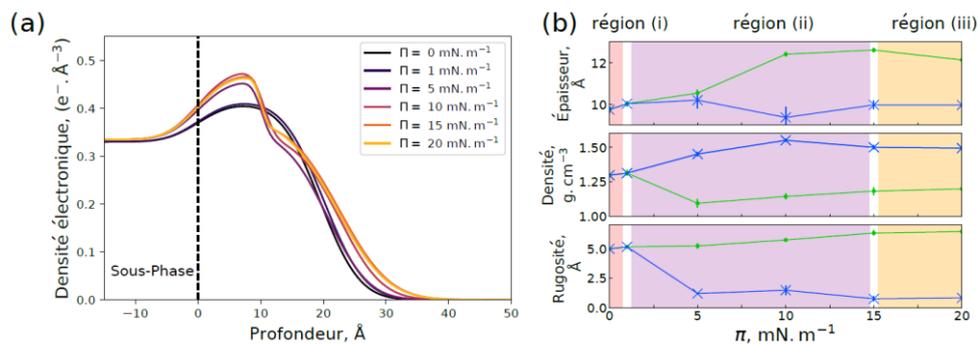


Figure 4-16 : Evolution de la densité électronique à l'interface air/eau en fonction de la pression. Courbe verte, couche en contact avec l'air ; courbe bleue, couche en contact avec l'eau [94].

La structure interne des feuillets a été étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante par Bonatout et al. [94]

### 4.3.4.2 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante ont été réalisées aux pressions de 0  $\text{mN}/\text{m}$  et 15  $\text{mN}/\text{m}$  par Bonatout et al. sur les lignes de lumière ID10 de l'ESRF et SIRIUS du synchrotron SOLEIL (Figure 4-17).

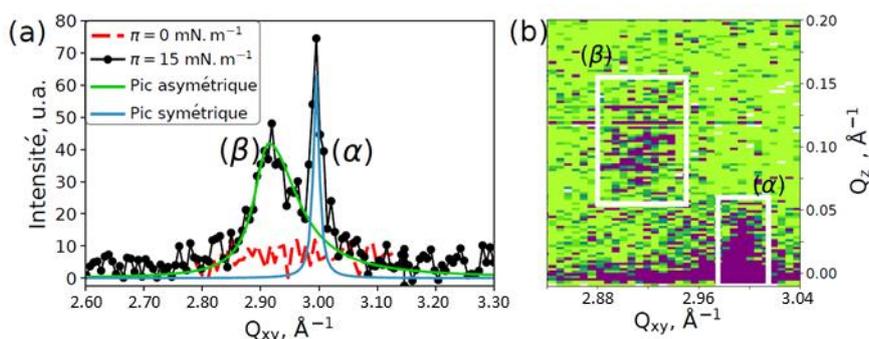


Figure 4-17 : GIXD de l'oxyde de graphène à l'interface air-eau pour deux différentes pressions (0 mN/m et 15 mN/m) [94].

Ainsi, les pics de diffractions associés à la structure interne des feuillets montrent l'existence de deux orientations des feuillets d'oxyde de graphène. Un premier pic symétrique et dont l'intensité maximale se trouve dans le plan de l'interface indique des feuillets parallèles à l'interface. Un second pic dissymétrique vers les grands  $Q_{xy}$  et dont l'intensité maximale se trouve hors du plan de l'interface correspond à un pic de Warren [98] et indique une distribution d'orientation des feuillets par rapport à l'interface.

Ainsi, à l'interface air-eau, l'oxyde de graphène forme une bicouche dense. Les feuillets de la bicouche sont vraisemblablement reliés par des liaisons hydrogènes établies entre les molécules d'eau et les groupements hydrophiles des feuillets ( Figure 4-18). De plus, les feuillets à l'interface avec l'air seraient plus hydrophobes que les feuillets en contact avec l'eau. Les feuillets trop hydrophobes sont difficilement transférables sur un substrat solide hydrophile en raison de la faible densité de liaisons hydrogène. L'hydratation des feuillets joue donc un rôle central dans leur organisation.

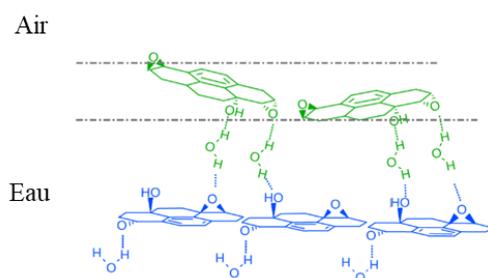


Figure 4-18 : représentation d'une bicouche d'oxyde de graphène à l'interface air-eau [94].

#### 4.4 Film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène

La compréhension du comportement du liquide ionique à l'interface avec une électrode en graphène motive cette recherche mais l'oxyde de graphène est une bonne alternative pour étudier son interface avec un liquide ionique. En effet, on peut obtenir du graphène par réduction de l'oxyde de graphène. De plus, après plusieurs cycles de charge et de décharge, les électrodes en graphène s'oxydent. Dans la suite, nous verrons des études par simulation de l'interface entre un liquide ionique et l'oxyde de graphène, puis une étude expérimentale de l'interface oxyde de graphène et du liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ .

#### 4.4.1 Simulation moléculaire dynamique de l'interface liquide ionique oxyde de graphène

La double couche électrique (Electric Double Layer (EDL)) entre le liquide ionique  $[C_9\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à température ambiante et une électrode de graphène non chargée a été étudiée par Uysal et al. [99]. Ils ont étudié la couche adsorbée directement en contact avec la surface de graphène par des simulations de dynamique moléculaires (MDS). Ils ont pu montrer que la couche adsorbée était composée de cations en contact direct avec le graphène et d'anions positionnés au-dessus de la couche de cations. La couche de cations d'une épaisseur de 0,35 nm masque la surface de graphène, suggérant que la chaîne alkyle et l'anneau imidazolium sont couchés parallèlement à la surface du graphène. Ainsi, ils ont montré que l'anneau imidazolium est adsorbé sur le feuillet de graphène par des interactions  $\pi - \pi$ , et que la chaîne alkyle forme un réseau 2D commensurable avec le réseau de graphène. En revanche, la seconde couche correspondant à celle de l'anion n'a pas pu être caractérisée.

D'autres équipes ont pu étudier l'EDL par MDS pour d'autres types de molécules. Ainsi, Kislenko et al. [100] ont étudié les liquides ioniques  $[\text{Emim}]^+[\text{PF}_6]^-$  et  $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$ . Ils ont étudié l'EDL de la couche interne en contact avec le graphène jusqu'à 2 nm au-dessus de la surface du graphène. Comme l'étude précédente, la couche adsorbée sur le graphène est composée d'une couche de cations et d'anions disposées parallèlement à la surface de graphène. Les anions sont positionnés légèrement au-dessus des cations. La MDS montre aussi que les ions adsorbés forment une surstructure 2D hexagonale commensurable avec celle du graphène.

Pour conclure, ces études ont montré que les anneaux imidazolium et les chaînes alkyle sont adsorbés sur la surface de graphène non chargé grâce aux interactions  $\pi - \pi$ . Cependant, ces deux études divergent sur la position de l'anion. En effet, Uysal et al. ont montré que ces derniers forment une couche distincte de celle des cations tandis que Kislenko et al. ont montré que l'anion reste assez proche du cation. Il faut noter que d'après Kislenko et al., le liquide ionique peut être organisé jusqu'à une distance de 2 nm au-dessus de la surface de graphène. Comme ces deux simulations numériques donnent des résultats différents sur l'organisation des couches de liquide ionique adsorbées à l'interface, il est nécessaire d'étudier expérimentalement de tels systèmes.

#### 4.4.2 Etude expérimentale de l'interface liquide ionique et oxyde de graphène

Ibrahim [6] a étudié expérimentalement par la procédure des films de Langmuir le comportement du liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface avec des feuillets d'oxyde de graphène. Ibrahim [6] a cherché à comprendre les conditions physico-chimiques pour optimiser la surface d'interaction entre une électrode de graphène ou d'oxyde de graphène et l'électrolyte (liquide ionique). L'interface oxyde de graphène et liquide ionique a été réalisée en utilisant une solution mixte ( $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG}$ )<sub>NMP</sub> dans le solvant NMP, un solvant commun aux deux espèces chimiques, non volatile mais miscible à l'eau. Les proportions de chaque espèce sont telles que l'oxyde de graphène occupe un maximum de 23% de la surface occupée par les molécules de liquide ionique. Il a été montré par Ibrahim que le temps de dissolution dans l'eau

du NMP déposé à l'interface air-eau est d'environ 30 heures, un temps bien trop long pour des mesures qui ne doivent pas excéder quelques heures. Cependant, Ibrahim a estimé qu'après 45 minutes de déposition, la surface est relativement libre de solvant NMP. En effet, c'est au bout de 45 minutes que les effets du NMP présent à l'interface sur la mesure de la tension de surface (le temps de la réalisation d'expériences XRR et GIXRD par exemple) sont inférieurs aux erreurs sur cette mesure (erreur de mesure d'environ 0,2 mN/m). L'étude macroscopique a montré que le film mixte à l'interface air-eau est formé d'une couche en contact avec l'eau et d'une seconde couche en contact avec l'air. La configuration de ces deux couches dépend de la pression (de part et d'autre d'une pression dite de plateau correspondant à une transition de phase :  $\pi_{\text{plateau}} = 12,5 \text{ mN/m}$ ) voir Figure 4-19.

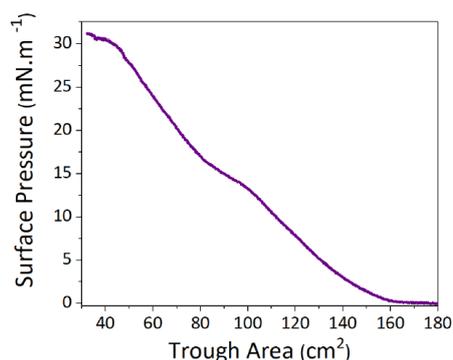


Figure 4-19 :  $\pi - A$  isotherme du film mixte  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$  pour une température de 20 °C le plateau est à une pression surfacique de  $\pi = 12,5 \text{ mN/m}$  [6].

Sous la pression de transition de phase ( $\pi_{\text{plateau}} = 12,5 \text{ mN/m}$  définie plus haut), la couche en contact avec l'eau est occupée par des molécules de liquides ioniques penchées et une faible présence de NMP à l'interface. La couche en contact avec l'air est occupée par des feuillets d'oxydes de graphène couverts de liquides ioniques couchés parallèlement au-dessus des feuillets. Au-delà de la pression de transition de phase, une partie du liquide ionique de la couche en contact avec l'eau migre vers la couche en contact avec l'air pour former un réseau rectangulaire de molécules perpendiculaires aux feuillets (Figure 4-20).

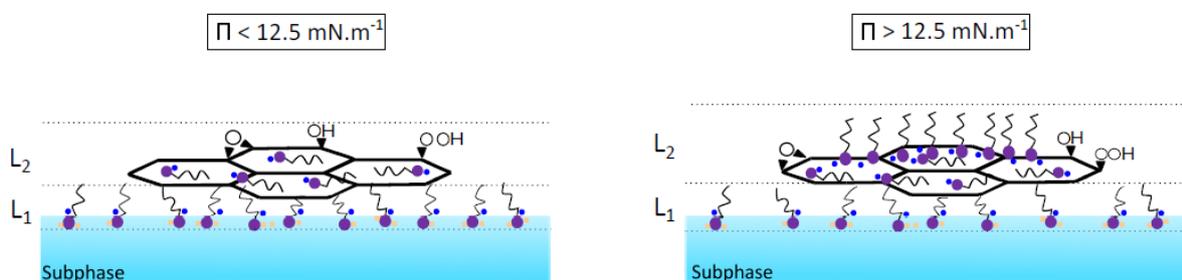


Figure 4-20 : Modèle décrivant l'organisation du film mixte à l'interface air-eau de part et d'autre de la pression de transition de phase ( $\pi_{\text{plateau}} = 12,5 \text{ mN/m}$ ) [6].

Ces résultats montrent que l'orientation de molécules de liquides ioniques adsorbées sur la surface d'oxyde de graphène dépend de l'environnement qui entoure le liquide ionique. Il

semble que l'interaction entre les anneaux imidazolium et l'eau soit plus forte que l'interaction entre l'anneau imidazolium et les feuillets d'oxyde de graphène. De plus, les chaînes alkyle préfèrent se coucher parallèlement au feuillet d'oxyde de graphène, mais lorsque le liquide ionique est en contact avec l'eau, les chaînes ne sont plus disposées parallèlement aux feuillets d'oxyde de graphène. Ainsi, l'orientation des chaînes alkyle par rapport aux feuillets d'oxyde de graphène dépend de l'interaction entre les anneaux imidazolium et la deuxième interface (air ou eau). De plus, cela montre que les feuillets d'oxyde de graphène préfèrent être en contact avec les chaînes alkyle plutôt qu'avec l'eau.

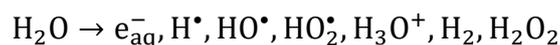
## 4.5 Films de Langmuir sur sous-phase contenant des ions d'or

L'ajout de nanoparticules d'or à la surface de feuillets d'oxyde de graphène a montré son utilité dans l'amélioration de la capacité de stockage d'énergie des supercondensateur [7]. De plus, il a été prouvé que certains liquides ioniques peuvent-être utilisés dans la synthèse de nanoparticules d'or monodisperse [101]. Ainsi, dans le cadre de l'étude de l'interface entre le liquide ionique et des feuillets d'oxyde de graphène pour les supercondensateurs, il est utile d'étudier la formation de film métallique à l'interface avec le liquide ionique et l'oxyde de graphène. La radiolyse de surface sous rayons X permet de réaliser des films métalliques directement en contact avec une couche de Langmuir [8]. Ainsi, nous pourrions étudier l'interaction de nanoparticules d'or à l'interface entre le liquide ionique et les feuillets d'oxyde de graphène. L'une des forces de cette procédure est qu'elle ne nécessite pas d'agent réducteur qui pourrait affecter la couche de Langmuir.

Nous présentons tout d'abord la synthèse par radiolyse de nanoparticules d'or en introduisant le principe de la radiolyse de l'eau puis nous terminerons sur les réactions qui rentrent en jeu dans le principe de formation des nanoparticules d'or par radiolyse.

### 4.5.1 Principe

La radiolyse de l'eau a été mise en évidence par Giesel en 1902 et 1903 [102,103]. Elle permet la dissociation des molécules d'eau grâce aux rayonnements ionisants qui peuvent être des rayons gamma ou X. Lorsqu'un rayonnement ionisant pénètre dans, l'eau, son interaction avec les molécules d'eau produit des radicaux libres et des électrons solvatés [104] suivant la réaction [105] :



Chaque produit de la radiolyse peut être caractérisé par le rendement radiolytique  $G$  qui donne pour un joule déposé par la radiation, la quantité de matière produite. La dose absorbée correspondant à la dose de rayonnement nécessaire pour déposer une énergie d'un joule dans un milieu homogène d'un kilogramme ( $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). La dose absorbée par une solution aqueuse dans le cas de rayons X dépend de trois facteurs :

- Le flux de photons absorbés par unité de temps  $\phi_{\text{photon}}$  .

- L'énergie du photon  $E_{\text{photon}}$ .
- La masse d'échantillon absorbant  $m_{\text{échantillon}}$ .

On a alors le débit de dose  $\dot{D}$  qui s'écrit :

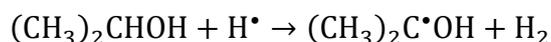
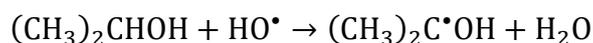
$$\dot{D} = \frac{\phi_{\text{photon}} \times E_{\text{photon}}}{m_{\text{échantillon}}} \quad (4.3)$$

Dans nos expériences faites en synchrotron, l'angle d'incidence du faisceau X est d'environ  $\theta_{\text{in}} = 2,02$  mrad pour une empreinte du faisceau sur la couche d'environ  $S = 100$  mm<sup>2</sup> et une longueur de pénétration dans le volume irradié d'environ  $e_{\text{irradié}} = 7$  nm. La différence entre les flux de photons du faisceau direct (avant réflexion par le film) et du faisceau réfléchi par l'interface permet de déterminer la dose dans le volume irradié. Le flux de photons du faisceau direct est mesuré à  $F_{\text{dir}} = 1,13 \times 10^{11}$  ph/s. Le flux de photons du faisceau réfléchi est mesuré à  $F_{\text{ref}} = 1,06 \times 10^{11}$  ph/s. Ainsi, le nombre de photons absorbés par le volume irradié par unité de temps est  $\phi_{\text{photon}} = F_{\text{dir}} - F_{\text{ref}} = 6 \times 10^9$  ph/s. Dans toutes nos expériences synchrotron, l'énergie des photons utilisés est de  $E_{\text{photon}} = 8$  keV. On obtient alors  $\phi_{\text{photon}} \times E_{\text{photon}} = 8000 \times 1,6 \times 10^{-19} \times 6 \times 10^9 = 7,7 \times 10^{-6}$  J/s. Nous ne considérons ici que le rayonnement X agissant que sur un volume d'eau d'épaisseur  $e_{\text{irradié}}$  (effet indirect) et nous négligeons l'effet du rayonnement sur le film à l'interface (effet direct). Dans ce cas la masse irradiée vaut  $m_{\text{irradié}} = S \times e_{\text{irradié}} \times \rho_{\text{eau}} = 7 \times 10^{-10}$  kg. Ainsi, le débit de dose absorbé par le volume vaut  $\dot{D} = \frac{7,7 \times 10^{-6}}{7 \times 10^{-10}} \approx 10^4$  Gy/s. Cette valeur est une estimation possiblement surévaluée de la dose absorbée par le volume d'eau. Lors de nos expériences qui durent environ 6 heures, la dose absorbée est alors de l'ordre de 100 MGy.

## 4.5.2 Formation des nanoparticules d'or par radiolyse

### 4.5.2.1 Alcools et radicaux HO•

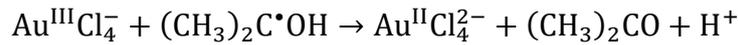
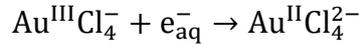
Les radicaux HO• entrent en compétition avec le processus de réduction du fait de leur caractère oxydant. Dans le cas d'une solution aqueuse d'ions d'or  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$  ( $\text{AuCl}_4^-$ ), l'ajout d'un alcool à une concentration de  $10^{-2}$  mol/L permet aux agents réducteurs formés par la radiolyse de l'eau ( $e_{\text{aq}}^-$  par exemple) de réduire les ions d'or en atomes d'or. Les radicaux libres comme HO• et H• vont réagir avec l'alcool (un alcool court comme le propan-2-ol) pour permettre la formation des nanoparticules d'or [106]. Les réactions de l'alcool et des radicaux HO• et H• suivent les équations suivantes :



Ainsi, l'ajout d'alcool permet d'augmenter le ratio du nombre de radicaux réducteurs sur le nombre de radicaux oxydants.

#### 4.5.2.2 Réduction des ions d'or $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$ dans l'eau

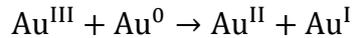
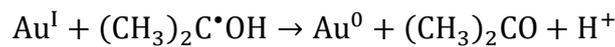
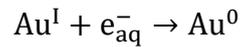
La réduction des ions  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$  se réalise en 3 étapes [107,108]. La première est la réaction du complexe  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$  avec un électron solvaté  $e_{\text{aq}}^-$  ou  $(\text{CH}_3)_2\text{C}^*\text{OH}$  pour former le complexe  $\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$  suivant les réactions suivantes :



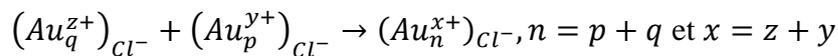
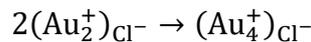
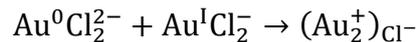
Les  $\text{Au}^{\text{II}}$  sont des espèces chimiques moins stables que les degrés d'oxydation III et I. De plus ils dimérisent puis dismutent en  $\text{Au}^{\text{III}}$  et  $\text{Au}^{\text{I}}$  suivant l'équation :



Ensuite,  $\text{Au}^{\text{I}}$  est lui aussi réduit par une espèce réductrice pour former l'espèce  $\text{Au}^0$  :



On notera que  $\text{Au}^{\text{III}}$ ,  $\text{Au}^{\text{II}}$  et  $\text{Au}^{\text{I}}$  sont complexés par des  $\text{Cl}^-$ . La formation d'atome d'or est suivie par l'association des atomes avec excès d'ions, la dimérisation et l'agrégation de ces espèces en amas de nucléarité supérieur entourés d'anion chlorure :



Ces grappes peuvent se réunir à nouveau pour former des grappes de plus grande taille. On notera aussi que les ions de la grappe peuvent eux aussi être réduits par les espèces réductrices en solution. Cette réduction est elle-même plus favorable de part un potentiel rédox de l'espèce en surface de la grappe plus élevée que de l'espèce en solution [109,110]. Les différents produits chimiques utilisés pour la formation des nanoparticules d'or sont montrés dans le tableau ci-dessous.

Composé chimique	Provenance commerciale	Pureté / concentration	Propriétés			
			Formule chimique	Masse molaire	Densité	Etat
Sel d'or	Sigma-Aldrich	<= 100%	H <sub>Au</sub> Cl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	393,83 g/mol	/	Poudre
Ethanol absolu	VWR	> 99,8%	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07 g/mol	0,7895 g/cm <sup>3</sup>	Liquide

#### 4.5.3 Radiolyse de surface des rayons X par la procédure des films de Langmuir

Muller et al. [8] ont développé la méthode de radiolyse utilisant un faisceau de rayons X synchrotron en incidence rasante (sous l'angle critique de réflexions totale) comme nouvelle approche pour la synthèse de films organométallique. En déposant une monocouche d'acide béhénique sur une sous-phase contenant des ions d'argents, il a été possible de former un film ultramine nanostructuré organométallique stable à l'interface air-eau et d'épaisseur contrôlable. Cette expérience a ainsi montré le potentiel de cette approche pour produire divers films organométalliques contrôlés avec un autoassemblage de surfactants en tant que moule. (Figure 4-21).

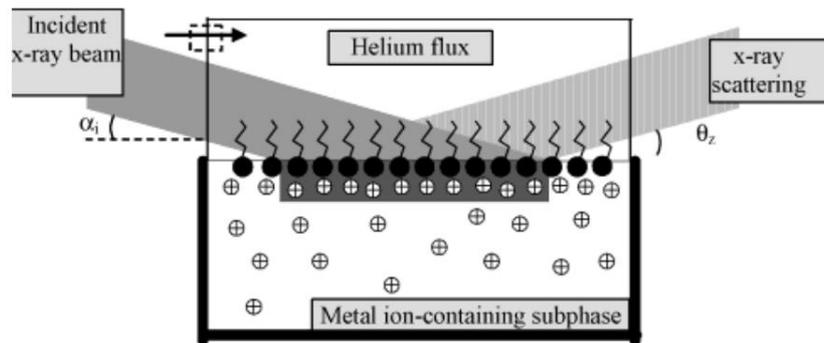


Figure 4-21 : Illustration de la géométrie de radiolyse de surface par des rayons X dans la méthode des films de Langmuir [8].

L'adsorption d'ions à l'interface air-eau permet de stabiliser certains films de Langmuir. De plus, à partir d'une certaine concentration seuil, il a été montré qu'une surstructure inorganique/organique commensurable avec la structure des molécules organiques peut se former [111]. Ces surstructures ont été observées pour la première fois en 1991 par [112].

L'adsorption des ions sur la surface est gouvernée par l'équilibre thermodynamique du système. Elle dépend du ratio entre la surface et le volume. Comme toutes les cuves de Langmuir ont des dimensions différentes, il faut déterminer comment caractériser la quantité d'ions introduits dans la sous-phase par rapport à la quantité de LI déposées sur la surface pour permettre la reproductibilité des expériences. Ainsi on introduit la grandeur suivante :

$$R_{\text{ions/LI}} = \frac{n_{\text{ion}}}{n_{\text{LI}}} \quad (4.4)$$

Où  $n_{\text{molécules}}$  est la quantité de moles en ions métalliques introduits dans la sous-phase et  $n_{\text{LI}}$  la quantité de moles de LI déposées à l'interface [113]. Ainsi, nous sommes capables de garantir la reproductibilité des expériences au regard de la grande variété de dimensions de cuves. Pour un même système, les contraintes liées aux dimensions des cuves sont à prendre en compte pour atteindre les pressions d'étude souhaitées (avant et après le collapse par exemple). Alors, des volumes de solution différents sont à déposer. Ainsi, pour garder le ratio constant, la quantité de sel d'or introduit en sous-phase varie.

## 5 Organisation à l'interface liquide-air des films de liquide ionique et d'oxyde de graphène : influence du solvant d'étalement, le NMP

La réalisation d'un film de Langmuir mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique nécessite l'utilisation d'un solvant d'étalement commun aux deux espèces chimiques. Ibrahim [6] a montré que le N-Méthyl-2-Pyrrolidone (NMP) de formule chimique  $C_5H_9NO$ , était un bon solvant des deux espèces mais qu'une certaine quantité de ce solvant reste à l'interface air-eau même 45 minutes après avoir déposé la solution des molécules étudiées. L'influence du NMP sur les films de Langmuir restait une inconnue à élucider. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés au rôle du NMP sur l'organisation de films purs de liquide ionique ou d'oxyde de graphène à l'interface air-eau.

### 5.1 Film de liquide ionique réalisé à partir d'une solution préparée avec du chloroforme

Taßler et al. [67] ont donc étudié l'organisation du  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface eau-air et après dépôt d'une solution de ce liquide ionique dans le chloroforme. Ils ont ainsi montré qu'à basse pression, le liquide ionique forme une monocouche en phase liquide expansé. Après compression, le film transite vers une tricouche formée d'une monocouche en contact avec l'air et d'une bicouche dont les chaînes sont interdigitées, en contact avec l'eau, voir Figure 5-1. La monocouche ou la bicouche forme un réseau rectangulaire de paramètre de maille  $a = 0,515$  nm et  $b = 0,837$  nm. Nous avons reproduit ces expériences dans les mêmes conditions et avons obtenu des résultats différents. Nous présentons en annexe 1.1 l'étude complète et résumons dans ce paragraphe les principaux résultats importants pour la comparaison avec ceux obtenus en utilisant le NMP. A basse pression, le film de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  présente une phase liquide expansé au sein de laquelle les ions ne sont pas organisés. Lors de la compression du film, le liquide ionique s'organise selon deux structures bien distinctes. La première correspond à une monocouche formant un réseau rectangulaire de paramètre de maille  $a_A = 0,50$  nm et  $b_A = 0,76$  nm. La seconde correspond à une bicouche formant une maille rectangulaire de paramètre  $a_B = 0,77$  nm,  $b_B = 0,69$  nm,  $c_B = 2,8$  nm,  $A_B = 0,53$  nm<sup>2</sup>. Les pics de diffraction sont présentés Figure 5-2. Ces résultats serviront de base comparative pour étudier les effets du NMP sur le film de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$ .

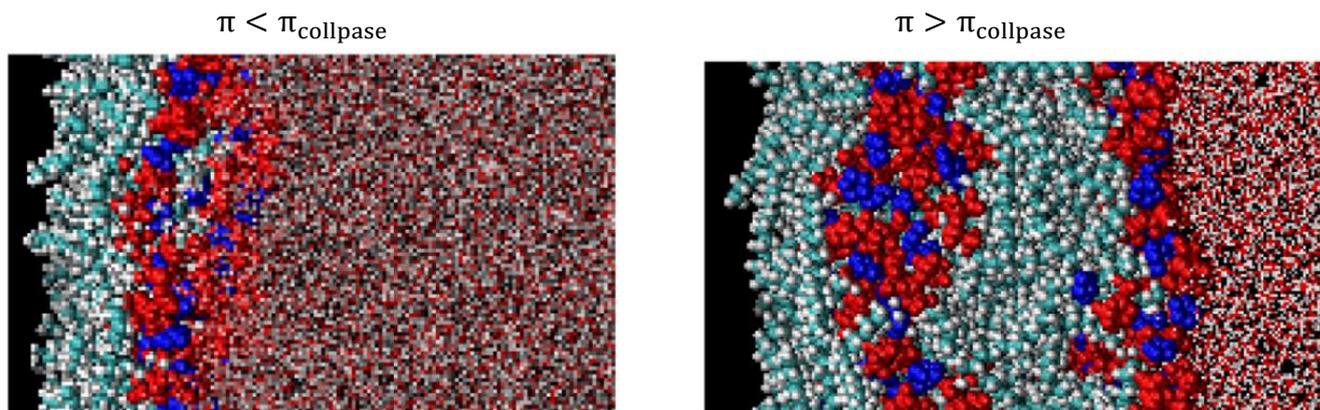
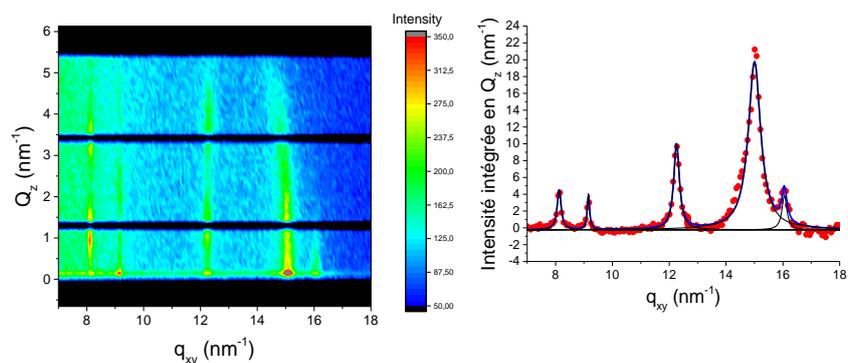


Figure 5-1 : Capture d'écran en vue de côté d'une simulation de dynamique moléculaire d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air/eau (chaines alkyle en bleu clair et blanc, anneaux imidazolium en bleu, anions en rouge et molécules d'eau en gris et molécules d'eau en blanc et rouge) [67].



Structure	Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	Aire du pic (u.a.)	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )			$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )		
					l = 0	l = 1	l = 2	l = 0	l = 1	l = 2
A	(10l)	8,13	0,17	1,23	1,14	3,41	-	1,18	0,89	-
	(01l)	9,15	0,1	0,64	0	2,34	4,36	2,28	1,13	1,13
	(11l)	12,26	0,24	3,75	1,13	3,8	-	1,66	1,63	-
B	(10)	15,00	0,53	16,29	0,91	-	-	4,55	-	-
	(01)	16,05	0,21	1,33	0	-	-	2,31	-	-

Figure 5-2 : Intensité GIXD en  $Q_{xy}$ ,  $Q_z$  et intégrée en  $Q_z$  mesurée pour  $\pi = 25$  mN/m et tableau de valeurs associées

## 5.2 Films de liquide ionique et oxyde de graphène purs réalisés à partir d'une solution préparée avec le solvant NMP

### 5.2.1 Liquide ionique dans NMP

La première étude consiste à caractériser le comportement thermodynamique d'un film de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution de ce liquide ionique solubilisé dans le NMP. La concentration de la solution est de 0,114 mmol/L (soit 0,072 mg/mL) et le volume déposé de 340  $\mu$ L pour une aire maximale accessible de 196  $cm^2$ . L'isotherme (Figure 5-3) a été réalisée à une température de 20 °C et à une vitesse de compression de 3  $cm^2/min$ .

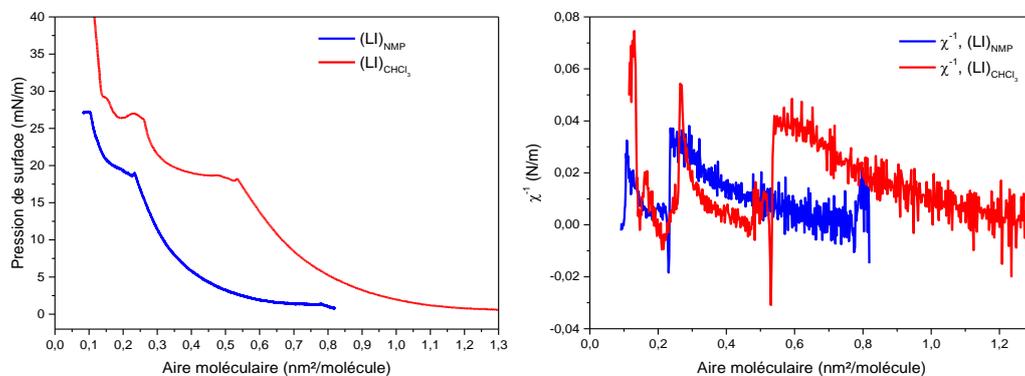


Figure 5-3 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) du  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  dans le solvant NMP et le chloroforme sur eau ultra-pure à 20 °C.

La pression de surface est nulle pour des aires moléculaires supérieures à 0,65  $nm^2/molécule$ . Cette région de l'isotherme correspond à un plateau de transition du premier ordre entre une phase gazeuse et une phase condensée.

Lors de la compression du film, la pression de surface augmente à partir de l'aire moléculaire 0,65  $nm^2/molécule$ , c'est l'aire du lift-off. Elle croît ensuite continument jusqu'à atteindre 18 mN/m pour une aire moléculaire de 0,23  $nm^2/molécule$ . Ceci indique que le film est monophasé. Cette phase est du type liquide expansé. La valeur de l'aire moléculaire est supérieure à la valeur de la densité de surface théorique minimale de 0,18  $nm^2/chaine$  alkyle [114,115].

Une diminution de la pente à partir d'une aire de 0,23  $nm^2/molécule$  et d'une pression de 18 mN/m indique une nouvelle transition de phase. Celle-ci se produit jusqu'à une pression de 21 mN/m correspondant à une aire moléculaire de 0,15  $nm^2/molécule$ . La pression de collapse vaut alors  $\pi_{collapse} = 18$  mN/m et se produit pour une aire de  $A_{collapse} = 0,23$   $nm^2/molécule$ .

A partir de  $0,15 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression augmente de  $21 \text{ mN/m}$  jusqu'à  $27 \text{ mN/m}$  pour une aire moléculaire de  $0,11 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ .

Il est clair que le NMP joue un rôle dans le comportement thermodynamique du film de liquide ionique. L'aire du lift-off de l'isotherme d'un film de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  est 2 fois inférieure à l'aire du lift-off de l'isotherme d'un film de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$ . Le NMP n'entraînerait qu'une partie du liquide ionique déposée à l'interface eau-air. Soit le liquide ionique forme une bicouche, soit une partie (la moitié de la quantité de matière déposée) se dissout dans la sous-phase du fait de la solubilité du NMP dans l'eau. L'aire du lift-off pour le cas  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  est de  $1,2 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , cette pour le cas  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  vaut  $0,65 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la variation d'aire du lift-off est alors de 46 %. Le même raisonnement est appliqué pour la variation de l'aire du collapse, elle est du même ordre de grandeur que celle du lift-off et vaut 56 %. La solubilisation du liquide ionique dans la sous-phase par le NMP alors retenue dans la variation du comportement thermodynamique du film de liquide ionique. Cette solubilisation rend impossible l'évaluation de la compressibilité du film. La pression de collapse du film de liquide ionique déposé avec du chloroforme ou avec du NMP reste identique ; ce qui suggère que le NMP n'a pas d'influence sur le transfert vertical des molécules de liquide ionique. On ne peut cependant pas exclure la présence de NMP à l'interface avec la couche comme il a été montré par R. Farha [116]. Pour étudier plus précisément l'influence du NMP sur le film de liquide ionique, comme sa présence à l'interface, nous nous proposons d'observer ce film en microscopie à angle de Brewster.

### 5.2.1.1 BAM

On étudie par la microscopie à angle de Brewster un film de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  à l'interface air-eau. Cette microscopie peut permettre de déterminer une éventuelle inhomogénéité dans la couche. Des images sont enregistrées lors de la compression du film pour différentes pressions allant de  $0 \text{ mN/m}$  à  $26 \text{ mN/m}$  (Figure 5-4).

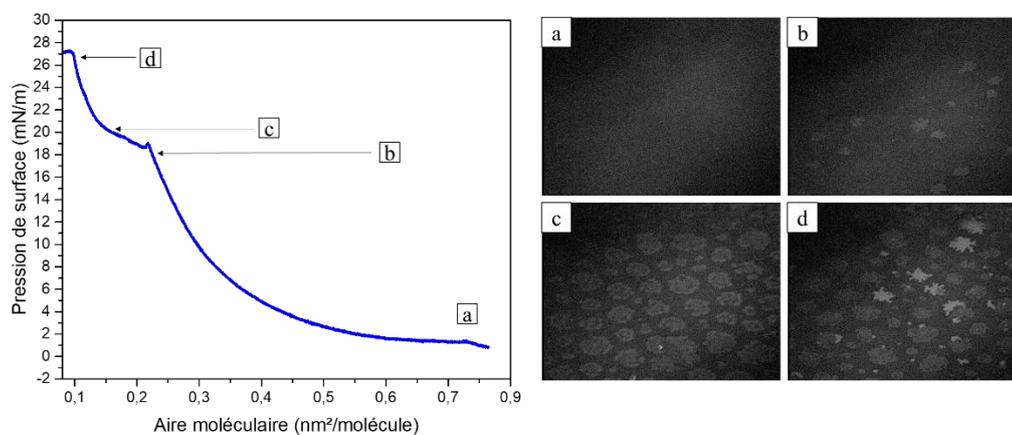


Figure 5-4 : Isotherme d'un film de  $(\text{LI})$  sur eau ultra-pure à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (gauche) - Image BAM d'un film de Langmuir de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  à l'interface air-eau pour différentes pressions ; a :  $0 \text{ mN/m}$  ; b :  $18 \text{ mN/m}$  ; c :  $21 \text{ mN/m}$  ; d :  $26 \text{ mN/m}$  (droite).

La Figure 5-4.a ( $\pi = 0$  mN/m et aire moléculaire du lift-off) montre un fond noir, compatible avec une couche de liquide ionique homogène à l'interface. L'isotherme nous permet d'assigner cette couche à une phase LE. Au début du collapse (Figure 5-4.b) et pour  $\pi = 18$  mN/m des premiers îlots apparaissent de la même manière que ceux observés pour un film de  $(LI)_{CHCl_3}$  (annexe 1.1). Ces résultats sont non seulement en accord avec le début d'une coexistence de phases (début du 2<sup>ème</sup> plateau de transition présent sur les isothermes) mais indiquent des phases identiques et un comportement thermodynamique semblable avant le collapse quel que soit le solvant d'étalement utilisé (NMP ou  $CHCl_3$ ). Pendant la transition de phase (Figure 5-4.c) et pour  $\pi = 21$  mN/m, ces îlots croissent bien plus que pour le film  $(LI)_{CHCl_3}$ , le rapport entre l'énergie de ligne et l'énergie de surface du film  $(LI)_{NMP}$  est alors inférieure à celui du film  $(LI)_{CHCl_3}$ . En effet, si on considère un îlot circulaire, la surface de l'îlot croît plus vite que sa périphérie. Ainsi, plus le rapport énergie de ligne sur énergie de surface est petit, plus les îlots seront étendus. De plus à 21 mN/m, le comportement du film  $(LI)_{NMP}$  diffère de celui du film  $(LI)_{CHCl_3}$  (annexe 1.1). En effet, à cette pression, des « lamelles » sont visibles dans le film  $(LI)_{CHCl_3}$  (annexe 1.1). Enfin, pour  $\pi = 26$  mN/m (Figure 5-4.d) nous observons l'apparition de dendrites semblables à celles enregistrées pour le film  $(LI)_{CHCl_3}$  à la même pression (annexe 1.1). Ces dendrites sont caractéristiques d'une phase cristalline.

En conclusion, nous pouvons dire que le liquide ionique déposé à l'interface air-eau à partir du solvant NMP semble se comporter thermodynamiquement de la même manière que lorsque le solvant d'étalement utilisé est le chloroforme.

Cependant, la présence éventuelle de NMP à l'interface pourrait jouer un rôle important dans les structures microscopiques formées par le liquide ionique. Pour déterminer l'organisation à l'échelle microscopique d'un film de  $(LI)_{NMP}$ , nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X rasants (GIXD) en utilisant le rayonnement synchrotron.

### 5.2.1.2 Mesures de diffraction des rayons X rasants

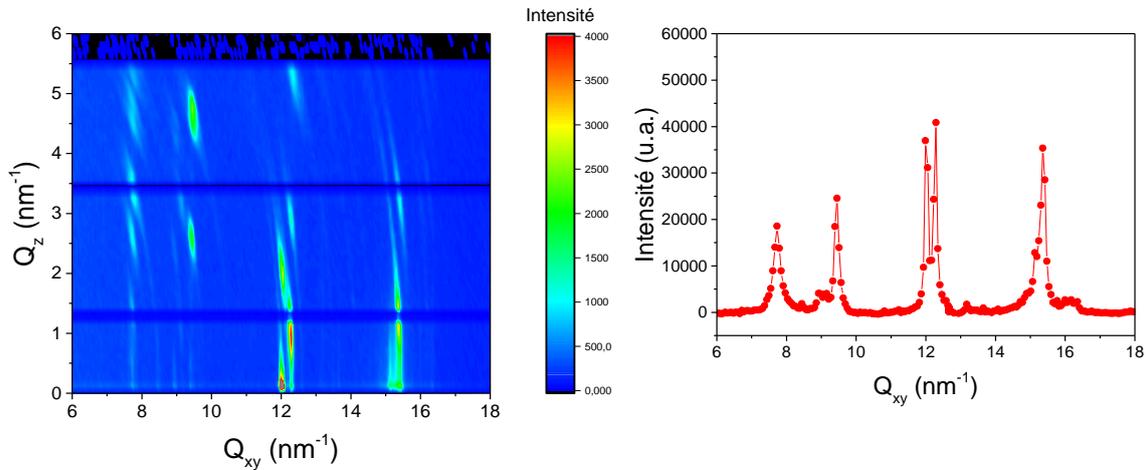
Les mesures de diffraction des rayons X rasants ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SIRIUS avec une énergie de photons incidents de 8 keV et pour deux pressions distinctes : 10 mN/m (avant le collapse) et 25 mN/m (après le plateau de transition monocouche-collapse)

#### 5.2.1.2.1 GIXD avant et après la pression de collapse

A une pression de 10 mN/m, aucun pic de diffraction n'est détecté dans la gamme de  $Q \in [6 ; 32] \text{ nm}^{-1}$  ce qui est en accord avec les mesures macroscopiques réalisées précédemment. Ce résultat indique en effet une non organisation de la couche qui corrobore l'existence d'une phase liquide expansé de la couche avant le collapse.

A une pression de 25 mN/m, 10 pics de diffractions sont observés dans la gamme de  $Q \in [6 ; 32] \text{ nm}^{-1}$  (Figure 5-5). Ces pics peuvent-être regroupés en 3 familles si on considère

leurs profils en  $Q_z$ . La première famille, notée structure « A » comprend les pics  $Q_{xy} = 15,15 \text{ nm}^{-1}$  et  $16,00 \text{ nm}^{-1}$ . Elle correspond à une structure monocouche d'épaisseur  $2,7 \text{ nm}$  ( $0,88 \times \frac{2\pi}{\Delta Q_z} = 0,88 \times \frac{2\pi}{2,02}$ ) et peut être attribuée à l'organisation des chaînes alkyle puisque leur longueur maximale est d'environ  $2,6 \text{ nm}$ . La seconde famille, notée structure « C », comprend les pics à  $Q_{xy} = 7,73 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 8,94 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 9,44 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 12,01 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,37 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 16,16 \text{ nm}^{-1}$ . Elle correspond à une structure 3D. La dernière famille, notée structure « B » comprend les pics à  $Q_{xy} = 8,44 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 9,12 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 12,27 \text{ nm}^{-1}$  et correspond à une structure 3D.



Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
A	(11)	15,15	0,20	0	2,02
	(02)	16,00	0,11	-	-

Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$			$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$		
				$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$
B	(01l)	9,12	0,11	0,96	3,13	5,09	0,60	0,48	0,66
	(11l)	12,27	0,09	0,90	2,89	5,42	0,83	0,44	0,58

Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$				$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$			
				$l = 0$	$l = 1$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 0$	$l = 1$
C	(10l)	7,73	0,24	0,49	2,61	1,37	3,44	0,70	0,42	0,44	0,48
	(11l)	8,94	0,11	0,39	2,44	-	-	0,65	0,47	-	-
	(02l)	9,44	0,14	2,55	4,67	-	-	0,41	0,55	-	-
	(12l)	12,01	0,07	0	1,95	-	-	0,66	0,53	-	-
	(20l)	15,37	0,14	1,24	3,36	-	-	0,60	0,55	-	-
	(21l)	16,16	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-

Figure 5-5 : Intensité GIXD en  $Q_{xy}$ - $Q_z$  (gauche) et intégrée en  $Q_z$  (droite) et tableau récapitulatif des positions des pics mesurés pour  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ .

Le profil d'intensité selon  $Q_z$  du pic de diffraction à  $Q_{xy} = 15,16 \text{ nm}^{-1}$  de la structure « A » suggère une structure lamellaire par rapport à l'interface air-eau. La structure dans le plan de l'interface peut être indexée avec un réseau 2D rectangulaire de paramètre de maille  $a_A = 0,49 \text{ nm}$  et  $b_A = 0,79 \text{ nm}$  pour une surface de maille de  $A_A = 0,38 \text{ nm}^2$ . Le profil d'intensité en  $Q_z$  semble indiquer la présence de pic hors du plan. Cependant, ces pics hors plan sont en réalité ceux du pic en  $Q_{xy} = 15,37 \text{ nm}^{-1}$ .

Pour la structure notée « B » », les profils selon  $Q_z$  des pics de diffraction présentent des oscillations périodiques qui suggère une couche 3D. Ils peuvent être indexés selon  $Q_{xy}$  en utilisant un réseau 2D rectangulaire de paramètre de maille  $a_B = 0,74 \text{ nm}$  et  $b_B = 0,70 \text{ nm}$  pour une surface de maille  $A_B = 0,52 \text{ nm}^2$ . Les pics sont indexés comme suit : (01*l*) pour  $9,12 \text{ nm}^{-1}$ , (11*l*) pour  $12,27 \text{ nm}^{-1}$ .

- Pour (01*l*) :

La distance entre deux plans diffractant à  $\frac{2\pi}{2,07} = 3,0 \text{ nm}$  qui est de l'ordre de grandeur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,58 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur moyenne de  $9,5 \text{ nm}$ .

- Pour (11*l*) :

La distance entre deux plans diffractant à  $\frac{2\pi}{2,07} = 3,2 \text{ nm}$  qui est de l'ordre de grandeur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,43 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur moyenne de  $12,9 \text{ nm}$ .

Pour la structure notée « C » », les profils selon  $Q_z$  des pics de diffraction présentent des oscillations périodiques ce qui suggère une seconde couche 3D. Ils peuvent être indexés selon  $Q_{xy}$  en utilisant un réseau 2D rectangulaire de paramètre de maille  $a_C = 0,82 \text{ nm}$  et  $b_C = 1,33 \text{ nm}$ , ce qui donne une surface de maille  $A_C = 1,09 \text{ nm}^2$ . Les pics sont indexés comme suit : (10*l*) pour  $7,73 \text{ nm}^{-1}$ , (11*l*) pour  $8,94 \text{ nm}^{-1}$ , (02*l*) pour  $9,44 \text{ nm}^{-1}$ , (12*l*) pour  $12,01 \text{ nm}^{-1}$ , (20*l*) pour  $15,37 \text{ nm}^{-1}$  et (21*l*) pour  $16,16 \text{ nm}^{-1}$ . L'étude des maxima dans la direction  $Q_z$  permet d'estimer les valeurs de l'indice « *l* » pour déterminer la structure 3D :

- (10*l*) :

La distance moyenne entre deux pics vaut alors  $0,78 \text{ nm}^{-1}$ . La distance entre deux plans diffractant parallèles à la surface est de  $\frac{2\pi}{0,78} = 8,1 \text{ nm}$ . La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,4 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur d'environ  $13,8 \text{ nm}$ .

- (11*l*) :

La distance entre deux plans diffractants parallèles à la surface est de  $\frac{2\pi}{(2,44-0,39)} = 3,1$  nm. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,56$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur d'environ 9,9 nm.

- (02l) :

La distance entre deux plans diffractants est de l'ordre de  $\frac{2\pi}{4,67-2,55} = 3,0$  nm qui est proche de la longueur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,48$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur moyenne de 11,5 nm.

- (12l) :

La distance entre deux plans diffractant à  $\frac{2\pi}{1,95} = 3,2$  nm qui est de l'ordre de grandeur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,6$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur moyenne de 9,2 nm.

- Pour (20l) :

La distance entre deux plans diffractant à  $\frac{2\pi}{3,36-1,24} = 3,0$  nm qui est de l'ordre de grandeur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,66$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur moyenne de 8,4 nm.

Le pic en  $Q_{xy} = 16,16$  nm<sup>-1</sup> n'est pas suffisamment intense pour estimer l'indice « l » des pics hors plan. Si nous revenons sur le pic (10l), la distance entre plan est incohérente avec celle obtenues pour les autres pics de cette structure ((02l), (12l) et (20l)). Nous notons cependant un écart entre les pics  $Q_z = 0,49$  nm<sup>-1</sup> et  $Q_z = 2,61$  nm<sup>-1</sup> de 2,12 nm<sup>-1</sup> et entre les pics  $Q_z = 1,37$  nm<sup>-1</sup> et  $Q_z = 3,44$  nm<sup>-1</sup> de 2,07 nm<sup>-1</sup>. Ainsi, en déparant ces pics en deux groupes distincts nous retrouvons une distance entre deux plans diffractants de 3,0 nm. Nous n'avons pas d'explication sur ce dédoublement dans les harmoniques pour ce pic.

Avant le plateau de transition de phase monocouche-collapse, aucun pic de diffraction n'est visible ce qui confirme que le film de liquide ionique est dans une phase liquide expansé. Après ce plateau, nous distinguons 3 différentes structures. La structure « B » correspondrait à une couche 3D de liquide ionique organisé en réseau rectangulaire ( $a_B = 0,77$  nm,  $b_B = 0,70$  nm,  $c_B = 3,1$  nm) et dont l'aire de la maille vaut  $A_B = 0,52$  nm<sup>2</sup>. Cette maille est identique à celle de la structure « B » (partie 5.1) obtenue pour un film (LI)<sub>CHCl<sub>3</sub></sub> à la même pression. La structure « A » ( $a_A = 0,488$  nm,  $b_A = 0,785$  nm,  $A_A = 0,383$  nm<sup>2</sup>) est celle d'une monocouche. Elle est aussi conforme à la structure « A » (partie 5.1) obtenue pour un film (LI)<sub>CHCl<sub>3</sub></sub>. En revanche, une troisième structure 3D, notée « C » ( $a_C = 0,82$  nm,  $b_C = 1,33$  nm,  $c_C = 3,1$  nm,  $A_C = 1,09$  nm<sup>2</sup>) est observée dans un film de (LI)<sub>NMP</sub> alors qu'elle n'est pas présente dans un film de (LI)<sub>CHCl<sub>3</sub></sub>. Cette structure peut être attribuée à la présence de NMP résiduel dans le film interfacial et à son interaction avec le liquide ionique.

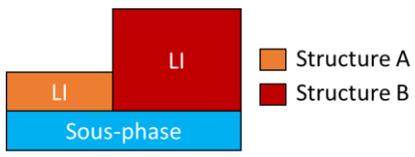
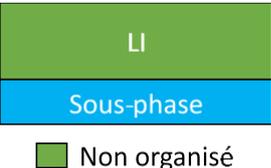
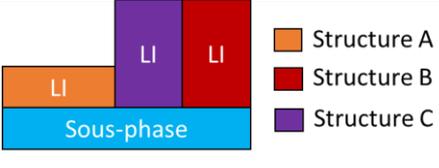
Système	Avant collapse	Après collapse
$(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$ sur sous-phase d'eau ultra-pure	 <p>LI Sous-phase ■ Non organisé</p>	 <p>LI LI Sous-phase ■ Structure A ■ Structure B</p>
$(\text{LI})_{\text{NMP}}$ sur sous-phase d'eau ultra-pure	 <p>LI Sous-phase ■ Non organisé</p>	 <p>LI LI LI Sous-phase ■ Structure A ■ Structure B ■ Structure C</p>

Figure 5-6 : Schémas des structures observées dans des films de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  et de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  déposés sur une sous-phase d'eau ultra-pure.

### 5.2.1.2.2 Fluorescence avant et après la pression de collapse

Des mesures de fluorescence de rayons X ont été réalisées simultanément à celles de GIXD sur la ligne SIRIUS. Ces mesures permettent de suivre l'évolution temporelle de la concentration d'espèces chimiques présentes à l'interface eau-air. Dans notre cas, nous nous intéressons à la concentration de soufre, élément constitutif de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ .

La Figure 5-7 (à gauche) montre les différents signaux de fluorescence détectés sur la couche de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  pour des pressions respectivement de 10 mN/m (phase LE – avant collapse) et 25 mN/m (phase couche 3D - après collapse). La Figure 5-7 (à droite) présente l'intensité intégrée (aire) sur la largeur du pic caractéristique des transitions  $K_\alpha$  du soufre divisé par l'aire du pic élastique ( $I(\text{S})/I(\text{E})$ ) pour les deux pressions citées précédemment.

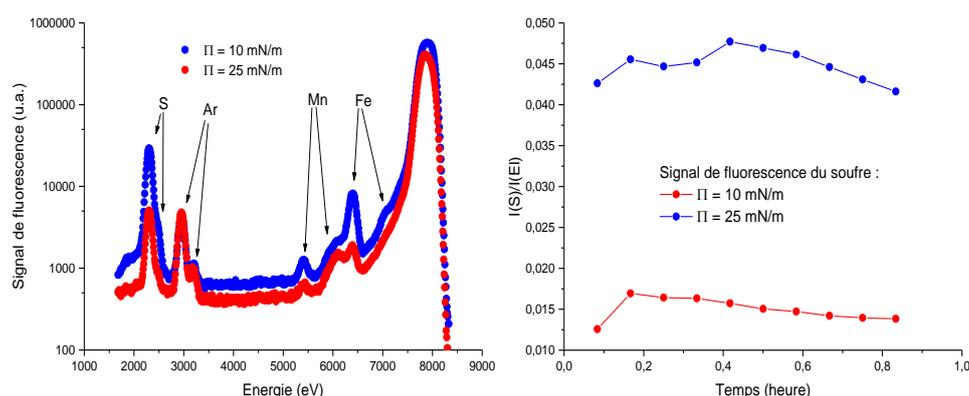


Figure 5-7 : Spectre de fluorescence X d'une couche de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  à l'interface air-eau et pour deux pressions, 10 mN/m et 25 mN/m (gauche) – Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence du soufre (droite).

Le signal de fluorescence d'atomes de soufre indique la présence d'anions  $[\text{NTf}_2]^-$  proches de l'interface. Pour chaque pression étudiée, l'évolution temporelle de l'intensité intégrée normalisée relative au soufre montre que la quantité d'anions au voisinage de l'interface reste sensiblement constante. La valeur de cette intensité à une pression de 25 mN/m est entre  $\frac{0,042}{0,014} = 3$  et  $\frac{0,043}{0,013} = 3,3$  fois plus importante par rapport à celle mesurée à 10 mN/m. Par ailleurs, le rapport des aires moléculaires à ces deux pressions est du même ordre de grandeur, de  $\frac{0,32}{0,11} = 2,9$ . Nous pouvons donc conclure que les anions restent solidaires des cations  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  lors du passage du film de la monocouche vers une couche à 3D. Notons que la mesure du signal de fluorescence à 8 keV ne permet cependant pas de suivre l'évolution du NMP à l'interface.

Afin de progresser sur la caractérisation des couches de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  (épaisseur, densité), nous avons transféré les films à différentes pressions sur substrat Si/SO<sub>2</sub> rendu hydrophile (traitement Piranha) et les avons étudiés par des mesures AFM.

### 5.2.1.3 AFM avant et après le plateau de transition monocouche-collapse

Les mesures AFM réalisées en mode tapping et présentées ci-dessous correspondent à des films de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  formés à l'interface air-eau, puis transférés sur substrats de silicium par la méthode de Langmuir-Schaeffer inverse (LSi) pour deux pressions différentes  $\pi = 10$  mN/m (avant collapse) et  $\pi = 25$  mN/m (après collapse).

#### 5.2.1.3.1 Avant le plateau de transition ( $\pi = 10$ mN/m)

La Figure 5-8 montre les images topographiques et de phase d'un film transféré à  $\pi = 10$  mN/m (avant collapse). Nous pouvons observer une monocouche relativement homogène, d'épaisseur d'environ 0,3 nm (voir le profil le long du segment rouge - Figure 5-9) en accord avec l'épaisseur minimale de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  (0,46 nm), ce qui indiquerait que les cations  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  sont couchés sur le substrat sans organisation particulière et serait cohérent avec une phase liquide expansé. On peut aussi observer la présence d'un domaine d'épaisseur 1,3 nm, pouvant correspondre à un début de collapse. Cette épaisseur est trop faible pour correspondre à des cations orientés perpendiculairement au substrat (longueur étirée d'un cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ : 3,1$  nm), mais pourrait correspondre à des molécules de liquide ionique inclinés par rapport au substrat.

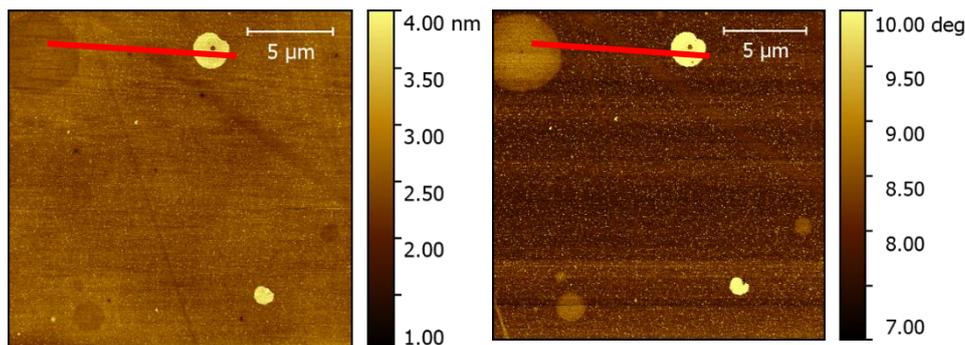


Figure 5-8 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^-]_{NMP}$  transféré par la procédure LSi à  $\pi = 10$  mN/m.

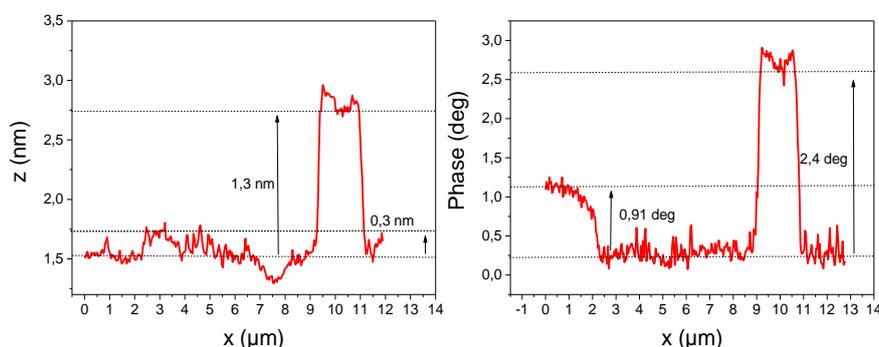


Figure 5-9 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 5-8.

### 5.2.1.3.2 Après le plateau de transition ( $\pi = 25$ mN/m)

La Figure 5-10 montre les images topographiques et de phase d'un film transféré à  $\pi = 25$  mN/m (après le plateau de collapse). Différentes structures peuvent être observées dont les épaisseurs sont déduites des profils représentés sur la Figure 5-11. La première structure, d'une épaisseur de 1 nm correspondrait à une monocouche de liquide ionique comparable à celle observée à  $\pi = 10$  mN/m. La seconde de plus grande épaisseur, 46 nm, est attribuée à une couche 3D de liquide ionique (en effet la longueur maximale des molécules de liquide ionique (anion + cation) est de 4,3 nm), en accord avec l'observation de structures lamellaires en GIXD.

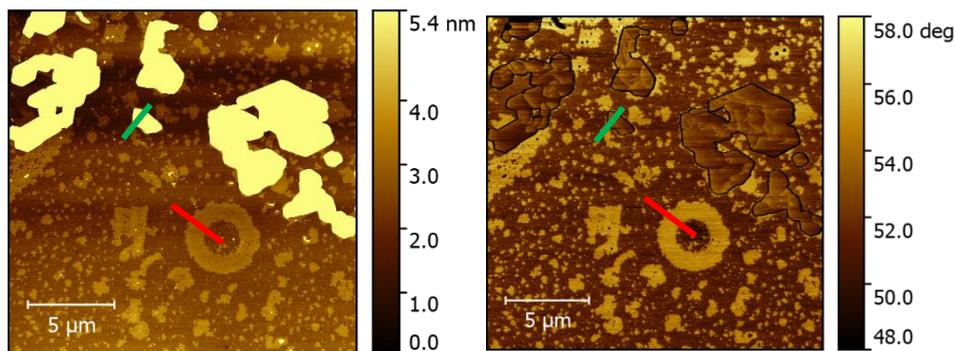


Figure 5-10 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^-]_{NMP}$  transféré par la procédure LSi à  $\pi = 25$  mN/m.

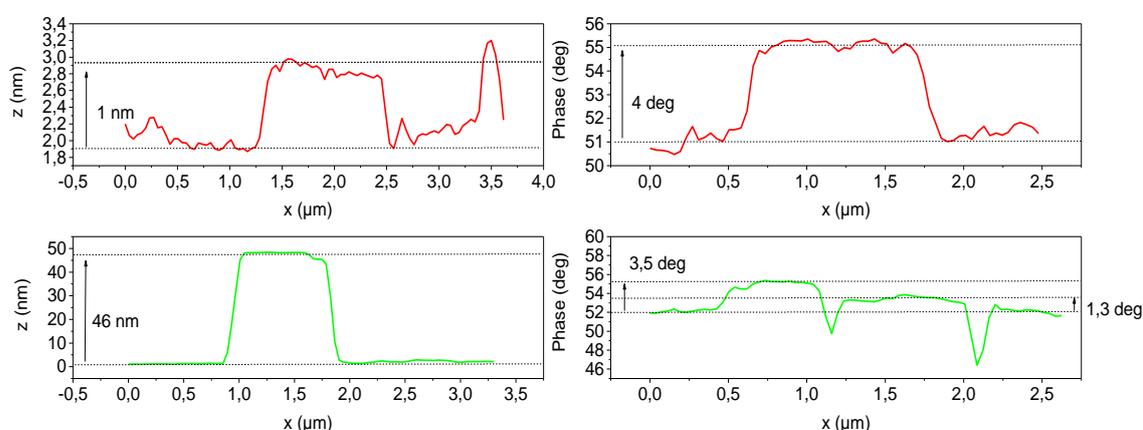


Figure 5-11 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge et vert respectivement sur l'image AFM présentée sur la Figure 5-10.

Le NMP semble influencer l'organisation du liquide ionique en couche 3D. En effet, les images AFM réalisées après le plateau de transition de phase vers le collapse, montrent la formation de domaines d'épaisseur d'environ 46 nm, soit 5 fois plus épais que ceux formés par du  $(LI)_{CHCl_3}$  (observation de domaines d'environ 9 nm d'épaisseur dans ce cas). Cette épaisseur plus importante peut expliquer en partie une aire de collapse plus faible observée sur les isothermes de  $(LI)_{NMP}$ .

#### 5.2.1.4 Discussion

Nous avons étudié l'influence de l'utilisation du NMP comme solvant pour la solution de dépôt sur le film de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  formé à l'interface eau-air, par différentes méthodes de caractérisation : isothermes  $\pi - A$ , microscopie à angle de Brewster, fluorescence X, diffraction des rayons X en incidence rasante et microscopie à force atomique. Les isothermes ont montré que le NMP modifie les caractéristiques des transitions de phase comme l'aire de début de collapse. Ainsi, ce film déposé ne peut plus être considéré comme pur, mais constitué d'une partie du solvant. Les mesures de microscopie à angle de Brewster

ont montré que le NMP avait une influence sur la taille des domaines formés à l'interface qui sont plus grands que lorsque le chloroforme est utilisé. Les mesures de diffraction de rayons X en incidence rasante ont confirmé l'absence d'organisation de la couche avant le collapse quel que soit le solvant utilisé (NMP ou  $\text{CHCl}_3$ ). Après le plateau de collapse, elles ont permis de mettre en évidence la formation de couches 3D et de monocouche organisées selon plusieurs structures. Trois structures sont caractérisées pour un film de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  dont deux (structures « A » et « B ») sont similaires aux deux déterminées pour un film  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$ . La troisième structure, nommée « C », identifiée comme une couche 3D est donc due à l'utilisation du NMP comme solvant de dépôt. Les mesures de fluorescence X ont montré que la concentration en atomes de soufre, c'est-à-dire en anion  $[\text{NTf}_2]^-$ , reste constante à l'interface au cours du temps, pour une pression donnée. De plus, une augmentation de la densité du film d'un facteur 3 entraîne une augmentation de la concentration de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  d'un facteur 3. Ainsi, l'anion reste lié au cation lors du passage en une organisation 3D sur le plateau de collapse. La couche 3D formée avec du NMP est composée du cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  et de son anion  $[\text{NTf}_2]^-$ . Il n'est cependant pas possible de suivre l'évolution de la concentration en NMP à l'interface via la fluorescence X, vu l'énergie à laquelle nous avons travaillé (8 keV) pour les expériences de GIXD. Les mesures de microscopie à force atomique réalisées avant le collapse ont confirmé la désorganisation du film. A haute pression, après le plateau de collapse, elles ont montré l'apparition de domaines de 46 nm d'épaisseur, domaines non observés dans un film de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  transféré à une pression équivalente. Nous associons la structure « C » caractérisée par diffraction à ces domaines de forte épaisseur dont l'existence est due à la présence de NMP.

Dans la suite de ce chapitre, nous reportons l'étude que nous avons accomplie sur des films d'oxyde de graphène formés à la surface de l'eau en utilisant le solvant NMP pour réaliser la solution déposée. Les techniques de caractérisation sont identiques à celles utilisées pour le liquide ionique. Notre objectif était de mettre en évidence une éventuelle modification du comportement des feuillets à l'interface air/eau en présence de NMP.

### 5.2.2 Oxyde de graphène dans NMP

La Figure 5-12 montre l'isotherme et l'inverse de la compressibilité d'un film de Langmuir d'oxyde de graphène formé à partir d'une solution de ce composé solubilisé dans le NMP. Ce film de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  a été obtenu en déposant un volume 4 mL d'une solution d'oxyde de graphène de concentration 0,02 mg/mL à l'interface air-eau dans une cuve de Langmuir de surface maximale accessible 500  $\text{cm}^2$ . Parce qu'il est impossible de connaître la quantité exacte de feuillets de graphène présents à l'interface, on trace l'évolution de la pression en fonction de l'aire de la cuve divisée par le volume de solution déposée ( $\text{cm}^2/\text{mL}$ ).

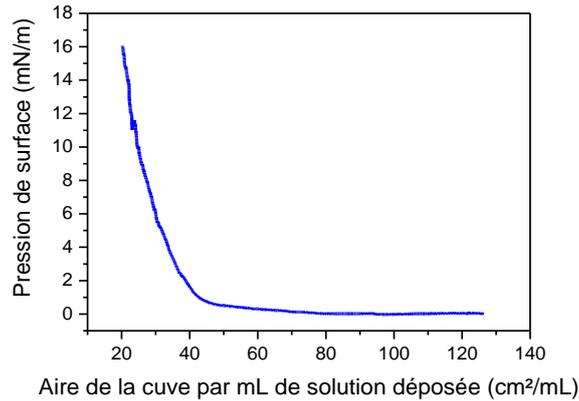


Figure 5-12 : Isothermes (gauche) à 20°C d'un film d'oxyde de graphène (OG) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'OG solubilisé dans le NMP.

Pour une surface supérieure à 40 cm<sup>2</sup>/mL, la pression est nulle. Ce plateau correspond à la coexistence de deux phases, l'une diluée et l'autre condensée. Pour une aire moléculaire inférieure à 40 cm<sup>2</sup>/mL, la pression augmente jusqu'à 20 mN/m pour l'aire minimale atteinte. Contrairement au film d'oxyde de graphène déposé à partir d'une solution préparée avec le méthanol comme solvant dont l'isotherme présente deux phases condensées (une phase de percolation des feuillets avant une phase plus condensée) à l'interface air-eau (Bonatout et al. [94]), le film de (OG)<sub>NMP</sub> ne présente qu'une seule phase condensée. Ainsi, le NMP semble avoir une influence sur la formation d'un film de Langmuir d'oxyde de graphène ce qui confirme la présence de NMP à l'interface air-eau. Il faut noter la présence d'une seule phase condensée pourrait être aussi due à la faible pression de surface atteinte lors de la compression du film. Pour confirmer la présence de feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air-eau, on se propose de réaliser des mesures BAM.

### 5.2.2.1 BAM

On étudie par la microscopie à angle de Brewster un film de (OG)<sub>NMP</sub> à l'interface air-eau. Des images sont enregistrées lors de la compression du film pour différentes pressions allant de 0 mN/m à 16 mN/m (Figure 5-13 et Figure 5-14).

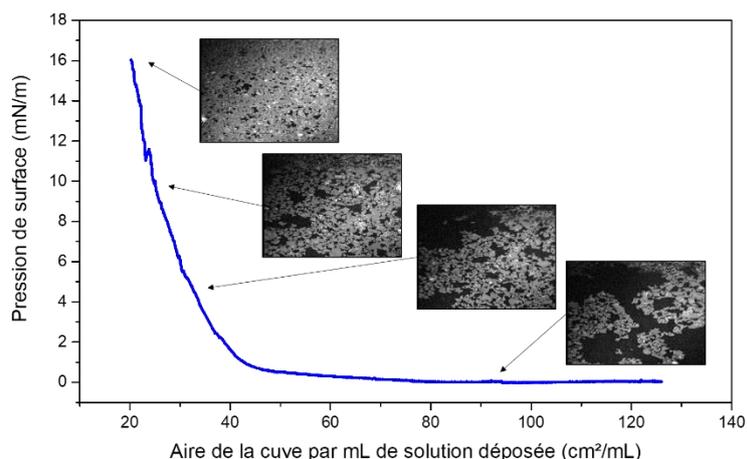


Figure 5-13 : Images BAM lors de la compression d'un film de  $(OG)_{NMP}$  à l'interface air/eau à 20 °C.

Pour des aires moléculaires supérieures à  $40 \text{ cm}^2/\text{mL}$  (Figure 5-14.a et b respectivement enregistrées à  $\pi = 1 \text{ mN/m}$  et  $\pi = 5 \text{ mN/m}$ ), on observe la présence de domaines gris. La résolution de la caméra est d'environ  $0,6 \mu\text{m}/\text{pixel}$  ce qui donne une taille de domaine des parties grises d'environ  $10 \mu\text{m}$ , compatible avec la taille typique d'un feuillet d'oxyde de graphène. Des feuillets d'oxyde de graphène sont donc observés à l'interface air-eau. On observe également des parties plus claires bien plus petites que les feuillets qui peuvent être assimilées à du NMP disposé dans le même plan que les feuillets d'oxyde de graphène en contact avec la sous-phase. Lorsque le film est comprimé pour des aires moléculaires inférieures à  $40 \text{ cm}^2/\text{mL}$ , la densité de feuillets augmente et les domaines de NMP sont toujours présents (Figure 5-14.c et 5-14.d respectivement enregistrées à  $\pi = 10 \text{ mN/m}$  et  $\pi = 18 \text{ mN/m}$ ).

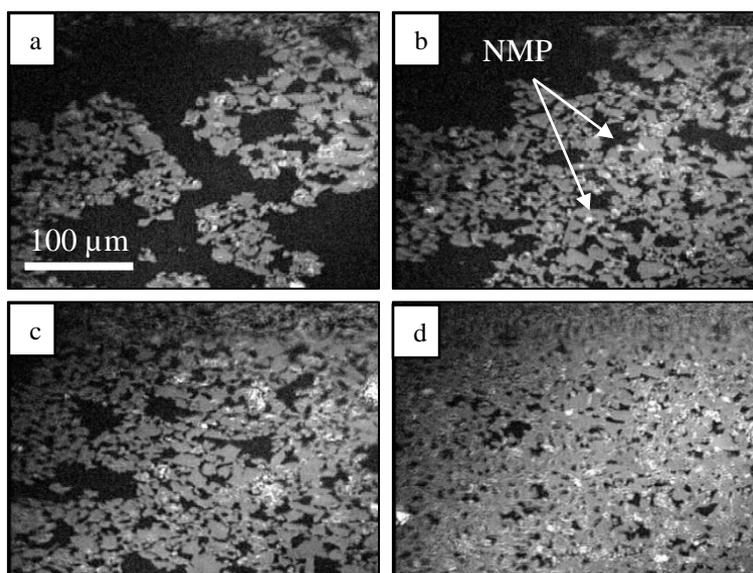


Figure 5-14 : Images BAM d'un film de  $(OG)_{NMP}$  à l'interface air-eau pour différentes pressions ; a :  $1 \text{ mN/m}$  ; b :  $5 \text{ mN/m}$  ; c :  $10 \text{ mN/m}$  ; d :  $16 \text{ mN/m}$ .

On souhaite à présent déterminer une éventuelle organisation des feuillets à l'échelle microscopique. Nous avons donc réalisé deux types de mesures de diffusion de rayons X sur synchrotron : des expériences de réflectivité des rayons X (XRR) et des mesures GIXD.

### 5.2.2.2 Réflectivité de rayons X

Voraobiev et al. [96] et Buchsteiner et al. [117] ont été les premiers à étudier par des mesures de réflectivité de neutrons et de diffusion de neutrons des films d'oxyde de graphène sur substrat solide. Ils ont montré la forte variation de la distance entre feuillets en fonction de l'humidité du milieu. Ils ont ainsi établi la présence de 1,4 molécules d'eau intercalées entre deux feuillets d'oxyde de graphène. Les molécules d'eau entre feuillets sont relativement stables du fait de fortes interactions entre l'eau et les feuillets d'oxyde de graphène, notamment par des liaisons hydrogène avec les oxygènes et les hydrogènes des groupements hydroxyle [97]. Bonatout et al. [94] ont étudié un film d'oxyde de graphène déposé à l'interface air/eau par la méthode des films de Langmuir. Le solvant de dépôt utilisé dans cette étude était du méthanol. Les auteurs ont montré que l'oxyde de graphène s'organise en bicouche à l'interface air/eau. Cette bicouche est composée de deux monocouches de feuillets, de rugosité, densité et épaisseur différentes. Enfin, Lee et al. [118] ont montré l'existence d'une force de répulsion entre deux feuillets d'oxyde de graphène en présence de NMP.

Nous avons effectué des mesures de réflectivité des rayons X (22 keV) sur la ligne ID10 de l'ESRF. Les spectres ont été réalisés sur un film de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  à l'interface air-eau, pour des pressions de surface variant de 1 mN/m à 18 mN/m (Figure 5-15). Le milieu étant humide, nous devons prendre en compte la présence de molécules d'eau à l'interface dans le modèle que nous choisissons pour ajuster les courbes de réflectivité obtenues. Ainsi, la maille élémentaire que nous utilisons est composée de  $\text{C}_2\text{OH}_{0,5} + 1,4 \times (\text{H}_2\text{O})$ . Nous avons commencé l'ajustement des spectres de réflectivité en modélisant le film par une monocouche de feuillets d'oxyde de graphène d'une épaisseur d'environ 1 nm. Ce modèle n'a pas permis d'ajuster correctement les spectres. Nous avons alors opté pour un modèle composé de deux couches de feuillets avec comme paramètres d'ajustement pour chaque couche, l'épaisseur, la densité et la rugosité. La Figure 5-15 présente les ajustements obtenus et la Figure 5-16, les profils de densité électronique associés.

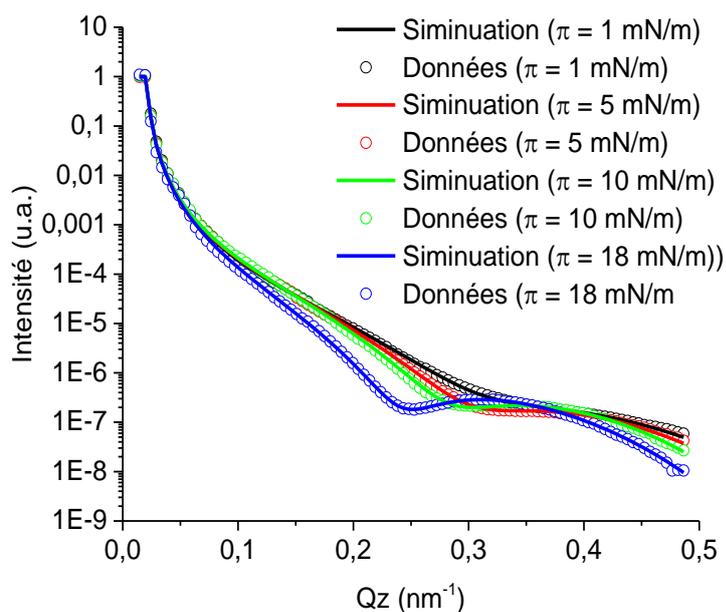


Figure 5-15 : Spectres XRR obtenus pour un film de  $(OG)_{NMP}$  à différentes pressions de surface comprises entre 1 mN/m et 18 mN/m.

Ainsi, nous avons pu suivre l'évolution de la densité des couches, de leur épaisseur et leur rugosité au cours de la compression du film. Nous distinguons alors deux monocouches : la couche 1 correspond à celle en contact avec l'eau tandis que la couche 2 correspond à celle en contact avec l'air. Quand la pression de surface augmente, la densité de la couche 1 reste constante à  $1,3 \text{ g/cm}^3$  tandis que diminuent son épaisseur de 1,2 nm à 1 nm et sa rugosité de 0,9 nm à 0,4 nm. Cela pourrait indiquer une réorganisation des feuillets parallèlement à l'interface réduisant l'épaisseur de la couche à l'épaisseur minimale des feuillets d'oxyde de graphène (1 nm). Simultanément, la densité de la couche 2 diminue de  $1,02 \text{ g/cm}^3$  à  $0,7 \text{ g/cm}^3$  alors que son épaisseur augmente de 0,8 nm à 1,4 nm ainsi que sa rugosité de 0,3 nm à 0,4 nm. Ainsi, la couche 2 devient plus épaisse et plus rugueuse que la couche 1 mais sa densité reste plus faible.

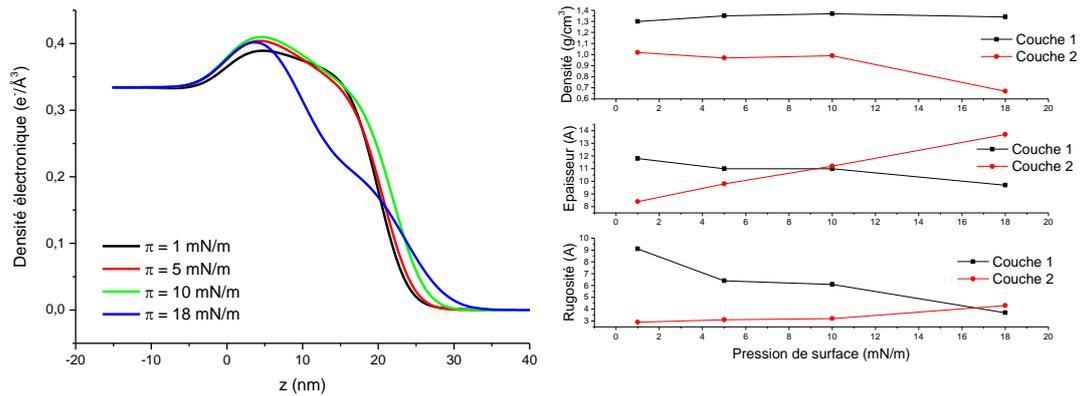
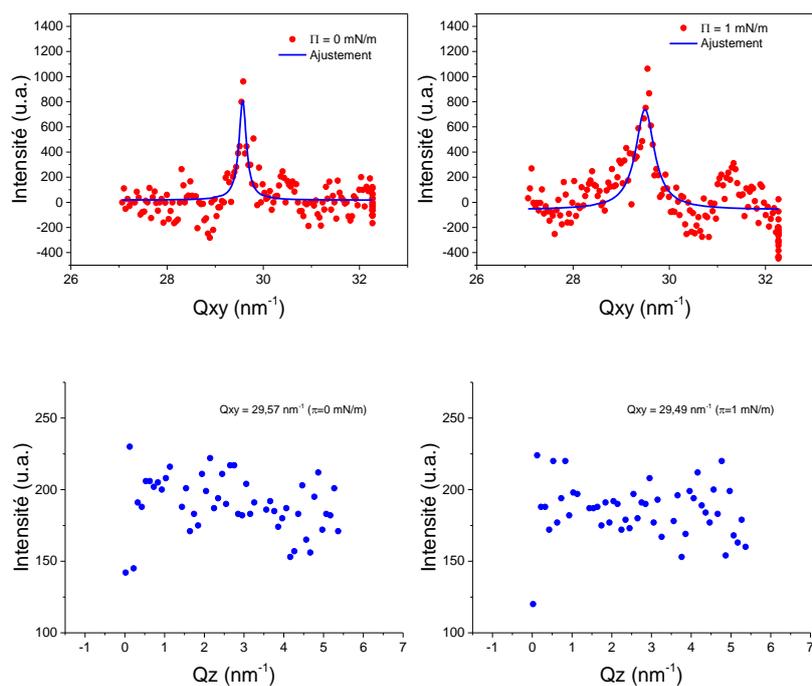


Figure 5-16 : Profils de densité électronique obtenus pour différentes pressions de surface allant de 1 mN/m à 18 mN/m (gauche) et évolution de la densité, l'épaisseur et la rugosité en fonction de la pression de surface (droite).

Ainsi, nous avons montré que les feuillets d'oxyde de graphène forment une bicouche à l'interface avec l'eau. Bonatout et al. [94] ont montré que la couche en contact avec l'air voyait sa densité diminuer, son épaisseur et sa rugosité augmenter avec l'augmentation de la pression de surface. Notre couche 2 suit le même comportement. Ces mêmes auteurs ont montré que la couche en contact avec l'eau voyait sa densité augmenter et son épaisseur rester constante. Nous obtenons des résultats contraires pour la couche 1 d'un film de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  : la densité de cette couche reste constante alors que son épaisseur diminue. Ces résultats pourraient être un effet du NMP. En effet, les feuillets de la couche 1 en contact avec l'eau peuvent potentiellement interagir avec le NMP dissous en sous-phase. Le NMP permettant une exfoliation spontanée des feuillets d'oxyde de graphène [118], il pourrait réduire les interactions interfeuillets et ainsi permettre la formation d'une monocouche parallèle à l'interface, réduisant ainsi l'épaisseur de la couche 1 à sa valeur minimale de 1 nm (épaisseur d'un feuillet d'oxyde de graphène).

### 5.2.2.3 GIXD à $\pi = 0$ et 1 mN/m

Les mesures de GIXD ont été réalisées sur la ligne SIRIUS de SOLEIL avec une énergie de 8 keV, pour une gamme de  $Q \in [27; 32] \text{ nm}^{-1}$ . La Figure 5-17 présente les spectres obtenus pour deux pressions, à 0 mN/m au lift-off et à 1 mN/m. Pour ces deux pressions, un pic de diffraction est observé, centré en  $Q_{xy} = 29,53 \text{ nm}^{-1}$ . Il s'agit du pic (10) d'un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,246 nm correspondant au paramètre de maille de la structure interne d'un feuillet de graphène [119]. L'intensité du pic est cependant trop peu intense pour pouvoir analyser son profil en  $Q_z$  et déterminer une épaisseur de la couche.



Pression (mN/m)	Indexation	$Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	Aire du pic
0	(10)	29,57	0,19	228
1	(10)	29,49	0,48	561

Figure 5-17 : Intensité diffractée en fonction de  $Q_{xy}$  (haut) et intégrée selon  $Q_z$  (milieu) pour  $\pi = 0$  mN/m (à gauche) et  $\pi = 1$  mN/m (à droite). Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des pics (bas).

Enfin, l'effet des rayons X sur la réduction des feuillets d'oxyde de graphène n'a pas été étudié. Afin d'observer l'organisation des feuillets d'oxyde de graphène, nous avons transféré les films sur substrat hydrophile Si/SiO<sub>2</sub>.

#### 5.2.2.4 AFM

Les mesures AFM présentées sur la Figure 5-18 correspondent à un film (OG)<sub>NMP</sub> transféré par la méthode de Langmuir-Blodgett inverse à une pression de 10 mN/m. Trois différents types de domaines sont observables (Figure 5-19). Les zones les plus sombres sur l'image topographique et les plus claires sur l'image de phase correspondent au substrat. Celui-ci est recouvert de feuillets de graphène d'une épaisseur d'environ 1,3 nm (Figure 5-19) compatible avec une monocouche et en accord avec les valeurs que nous avons obtenues des ajustements des spectres XRR. Nous observons également des domaines d'épaisseur d'environ 2,1 nm situés sur le substrat et dont la phase diffère de 6,8° avec celle des feuillets. Ces domaines pourraient être des agrégats de molécules de NMP présents entre les feuillets d'oxyde de graphène. Notons que nous n'observons pas de bicouche de feuillets. Cette absence de bicouche peut s'expliquer par le drainage durant le transfert des feuillets en contact avec l'air, plus hydrophobes que les feuillets au contact de l'eau comme le montre Bonatout et al. [94].

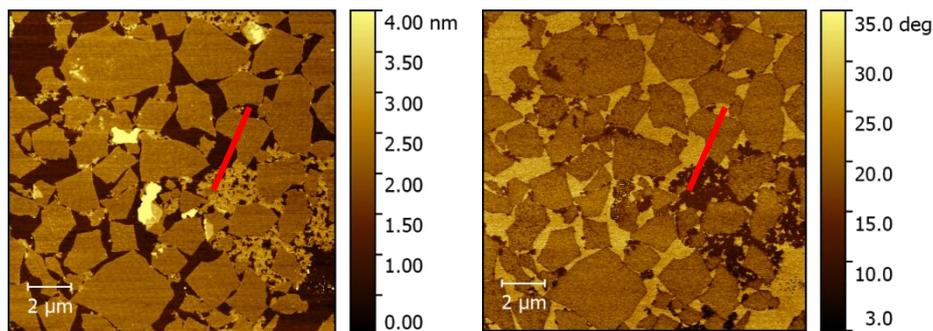


Figure 5-18 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film d'oxyde de graphène transféré par la procédure LB à  $\pi = 10$  mN/m.

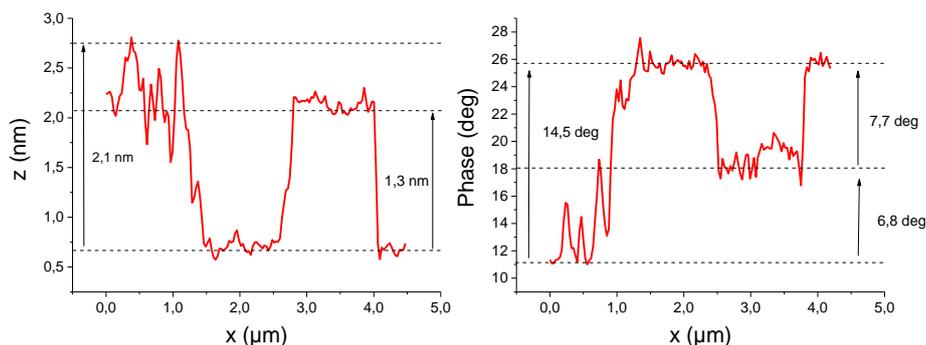


Figure 5-19 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 5-18.

### 5.2.2.5 Discussion

Nous avons étudié l'influence du NMP sur un film de Langmuir d'oxyde de graphène par différentes méthodes d'investigation de surface : isotherme  $\pi$ -A, microscopie à angle de Brewster, réflectivité et diffraction en incidence rasante des rayons X et microscopie à force atomique.

Les mesures d'isotherme et de microscopie à angle de Brewster ont permis de montrer que le NMP était un solvant permettant de déposer des feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air/eau. Une seule phase condensée a été observée sur l'isotherme alors que deux ont été mises en évidence dans le cas du film (OG)<sub>méthanol</sub>. Cette différence peut être attribuée à la présence de NMP à l'interface. Cependant, les aires de lift-off sont similaires pour les deux films.

Les mesures GIXD ont mis en évidence une organisation sur un réseau hexagonal des feuillets à l'interface eau-air. Cependant, la faible intensité des pics de diffraction n'a pas permis de confirmer la présence d'une bicouche ou d'une monocouche à l'interface.

Les mesures XRR ont permis de montrer l'existence d'une bicouche de feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air/eau quelle que soit la pression de surface du film. Il a aussi été montré que le NMP pouvait interagir avec les feuillets au contact de l'eau. Cependant,

l'organisation perpendiculairement à l'interface est similaire à celle obtenue pour un film de  $(OG)_{\text{méthanol}}$ .

Enfin, les images AFM ont montré une monocouche de feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur d'environ 1 nm sur le substrat solide. De plus, des agrégats de NMP ont été observés dans le même plan que les feuillets d'oxyde de graphène. La présence de ces agrégats et la non observation d'une bicouche suggèrent que seuls les feuillets en contact avec l'eau ont été transférés sur le substrat hydrophile. Les feuillets de la couche en contact avec l'air ont peut-être été drainés lors du transfert. L'utilisation de la méthode de transfère LS aurait pu pallier au drainage. Cependant la présence de feuillets dans la sous-phase ne nous aurait pas permis de transférer uniquement les feuillets de la couche de Langmuir. Par ailleurs, l'existence de cette couche supérieure (qui n'est pas en contact avec l'eau) dans un film de Langmuir à l'interface air-eau suggère que les feuillets qui la composent sont plus hydrophobes et donc de taille supérieure à ceux en contact avec l'eau. Cela pourrait alors expliquer pourquoi les images de microscopie à angle de Brewster réalisées sur un film sur sous-phase aqueuse présentent des feuillets de plus grande taille que ceux transférés sur substrat solide hydrophile et observés par AFM.

### 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'organisation à l'interface eau-air de films de liquide ionique et d'oxyde de graphène, réalisés à partir d'une solution préparée avec le solvant NMP. Nous avons pu caractériser l'organisation de ces films à l'interface air-eau.

Concernant le film de liquide ionique, l'utilisation du NMP comme solvant de dépôt influe sur l'organisation des molécules de liquide ionique à l'interface. Nous avons montré que le solvant NMP, de par sa solubilité dans l'eau, entraîne une partie du liquide ionique dans la sous-phase au moment du dépôt. De plus, nous avons montré qu'après compression du film, une partie du NMP reste présente dans la couche de liquide ionique et influence les structures formées. Ceci n'est pas le cas lorsque le solvant utilisé est le chloroforme.

Pour le film d'oxyde de graphène, l'utilisation du NMP comme solvant de dépôt n'a que peu d'influence sur l'organisation de la couche à l'interface air-eau. Hormis une phase condensée inexistante par rapport aux dépôts utilisant le méthanol comme solvant, l'oxyde de graphène forme la même structure bicouche à l'interface air-eau.

En conclusion, le NMP est utilisable comme solvant pour les deux espèces afin de réaliser un film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène à l'interface air-eau. Cependant, il faudra prendre en compte son influence sur l'organisation du liquide ionique et en particulier sa présence dans la couche.

## 6 Organisation à l'interface liquide-air des films mixtes oxyde de graphène et liquide ionique pour différentes concentrations en oxyde de graphène

Dans cette partie, nous avons étudié les films mixtes de  $(OG)_{NMP}$  et de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$ . Ibrahim [6] a étudié ce système pour des concentrations fixes des solutions des deux espèces chimiques (OG et LI) dans le NMP. Nous nous proposons ici d'étudier ces films mixtes pour une concentration fixée en liquide ionique  $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et des concentrations en oxyde de graphène variables :  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL,  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL.

### 6.1 Isothermes des films mixtes

Nous avons réalisé des solutions mixtes d'oxyde de graphène et de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  selon le protocole suivant : la solution mère d'oxyde de graphène provient de Sigma Aldrich, c'est une dispersion d'OG en solution dans l'eau à une concentration de 6,2 mg/mL. A partir de cette solution, on prépare une solution fille dans le NMP à des concentrations de 0,02 mg/mL à 0,12 mg/mL. La solution de liquide ionique est élaborée grâce à une poudre provenant de Iolitec de masse molaire  $M_{LI} = 643,79$  g/mol solubilisée dans le NMP à une concentration de 0,144 mg/mL. Ces solutions ont été soniquées pendant 45 minutes à température ambiante, mélangées à volume égal puis agitées mécaniquement pendant 24 heures. On obtient ainsi une dispersion mixte de liquide ionique de concentration 0,072 mg/mL et d'oxyde de graphène dont la concentration varie de 0,01 mg/mL à 0,06 mg/mL en solution dans le NMP. Nous réalisons ensuite une étude thermodynamique de ces solutions en déposant un volume de 340  $\mu$ L à l'interface air-eau dans une cuve de Langmuir de 196 cm<sup>2</sup> puis nous comprimons à une vitesse de 3 cm<sup>2</sup>/min à une température de 20 °C. La Figure 6-1 : présente l'évolution du comportement thermodynamique des films mixtes pour différentes concentrations en oxyde de graphène. L'isotherme  $\pi - A$  ainsi que l'évolution en fonction de l'aire de la cuve de l'inverse de la compressibilité au cours de la compression sont reportés pour chaque film.

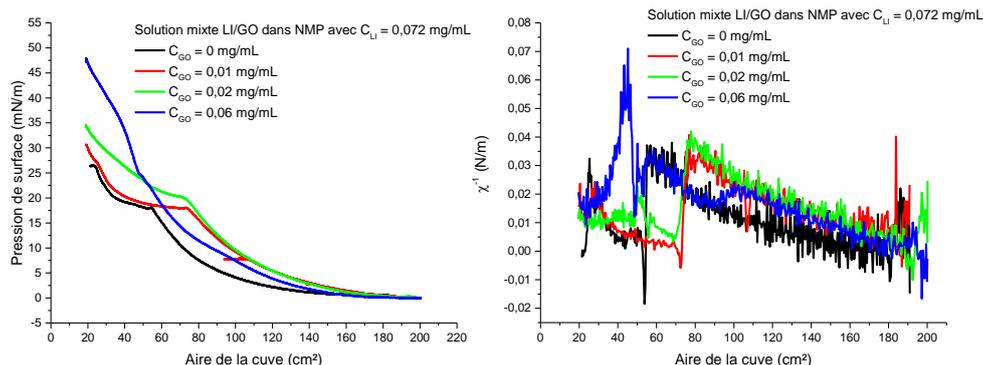


Figure 6-1 : isothermes  $\pi - A$  (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) à 20 °C de films mixtes d'oxyde de graphène et de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  formés à l'interface air/eau, à partir du dépôt de solutions de ces espèces dans le NMP de différentes concentrations en oxyde de graphène.

On observe sur la Figure 6-1 une modification du comportement thermodynamique du film en fonction de la concentration d'oxyde de graphène. Pour une concentration  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL, la pression du film est nulle pour des aires supérieures à 184 cm<sup>2</sup>, indiquant un plateau de transition de phase entre une phase diluée et une phase dense. Dans la phase dense, comprise entre des aires de 184 cm<sup>2</sup> et 77 cm<sup>2</sup>, la pression de surface augmente de  $\pi = 0$  mN/m à  $\pi = 20$  mN/m. La compressibilité de cette phase vaut  $\chi = 30$  m/N ( $\chi^{-1} = 0,033$  N/m) en accord avec celle d'une phase LE. A partir d'une aire de 77 cm<sup>2</sup> et jusqu'à 42 cm<sup>2</sup>, on observe un second plateau de transition quasi-horizontale dont la pression est de l'ordre de 20 mN/m. Puis la pression augmente de 22 mN/m à 27 mN/m pour une aire variant de 42 cm<sup>2</sup> à 28 cm<sup>2</sup>, indiquant une nouvelle phase condensée. Cette phase apparaît plus compressible que la première phase dense, avec une valeur  $\chi = 50$  m/N ( $\chi^{-1} = 0,02$  N/m). Le passage du système en couche 3D (collapse du liquide ionique) pourrait expliquer cette augmentation non physique de compressibilité. En effet, il faudrait dans ce cas considérer l'épaisseur du film  $e$  et calculer une compressibilité pour un film à 3 dimensions (couche 3D) à partir de celle à 2 dimensions :  $\chi_{3D} = e \times \chi_{2D}$ . A une aire de 28 cm<sup>2</sup>, on observe un changement de pente, indiquant que le film pourrait transiter vers une nouvelle phase dense.

Pour une concentration en oxyde de graphène de  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL, l'isotherme du film mixte a une allure similaire à la précédente. La première phase dense de compressibilité  $\chi = 28$  m/N ( $\chi^{-1} = 0,038$  N/m) est de type LE. Elle est suivie d'un plateau plus court (compris entre 75 et 57 cm<sup>2</sup>) et dont la pression, 22 mN/m environ, est un peu plus élevée que celle du plateau de l'isotherme d'un film mixte avec une concentration  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL. La deuxième phase condensée comprise en 57 cm<sup>2</sup> et 20 cm<sup>2</sup> pour une pression allant de 23 mN/m à 36 mN/m conduit à une valeur de compressibilité de  $\chi = 91$  m/N ( $\chi^{-1} = 0,011$  N/m). Il pourrait s'agir d'une couche 3D avec le collapse du liquide ionique, ce qui expliquerait là encore, cette valeur non réaliste de compressibilité si on la compare à celle de la première phase dense.

Enfin pour une concentration en oxyde de graphène de  $C_{OG} = 0,06 \text{ mg/mL}$ , la première phase dense est également de type LE, avec une compressibilité  $\chi = 30 \text{ m/N}$  ( $\chi^{-1} = 0,033 \text{ N/m}$ ). Elle s'étend de  $184 \text{ cm}^2$  jusqu'à  $52 \text{ cm}^2$ , pour une pression augmentant de 0 à  $23 \text{ mN/m}$ . Le plateau de transition est court et pentu, compris entre des aires de  $52 \text{ cm}^2$  et  $47 \text{ cm}^2$ , et a une pression de l'ordre de  $25 \text{ mN/m}$ .

La valeur de l'aire du lift-off semble indépendante de la quantité d'oxyde de graphène à l'interface. A ce stade, nous pouvons faire deux hypothèses : la première est que le dépôt d'oxyde de graphène via des solutions plus concentrées n'entraîne pas l'augmentation du nombre de feuillets à l'interface. La seconde est l'existence d'une ségrégation verticale entre les feuillets d'oxyde de graphène et le liquide ionique, l'aire du lift-off est alors uniquement due aux molécules de liquide ionique (on rappelle que  $C_{LI}$  est fixée). Cependant, l'aire de début du collapse du liquide ionique décroît avec la concentration en oxyde de graphène de la solution déposée, passant de  $77 \text{ cm}^2$  à  $56 \text{ cm}^2$  pour des concentrations respectives  $C_{OG} = 0,01 \text{ mg/mL}$  et  $C_{OG} = 0,06 \text{ mg/mL}$ . La concentration de liquide ionique dans la solution étant fixée, cette variation d'aire peut être reliée à la densité de feuillets à l'interface qui augmente avec  $C_{OG}$ , ce qui nous permet de rejeter la première hypothèse et de retenir la possibilité d'une ségrégation verticale entre le liquide ionique et l'oxyde de graphène. Comme l'aire du lift-off ne varie pas quelle que soit la quantité d'oxyde de graphène à l'interface, nous supposons alors qu'avant la pression de collapse, les films composés d'une couche d'oxyde de graphène recouvrant partiellement une couche de liquide ionique en contact avec la sous-phase. Cette interprétation est en accord avec les résultats de Ibrahim [6] qui a montré qu'à l'interface avec l'eau et à pression nulle, le film mixte forme une bicouche composée d'une monocouche de liquide ionique en contact avec l'eau et de feuillets d'oxyde de graphène en contact avec l'air.

La nature du collapse des molécules de liquide ionique est encore indéterminée. Il pourrait s'agir de liquide ionique qui collapse en couche 3D, de molécules de liquide ionique qui collapent sur les feuillets d'oxyde de graphène ou bien d'une combinaison de ces deux phénomènes (Figure 6-2). L'augmentation de la concentration  $C_{OG}$  et par conséquent de la densité de feuillets d'oxyde de graphène recouvrant le liquide ionique augmente la pression du plateau associé au collapse et diminue sa longueur. Il semble donc que les feuillets d'OG stabilisent le film à l'interface air-eau.

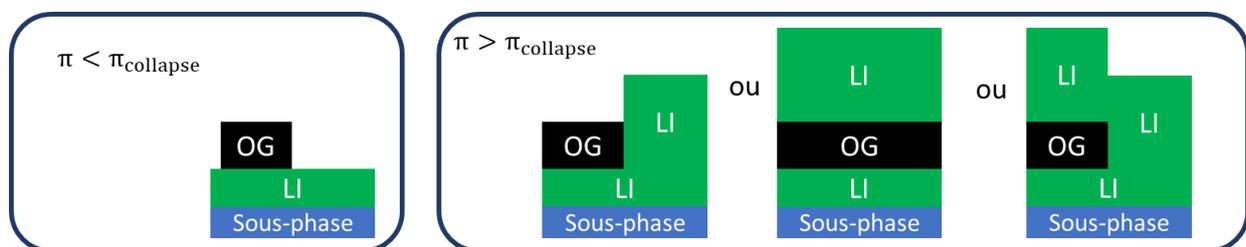


Figure 6-2 : Schéma potentiel de l'organisation du film mixte d'oxyde de graphène (OG) et de liquide ionique (LI) avant et après la pression de collapse.

Dans la suite nous allons observer ces films mixtes par la microscopie à angle de Brewster pour les trois concentrations d'oxyde de graphène définies précédemment afin d'étudier l'organisation du liquide ionique et des feuillets d'oxyde de graphène à l'interface.

## 6.2 Microscopie à Angle de Brewster des films mixtes

Nous étudions l'évolution de la formation des différentes phases qui composent les films de Langmuir des films mixtes d'oxyde de graphène et de liquide ionique (avec le NMP comme solvant de la solution de dépôt) pour différentes concentrations en oxyde de graphène. Les mesures BAM ont été réalisées lors de la compression des films, pour des pressions allant de  $\pi = 0$  mN/m à  $\pi = 30$  mN/m (Figure 6-3, Figure 6-5 et Figure 6-7).

### 6.2.1 $C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,01$ mg/mL

La Figure 6-3 présente l'évolution  $\pi(A)$  du film mixte d'oxyde de graphène ( $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL). A basse pression ( $\pi = 0$  mN/m, Figure 6-4.a), une phase noire est visible qui pourrait correspondre à la phase LE du liquide ionique. De plus des petits domaines plus clairs sont observables pouvant correspondre aux feuillets d'oxyde de graphène ou à des agrégats de NMP (domaines blancs). Avec la compression du film avant le collapse ( $\pi = 15$  mN/m, Figure 6-3), le nombre de ces petits domaines augmente (Figure 6-4.b). Après le collapse du film ( $\pi = 25$  mN/m, Figure 6-3), ces domaines sont encore plus nombreux et coexistent avec des domaines plus sombres et plus grands (d'une centaine de micromètres) que l'on peut assimiler à des couche 3D de liquide ionique (Figure 6-4.c). En effet, la forme de ces domaines est semblable à celle des domaines observés sur des films purs de  $(LI)_{NMP}$  et  $(LI)_{CHCl_3}$  après le plateau de collapse.

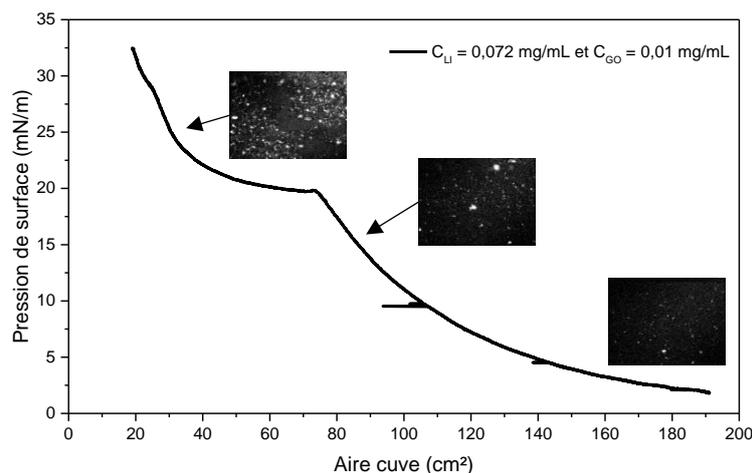


Figure 6-3 : Images BAM lors de la compression d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution préparée avec le NMP –  $T = 20^\circ\text{C}$ .

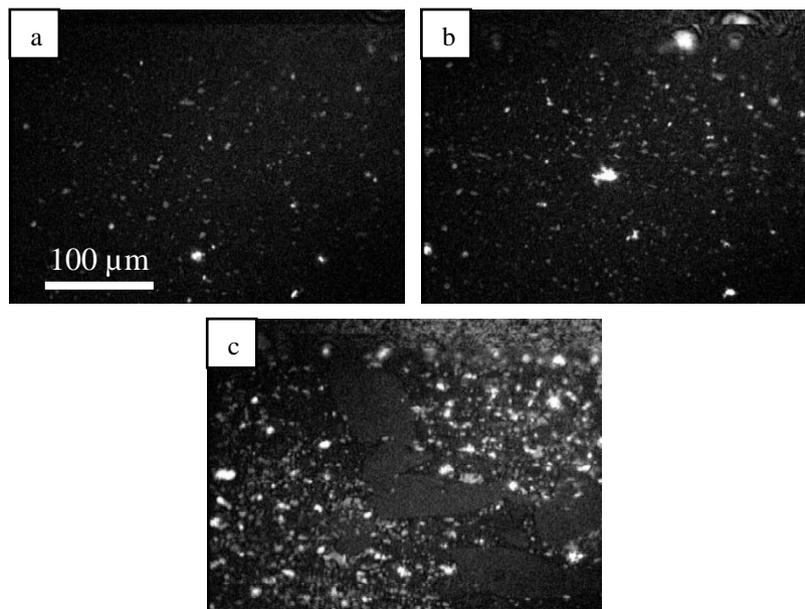


Figure 6-4 : Images BAM lors de la compression d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution préparée avec le NMP, pour différentes pressions ; a : 0 mN/m ; b : 15 mN/m ; c : 25 mN/m.

### 6.2.2 $C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,02$ mg/mL

La Figure 6-5 présente l'évolution du film mixte d'oxyde de graphène ( $C_{OG} = 0,02$  mg/mL) et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL). A basse pression ( $\pi = 0$  mN/m, Figure 6-5), des petits domaines apparaissant clairs sont visibles sur un fond noir (Figure 6-6.a). Cette image est similaire à celle de la Figure 6-4.a. Ils sont plus nombreux que sur la Figure 6-4.a enregistrée dans les mêmes conditions thermodynamiques (même pression et même aire). On peut donc penser que ces domaines correspondent bien aux feuillets d'oxyde de graphène et à des agrégats de NMP puisque la concentration  $C_{OG}$  est plus importante. Le fond noir pourrait être la phase LE de liquide ionique. Avec la compression du film avant le collapse ( $\pi = 15$  mN/m), le nombre de ces petits domaines augmente (Figure 6-6.b). Après le collapse du film ( $\pi = 25$  mN/m et  $\pi = 30$  mN/m), des domaines avec différents niveaux de gris sont visibles qui pourraient correspondre à des domaines mixtes de liquide ionique, d'oxyde de graphène et de NMP (Figure 6-6.c et d). En revanche, nous n'observons pas de grands domaines (d'une centaine de micromètres) assimilables au collapse du liquide ionique sur lui-même (couche 3D de LI).

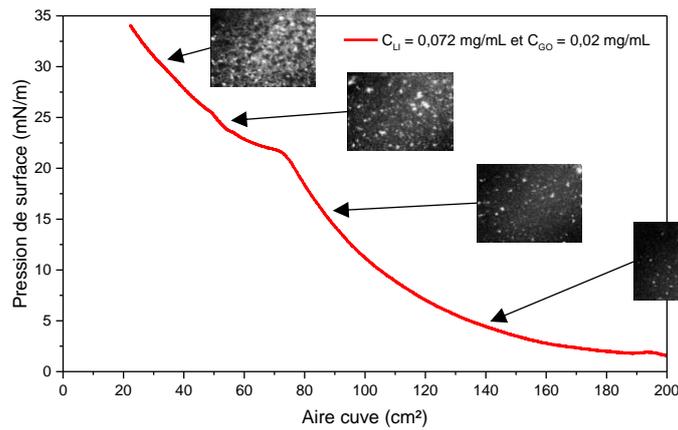


Figure 6-5 : Isotherme  $\pi - A$  de la compression d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{GO} = 0,02$  mg/mL) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution préparée avec le NMP -  $T = 20^\circ\text{C}$ .

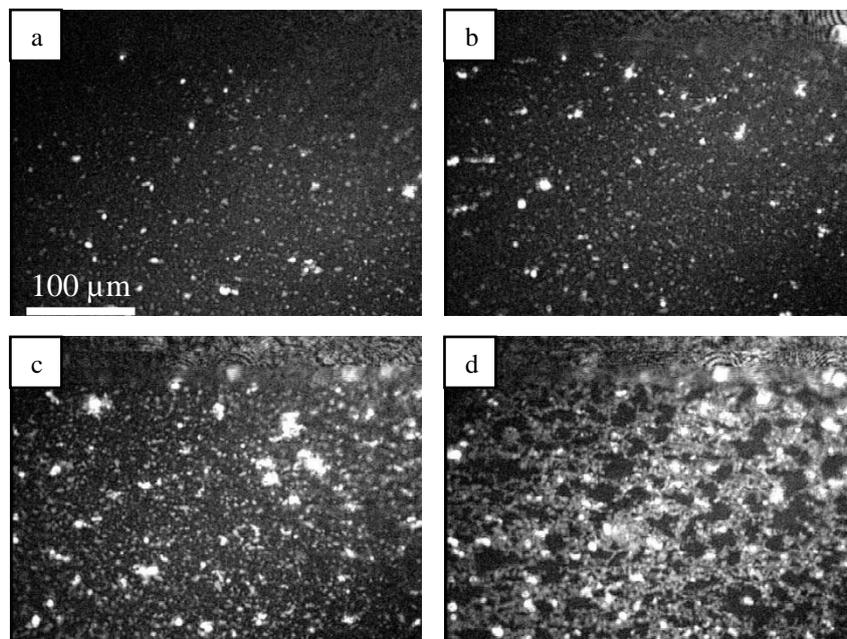


Figure 6-6 : Images BAM lors de la compression d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution préparée avec le NMP, pour différentes pressions ; a : 0 mN/m ; b : 15 mN/m ; c : 25 mN/m d : 30 mN/m.

### 6.2.3 $C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,06$ mg/mL

La Figure 6-7 présente l'évolution du film mixte d'oxyde de graphène ( $C_{GO} = 0,06$  mg/mL) et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL). A basse pression ( $\pi = 0$  mN/m), nous observons comme dans les deux cas précédents, des petits domaines clairs sur fond noir (Figure 6-8.a) que nous attribuons à des feuillets d'oxyde de graphène avec la présence d'agrégats de NMP et à une phase LE de liquide ionique. A la compression du film, les images enregistrées avant collapse ( $\pi = 15$  mN/m, Figure 6-8.b) et après collapse ( $\pi = 30$  mN/m,

Figure 6-8.c) sont similaires à celles obtenues sur le film précédent et nous permettent d'aboutir aux mêmes conclusions (absence de couche 3D de LI).

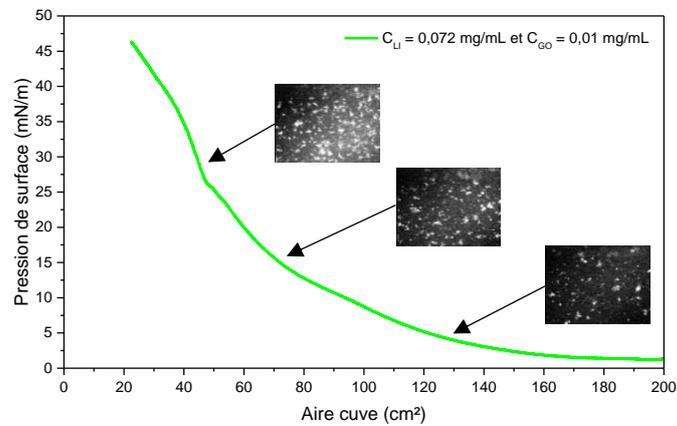


Figure 6-7 : Isotherme  $\pi(A)$  de la compression d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution préparée avec le NMP –  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

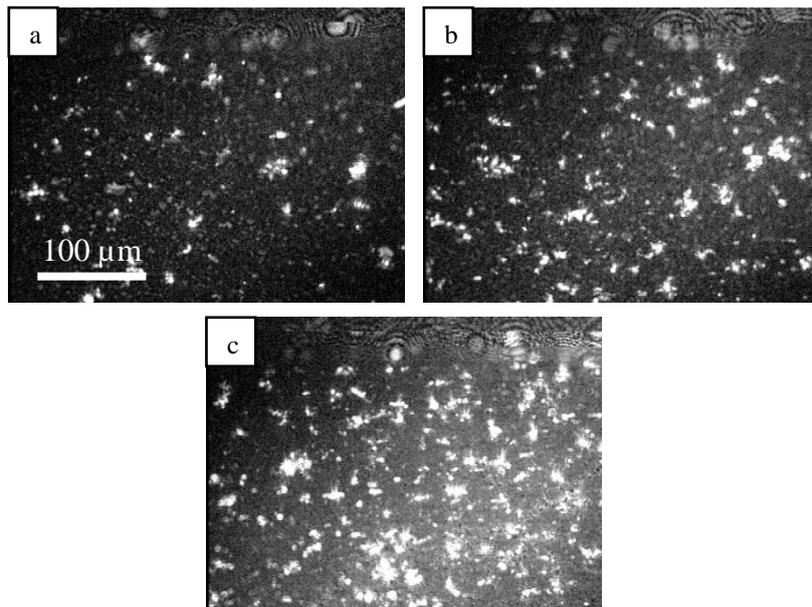


Figure 6-8 : Images BAM lors de la compression d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL) formé à partir du dépôt à la surface de l'eau d'une solution préparée avec le NMP, pour différentes pressions ; a : 0 mN/m ; b : 15 mN/m ; c : 30 mN/m.

#### 6.2.4 Discussion

Nous avons étudié par microscopie à angle de Brewster des films pour différentes concentrations en oxyde de graphène. Avant le collapse, les images obtenues sont similaires. Les domaines observés pourraient correspondre à des feuillets d'oxyde de graphène et des agrégats de NMP coexistant avec une phase LE de liquide ionique. Après le plateau de collapse, pour un film formé avec une solution de concentration en oxyde de graphène  $C_{OG} =$

0,01 mg/mL et en liquide ionique  $C_{LI} = 0,072$  mg/mL, différents domaines coexistent : un premier type de domaines pourrait correspondre à une couche 3D de liquide ionique seul (comme cela a été mis en évidence avec les images BAM du film de liquide ionique seul en présence de NMP). En effet, ces domaines mesurent près de 100  $\mu\text{m}$  dans les deux cas. Un second type de domaines pourrait être assimilé à un collapse mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène. Pour une concentration en oxyde de graphène supérieure ou égale à  $C_{GO} = 0,02$  mg/mL et en liquide ionique  $C_{LI} = 0,072$  mg/mL, le film semble être composé très majoritairement de molécules de liquide ionique qui collapsent sur les feuillets d'oxyde de graphène.

Pour affirmer ces résultats, nous réalisons des transferts des films par la méthode de LSi sur des substrats hydrophile Si/SiO<sub>2</sub> afin d'étudier leur organisation par AFM.

### **6.3 Mesures AFM sur des films mixtes transférés par la méthode Langmuir-Schaefer inversée (LSi)**

Les images AFM de topographie et de phase présentées dans cette partie ont été réalisées sur des films mixtes d'oxyde de graphène et de liquide ionique transférés sur substrat hydrophile (Si/SiO<sub>2</sub>) par la méthode de Langmuir Schaeffer. Les mesures AFM ont été faites en mode intermittent.

#### **6.3.1 $C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,01$ mg/mL**

##### **6.3.1.1 Avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 15$ mN/m)**

La Figure 6-9 présente les images AFM de topographie et de phase d'un film mixte transféré à une pression de 15 mN/m. La figure 6-10 regroupe les profils associés selon la direction repérée par les traits rouges sur les images de la Figure 6-9. On distingue des domaines d'une épaisseur de 1 nm et dont la forme angulaire permet de les identifier à des feuillets d'oxyde de graphène. La valeur de l'épaisseur suggère qu'ils ne sont pas recouverts de molécules de liquide ionique. De plus le contraste de phase nul indique que la nature de ces domaines est identique. Cependant, il est peu probable que le fond de l'image corresponde à des feuillets d'oxyde de graphène. Il pourrait s'agir d'une couche de liquide ionique en phase liquide expansé dont la phase n'est pas suffisamment discernable des feuillets. Enfin, des agrégats d'environ 9 nm de hauteur peuvent être signe de la présence de NMP dans la couche. En effet, la pression de surface est trop faible pour s'attendre à y observer des domaines de collapse de molécules de liquide ionique de plusieurs nanomètres d'épaisseur.

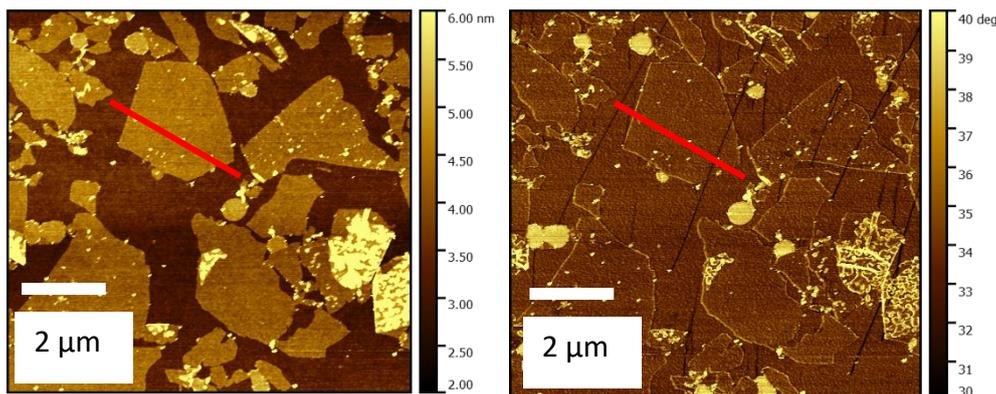


Figure 6-9 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0,01 \text{ mg/mL}$ ) transféré par la procédure LSi à  $\pi = 15 \text{ mN/m}$ .

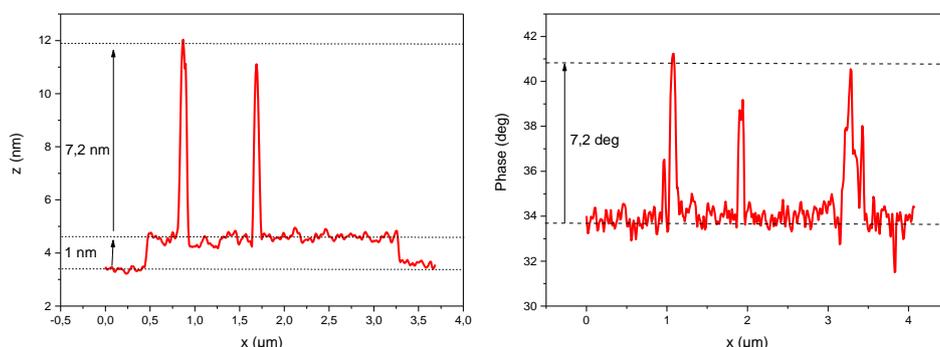


Figure 6-10 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 6-9.

### 6.3.1.2 Après le plateau de transition de phase ( $\pi = 25 \text{ mN/m}$ )

La Figure 6-11 présente les images AFM de topographie et de phase d'un film mixte transféré à une pression de  $25 \text{ mN/m}$ , supérieure à celle du plateau de transition vers le collapse. La Figure 6-12 regroupe les profils associés selon la direction repérée par les traits rouges sur les images de la Figure 6-11. Les zones des images caractérisées par une phase de  $26,8^\circ$  (phase de couleur claire) peuvent être attribuées au substrat de silicium ( $\text{Si/SiO}_2$ ). Une couche d'épaisseur de  $4,1 \text{ nm}$ , ce qui est plus grand que la longueur d'une chaîne alkyle de 20 carbones ( $2,6 \text{ nm}$ ), recouvre la surface du substrat. Cette couche peut donc être attribuée à un film de liquide ionique qui a collapsé. Pour finir, une seconde couche d'épaisseur  $5,0 \text{ nm}$  ( $3,2 \text{ nm} + 1,8 \text{ nm}$ ) est visible. Elle semble correspondre à la superposition de deux couches distinctes. La première, en contact avec le silicium mesure  $1,8 \text{ nm}$  d'épaisseur et est déphasée de  $46^\circ$  par rapport à la couche de liquide ionique indiquant une nature différente. La seconde d'une épaisseur de  $3,2 \text{ nm}$  a la même phase que la couche de liquide ionique. Ainsi, il semble que cette seconde couche corresponde à une monocouche de liquide ionique recouvrant la première couche. L'ensemble a une géométrie laissant penser que des feuillets de graphène sont présent dans la couche en contact avec le silicium. Or, nous avons vu qu'elle mesurait  $1,8 \text{ nm}$  d'épaisseur. Cette épaisseur est trop grande devant celle d'un feuillet ( $1 \text{ nm}$ ). Cependant, il

pourrait s'agir d'une couche d'oxyde de graphène de 1 nm d'épaisseur recouvrant une couche de liquide ionique de 0,8 nm d'épaisseur en contact avec le silicium et qui ne serait donc pas visible en AFM.

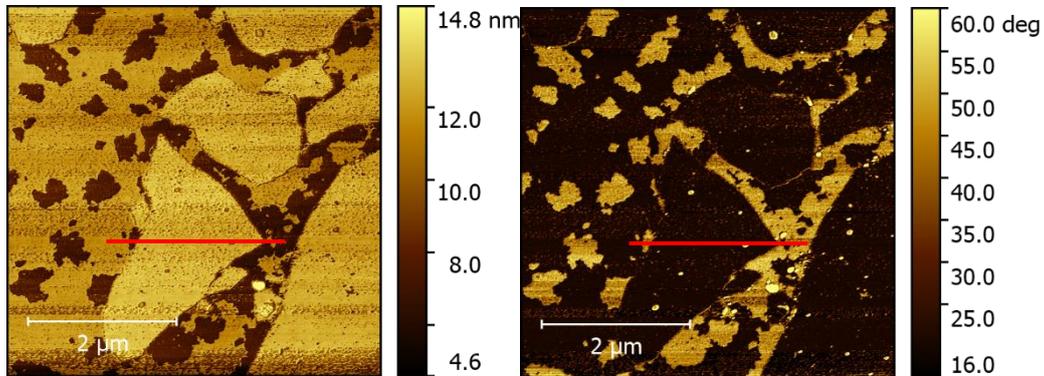


Figure 6-11 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) à pression  $\pi = 25$  mN/m

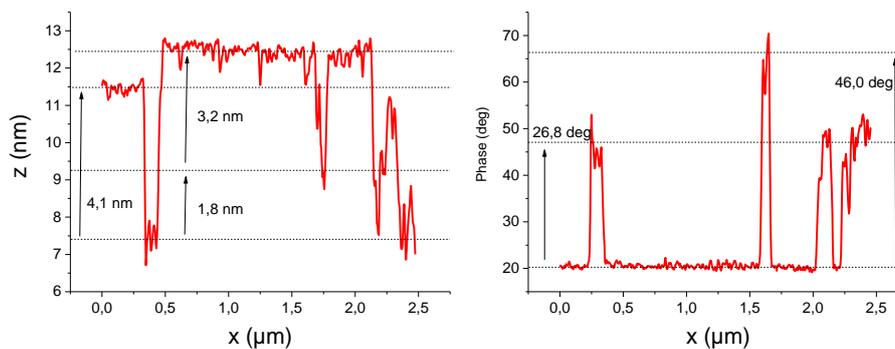


Figure 6-12 : Profil topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) à pression  $\pi = 25$  mN/m.

### 6.3.2 $C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,02$ mg/mL

#### 6.3.2.1 Avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 15$ mN/m)

La Figure 6-13 représente les images AFM en topographie et en phase d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique transféré à une pression inférieure à la pression de transition de phase ( $\pi = 15$  mN/m). Elle montre la présence de feuillets d'oxyde de graphène déposés sur une couche de liquide ionique en phase liquide expansé. Des couches d'épaisseur environ 1,7 nm disposées au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène et décalées en phase de  $28^\circ$  peuvent correspondre à un début de molécules en couche sur l'oxyde de graphène ou à des agrégats de NMP.

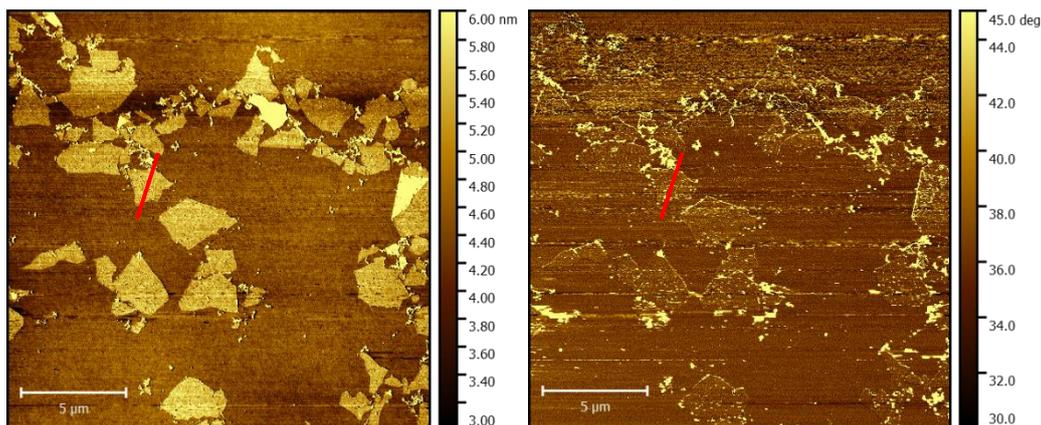


Figure 6-13 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{GOG} = 0,02$  mg/mL) transféré par la procédure LSi à  $\pi = 15$  mN/m.

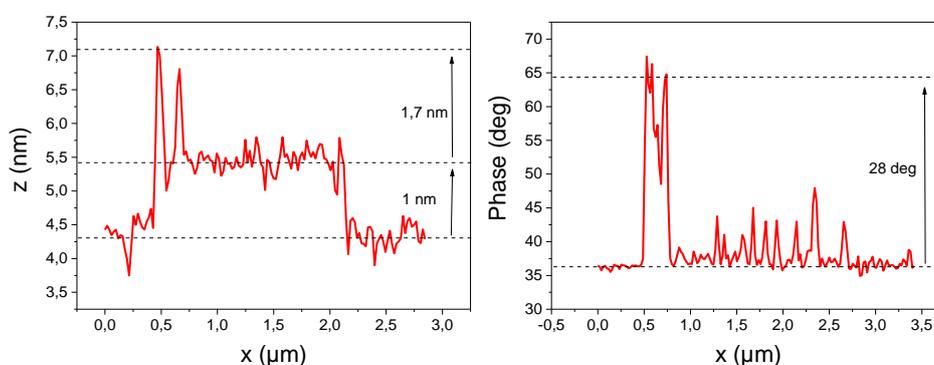


Figure 6-14 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 6-13.

### 6.3.2.2 Après le plateau de transition de phase ( $\pi = 25$ mN/m)

La Figure 6-15 présente les images AFM en topographie et en phase d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique transféré à une pression supérieure à la pression de transition de phase ( $\pi = 25$  mN/m). On distingue des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm sur lesquels est disposée une couche épaisseur d'environ 3 nm qui peut donc être attribuée au liquide ionique. L'absence de contraste de phase entre ces couches de liquide ionique et le fond de l'image suggère que le fond de l'image est de même nature. Ainsi, le fond ne serait pas le substrat de silicium mais une couche de liquide ionique corroborant les résultats à basse pression.

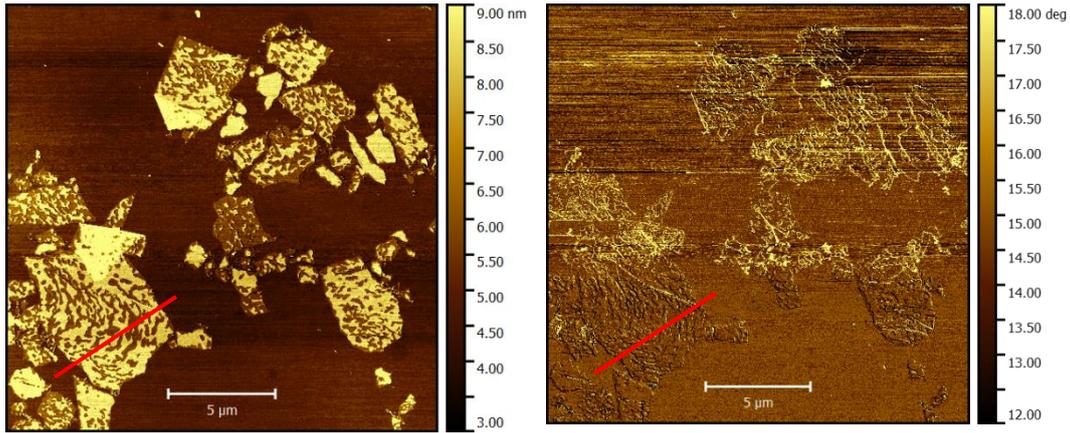


Figure 6-15 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0.072\text{mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.02\text{ mg/mL}$ ) transféré par la procédure LSi à  $\pi = 25\text{ mN/m}$ .

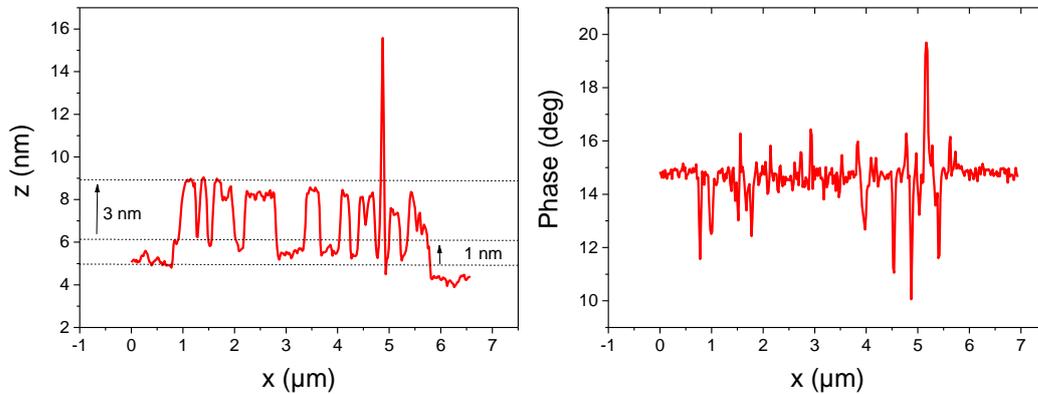


Figure 6-16 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 6-15.

### 6.3.3 $C_{LI} = 0,072\text{ mg/mL}$ et $C_{OG} = 0,06\text{ mg/mL}$

#### 6.3.3.1 Avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 15\text{ mN/m}$ )

La Figure 6-17 présente les images AFM de topographie et de phase d'un film mixte transféré à une pression de  $15\text{ mN/m}$ , inférieure à celle du plateau de transition vers le collage. La Figure 6-18 regroupe les profils associés selon la direction repérée par les traits rouges sur les images de la Figure 6-17. On observe à nouveau des feuillets d'oxyde de graphène d'une épaisseur de  $1\text{ nm}$  par rapport à la couche recouvrant le substrat que nous pouvons assimiler à un film de liquide ionique. Là encore, la différence de phase entre le film de liquide ionique et les feuillets d'oxyde de graphène est très faible ( $1,7^\circ$ ).

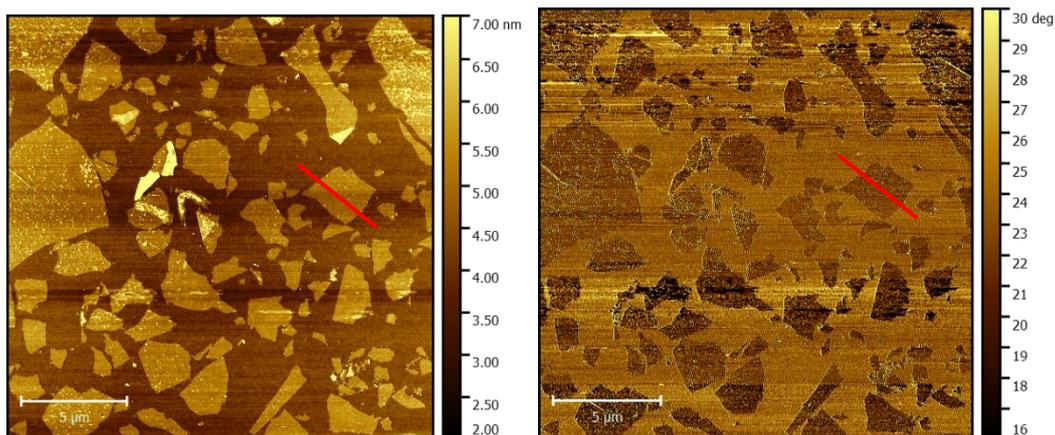


Figure 6-17 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072\text{mg/mL}$  et  $C_{OG} = 0,02\text{ mg/mL}$ ) transféré par la procédure LSi à  $\pi = 15\text{ mN/m}$ .

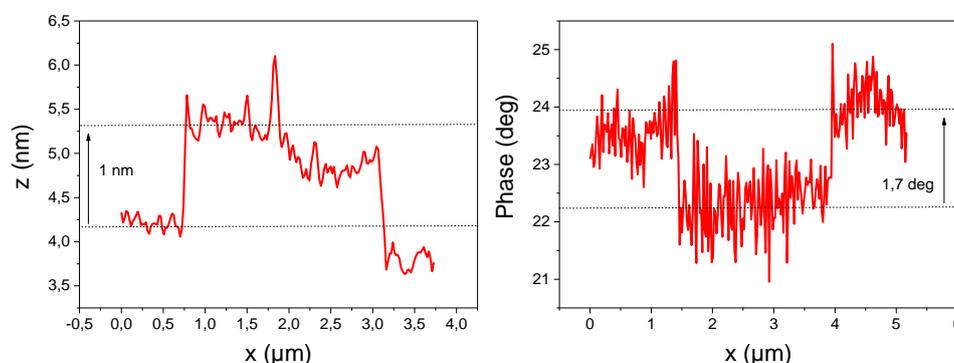


Figure 6-18 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 6-17.

### 6.3.3.2 Après le plateau de transition de phase ( $\pi = 28\text{ mN/m}$ )

La Figure 6-19 présente les images AFM de topographie et de phase d'un film mixte transféré à une pression de  $28\text{ mN/m}$ , supérieure à celle du plateau de transition vers le collapse. La Figure 6-20 regroupe les profils associés selon la direction repérée par les traits rouges. Nous observons des feuillets d'épaisseur  $1\text{ nm}$  qui recouvrent presque la totalité du substrat, ce qui est à corrélée avec l'augmentation de la concentration en oxyde de graphène dans la solution utilisée. De plus, on observe sur cette couche, une couche d'épaisseur  $2,4\text{ nm}$  du même ordre de grandeur que la longueur d'une chaîne alkyle de 20 carbones ( $2,6\text{ nm}$ ). Ainsi, après la transition de phase, une partie du liquide ionique migre sur les feuillets de GO. Pour finir, il n'y a pas de contraste de phase entre le fond de l'image AFM et la couche de liquide ionique déposé sur les feuillets ce qui indiquerait que le fond est composé lui aussi de liquide ionique.

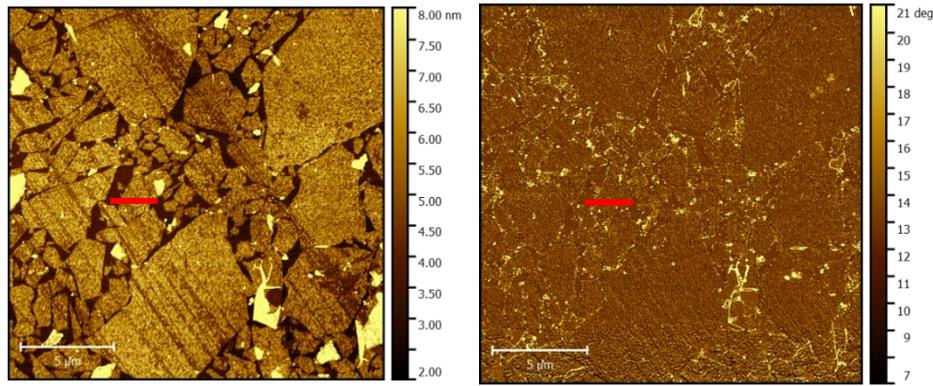


Figure 6-19 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL) transféré par la procédure LSi à  $\pi = 28$  mN/m.

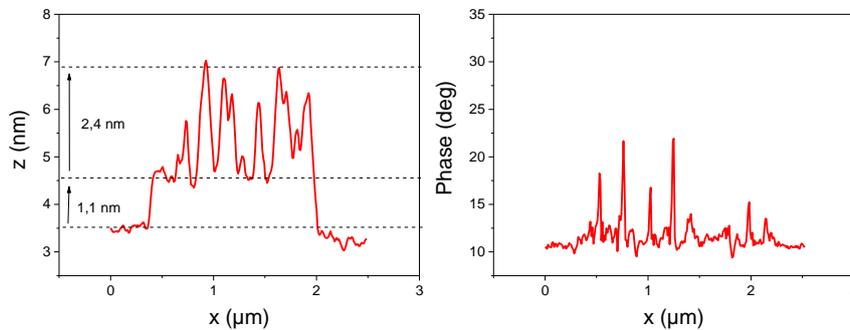


Figure 6-20 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon la direction repérée par les traits rouges sur les images AFM présentées sur la Figure 6-19.

### 6.3.4 Discussion sur les images AFM

Quelle que soit la concentration d'oxyde de graphène dans la solution de dépôt, les films mixtes transférés avant le plateau de collapse montrent qu'une couche recouvre le substrat de silicium. Nous l'identifierons à une monocouche de liquide ionique. Celle-ci est elle-même partiellement recouverte de feuillets d'oxyde de graphène. Le transfert ayant été réalisé selon la procédure LSi, on peut en déduire qu'à l'interface eau-air, le film mixte est constitué d'une couche de liquide ionique en phase liquide expansé au contact de l'eau et de feuillets d'oxyde de graphène en contact avec l'air.

Après le plateau de transition de phase. La composition de l'échantillon dépend de la concentration en oxyde de graphène considéré. Pour une concentration  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL, une couche de liquide ionique est à l'interface avec le silicium. Une seconde couche d'épaisseur 5,0 nm est aussi à l'interface avec le silicium. Cette dernière couche peut être composée d'une superposition d'un feuillet d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm, disposé entre deux couches de liquide ionique. L'ensemble ferait alors 5,0 nm d'épaisseur. Pour une concentration supérieure à  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL, le film est composé d'une couche de liquide ionique au contact avec le substrat de silicium et recouvert partiellement de feuillets d'oxyde de graphène. Une dernière couche d'environ 3 nm d'épaisseur est disposée sur ces feuillets d'oxyde de

graphène. La Figure 6-21 présente schématiquement une telle organisation à l'interface air-eau. On notera la présence potentiel du NMP dans la couche, cependant trop compliqué à observer dans ce système à au moins 2 composants.

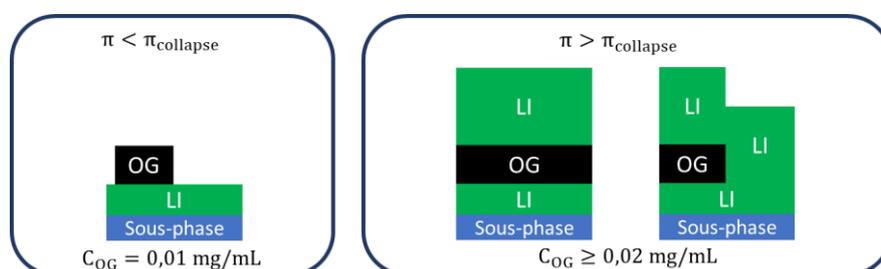


Figure 6-21 : Représentation schématique des organisations possibles du film mixte d'oxyde de graphène (OG) et de liquide ionique (LI) avant et après la pression de collapse.

Afin de caractériser les structures dans les films mixtes de liquide ionique et d'oxyde de graphène, nous avons réalisé des mesures de GIXD couplées à des mesures de fluorescence X pour les trois différentes concentrations en oxyde de graphène et en liquide ionique précédentes.

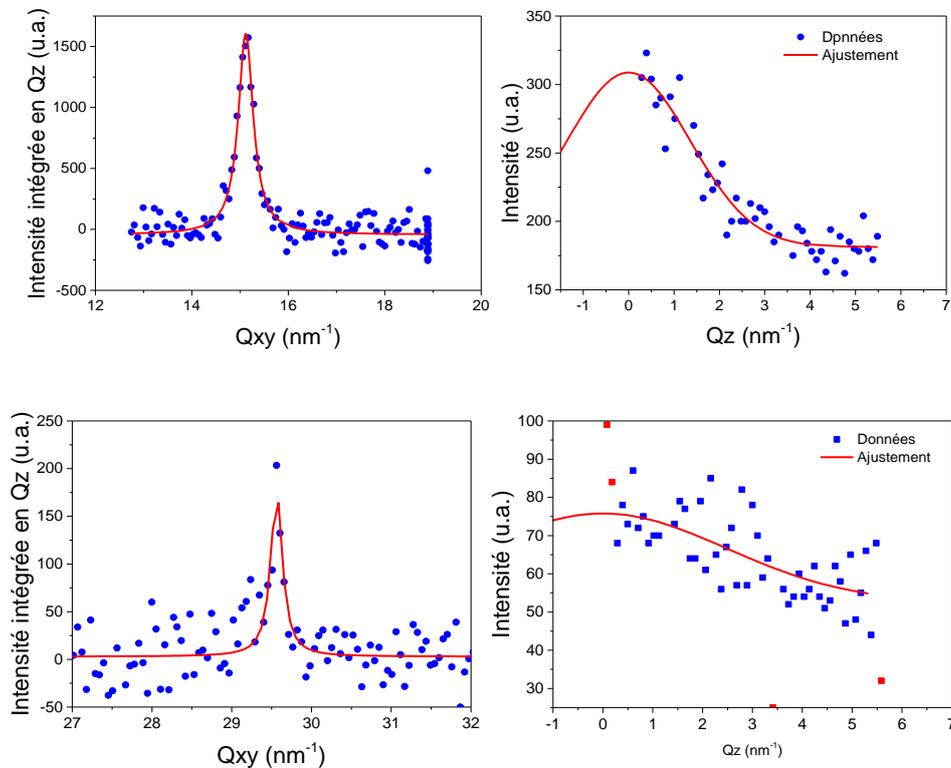
## 6.4 Caractérisation par rayons X

### 6.4.1 Diffraction des rayons X en incidence rasante

#### 6.4.1.1 GIXD avant le plateau de collapse

A la pression de surface  $\pi = 15$  mN/m, aucun pic de diffraction n'est détecté dans une gamme de  $Q \in [6; 32]$  nm<sup>-1</sup> pour les concentrations en oxyde de graphène inférieures ou égales à  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL. Cela indique la non-organisation de la couche de Langmuir avant le plateau de transition de phase vers le collapse. Cependant, pour une concentration  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL, deux pics de diffractions sont observés (Figure 6-22). Le premier est centré en  $Q_{xy} = 15,12$  nm<sup>-1</sup>, a une largeur  $\Delta Q_{xy} = 0,38$  nm<sup>-1</sup>, un maximum d'intensité en  $Q_z = 0$  nm<sup>-1</sup> et une largeur  $\Delta Q_z = 3,21$  nm<sup>-1</sup>  $\pm 0,20$ . On en déduit que l'épaisseur de la couche organisée est égale à  $1,72$  nm ( $\frac{0,88 \times 2\pi}{3,21}$ ) avec une incertitude de  $0,1$  nm ( $1,72 \times \frac{0,20}{3,21}$ ). L'incertitude sur la mesure  $\Delta Q_{xy,z}$  sera dans la suite estimée à environ 6%. Cette épaisseur est inférieure à la longueur maximale d'une chaîne alkyle de 20 carbones (2,6 nm) ce qui suggère que seule une partie de la chaîne est organisée. On peut indexer ce pic comme le (10) et (01) d'une maille hexagonale de paramètre de maille  $a_E = 0,48$  nm ce qui conduit à une surface de maille de  $A_E = 0,20$  nm<sup>2</sup>. L'aire minimale d'occupation des chaînes ( $A_{min} = 0,18$  nm<sup>2</sup>/chaîne) suggère que cette maille n'est composée que d'une molécule de  $[C_{20}mim]^+$ . Etant à une pression inférieure à la pression de collapse ( $\pi = 25$  mN/m), cette structure pourrait correspondre à un début de collapse du film de liquide ionique. Le deuxième pic est centré en  $Q_{xy} = 29,56$  nm<sup>-1</sup>, a une largeur  $\Delta Q_{xy} = 0,17$  nm<sup>-1</sup>, un maximum d'intensité en  $Q_z = 0$  nm<sup>-1</sup> et une largeur  $\Delta Q_z = 5,86$  nm<sup>-1</sup>. On peut indexer ce pic comme le (10) et (01) d'une maille hexagonale de paramètre de maille  $a = 0,25$  nm. Son profil selon  $Q_z$  permet d'évaluer

l'épaisseur de la couche à 1,07 nm. La taille d'un feuillet d'oxyde de graphène étant de 1 nm, nous attribuons ce pic à celui de la structure interne des feuillets d'oxyde de graphène.



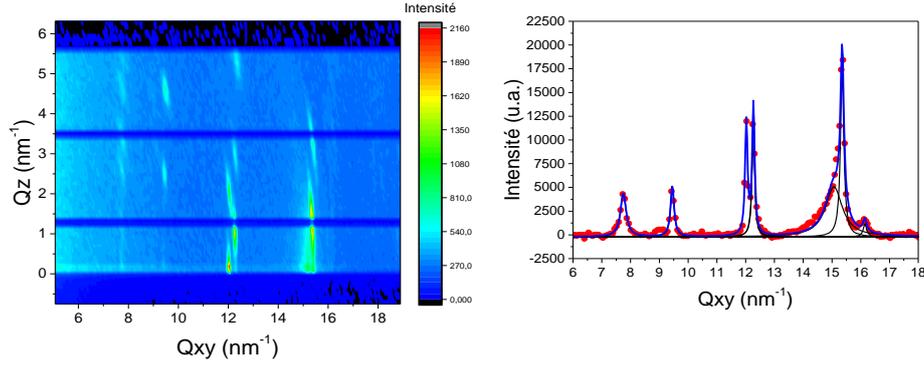
Structure	Indexation	$Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )
E	(10)	15,12	0,38	0	3,21
OG	(10)	29,56	0,17	0	5,86

Figure 6-22 : Intensité intégrée en  $Q_z$  en fonction de  $Q_{xy}$  (gauche) et profils selon  $Q_z$  des pics centrés en  $Q_{xy} = 15,12 \text{ nm}^{-1}$  et  $29,56 \text{ nm}^{-1}$  (droite) à  $\pi = 15 \text{ mN/m}$  d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{OG} = 0,06 \text{ mg/mL}$ ) à l'interface air/eau - Tableau récapitulatif des paramètres d'ajustement des pics mesurés (bas).

#### 6.4.1.2 GIXD après le plateau de collapse

##### 6.4.1.2.1 $C_{LI} = 0,072 \text{ mg/mL}$ et $C_{OG} = 0,01 \text{ mg/mL}$

A une pression de  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ , 7 pics de diffraction sont observés (Figure 6-23). Ces pics correspondent à ceux observés pour le liquide ionique seul en solution dans le solvant NMP.



Structure	Indexation	$Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )				$\Delta Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )			
				$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$	$l = 0$	$l = 1$	$l = 2$	$l = 3$
C	(10l)	7,75	0,24	0,96	2,58	3,33	4,63	0,34	0,3	0,42	0,47
	(02l)	9,45	0,15	2,49	4,64	-	-	0,46	0,51	-	-
	(12l)	12,02	0,1	0	2,05	-	-	0,70	0,54	-	-
	(20l)	15,35	0,14	1,05	3,27	-	-	1,13	0,59	-	-
	(21l)	16,15	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-
D	(10l)	12,27	0,11	1,07	3,04	5,46	-	0,77	0,50	0,50	-
E	(10l)	15,07	0,71	0	-	-	-	3,08	-	-	-

Figure 6-23 : Intensité diffractée en fonction de  $Q_{xy}$  (à droite) et courbes d'iso-intensité en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (à gauche) pour  $\pi = 25$  mN/m du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) à l'interface air/eau et pour  $\pi = 25$  mN/m. Tableaux récapitulatifs des paramètres d'ajustement des pics pour les 3 structures identifiées.

La structure « C », les profils selon  $Q_z$  des 5 pics de diffraction caractérisant cette structure sont modulés (annexe 1.6) ce qui suggère une couche 3D. Ces pics sont indexés comme suit : (10l) pour le pic centré en  $Q_{xy} = 7,75 \text{ nm}^{-1}$ . (02l) pour le pic centré en  $Q_{xy} = 9,45 \text{ nm}^{-1}$ , (12l) pour celui centré en  $Q_{xy} = 12,02 \text{ nm}^{-1}$ , (20l) pour le pic centré en  $Q_{xy} = 15,35 \text{ nm}^{-1}$  et pour finir (21l) pour le pic centré en  $Q_{xy} = 16,15 \text{ nm}^{-1}$ . Ils décrivent une organisation dans le plan de l'interface en un réseau 2D rectangulaire de paramètre de maille  $a_c = 0,81 \text{ nm}$  et  $b_c = 1,36 \text{ nm}$  conduisant à une aire de la maille de  $A_c = 1,11 \text{ nm}^2$ . L'étude des maxima dans la direction  $Q_z$  permet d'estimer les valeurs de l'indice « l » et de déterminer ainsi la structure 3D :

- (10l) :

De la même manière que pour le pic  $Q_{xy} = 7,75 \text{ nm}^{-1}$  obtenue pour le film de (LI)<sub>NMP</sub> dans la partie 5.2.1.2.1, ces positions de pics peuvent être divisées en deux groupe de pics. Elle donne alors une distance entre deux plans diffractants est de 2,9 nm. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,4 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur d'environ 14 nm.

- (02l) :

La distance entre deux plans diffractant est de  $\frac{2\pi}{4,64-2,49} = 2,9$  nm. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,49$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur d'environ 11,3 nm.

- (12l) :

La distance entre deux plans diffractant est de  $\frac{2\pi}{2,05} = 3,1$  nm. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,62$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur d'environ 8,9 nm.

- (20l) :

La distance entre deux plans diffractant est de  $\frac{2\pi}{3,27-1,05} = 2,8$  nm. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,58$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur d'environ 9,5 nm.

- Pour (21l), le pic est trop peu intense pour pouvoir identifier les modulations en  $Q_z$ .

Pour la structure notée « D » le profil selon  $Q_z$  du pic caractérisant cette structure est modulé (annexe 1.6) ce qui suggère une couche 3D. Le pic de diffraction centré en  $Q_{xy} = 12,27$  nm<sup>-1</sup> est indexé (10l) conduisant à une organisation dans un plan parallèle à l'interface en un réseau 2D hexagonal de paramètre de maille  $a_D = 0,59$  nm et une aire de la maille de  $A_D = 0,91$  nm<sup>2</sup>. L'étude des maxima dans la direction  $Q_z$  permet d'estimer les valeurs de l'indexation « l » et de déterminer ainsi la structure 3D :

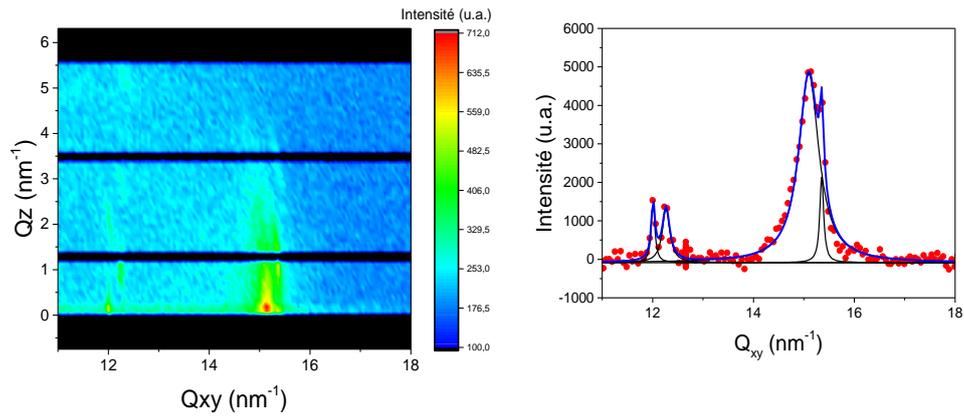
- (10l) :

La distance entre deux plans diffractants est de  $\frac{2\pi}{3,04-1,06} = 3,2$  nm . La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,45$  nm<sup>-1</sup> ce qui indique une épaisseur d'environ 12,3 nm.

La structure « E » : un pic (10) (et (01)) centré en  $Q_{xy} = 15,07$  nm<sup>-1</sup> est indexé selon un réseau hexagonal de paramètre de maille  $a_E = 0,48$  nm et une aire de la maille de  $A_E = 0,20$  nm<sup>2</sup>. Le profil selon  $Q_z$  de ce pic (annexe 1.6) montre qu'il s'agit d'une organisation en monocouche dont les molécules sont perpendiculaires à l'interface ( $Q_z = 0$  nm<sup>-1</sup>). La largeur du pic  $\Delta Q_z = 3,08$  nm<sup>-1</sup> permet de calculer une épaisseur de cette monocouche de 1,8 nm.

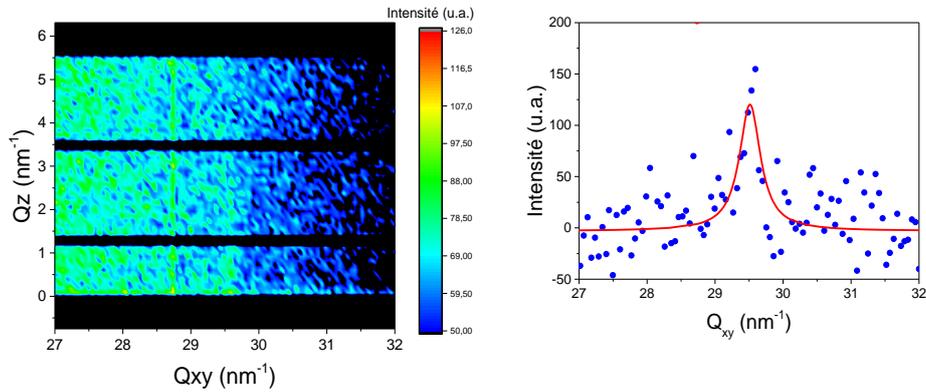
#### 6.4.1.2.2 $C_{LI} = 0,072$ mg/mL et $C_{OG} = 0,02$ mg/mL

A une pression  $\pi = 25$  mN/m, 5 pics de diffraction sont observés (Figure 6-24 et Figure 6-25) qui correspondent à ceux observés pour un film de liquide ionique (LI)<sub>NMP</sub> à la même pression de surface. Cependant, 3 pics sont manquants par rapport au spectre de diffraction du film de (LI)<sub>NMP</sub>. Par ailleurs, un pic supplémentaire est visible que nous avons pu attribuer à l'organisation de l'oxyde de graphène comme nous allons l'expliquer ci-après.



Structure	Indexation	$Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )			$\Delta Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )		
				l = 0	l = 1	l = 2	l = 0	l = 1	l = 2
C	(12l)	12,01	0,09	0	2,13	-	1,04	0,58	-
	(20l)	15,35	0,09	1,01	3,17	-	1,39	0,91	-
D	(10l)	12,27	0,18	0,99	2,84	5,44	1,05	0,56	0,88
E	(10l)	15,10	0,49	0	-	-	3,29	-	-

Figure 6-24 : Intensité diffractée en fonction de  $Q_{xy}$  (à droite) et courbes d'iso-intensité en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (à gauche) pour  $\pi = 25$  mN/m du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL) à l'interface air/eau et pour  $\pi = 25$  mN/m. Tableaux récapitulatifs des paramètres d'ajustement des pics pour les 3 structures identifiées.



Indexation	$q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )
(10)	29,51	0,38	-	-

Figure 6-25 : Intensité diffractée en fonction de  $Q_{xy}$  (à droite) et courbes d'iso-intensité en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (à gauche) pour  $\pi = 25$  mN/m du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL) à l'interface air/eau et pour  $\pi = 25$  mN/m. Tableaux récapitulatifs des paramètres d'ajustement des pics pour la structure identifiée.

Nous retrouvons la même structure rectangulaire « C » que précédemment, les profils selon  $Q_z$  permettent d'affirmer qu'il s'agit d'une couche 3D (annexe 1.6). Les paramètres de maille valent alors  $a_C = 0,82 \text{ nm}$  et  $b_C = 1,28 \text{ nm}$ , ce qui donne une aire de maille de  $A_C = 1,05 \text{ nm}^2$ . Les pics sont indexés comme suit : (12*l*) et (20*l*) pour les pics respectivement centrés en  $Q_{xy} = 12,01 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 15,35 \text{ nm}^{-1}$ . L'étude des maxima dans la direction  $Q_z$  permet d'estimer les valeurs de l'indice « *l* » pour déterminer la structure 3D :

- (12*l*) :

La distance entre deux plans diffractants est de  $\frac{2\pi}{2,13} = 3,0 \text{ nm}$  qui est de l'ordre de grandeur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,55 \text{ nm}^{-1}$ , ce qui indique une épaisseur d'environ  $10,1 \text{ nm}$ .

- (20*l*) :

La distance entre deux plans diffractants est de  $\frac{2\pi}{3,17-1,01} = 2,9 \text{ nm}$  qui est de l'ordre de grandeur d'une molécule de liquide ionique. La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,81 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur d'environ  $6,8 \text{ nm}$ .

Nous retrouvons aussi la même structure hexagonale « D » que précédemment et les profils en  $Q_z$  permettent d'affirmer qu'il s'agit d'une couche 3D (annexe 1.6). Le paramètre de maille est  $a_D = 0,59 \text{ nm}$  et l'aire de la maille égale à  $A_D = 0,91 \text{ nm}^2$ . Le pic centré en  $Q_{xy} = 12,27 \text{ nm}^{-1}$  est indexé (10*l*). L'étude des maxima dans la direction  $Q_z$  permet d'estimer les valeurs de l'indice « *l* » pour déterminer la structure 3D :

- (10*l*) :

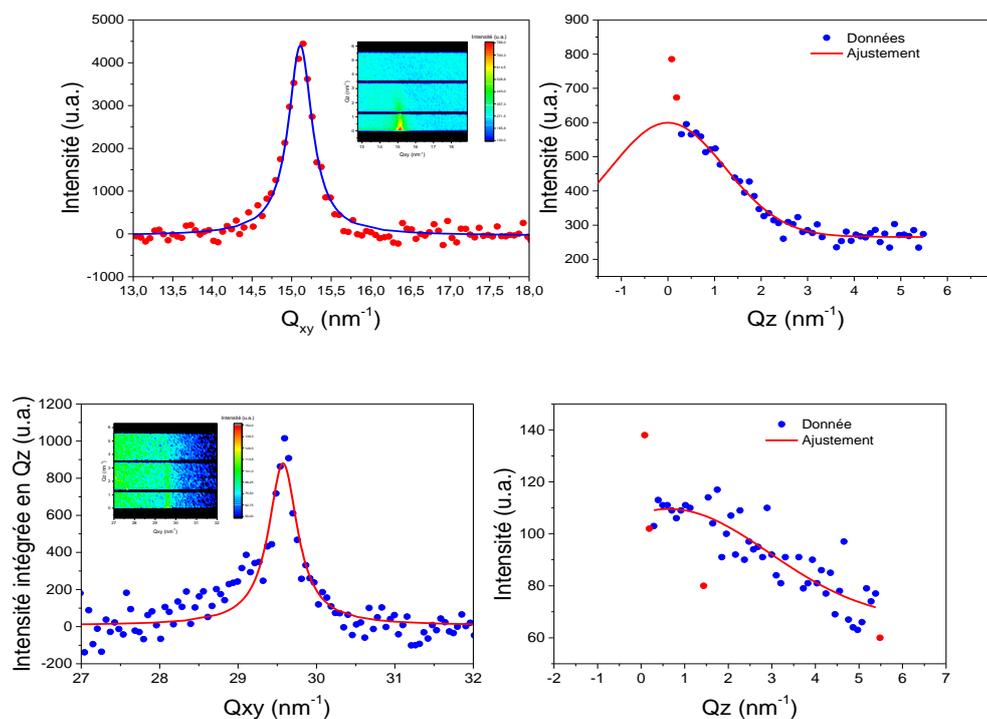
La distance entre deux plans diffractants est de  $\frac{2\pi}{2,84-0,99} = 2,9 \text{ nm}$ . La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 0,55 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur d'environ  $10,1 \text{ nm}$ .

Enfin, nous retrouvons la structure hexagonale « E ». En effet, un pic (10) (et (01)) centré en  $Q_{xy} = 15,10 \text{ nm}^{-1}$  est indexé selon un réseau hexagonal de paramètre de maille  $a_E = 0,48 \text{ nm}$  et une aire de la maille de  $A_E = 0,20 \text{ nm}^2$ . Le profil selon  $Q_z$  de ce pic correspond à une monocouche dont les molécules sont perpendiculaires à l'interface ( $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ ) (annexe 1.6) et la largeur de pic de  $\Delta Q_z = 3,29 \text{ nm}^{-1}$  indique une épaisseur de la monocouche de  $1,7 \text{ nm}$ .

Par ailleurs, un pic centré en  $Q_{xy} = 29,51 \text{ nm}^{-1}$  est visible sur la Figure 6-25. Nous l'identifions comme le pic (10) (et (01)) de la structure hexagonale de l'oxyde de graphène. Le paramètre de maille vaut  $a_{OG} = 0,25 \text{ nm}$  et l'aire de la de maille est égale à  $A_{OG} = 0,16 \text{ nm}^2$ . Il n'est pas possible d'exploiter le profil selon  $Q_z$  car le rapport signal sur bruit est trop faible.

### 6.4.1.2.3 $C_{LI} = 0,072 \text{ mg/mL}$ et $C_{OG} = 0,06 \text{ mg/mL}$

A une pression de  $\pi = 28 \text{ mN/m}$ , 2 pics de diffraction sont détectés (Figure 6-26). Ces pics correspondent à ceux observés pour le liquide ionique seul en solution dans le solvant NMP. Cependant, ils ne sont pas présents dans leur totalité. De plus, un nouveau pic est observable qui correspondrait à l'oxyde de graphène.



Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
E	(10)	15,11	0,37	0	2,90
OG	(10)	29,57	0,44	0,64	5,43

Figure 6-26 : Intensité diffractée en fonction de  $Q_{xy}$  (à droite) et courbes d'iso-intensité en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (à gauche) pour  $\pi = 28 \text{ mN/m}$  du film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{OG} = 0,06 \text{ mg/mL}$ ) à l'interface air/eau et pour  $\pi = 28 \text{ mN/m}$ . Tableaux récapitulatifs des paramètres d'ajustement des pics pour la structure identifiée.

Structure hexagonale « E » : (10) et (01) pour le pic  $Q_{xy} = 15,11 \text{ nm}^{-1}$ . Le paramètre de maille et alors  $a_E = 0,48 \text{ nm}$  pour une surface de maille de  $A_E = 0,20 \text{ nm}^2$ . Le profil en  $Q_z$  indique qu'il s'agit d'une couche parallèle à l'interface, la largeur de pic de  $\Delta Q_z = 2,90 \text{ nm}^{-1}$  donne une épaisseur de couche de 1,9 nm. Enfin, un pic centré en  $Q_{xy} = 29,57 \text{ nm}^{-1}$  est visible sur la Figure 6-26, que nous identifions là encore aux pics (10) (et (01)) de la structure hexagonale de l'oxyde de graphène. Le paramètre de maille vaut  $a_{OG} = 0,25 \text{ nm}$  et l'aire de la maille est égale à  $A_{OG} = 0,16 \text{ nm}^2$ . Le profil selon  $Q_z$  ayant un maximum d'intensité en  $Q_{xy} = 0 \text{ nm}^{-1}$  indique que cette couche à parallèle à l'interface. La largeur  $\Delta Q_z = 5,43 \text{ nm}^{-1}$  de

l'ajustement donne une épaisseur de couche de 1,0 nm qui est l'épaisseur d'un feuillet d'oxyde de graphène.

### 6.4.1.3 Discussion

Avant le plateau de transition vers le collapse, aucun signal lié à l'organisation du liquide ionique n'est observable pour les concentrations  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL et  $0,02$  mg/mL ce qui est compatible avec la phase liquide expansée présente sous les feuillets. Pour la concentration  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL, un début de signal correspondant au collapse des molécules de liquide ionique sur les feuillets d'oxyde de graphène est visible. Le signal de diffraction de l'oxyde de graphène n'est observé que pour la concentration en oxyde de graphène  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL. L'absence de ce pic pour les concentrations plus faibles est très certainement due à une trop faible densité de feuillets d'oxyde de graphène à l'interface.

Après le plateau de collapse, différentes structures sont observées en fonction de la concentration en oxyde de graphène. Pour une concentration de  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL et  $C_{LI} = 0,072$  mg/mL, ces structures sont au nombre de 3 dont deux correspondant à des couches 3D. La première est celle que nous avons identifiée pour un film  $(LI)_{NMP}$  après le collapse. C'est la structure « C » rectangulaire de paramètre de maille  $a_C = 0,81$  nm,  $b_C = 1,36$  nm,  $c_C = 3,0$  nm et dont l'aire de la maille est  $A_C = 1,09$  nm<sup>2</sup>. La seconde est nouvelle. Il s'agit d'une structure hexagonale, appelée « D », de paramètre de maille  $a_D = 0,59$  nm et dont l'aire de la maille est  $A_D = 0,91$  nm<sup>2</sup>. Son existence pourrait s'expliquer par la déformation de la structure en couche 3D « C » liée à la présence de feuillets d'oxyde de graphène. Enfin, une troisième structure nommée « E » a été identifiée, de paramètre de maille  $a_E = 0,48$  nm et dont l'aire de la maille est  $A_E = 0,20$  nm<sup>2</sup>. Celle-ci n'est pas attribuée à une organisation du liquide ionique aux interface avec l'air et l'eau. En effet, avec l'augmentation de la quantité d'oxyde de graphène à l'interface, l'interface entre le liquide ionique en contact avec la sous-phase et l'air diminue. L'interface entre le liquide ionique en contact avec les feuillets et l'eau augmente. Les deux structures en couche 3D « C » et « D » reliées au film  $(LI)_{NMP}$  à l'interface air-eau disparaissent ce qui indiquerait que le liquide ionique entre l'eau et les feuillets n'adopte pas d'organisation particulière. Enfin, le pic de structure « E » reste constant avec l'augmentation de la quantité d'oxyde de graphène à l'interface. En effet, la quantité de liquide ionique qui migre pour recouvrir les feuillets d'oxyde de graphène est indépendante de la quantité de feuillets à l'interface. Ainsi, cela suggère que le pic de la structure « E » provient de l'organisation du liquide ionique à l'interface avec l'oxyde de graphène et l'air. Les molécules de liquide ionique de cette couche formeraient une structure hexagonale de paramètre de maille  $a_E = 0,48$  nm et d'épaisseur 1,8 nm. On remarquera alors un facteur proche de deux entre le paramètre de maille de la structure « E » et celui de l'oxyde de graphène ( $\frac{0,480}{0,25} = 1,9$ ) corroborant que la couche de liquide ionique est organisée par les feuillets.

### 6.4.2 Fluorescence des rayons X

Des mesures de fluorescence de rayons X ont été réalisées simultanément à celles de GIXD sur les films étudiés précédemment (ligne SIRIUS). Ces mesures permettent de suivre

l'évolution temporelle de la concentration d'espèces chimiques présentes à l'interface eau-air. Dans notre cas, nous nous intéressons à la concentration de soufre, élément constitutif de l'anion  $[NTf_2]^-$ .

Les Figure 6-27, Figure 6-28 et Figure 6-29, montrent les différents signaux de fluorescence détectés sur les films mixtes pour des pressions de 15 mN/m, 25 mN/m et 28 mN/m. L'identification des différents pics a été indiquée plus haut. Les Figure 6-27, Figure 6-28 et Figure 6-29 (à droite) présentent l'intensité intégrée (aire) sur la largeur du pic caractéristique des transitions  $K_\alpha$  du soufre divisée par l'aire du pic élastique ( $I(S)/I(EI)$ ) pour les deux pressions citées précédemment.

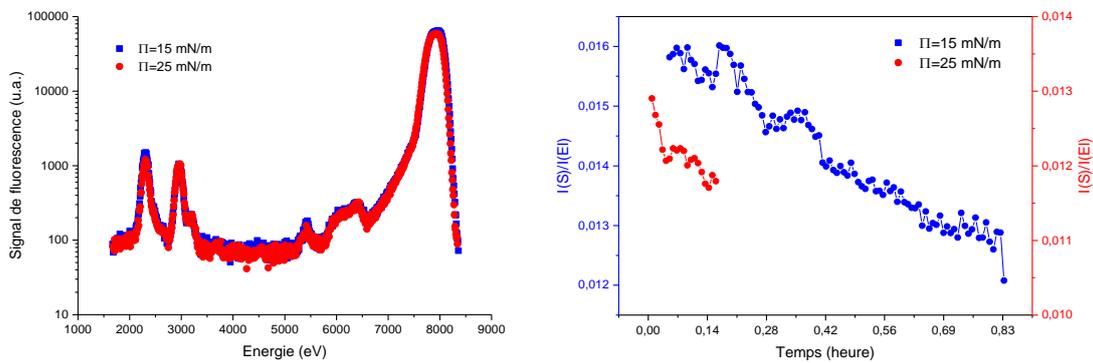


Figure 6-27 : Spectres de fluorescence X d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL) à l'interface air/eau pour deux pressions, 15 mN/m et 25 mN/m (gauche) – Evolution au cours du temps de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence du soufre (droite).

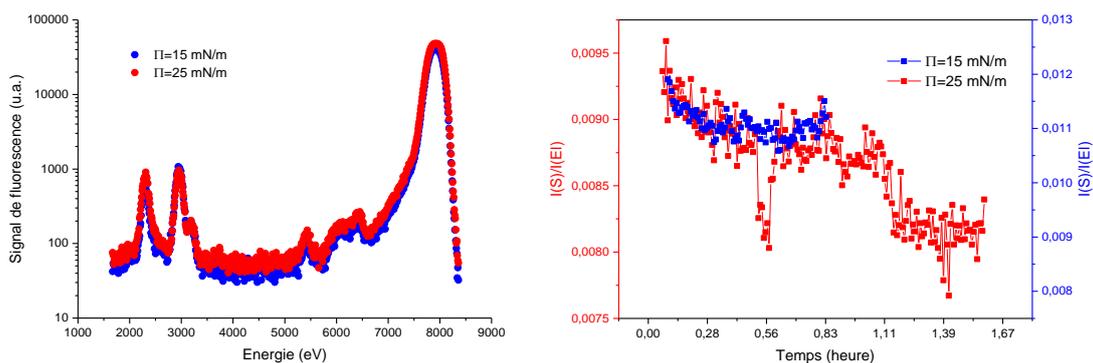


Figure 6-28 : Spectres de fluorescence X d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL) à l'interface air/eau pour deux pressions, 15 mN/m et 25 mN/m (gauche) – Evolution au cours du temps de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence du soufre (droite).

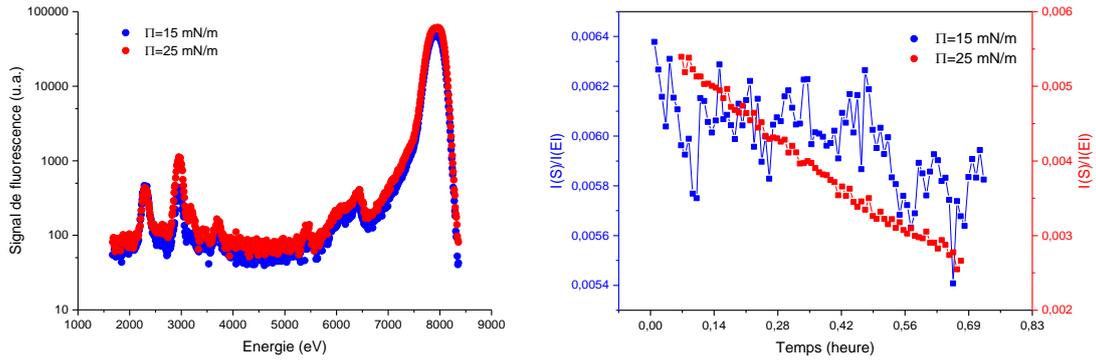


Figure 6-29 : Spectres de fluorescence X d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} = 0,06$  mg/mL) à l'interface air/eau pour deux pressions, 15 mN/m et 28 mN/m (gauche) – Evolution au cours du temps de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence du soufre (droite).

L'évolution du signal de fluorescence du soufre est résumée dans le tableau ci-dessous.

$C_{OG}$	$\pi < \pi_{collapse}$ (15 mN/m)			$\pi > \pi_{collapse}$ (25-28 mN/m)		
	I(S)/I(EI) t = 0	I(S)/I(EI) t = 0,14h	Variation	I(S)/I(EI) t = 0	I(S)/I(EI) t = 0,14h	Variation
0,01 mg/mL	0,016	0,013	-19%	0,013	0,012	-8%
	I(S)/I(EI) t = 0	I(S)/I(EI) t = 0,83h	Variation	I(S)/I(EI) t = 0	I(S)/I(EI) t = 0,83h	Variation
0,02 mg/mL	0,009	0,008	-11%	0,012	0,011	-8%
	I(S)/I(EI) t = 0h	I(S)/I(EI) t = 0,69h	Variation	I(S)/I(EI) t = 0	I(S)/I(EI) t = 0,69h	Variation
0,06 mg/mL	0,006	0,006	0%	0,005	0,003	-40%

Pour une concentration en oxyde de graphène de  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL le signal de fluorescence du soufre est plus faible après le plateau de collapse qu'avant ce plateau. Nous avons pu déduire des images AFM, qu'avant ce plateau, le film était formé d'une monocouche de liquide ionique en phase liquide expansé et de feuillets d'oxyde de graphène en contact avec l'air. Après le plateau, le film présente une coexistence entre des domaines de couche 3D de liquide ionique et des domaines de feuillets d'oxyde de graphène recouverts de liquide ionique. Le signal du soufre devrait donc augmenter avec la densification du film et la ségrégation verticale de molécules de liquide ionique qui se retrouvent en contact avec l'air et l'oxyde de graphène. La diminution du signal pourrait être le signe de la non migration de l'anion lors du

passage du cation en couche 3D. Par ailleurs, plus la concentration en oxyde de graphène augmente, plus le signal du soufre diminue, ce qui corrobore le fait qu'une partie du film en couche 3D disparaît avec l'augmentation de la quantité d'oxyde de graphène à l'interface. La diminution du signal de diffraction lié aux structures tridimensionnelles « C » et « D » en couche 3D valide également ces interprétations. On notera également qu'une dégradation de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  est possible sous les rayons X [120] pouvant là aussi diminuer le signal de fluorescence du soufre à une pression fixée.

## 6.5 Discussion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'influence de la concentration en oxyde de graphène de la solution utilisée pour la formation d'un film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique à l'interface air/eau. Les images de microscopie à angle de Brewster ont montré une forte inhomogénéité de la couche en fonction de la quantité de feuillets d'oxyde de graphène, ce qui suggère une possible organisation des molécules de liquide ionique dépendante de la quantité de feuillets dans le film. Les images AFM ont montré la présence de deux superpositions différentes de couches que nous pouvons décrire comme suit à l'interface eau-air. La première est un film de liquide ionique en contact avec l'eau et l'air qui peut adopter une structure tridimensionnelle de liquide ionique lorsqu'il est comprimé à une pression supérieure à celle du plateau de collapse. La seconde est un film de liquide ionique en contact avec l'eau et en phase LE recouvert d'une couche dont la composition et la structure dépendent de la pression de surface. A une pression inférieure à celle du plateau de collapse, il s'agit d'une monocouche d'oxyde de graphène pur. A une pression supérieure à celle du collapse, il s'agit d'une monocouche d'oxyde de graphène recouverte d'une monocouche de molécules de liquide ionique, organisés par les feuillets en une structure hexagonale. Le graphène étant hydrophobe, ce sont plutôt les chaînes alkyle hydrophobes du liquide ionique qui interagissent avec les plans de graphène qui composent l'OG. Ainsi, les chaînes alkyles sont en contact avec l'OG et les cations imidazolium sont en contact avec l'air. On peut aussi imaginer que la tête imidazolium de certain cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  interagissent avec les groupements oxygénés des feuillets, aucune structure n'est attendue de cette organisation ne par la disposition aléatoire de ces groupements sur les feuillets (voir Figure 6-30). Considérant le caractère amphiphile du liquide ionique, l'organisation du liquide ionique aux interfaces avec l'eau et le feuillet est décrit comme suit. On suppose que les parties hydrophiles du LI (anneau imidazolium) sont en contact avec la sous-phase et que les parties hydrophobes (chaînes alkyles) sont orientées dans la direction opposée à la sous-phase en contact avec les feuillets. On en déduit que malgré le caractère amphiphile des feuillets d'OG, l'OG préfère interagir avec les chaînes alkyles de la couche liquide expansée plutôt qu'avec la sous-phase. Les mesures de fluorescence X n'ont pas révélé de réelle variation dans la concentration de soufre (i.e. de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ ) lors de la migration du liquide ionique sur les feuillets d'oxyde de graphène. Cependant, la diminution du signal du soufre avec l'augmentation de la concentration en oxyde de graphène  $C_{\text{OG}}$  corrobore la disparition des structures tridimensionnelles du liquide ionique.

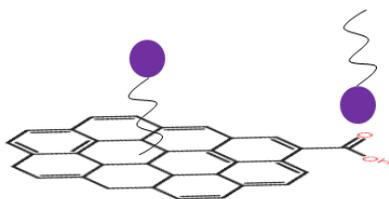


Figure 6-30 : Schéma de l'organisation du  $[C_{20}mim]^+$  à l'interface entre un feuillet d'OG et l'air.

## 6.6 Conclusion

L'organisation du liquide ionique est fortement dépendante des deux interfaces qui l'entourent. Nous avons montré qu'à l'interface avec l'air et l'eau, les molécules de liquide ionique pouvaient s'organiser en une structure tridimensionnelle, sur un réseau rectangulaire dans un plan parallèle à l'interface (structure « C »), de paramètres de maille  $a_C = 0,81$  nm,  $b_C = 1,36$  nm et  $c_C = 2,9$  nm ou sur un réseau hexagonal dans un plan parallèle à l'interface (structure « D »), de paramètres de maille  $a_D = 0,59$  nm et  $c_D = 3,2$  nm. La structure « C » est similaire à celles obtenues pour un film  $(LI)_{NMP}$ , la structure « D » étant attribuée à une déformation de la « C » par les feuillets d'oxyde de graphène. Elles forment une couche d'épaisseur environ 10 nm. Nous avons montré aussi qu'à l'interface avec l'eau et des feuillets d'oxyde de graphène, les molécules de liquide ionique n'adoptaient pas d'organisation particulière (phase LE). Enfin, à l'interface entre un feuillet d'oxyde de graphène et l'air, le liquide ionique est organisé par les feuillets d'oxyde de graphène en monocouche suivant un réseau hexagonal. Le paramètre de maille de ce réseau (structure « E ») vaut  $a_E = 0,48$  nm et l'épaisseur de la couche 3 nm. Le paramètre de maille est le double de celui de l'oxyde de graphène indiquant que le réseau des feuillets organise le liquide ionique. Cette interprétation est la plus naturelle, cependant, nous verrons par la suite que l'ajout d'ions d'or en sous-phase pour un tel système pourrait l'infirmer. Ces feuillets d'oxyde de graphène préfèrent se déposer sur la surface hydrophobe formée par la monocouche de liquide ionique en phase LE, indiquant que malgré leur caractère amphiphile, le caractère hydrophobe est prédominant. Enfin, au court de l'irradiation, les rayons X réduisent très probablement les feuillets d'oxyde de graphène en graphène.

Ces différentes organisations sont schématisées sur la Figure 6-31 en fonction de la pression de surface du film mixte (avant ou après le plateau de collapse).

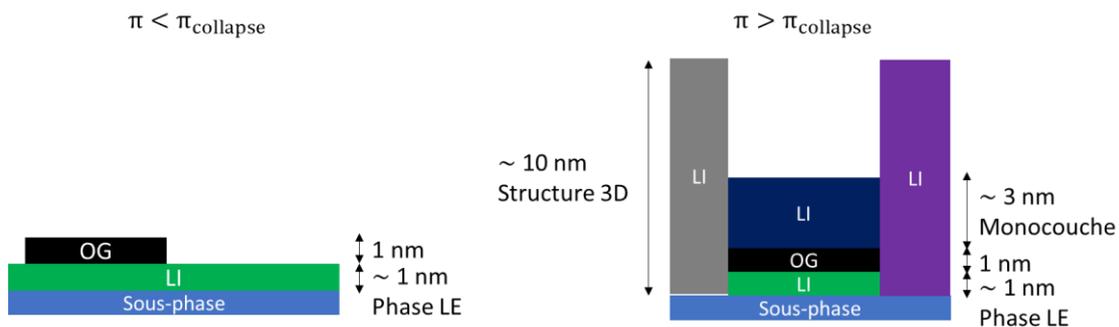


Figure 6-31 : Représentation schématique de l'organisation du film mixte de liquide ionique (LI) et d'oxyde de graphène (OG) avant et après le collapse. L'organisation du liquide ionique dépend des « milieux » avec lesquels il est en contact (eau, air, OG).

Une manière de déterminer la disposition des chaînes et des têtes qui composent le liquide ionique dans la direction perpendiculaire à l'interface eau-air, serait de réaliser des mesures de réflectivité des rayons X. Nous n'avons pas eu l'opportunité de réaliser de telles mesures.

## **7 Organisation à l'interface liquide-air d'un film mixte oxyde de graphène et liquide ionique sur une sous-phase contenant des ions d'or : influence du ratio R**

Dans cette partie, nous commencerons par présenter succinctement nos différents résultats obtenus ainsi que ceux d'Ibrahim [6] pour un film pur de liquide ionique en présence d'ions d'or en sous-phase. Ensuite, nous étudierons un film d'oxyde de graphène pur sur sous-phase contenant des ions d'or. Enfin, nous terminerons en étudiant l'organisation d'un film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène ( $[\text{C}_{20}\text{mim}]^- [\text{NTf}_2]^+ + \text{OG}$ )<sub>NMP</sub> en présence d'ions d'or en sous-phase. Ces films seront étudiés par différentes méthodes de caractérisation de surface : AFM avant irradiation, BAM, GIXD, fluorescence X et pour finir AFM après irradiation, afin de mieux comprendre l'organisation du liquide ionique et de l'oxyde de graphène à l'interface air-eau en présence d'ions d'or en sous-phase.

### **7.1 Films de liquide ionique et oxyde de graphène purs réalisés à partir d'une solution préparée avec du chloroforme ou du NMP et déposée sur une sous-phase contenant des ions d'or.**

#### **7.1.1 Le liquide ionique ((LI)<sub>CHCl<sub>3</sub></sub> et (LI)<sub>NMP</sub>) sur une sous-phase contenant des ions d'or**

Helen Ibrahim a étudié dans sa thèse [6] les films de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-$  à l'interface eau-air, après le dépôt d'une solution de ce liquide ionique dans le chloroforme sur une sous-phase contenant des ions d'or, pour des ratios  $R = 30$  et  $R = 600$ . Elle a montré que pour un ratio  $R = 30$ , le film de Langmuir se comportait comme celui déposé sur une sous-phase d'eau ultra-pure. Elle a montré, après la pression de collapse, que les ions d'or en sous-phase étaient adsorbés à la surface et qu'ils empêchaient l'organisation du film de liquide ionique en un réseau 3D. Cependant, ils permettaient l'organisation des chaînes alkyle à 2D. L'irradiation X de cette couche menait à la formation de nanoparticules d'or d'environ 15 nm de diamètre. Pour un ratio  $R = 600$ , le film se comportait de manière drastiquement différente de celui sur eau ultra-pure, suggérant la substitution de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  dans la couche par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . En effet, Papaiconomou et al. [121] ont montré que des liquides ioniques à base de cation imidazolium et d'anions  $[\text{NTf}_2]^-$  étaient capables d'extraire des ions d'or  $[\text{AuCl}_4]^-$  d'un milieu aqueux en échangeant les anions avec les complexes d'or solubilisés. Cette mise en évidence a été réalisée en volume. Ce raisonnement a été étendu en surface propre aux films de Langmuir. Ainsi, la substitution d'anions entraîne la formation d'une structure organométallique. Les fortes interactions entre le  $[\text{AuCl}_4]^-$  et le  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  empêchent la formation de nanoparticules d'or par irradiation X. Nous avons reproduit ces expériences pour les ratios  $R = 100$  et  $R = 500$  dans les mêmes conditions et obtenu des résultats similaires. Ainsi, la structure 2D formée par l'organisation des chaînes alkyles obtenue pour  $R = 100$ , notée structure « F », correspond à

une maille hexagonale de paramètres  $a_F = 0,47$  nm et  $\gamma_F = 120^\circ$ . Pour  $R = 500$ , une structure, notée « I », correspond à l'organisation des anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  avec les cations  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  de maille oblique de paramètres  $a_I = 1,62$  nm,  $b_I = 1,36$  nm et  $\gamma_I = 114^\circ$ . Elle coexiste avec une structure organique, notée « G » de maille rectangulaire de paramètres  $a_G = 0,97$  nm et  $b_G = 0,46$  nm. Les structures « G » et « I » sont alors commensurables entre elles ( $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$ ) et forment ainsi une structure organométallique. Nous avons également poussé l'étude en changeant le solvant de dépôt par du NMP. Mirdamadi et al. [122] ont montré que les ions  $\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4^-$  en solution dans le NMP étaient réduits en  $\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2^-$  sans ajout d'agent réducteur ni source d'énergie extérieure. Ainsi, leur étude a prouvé que le NMP avait un rôle complexant et réducteur. Leurs observations ont indiquées que la réduction de  $\text{Au}^{\text{III}}$  en  $\text{Au}^{\text{I}}$  été lié à l'oxydation de la molécule de NMP coordonnée par le centre métallique. Nous avons observé que le NMP pouvait influencer la croissance des nanoparticules d'or, qu'il n'influçait pas le type de structures formées mais qu'il pouvait en revanche, selon nos interprétations, intervenir dans leur cinétique de formation. N'apportant pas de connaissance supplémentaire significative sur le système, nous présentons ces résultats en annexe 1.2. Un résumé des structures obtenues est présenté Figure 7-1.

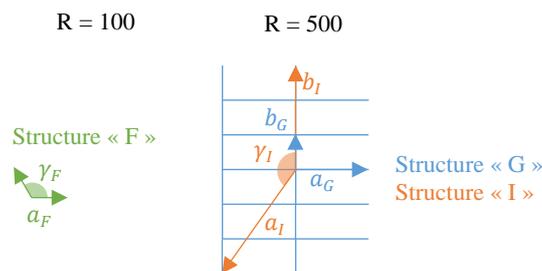


Figure 7-1 : Structures formées pour les films de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  et  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  pour différents ratios,  $R = 100$  et  $R = 500$ .

### 7.1.2 L'oxyde de graphène $(\text{OG})_{\text{NMP}}$ sur une sous-phase contenant des ions d'or

Nous commençons par étudier l'organisation d'un film d' $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  déposé sur une sous-phase contenant des ions d'or. Nous déposons 2 mL d'une solution de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  à une concentration 0,02 mg/mL sur une sous-phase contenant des ions d'or à la concentration  $1,04 \times 10^{-4}$  mol/L. La cuve de Langmuir a une aire maximale de 196  $\text{cm}^2$  (3.1.1) et l'étude du film a été réalisé à 20 °C pour une vitesse de compression de 3  $\text{cm}^2/\text{min}$ . L'isotherme de ce film est présentée Figure 7-2.

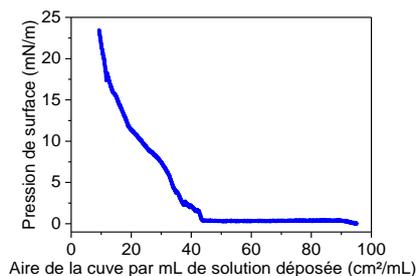


Figure 7-2 : Isotherme du  $(OG)_{NMP}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or à 20°C.

Pour une surface supérieure à 40 cm<sup>2</sup>/mL, la pression est nulle et la compressibilité est infinie ( $\chi^{-1} = 0$ ). C'est le plateau de transition de phase entre une phase diluée et une phase plus condensée. Le lift-off se produit à 40 cm<sup>2</sup>/mL et la pression augmente jusqu'à 8 mN/m pour une surface de 28 cm<sup>2</sup>/mL. La valeur du lift-off est identique à celle mesurée sur l'oxyde de graphène déposé sur de l'eau ultra-pure. Cette phase a une compressibilité de l'ordre de  $\chi = 50$  m/N, identique à celle du film d'oxyde de graphène déposé avec le solvant NMP sur de l'eau ultra-pure. Un plateau de transition de phase est visible entre une aire de 28 cm<sup>2</sup>/mL et 18 cm<sup>2</sup>/mL. Sous une aire de 18 cm<sup>2</sup>/mL, la pente augmente jusqu'à une pression de 24 mN/m. Cette montée de pression est caractérisée par une compressibilité  $\chi = 36$  m/N, caractérisant une phase plus condensée. Contrairement à ce même film déposé à l'interface air-eau, une seconde phase est observable.

### 7.1.2.1 BAM

Nous étudions ensuite par la microscopie à angle de Brewster le film  $(OG)_{NMP}$  à l'interface air-eau contenant des ions d'or à la même concentration pour différentes pressions allant de 0 mN/m à 24 mN/m (Figure 7-3).

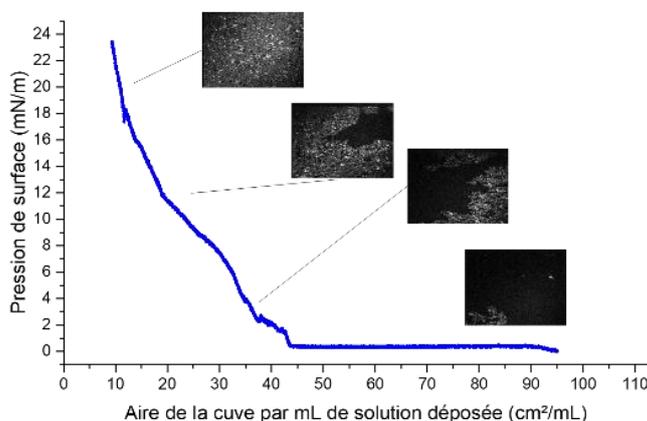


Figure 7-3 : Isotherme  $\pi(A)$  et images BAM d'une couche de d'oxyde de graphène sur sous-phase contenant des ions d'or.

Pour des aires moléculaires supérieures à  $40 \text{ cm}^2/\text{mL}$  (Figure 7-4.a) et une pression nulle, on observe une phase sombre correspondant vraisemblablement à la sous-phase. Différents domaines plus clairs sont observables qui peuvent être dus à la présence d'oxyde de graphène à l'interface. Avec l'augmentation de la pression (Figure 7-4.b, c et d), la phase sombre disparaît et celle correspondant aux feuillets d'oxyde de graphène recouvre alors toute la couche. La résolution de l'image ne permet cependant pas de distinguer plus précisément les différents domaines formés par la couche. La présence de NMP n'est donc pas à exclure. On étudie ce film de Langmuir sous irradiation X.

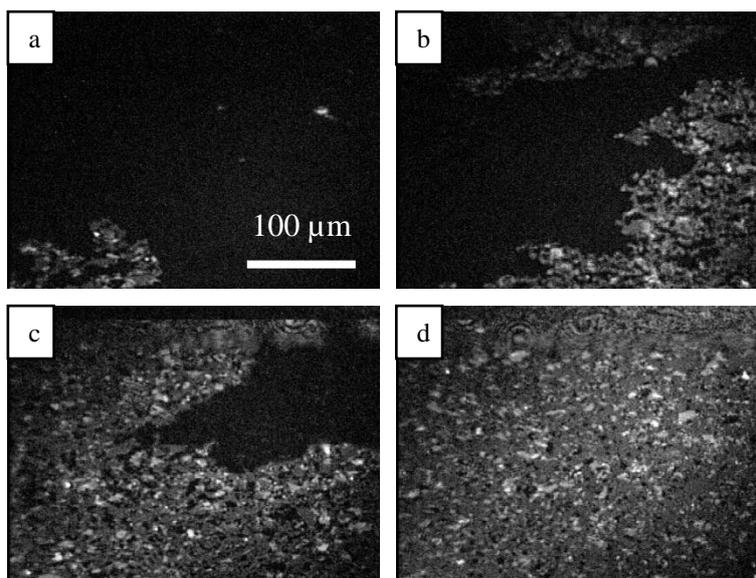


Figure 7-4 : Image BAM d'une couche de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  sur une solution d'or. (a) : 0 mN/m, (b) : 5 mN/m, (c) 12 mN/m et (d) : 20 mN/m.

### 7.1.2.2 Caractérisation par rayons X

Cette partie se consacre à la caractérisation du film précédent par rayons X (GIXD et XRF). La sous-phase contient des ions d'or à une concentration de  $1,42 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Nous avons déposé un volume de solution d' $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  de 10 mL. Les mesures ont été réalisées à une pression de  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ , proche du lift-off, et pour une aire de cuve de  $257 \text{ cm}^2$  (3.1.1). Aucune autre pression n'a été étudié à cause de contraintes techniques dues au volume de solution déposé. L'énergie du faisceau incident est de 8 keV et la couche a été irradiée pendant 8,9 heures.

#### 7.1.2.2.1 GIXD au lift-off

La Figure 7-5 présente, pour une gamme de  $Q \in [25 ; 32] \text{ nm}^{-1}$ , les pics de diffraction observés en début d'irradiation (environ 30 minutes). Les pics en  $Q = 26,6 \text{ nm}^{-1}$  ( $\Delta Q = 0,41 \text{ nm}^{-1}$ ) et  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  ( $\Delta Q = 0,95 \text{ nm}^{-1}$ ), en forme d'anneaux, correspondent respectivement aux pics (111) et (200) de la structure cubique face centrée et indiquent la présence d'or en poudre. L'analyse de la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (111) permet

d'estimer une taille caractéristique des cristallites à environ  $13 \text{ nm}$  ( $\frac{0,88 \times 2\pi}{0,41}$ ). Il s'agit donc alors de nanoparticules. Le pic en  $Q_{xy} = 29,56 \text{ nm}^{-1}$  correspond au (10) de la maille hexagonale du graphène ( $a = 0,245 \text{ nm}$ ). Son profil en  $Q_z$  permet d'estimer l'épaisseur de la couche correspondante : la Figure 7-6 présente une largeur de pic de  $\Delta Q_z = 4,13 \text{ nm}^{-1}$ , indiquant une épaisseur de couche de  $1,3 \text{ nm}$ , du même ordre de grandeur que celle des feuillets d'oxyde de graphène. Le pic est alors attribué à la structure interne des feuillets d'oxyde de graphène. Enfin, le pic  $Q_{xy} = 25,15 \text{ nm}^{-1}$  présente un profil d'intensité en  $Q_z$  modulé (Figure 7-7) indiquant la présence d'une structure 3D. L. Bondaz [123], dans sa thèse, a montré que ce pic avait un maximum d'intensité qui coïncide avec l'anneau de diffraction (111) de la structure de l'or. Ainsi, cette tige de diffraction peut être attribuée à des cristaux d'or qui présentent une orientation bien définie par rapport à l'interface. On a donc, outre la distribution en poudre, une orientation préférentielle de certaines cristallites formées par l'irradiation.

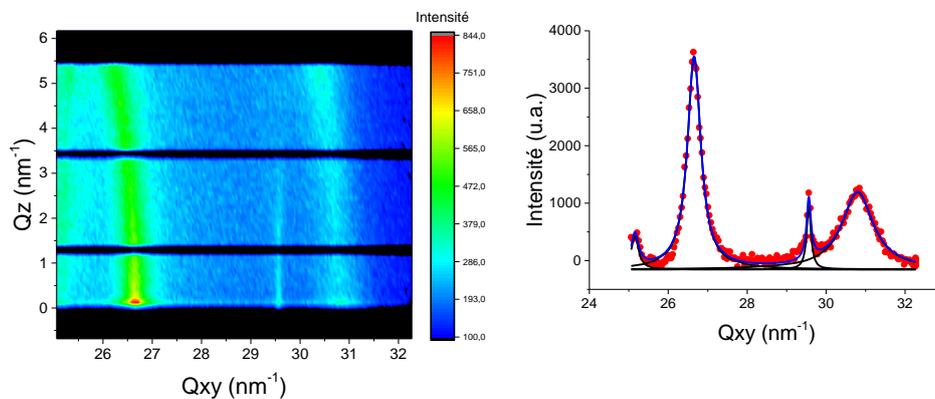
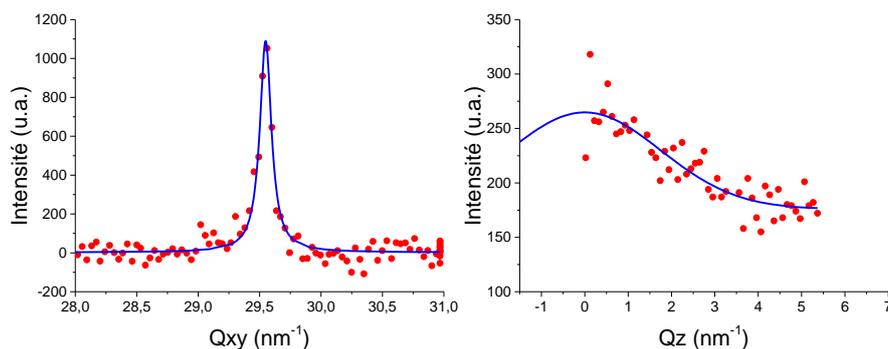
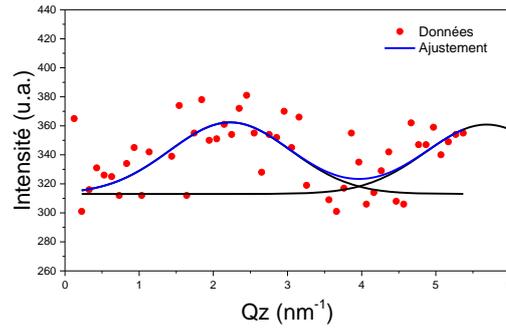


Figure 7-5 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité GIXD en Q (droite) pour  $\pi = 1 \text{ mN/m}$  d'une monocouche irradiée d'oxyde de graphène sur une solution d'or.



Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
(10)	29,56	0,11	0	4,13

Figure 7-6 : Profils GIXD en  $Q_{xy}$  (gauche) et en  $Q_z$  (droite) du pic (10) de la structure graphène mesurée sur un film d'oxyde de graphène sur solution d'or pour  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ .



Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z^1$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z^2$ (nm <sup>-1</sup> )	$\overline{\Delta Q_z}$ (nm <sup>-1</sup> )
(11)	25,15	2,23	5,69	1,92

Figure 7-7 : Intensité en  $Q_z$  de la composante « rod » du pic à  $Q_{xy}=25,15 \text{ nm}^{-1}$  mesuré sur un film irradié d'oxyde de graphène déposé sur une solution d'or à  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ .

Nous nous proposons à présent de suivre l'évolution des différentes particules d'or au cours de l'irradiation (Figure 7-8). Pour les pics (111) et (200), nous observons une augmentation continue de l'intensité des anneaux d'un facteur 34 et 9 respectivement. L'intensité du pic de diffraction associée à l'or orienté augmente d'un facteur 2,2. Ainsi, la variation de la quantité d'or à l'interface ne serait majoritairement pas due à la production et à la croissance des nanoparticules d'or désorientées. On remarque que la largeur de ces pics reste constante à  $0,41 \text{ nm}^{-1}$  au cours de l'irradiation. Cela ne semble pas être dû à la résolution expérimentale de l'appareil ( $0,05^\circ$ ) qui permet de voir des pics de largeurs supérieures à  $0,07 \text{ nm}^{-1}$ . Cela suggère que l'augmentation du signal de diffraction des nanoparticules d'or est due à l'augmentation de leur nombre et non à leur croissance. Ces nanoparticules d'or mesurent environ  $13 \text{ nm} \left( \frac{0,88 \times 2\pi}{0,41} \right)$  de diamètre. En revanche, pour le pic en  $Q_{xy} = 25,15 \text{ nm}^{-1}$ , on remarque une diminution de la largeur du pic de diffraction en début d'expérience d'environ 73 %, ce qui suggère une augmentation de la taille des cristallites d'or orientées. Ainsi, à l'issue de cette croissance, leur taille vaut près de  $30 \text{ nm} \left( \frac{2}{0,07} \right)$ . Cependant, après 1,7 heures d'irradiation, la largeur du pic des cristallites d'or orientées n'évolue plus. Ainsi, la résolution de l'appareil peut expliquer cet arrêt dans la diminution de la largeur du pic. La taille finale des cristallites orientées pourrait alors être sous-évaluée.

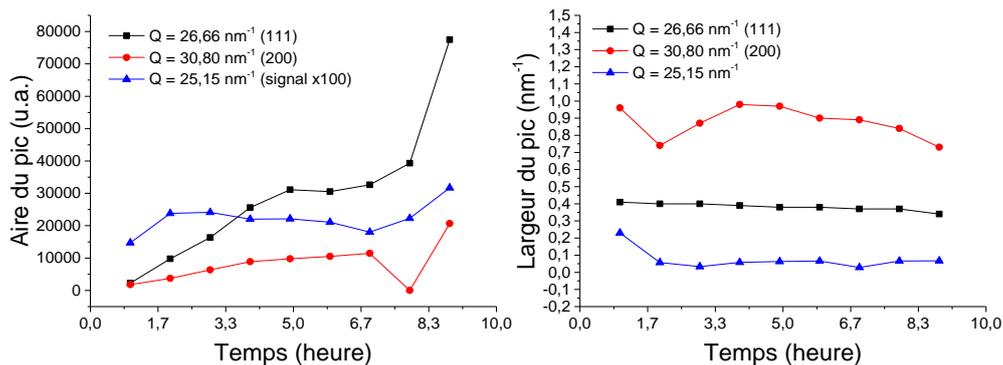


Figure 7-8 : Evolution au cours du temps de l'intensité et de la largeur des pics de diffraction des nanoparticules d'or.

### 7.1.2.2.2 Fluorescence X au lift-off

La Figure 7-9 présente l'évolution au cours du temps de l'intensité de fluorescence de l'or et du chlore. Pour l'or, elle augmente d'un facteur 52 au bout de 1,8 heures d'irradiation puis diminue d'un facteur 0,8 au bout de 5 heures d'irradiation. Le signal du chlore augmente d'un facteur 8 au bout de 1,7 heures d'irradiation puis diminue d'un facteur 0,4 au bout de 5 heures d'irradiation. L'augmentation du signal de l'or et du chlore traduirait la migration de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  vers l'interface. A partir de 1,8 heures, la plus grande diminution de l'intensité du chlore que de l'or suggère la dissociation partielle de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . La diminution de l'intensité de fluorescence de l'or indique, en outre, une réduction de la quantité d'or à l'interface. Cependant, le signal de diffraction des nanoparticules d'or augmente d'un facteur 33 pendant cette période. Ainsi, cette diminution de l'intensité de fluorescence de l'or indiquerait une diminution de la concentration de l'ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  à l'interface et non des nanoparticules d'or.

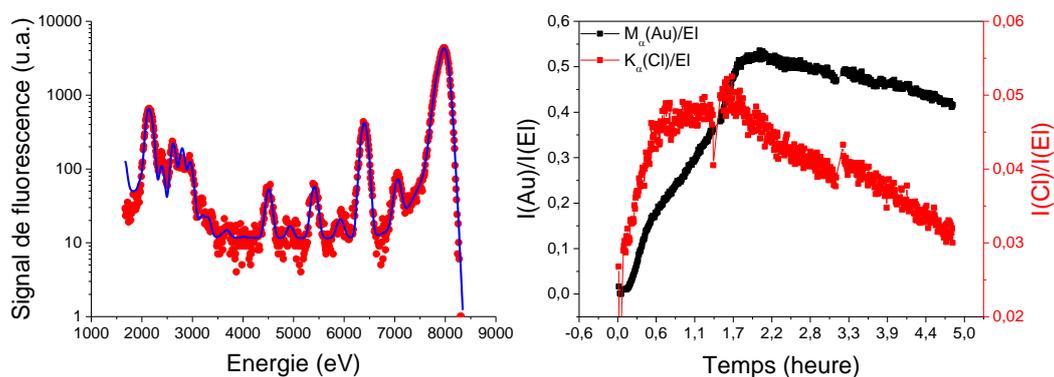


Figure 7-9 : Spectre de fluorescence X d'une couche de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  à l'interface air-eau et pour  $\pi = 1 \text{ mN/m}$  (gauche) – Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or et du chlore (droite).

### 7.1.2.3 AFM après irradiation

Nous avons transféré ce film sur un substrat de silicium par la méthode LSi après 8,9 heures d'irradiation et pour une pression correspondant au lift-off ( $\pi = 1 \text{ mN/m}$ ). La Figure 7-10 présente les images AFM en topographie et en phase, ainsi que les profils associés. Des domaines d'épaisseur 1,1 nm et déphasés de 1,1 ° par rapport au fond de l'image sont attribués aux feuillets d'oxyde de graphène (dont l'épaisseur théorique est d'environ 1 nm). Des domaines d'épaisseur 40 nm (Figure 7-10), et décalés en phase par rapport aux feuillets d'oxyde de graphène de 4 °, sont assimilés aux nanoparticules d'or produisant les pics de diffraction en anneaux décrits précédemment.

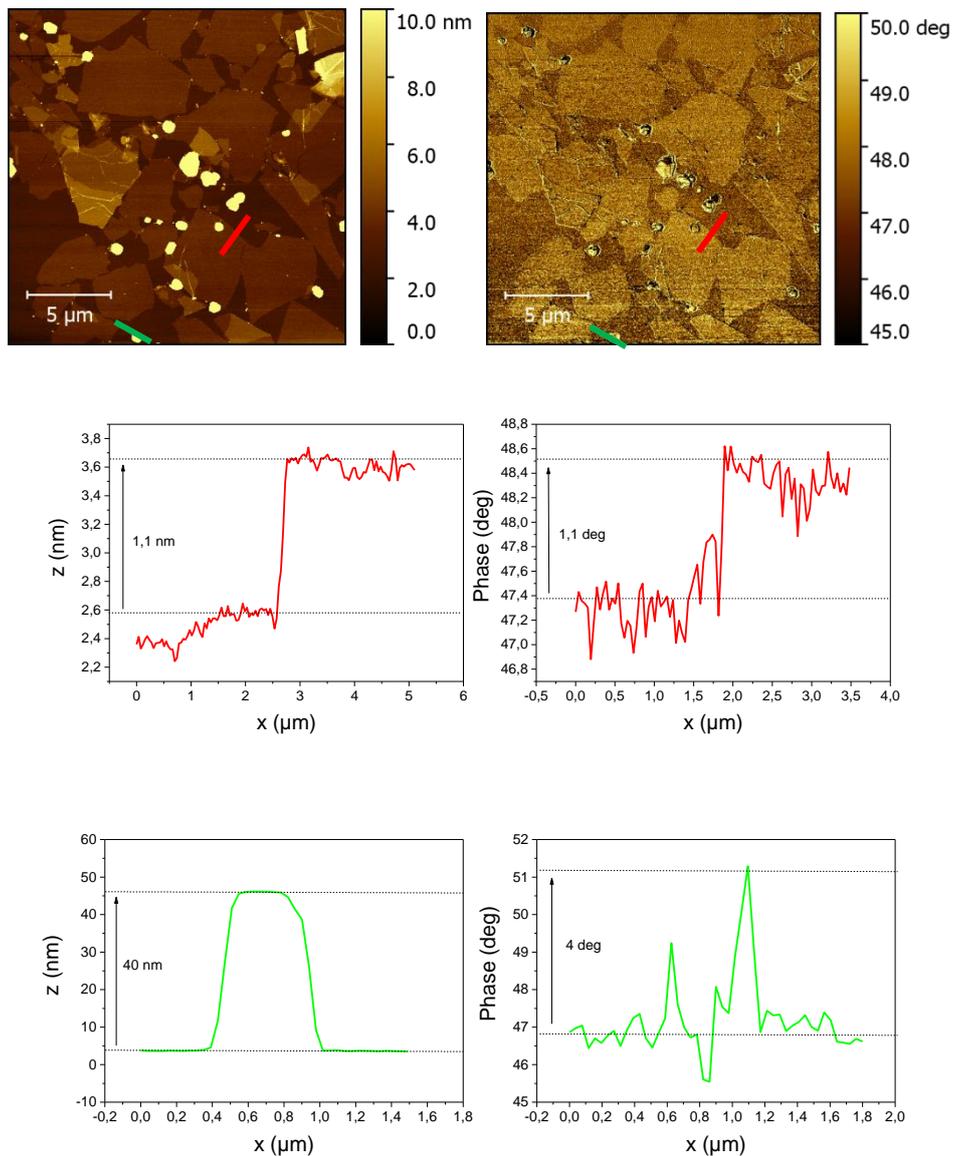


Figure 7-10 : Images AFM topographique (haut-gauche) et phase (haut-droite) ainsi que profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) de l'image AFM du film de  $(\text{OG})_{\text{NMP}}$  déposé sur sous-phase contenant des ions d'ors puis transféré par la méthode LSi à  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ .

Des domaines de forme hexagonale d'épaisseur d'environ 130 nm et de décalage de phase de  $1,8^\circ$  par rapport au substrat de silicium sont visibles pour la première fois (Figure 7-11) et correspondent à des nanoplaques d'or [123]. Ces domaines sont à l'origine du signal de diffraction de la structure des cristallites d'or orientées. Ces nanoplaques ont une orientation bien définie qui peut être attribuée à la présence de feuillets d'oxyde de graphène à l'interface air-eau.

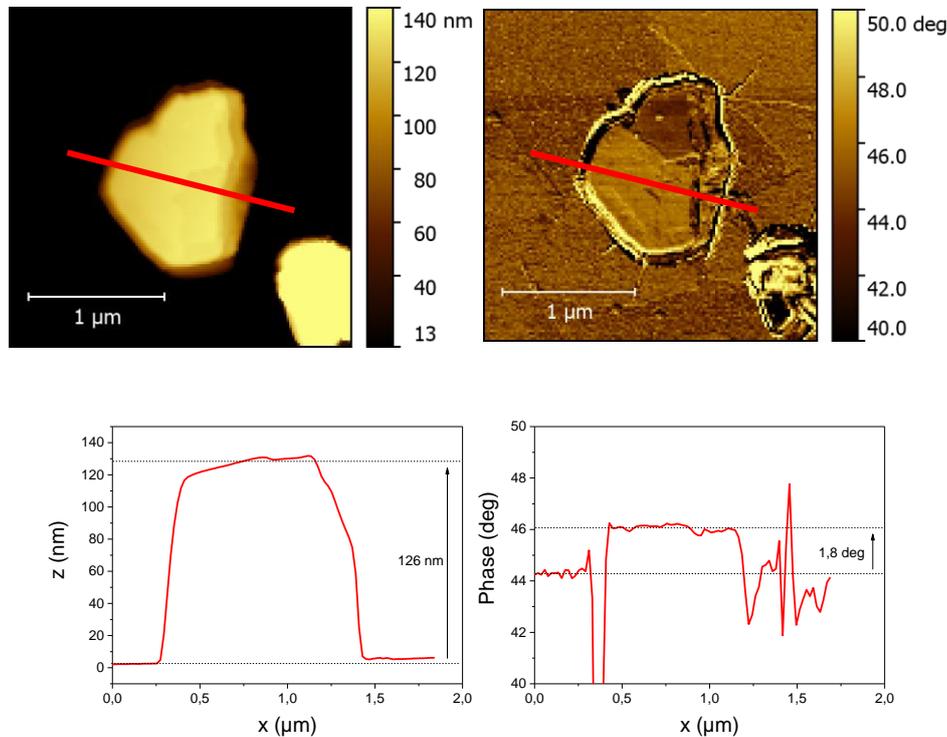


Figure 7-11 : Images AFM topographique (haut-gauche) et phase (haut-droite) ainsi que profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) de l'image AFM du film de  $(OG)_{NMP}$  transféré par la méthode LSi pour un ratio  $R = 500$  à  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ .

#### 7.1.2.4 Discussion

Nous avons étudié la croissance de cristallites d'or sous une couche de feuillets d'oxyde de graphène. Nous avons observé la formation de nanoparticules d'or sphériques au cours de l'irradiation. Cela peut être attribué aussi bien à la radiolyse de surface induite par l'irradiation qu'au solvant NMP présent à l'interface pour la réduction des ions d'or. A notre connaissance, nous n'avons pas la possibilité de discriminer l'effet du NMP et de la radiolyse sur la formation des nanoparticules d'or.

De plus, des nanoplaques de forme hexagonale ont été observées en microscopie à force atomique, en accord avec le signal de diffraction qui indique la présence de cristallites d'or orientées. Golze et al. [124] ont montré qu'il était possible de former des nanoplaques hexagonales d'or par croissance épitaxiale en utilisant une surface de saphir comme moule. Cela nécessite un grain d'or d'environ 3 à 4 nm orienté avec son axe (111) perpendiculaire à la surface du moule et des défauts orientés parallèlement aux feuillets. Cette orientation du grain

d'or est essentielle pour la formation de ces nanoplaques. Ainsi, dans notre cas, une partie des nanoparticules d'or formées par l'irradiation de la surface pourrait se "greffer" aux feuillets d'oxyde de graphène avec leur axe (111) perpendiculaire aux feuillets. Les feuillets d'oxyde de graphène serviraient alors de moule pour la croissance épitaxiale des nanoplaques d'or. Cependant, nous ne connaissons pas encore les conditions permettant à ces grains de se greffer aux feuillets d'oxyde de graphène. Enfin, des nanoparticules d'or peuvent se former à l'interface. Cependant, les images AFM n'ont pas permis de déterminer si elles pouvaient se former sous les feuillets en lieu et place des nanoplaques d'or. Pour résumer, un schéma des différentes organisations est présenté à la Figure 7-12.

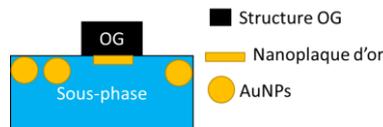


Figure 7-12 : Schéma de l'organisation de couche de liquide ionique d'oxyde de graphène déposé via le solvant NMP sur une solution d'or.

Enfin, ni la diffraction, ni les images AFM n'ont permis de détecter une éventuelle réduction partielle des feuillets d'oxyde de graphène après ces 8,9 heures d'irradiation. En effet, l'intensité des pics d'or (111) et (200) est trop élevée pour mesurer de façon fiable l'intensité du signal de diffraction des feuillets d'oxyde de graphène au cours de l'irradiation.

## 7.2 Films mixtes de liquide ionique et oxyde de graphène réalisé à partir d'une solution préparée avec du NMP et déposée sur une sous-phase contenant des ions d'or.

Après avoir étudié les films mixtes de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  sur une sous-phase d'eau ultra-pure, nous nous proposons d'étudier ces films sur une sous-phase contenant des ions d'or. Pour ce faire, nous réalisons deux solutions pures de liquide ionique de concentration  $C_{LI} = 0,072$  mg/mL dans le NMP et d'oxyde de graphène  $C_{OG} = 0,02$  mg/mL dans le NMP que nous soniquons 45 minutes. Ensuite, nous réalisons un mélange des solutions en proportions égales afin d'obtenir une solution mixte. La concentration finale en liquide ionique est de  $C_{LI} = 0,036$  mg/mL et en oxyde de graphène de  $C_{OG} = 0,01$  mg/mL. Nous déposons ensuite un certain volume de cette solution sur une sous-phase contenant des ions d'or. La quantité d'ions d'or dans la sous-phase est établie à partir de la quantité de matière en liquide ionique déposée à l'interface. Nous étudions ce système pour deux ratios différents :  $R = 100$  et  $R = 500$ .

## 7.2.1 Etude macroscopique du film mixte en présence d'ions d'or en sous-phase

### 7.2.1.1 Isotherme de film mixte pour R = 100 et R = 500

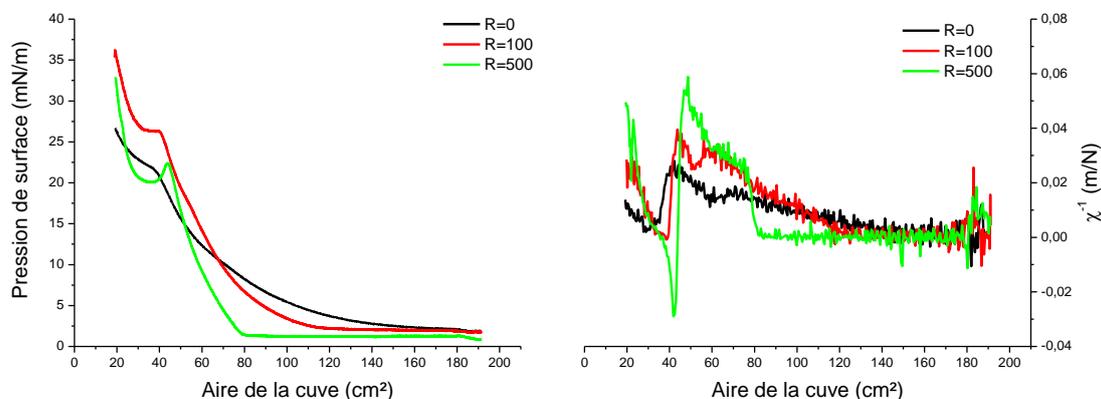


Figure 7-13 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) de film mixte  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  déposé sur solution d'or pour différents ratios et à température constante de 20°C.

Les isothermes des films mixtes, Figure 7-13, montrent une variation des grandeurs thermodynamiques du film en fonction de la quantité d'or en sous-phase. Le premier point concerne les aires de lift-off qui valent respectivement 160 cm<sup>2</sup>, 120 cm<sup>2</sup>, et 81 cm<sup>2</sup> pour R = 0, 100 et 500. Le rapport d'aire de lift-off entre le ratio R = 100 et le film sans or vaut 160/120 = 1,33. Celui entre le ratio R = 500 et le film sans or vaut 160/81 = 1,98. Cette forte variation peut alors être due à un passage en bicouche du film ou à la substitution des anions. Comme l'a montré Helen Ibrahim [6] et nos mesures présentées en annexe 1.2, les ions d'or dans la sous-phase ont une influence sur le comportement thermodynamique du film. La section d'un anion  $[AuCl_4]^-$  est estimée entre 0,10 nm<sup>2</sup> et 0,12 nm<sup>2</sup> en fonction de l'orientation de la molécule [125] et la section du  $[NTf_2]^-$  est estimée entre 0,22 nm<sup>2</sup> et 0,55 nm<sup>2</sup>. Dans le cas où la valeur du lift-off dépend uniquement de la taille de l'anion, l'échange total des anions pourrait mener à une diminution du lift-off de  $1 - \frac{0,18+0,12}{0,18+0,22} = 25\%$  à  $1 - \frac{0,18+0,10}{0,18+0,55} = 62\%$ , la valeur 0,18 correspondant à l'aire minimale occupée par une chaîne alkyle. Cette large variation est due à l'orientation possible des différents anions et à leur forme (par exemple pour l'anion  $[NTf_2]^-$  : 11,8 nm × 4,6 nm × 4,8 nm). Ainsi, il semble qu'une partie de l'anion  $[NTf_2]^-$  ait été substituée par l'anion  $[AuCl_4]^-$ . De plus, nous avons montré que la présence d'oxyde de graphène à l'interface ne modifie pas l'aire de lift-off du film par rapport à celle du film de LI pur. Ainsi, cette diminution de l'aire de lift-off d'environ un facteur 4/3 ou 2 est due à la présence des ions d'or dans la sous-phase et sans doute à la substitution des anions  $[NTf_2]^-$  par les anions  $[AuCl_4]^-$  dans la couche de liquide ionique. L'aire de collapse des films pour les deux différents ratios augmente de 3 % entre le ratio R = 0 et R = 100 et de 13 % entre le ratio R = 0 et R = 500. Ainsi, la présence des complexes  $[AuCl_4]^-$  dans la sous-phase semble augmenter légèrement l'aire de collapse du film. Cela peut aussi être dû à l'échange d'anions  $[NTf_2]^-$  et  $[AuCl_4]^-$ , comme pour le film pur de liquide ionique sur sous-phase d'eau contenant des ions

d'or. L'échange partiel d'anion pourrait modifier la nature du liquide ionique et donc modifier ces interactions avec l'oxyde de graphène.

Pour  $R = 100$ , la pression de collapse augmente par rapport à  $R = 0$ , elle passe de  $\pi = 21$  mN/m à  $\pi = 26$  mN/m, traduisant la stabilisation du film à l'interface air-eau. De plus, nous avons montré que pour le film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène sur sous-phase d'eau ultra-pure, les feuillets d'oxyde de graphène sur la couche de liquide ionique stabilisent le film. Ainsi, l'augmentation de pression de collapse pour le ratio  $R = 100$  pourrait être due, d'une part, à la présence d'ions d'or en sous-phase qui interagissent avec le  $[C_{20}mim]^+$  et le stabilise à l'interface, d'autre part, à la présence de feuillets de graphène dans le film. Cependant, pour  $R = 500$ , la faible variation de pression ( $\pi = 22$  mN/m) ne permet pas d'en déduire une influence des ions d'or sur la stabilisation du film.

Il est cependant difficile de prévoir comment se forment les interfaces entre les molécules de liquide ionique et les feuillets d'oxyde de graphène : existe-t-il toujours un empilement d'oxyde de graphène et de liquide ionique comme présenté dans le chapitre 6 ou y a-t-il formation de domaines d'espèces pures coexistant sur un même plan à l'interface. On se propose alors d'étudier de tels films par des mesures de microscopie à angle de Brewster.

### 7.2.1.2 Microscopie à angle de Brewster pour $R = 100$ et $R = 500$

Nous étudions ce film de Langmuir par des mesures de microscopie à angle de Brewster pour un ratio  $R = 100$  et pour des pressions allant de 1 mN/m à 35 mN/m (Figure 7-14).

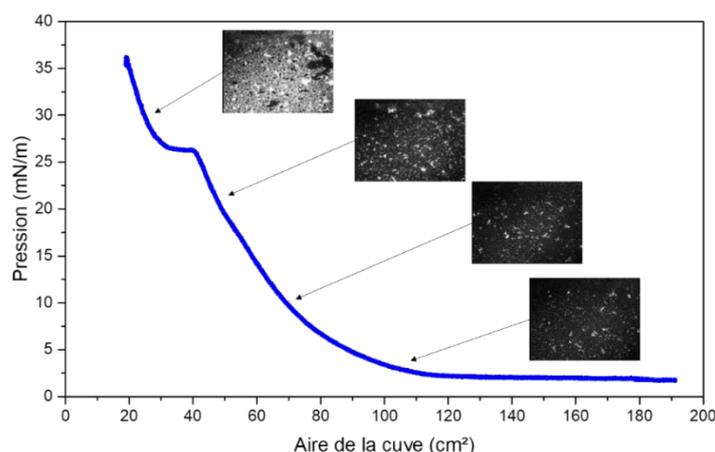


Figure 7-14 : Images BAM d'une couche de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  sur sous-phase contenant des ions d'or pour  $R = 100$

La Figure 7-15 présente ces images BAM. Nous observons à pression nulle un fond noir pouvant correspondre à la sous-phase liquide ou à un film homogène, ainsi que des domaines plus clairs qui correspondent à des feuillets de graphène ou une couche de liquide ionique. Des grains plus intenses que ces domaines, suggérant une densité ou une épaisseur plus importante, sont visibles. Ces grains peuvent correspondre à des agrégats de NMP ou d'ions d'or en

interaction avec le film de liquide ionique. Avec l'augmentation de pression de surface (Figure 7-15.b et Figure 7-15.c) la densité des domaines en surface augmente. Pour des pressions supérieures à celle du plateau de transition de phase (Figure 7-15.d), les domaines recouvrent entièrement la sous-phase, et leur densité ne permet pas de distinguer s'il s'agit de domaines de feuillets ou de domaines de liquide ionique collapsés.

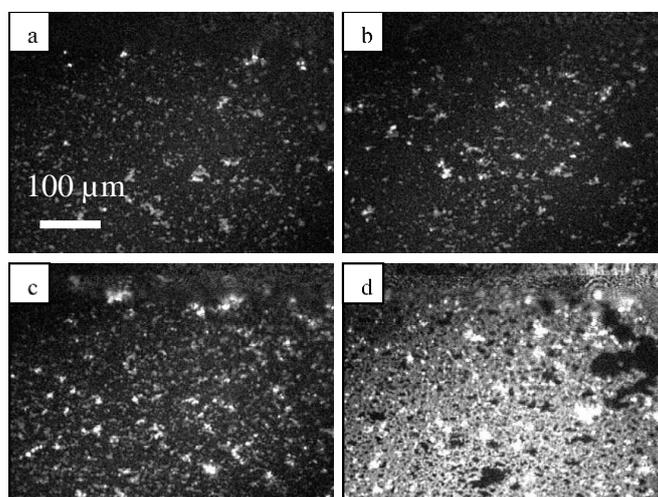


Figure 7-15 : : Images BAM d'un film de  $[(C_{20}mim)^+ [NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or,  $R = 100$ . (a) : 1 mN/m, (b) : 10 mN/m, (c) 20 mN/m et (d) : 30 mN/m.

Nous étudions ce même film pour un ratio  $R = 500$  à des pressions allant de 1 mN/m à 30 mN/m (Figure 7-16).

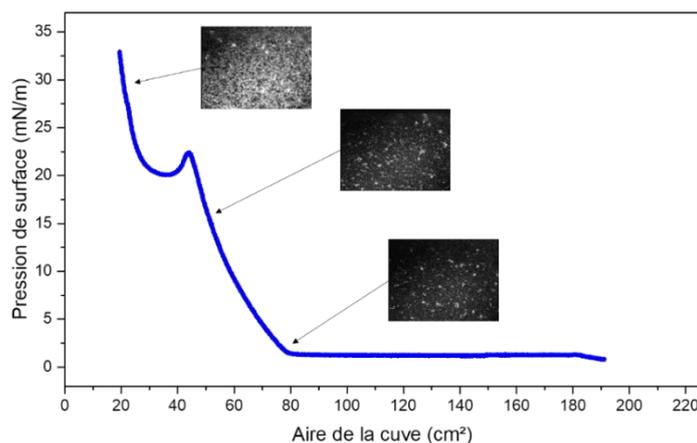


Figure 7-16 : Images BAM d'une couche  $(LI+OG)_{NMP}$  sur sous-phase contenant des ions d'or.

Comme pour les mesures à  $R = 100$ , avant le plateau de collapse (Figure 7-17.a et Figure 7-17.b) des domaines pouvant correspondre aux feuillets d'oxyde de graphène sont observés sur un fond sombre correspondant à la sous-phase ou à une couche homogène de liquide ionique. Pour une pression de  $\pi = 30$  mN/m supérieure à celle de la transition de collapse (Figure 7-17.c), la couche se densifie et il devient plus compliqué de distinguer les différents domaines formés.

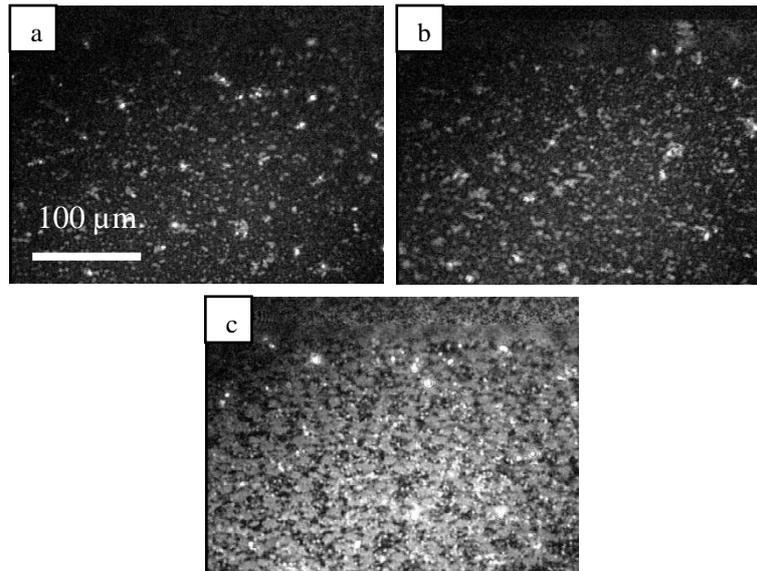


Figure 7-17 : Images BAM d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  sur une sous-phase contenant des ions d'or : (a) : 1 mN/m, (b) : 15 mN/m, (c) 30 mN/m.

## 7.2.2 Avant le plateau de transition de phase : films mixtes sur sous-phase contenant des ions d'or pour $R = 100$ et $R = 500$

Dans cette partie, nous étudions ces films mixtes sur une sous-phase contenant des ions d'or. Nous les caractérisons pour deux ratios différents,  $R = 100$  et  $R = 500$ , pour une pression inférieure à la pression de collapse précédemment définie. Différentes techniques de caractérisation sont utilisées : des mesures de microscopie à force atomique avant et après irradiation du film, ainsi que des mesures de diffraction en incidence rasante et de fluorescence X.

### 7.2.2.1 Film mixte pour un ratio $R = 100$ avant le plateau de transition de phase

#### 7.2.2.1.1 AFM avant irradiation

Nous réalisons un transfert, par la méthode LBi, du film mixte pour un ratio  $R = 100$  et une pression,  $\pi = 15$  mN/m. Les images AFM et le profil topographique associé avant irradiation (Figure 7-18) montrent la présence d'une couche d'une épaisseur de 1,7 nm, en accord avec une monocouche de liquide ionique. Ces images ne permettent pas de déterminer la présence d'or dans cette couche. Nous observons une seconde couche d'une épaisseur de 1,1 nm sur la couche de liquide ionique d'une épaisseur de 1,7 nm. Elle peut être attribuée aux feuillets d'oxyde de graphène d'une épaisseur de 1,1 nm. Cette épaisseur suggère que ces feuillets ne sont pas recouverts.

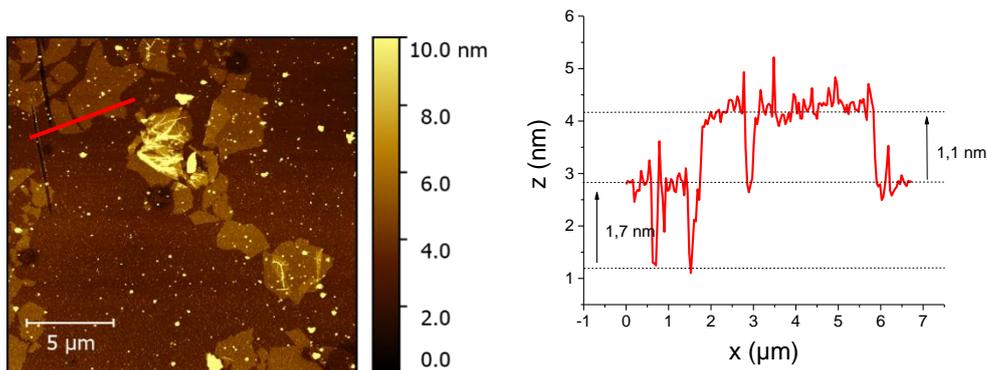


Figure 7-18 : Image AFM topographique (gauche) et profil topographique (droite) de l'image AFM du film  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré par la méthode LB pour un ratio  $R = 100$  et à pression  $\pi = 15$  mN/m.

Les images AFM montrent alors que pour des pressions inférieures à celle du plateau de transition de phase, le film est composé d'une couche de liquide ionique d'épaisseur 1,7 nm en phase LE et en contact avec l'eau, partiellement recouverte par des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1,1 nm. Un résumé de l'organisation du film est présenté Figure 7-19.

$$\pi = 15 \text{ mN/m}$$



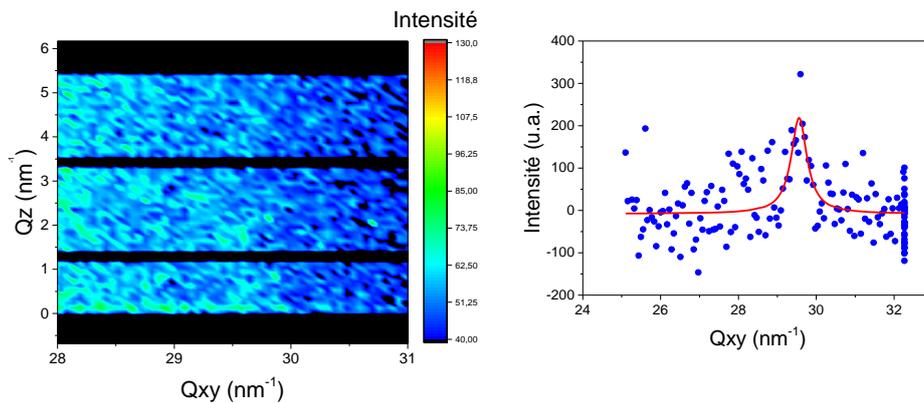
Figure 7-19 : Schéma d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio  $R = 100$  et une pression inférieure à la pression de collapse.

### 7.2.2.1.2 GIXD avant le plateau de transition de phase

La couche de Langmuir étudiée consiste en un dépôt de 6500  $\mu\text{L}$  de la solution mixte de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$ . La sous phase contient des ions d'or pour une concentration de  $9,26 \times 10^{-4}$  mol/L afin d'obtenir un ratio  $R = 100$ . Le système est étudié pour une pression inférieure à celle du plateau de transition de phase,  $\pi = 15$  mN/m, et pour une aire de cuve de 598  $\text{cm}^2$  (partie 3.1.1). La couche a été irradiée pendant 6,2 heures. De manière général, les temps d'irradiation des couches sont de l'ordre de 6 à 7 heures et correspondents au temps observer pour lequel la tailles des nanoparticules d'or n'augmente plus. C'est aussi un temps suffisamment cours pour limiter l'influence de l'évaporation de la sous-phase sur les mesures de pression.

La Figure 7-20 présente le spectre de diffraction pour la gamme de  $Q \in [24 ; 31] \text{ nm}^{-1}$  et après 6,1 heures d'irradiation. Un seul pic de diffraction est observé à  $Q = 29,56 \text{ nm}^{-1}$ . Ce pic correspond au pic (10) de la structure hexagonale du graphène. Ce pic étant trop peu intense, il est impossible d'estimer l'épaisseur de la couche correspondante. La faible intensité de ce pic traduit une faible densité des feuillets à l'interface. Pour finir, aucun autre pic de diffraction

n'est observé, suggérant que la couche de liquide ionique n'est pas organisée et qu'il n'y a pas de formation de nanoparticules d'or à l'interface. Les images AFM analysées précédemment ont montré que la couche était formée d'une superposition d'une couche de liquide ionique d'épaisseur 1,7 nm au-dessus de laquelle étaient disposés des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1,1 nm. Ainsi, l'épaisseur totale de la couche est inférieure à 3 nm. Pour une profondeur de pénétration d'environ 7 nm des rayons X dans la sous-phase, 65 % ( $e^{-\frac{3-0}{7}}$ , voir annexe 1.4) du faisceau X atteint la partie située sous les 3 nm de la couche. Par conséquent, l'absence de réduction des ions d'or n'est pas due à une épaisseur de la couche trop importante qui empêcherait les rayons X d'atteindre la sous-phase.



Indexation	$Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )
(10)	29,56	0,50

Figure 7-20 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité GIXD en Q (droite) pour  $\pi = 15$  mN/m de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$  à  $\pi = 15$  mN/m.

### 7.2.2.1.3 Fluorescence X avant le plateau de transition vers le collaps

Nous étudions l'évolution du signal de fluorescence de l'or, du chlore et du soufre pendant 6,1 heures d'irradiation (Figure 7-22). Les intensités des pics de fluorescence de l'or et du chlore diminuent toutes deux d'un facteur 0,82 ce qui suggère qu'il n'y a pas de dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . La diminution du signal de l'or pourrait être le signe d'une diminution de la concentration à l'interface ou d'un épaississement de la couche qui empêche le signal d'atteindre la sous-phase. Ainsi, on ne s'attend pas à la formation de nanoparticules d'or à l'interface. L'absence de pics de diffraction liés à des nanoparticules d'or à l'interface corrobore la non dissociation de l'anion. Pour finir, l'intensité du pic du soufre augmente d'un facteur 1,1 pendant 3,5 heures d'irradiation puis diminue d'un facteur 0,85 entre 3,5 heures et 6,1 heures. Ceci indique la diminution de la concentration de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ .

Nous n'avons pas d'explication à l'absence de nanoparticules d'or. Sachant qu'une quantité suffisante ( $e^{-\frac{3}{6,5}} = 63\%$ ) du rayonnement X pénètre la sous-phase (voir Figure 7-21).

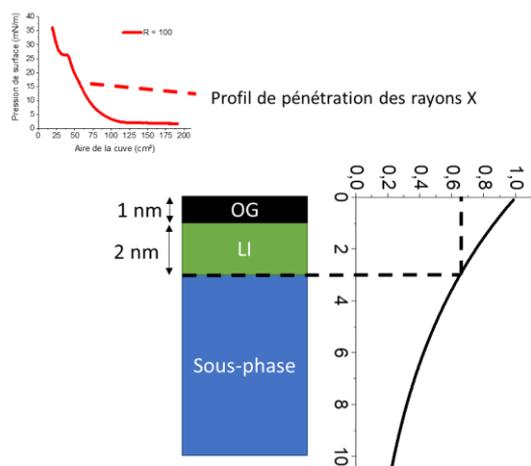


Figure 7-21 : Profil de pénétration des rayons X sous une couche de Langmuir de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  à  $\pi = 15$  mN/m.

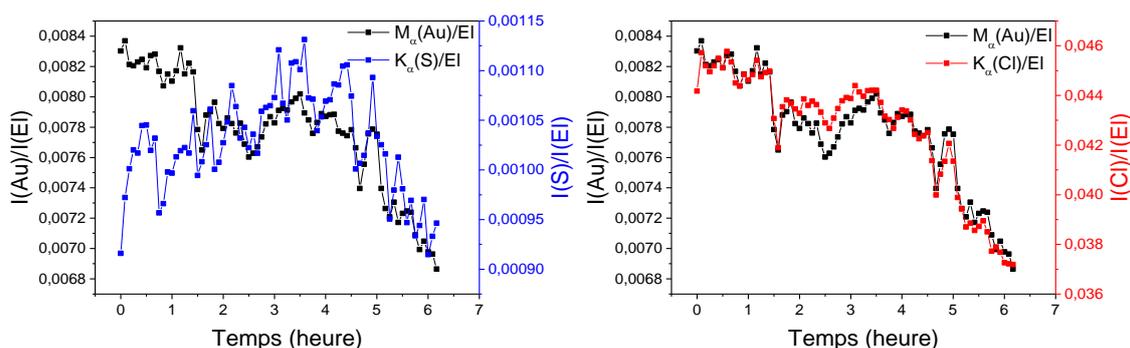


Figure 7-22 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 15$  mN/m.

#### 7.2.2.1.4 AFM après irradiation et avant le plateau de transition de phase

Après 6,1 heures d'irradiation, nous réalisons, pour une pression inférieure à la pression de transition de phase ( $\pi = 15$  mN/m), un transfert de la couche sur un substrat de silicium par la méthode LSi. La Figure 7-24 présente les profils topographiques et de phase du film transféré (Figure 7-23). Nous distinguons des feuillets d'oxyde de graphène d'une épaisseur de 1 nm. Ces feuillets sont discernables du fond de l'image, avec lequel ils présentent un décalage de phase de  $0,2^\circ$ . Ce faible déphasage ne permet d'affirmer s'il s'agit de domaines de natures différentes (même matériau). Cependant, leur forme appuie le fait qu'il s'agisse bien de feuillets. Le fond de l'image peut être attribué soit à une couche de liquide ionique en phase LE au vu de la pression, soit au substrat de silicium. Il est cependant peu probable qu'il s'agisse du silicium, car cela signifierait qu'aucune molécule du film n'ait été transférée sur le substrat. Ainsi, nous attribuons le fond de l'image à une couche de liquide ionique. Des petits domaines d'environ 6 nm d'épaisseur et avec un décalage de phase de  $1,5^\circ$  par rapport au fond de l'image sont

observables. Ils peuvent correspondre soit à un début de collapse de molécules de liquide ionique, soit à des agrégats de NMP. Pour finir, on observe des domaines d'environ 0,9 nm d'épaisseur et dont la phase est décalée de 1,7 ° par rapport à celle du fond. La nature de cette couche est différente de celle du fond de l'image (LI en phase LE). Nous pouvons l'attribuer à une couche de liquide ionique contenant de l'or.

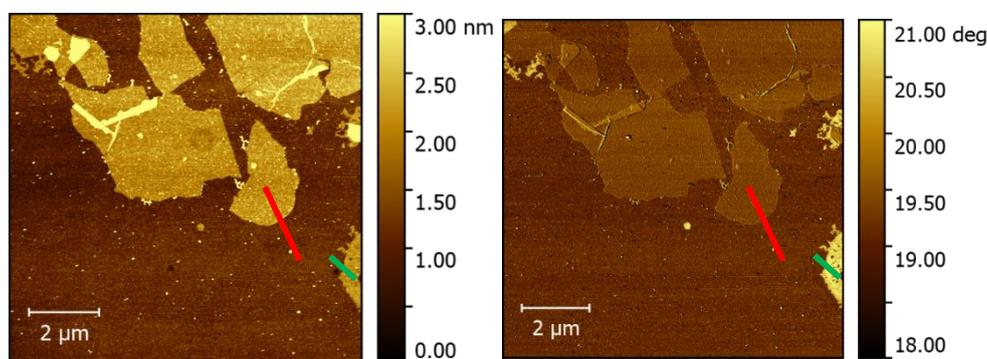


Figure 7-23 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré par la méthode LSi pour  $R = 100$  à  $\pi = 15$  mN/m.

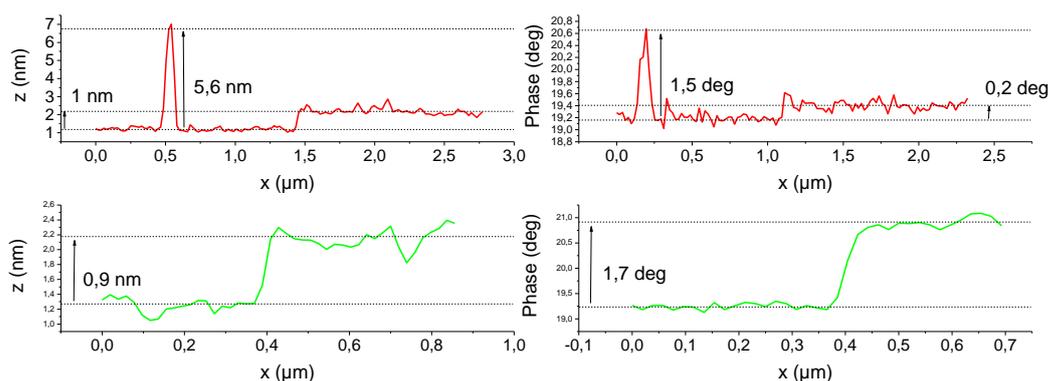


Figure 7-24 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré par la méthode LSi pour  $R = 100$  à  $\pi = 15$  mN/m.

Nous avons transféré par la méthode de LSi un film mixte déposé sur une sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  après 6,1 heures d'irradiation. La pression de transfert est alors inférieure à celle de collapse ( $\pi = 15$  mN/m). La Figure 7-25 présente les images AFM topographique et de phase ainsi que leur profil associé. Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. Des agrégats d'épaisseur de 2,5 nm et dont la phase est décalée de 5,6 ° par rapport à celle du substrat silanisé sont présents et correspondraient à des agrégats de silane. Ce décalage de phase entre les agrégats de silane et la couche silanisée n'est pas dû à la nature différente des domaines, mais est induit par une variation de la topographie. Des domaines de 4,3 nm d'épaisseur et décalés de 8,7 ° correspondent à une superposition de plusieurs couches. Une couche d'agrégats de silane de 2,5 nm d'épaisseur au-dessus de laquelle nous observons une couche d'épaisseur 1 nm et décalée en phase de 5,7 ° qui correspondrait à une couche d'oxyde de graphène. Au-dessus de ces feuillets est présente une couche d'une épaisseur de 0,8 nm et dont la phase est décalée de 8,7 ° par rapport au substrat silanisé. Cette

couche est attribuée à une monocouche de liquide ionique en phase LE. Ainsi, Ces mesures AFM permettent d'affirmer la présence de liquide ionique entre les feuillets d'oxyde de graphène et la sous-phase mais ne permettent pas de mettre en évidence la présence d'or dans la couche.

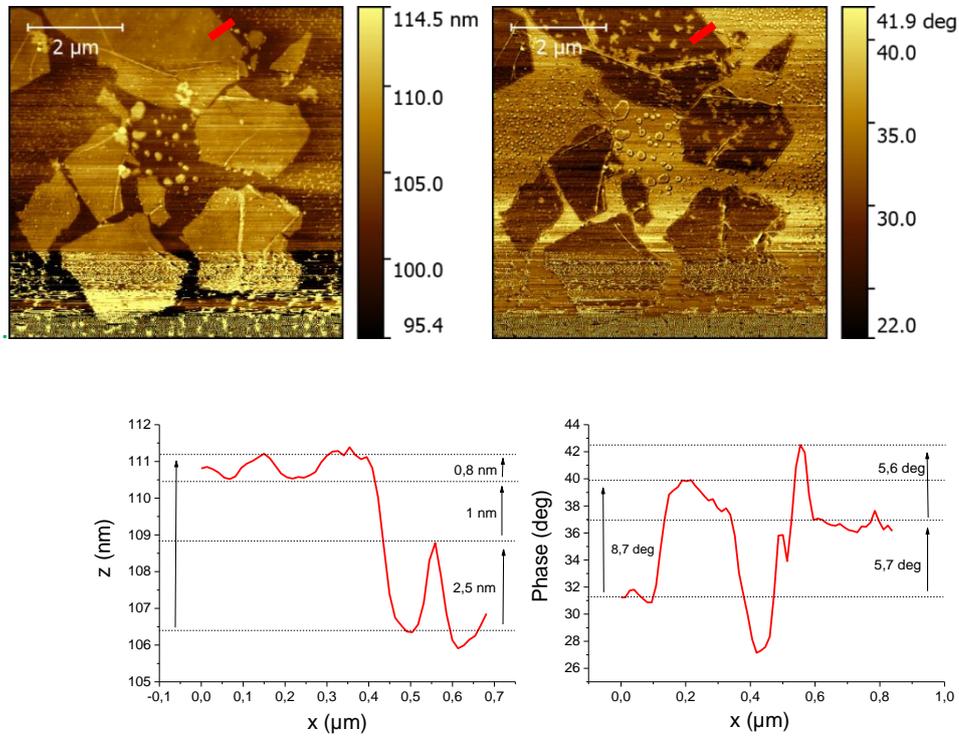


Figure 7-25 : Images AFM topographique (haut-gauche) et phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) de l'image AFM du film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré par la méthode LSd pour  $R = 100$  à  $\pi = 15$  mN/m.

## 7.2.2.2 Film mixte pour un ratio $R = 500$ avant le plateau de transition de phase

### 7.2.2.2.1 AFM avant irradiation avant le plateau de transition de phase

Nous réalisons un transfert en mode LBi pour  $R = 500$ . Les images AFM et le profil topographique associé sont présentés Figure 7-26 . L'analyse du fond de l'image ne permet pas de distinguer s'il s'agit du substrat de silicium ou d'une couche homogène de liquide ionique en phase LE. Cependant, il est peu probable qu'aucune molécule de liquide ionique ne soit transférée, ainsi, nous attribuons le fond de l'image à une couche de liquide ionique en phase LE. On observe en plus des domaines d'épaisseur 1,1 nm qui peuvent être attribuées à des feuillets d'oxyde de graphène non recouverts de liquide ionique et qui sont donc au-dessus de la couche de liquide ionique en phase LE.

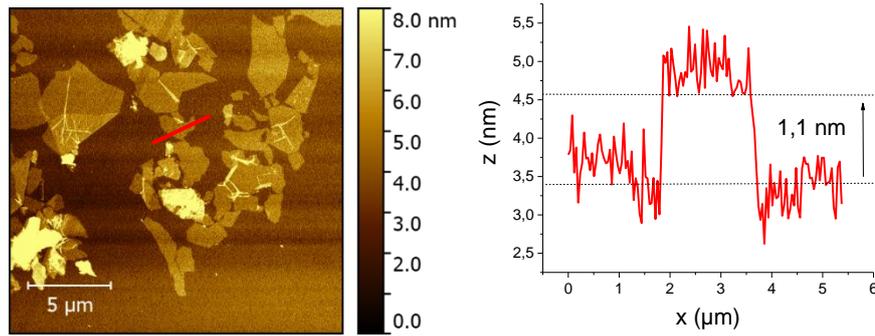


Figure 7-26 : Image AFM topographique (gauche) et profil topographique (droite) du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré par la méthode LBi pour  $R = 500$  à  $\pi = 15$  mN/m.

Comme pour le ratio  $R = 100$  et pour des pressions inférieures à celle du plateau de transition de phase, le film est composé d'une couche de liquide ionique en phase LE en contact avec l'eau, partiellement recouverte par des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1,1 nm. Un résumé de l'organisation du film est présenté Figure 7-19.

$$\pi = 15 \text{ mN/m}$$

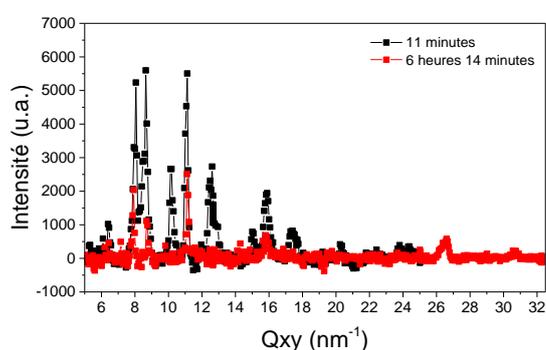
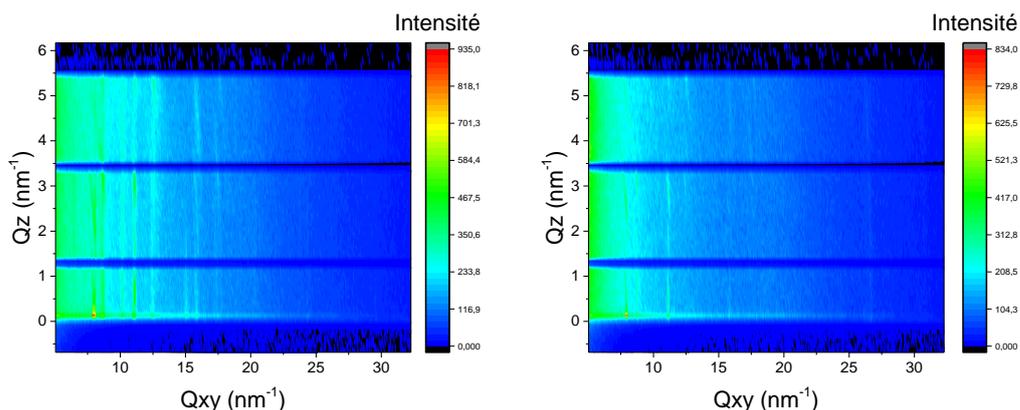


Figure 7-27 : Schéma d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio  $R = 500$  et une pression inférieure à la pression de collapse.

#### 7.2.2.2.2 GIXD avant le plateau de transition de phase

La couche de Langmuir étudiée consiste en un dépôt de 7000  $\mu\text{L}$  de la solution mixte de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$ . La sous phase contient des ions d'or pour une concentration de  $4,9 \times 10^{-4}$  mol/L afin d'obtenir un ratio  $R = 500$ . Le système est étudié pour une pression inférieure à celle du plateau de transition de phase,  $\pi = 15$  mN/m, et pour une aire de cuve de 472  $\text{cm}^2$  (partie 3.1.1). La couche a été irradiée pendant 6,2 heures.

A une pression de  $\pi = 15$  mN/m, 14 pics de diffraction sont détectés (Figure 7-28) après 11 minutes d'irradiation. Différentes structures peuvent être attribuées à ces 14 pics. Les profils d'intensités des pics de diffraction en  $Q_z$  sont montrés annexes 1.6) et permettent de regrouper les pics en plusieurs familles.



Structure	Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )
G	(10)	6,5	0,11	2,22	2,38
	(20)	12,9	0,31	-	-
	(11)	15,1	0,19	0	3,15
	(13)	23,8	0,35	-	-

Structure	Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )			$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )		
				#1	#2	#3	#1	#2	#3
I	(11)	7,9	0,25	0	2,2	-	1,08	1,03	-
	(20)	8,5	0,27	0,38	3,13	-	1,05	1,05	-
	(02)	10,2	0,24	-	-	-	-	-	-
	(21)	11,1	0,19	0,64	2,99	5,33	0,6	0,53	0,27
	(12)	12,5	0,37	-	-	-	-	-	-
	(22)	15,9	0,35	0	2,16	4,66	1,01	0,55	0,78
	(13)	17,4	0,51	0	3,53	-	2,47	0,9	-
	(04)	20,3	0,21	-	-	-	-	-	-
	(24)	24,5	0,77	-	-	-	-	-	-

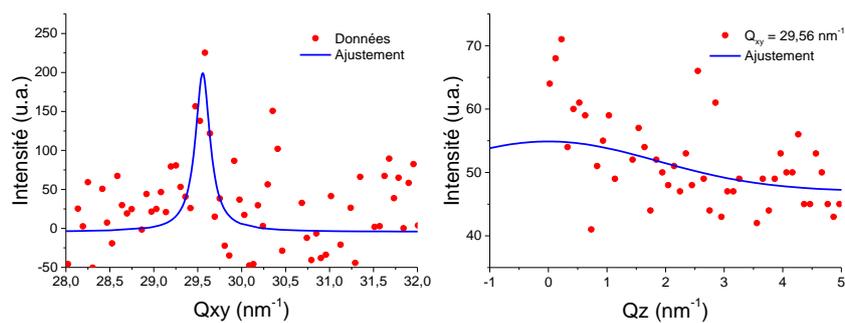
Figure 7-28 : GIXD « Mapping » en début de radiolyse (gauche) et en fin de radiolyse (droite) d'un film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or et tableau de valeur récapitulatif des pics, pour un ratio  $R = 500$  à une pression  $\pi = 15$  mN/m

On note « G » la structure correspondant aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 6,5$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 12,9$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 15,0$  nm<sup>-1</sup>. Nous évaluons l'épaisseur de cette couche par le profil en  $Q_z$  du pic le plus intense, c'est-à-dire  $Q_{xy} = 6,5$  nm<sup>-1</sup>. La largeur du pic vaut alors  $\Delta Q_z =$

2,38 nm<sup>-1</sup>, indiquant une épaisseur de couche de  $e = 2,3 \text{ nm} \left( \frac{0,88 \times 2\pi}{2,38} \right)$ . Le maximum d'intensité en  $Q_z$  de ce pic est à  $Q_z = 2,2 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique que les plans de diffraction associés sont inclinés de  $t = \arctan\left(\frac{2,2}{6,5}\right) = 19^\circ$  par rapport à la normale de l'interface. Une chaîne alkyle de cette structure aurait une longueur  $d = \frac{e}{\cos(t)} = 2,4 \text{ nm}$ , soit la longueur maximale d'une chaîne alkyle. Cela suggère que cette couche correspond à une monocouche organique de liquide ionique formée par l'organisation des chaînes alkyle de 20 carbones. Les pics de cette structure peuvent être indexés avec une maille rectangulaire comme indiqué dans le tableau Figure 7-28. Les paramètres sont alors  $a_G = 0,973 \text{ nm}$  et  $b_G = 0,463 \text{ nm}$  pour une surface de maille de  $A_G = a_G \times b_G = 0,452 \text{ nm}^2$ . Cette maille peut être composée de 2 molécules pour une surface d'occupation des molécules de  $0,452/2 = 0,23 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , une valeur supérieure à la section minimale d'une chaîne alkyle ( $0,18 \text{ nm}^2$ ).

On note ensuite « I » la structure correspondant aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 8,6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 10,2 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 11,1 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 12,5 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,9 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 17,4 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 20,3 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 24,5 \text{ nm}^{-1}$ . Nous estimons via la largeur du pic en  $Q_{xy} = 8,6 \text{ nm}^{-1}$  de  $\Delta Q_z = 1,05 \text{ nm}^{-1}$ , une épaisseur de couche d'environ  $5,3 \text{ nm} \left( \frac{0,88 \times 2\pi}{1,05} \right)$ . Enfin, l'écart entre les maxima en  $Q_z$  vaut en moyenne  $2,63 \text{ nm}^{-1}$  ce qui correspond à une distance entre plans horizontaux de  $2,4 \text{ nm} \left( \frac{2\pi}{2,63} \right)$ . De plus le maximum d'intensité selon le profil en  $Q_z$  est centré en  $Q_z = 0$  ce qui indique que ces plans diffractant sont perpendiculaires à l'interface. Le rapport de l'épaisseur totale du film par la distance entre plan diffractant donne le nombre de couches qui la compose, ici il vaut  $\frac{5,3}{2,4} = 2,2$  soit environ 2 couches. Nous indexons les pics en  $Q_{xy}$  de cette structure avec une maille oblique à 2 dimensions. L'indexation est présentée dans le tableau Figure 7-28. Les paramètres de cette maille valent  $a_I = 1,647 \text{ nm}$ ,  $b_I = 1,373 \text{ nm}$ ,  $\gamma(a_I, b_I) = 116^\circ$ . On a de plus un paramètre  $c_I = 2,3 \text{ nm}$  perpendiculaire au plan  $(a_I, b_I)$ . La surface de maille dans le plan de l'interface vaut  $A_I = a_I \times b_I \times \sin(\gamma) = 2,032 \text{ nm}^2$ . On remarque la relation  $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$  suggérant que les structures organique, structure « G », et la structure « I », sont commensurables dans deux directions. La structure « I » est à 3 dimensions. Comme nous en avons discuté dans la partie 7.1.1. La structure « I » est une structure organométallique composée d'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en interaction avec le  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$ . Cette structure organométallique 3D coexiste avec la structure en monocouche organique

Enfin, le pic en  $Q_{xy} = 29,56 \text{ nm}^{-1}$  (Figure 7-29) correspond au plan (10) de la structure hexagonale du graphène présente dans les feuillets d'oxyde de graphène. Le profil d'intensité en  $Q_z$  permet d'en estimer l'épaisseur de couche à  $1,3 \text{ nm}$ , en accord avec l'épaisseur d'un feuillet d'oxyde de graphène.



$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )
29,56	0,20	0	4,39

Figure 7-29 : Intensité GIXD en  $Q_{xy}$  (gauche) et en  $Q_z$  (droite) pour  $\pi = 15$  mN/m du pic d'oxyde de graphène présent dans le film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour  $R = 500$ .

Après 6,2 heures d'irradiation, les signaux de diffraction liés aux deux structures ont diminué jusqu'à disparaître suggérant une dégradation des structures « G » et « I ». A partir de 2,5 heures d'irradiation, deux nouveaux pics de diffraction sont observés. Ils ont pour position  $Q = 26,7$  nm<sup>-1</sup> et  $Q = 30,8$  nm<sup>-1</sup>. Ils correspondent respectivement aux pics (111) et (200) de la structure cubique face centrée de l'or, la forme annulaire indiquant une poudre de cristallites. La largeur et l'intensité de ces pics varient au cours du temps. La Figure 7-30 montre cette l'évolution. L'intensité augmente d'un facteur 14 pour le pic (111) et 10 pour le pic (200) et atteint un maximum d'intensité au bout de 3,9 heures. Ensuite, elle diminue d'un facteur 0,03 entre 3,9 heures et 6,3 heures d'irradiation. L'augmentation de l'intensité indique une augmentation de la concentration de ces espèces à l'interface. La diminution du signal peut être due à la destruction de ces cristallites ou à leur migration en dehors de l'interface ou encore à un épaississement du film. Enfin, nous suivons l'évolution de la taille de ces cristallites via l'évolution de la largeur des pics. La largeur du pic (200) semble augmenter d'un facteur 1,3 puis diminue brusquement pour passer d'une largeur de 0,55 nm<sup>-1</sup> à 0,43 nm<sup>-1</sup>. Cette chute peut être due à la difficulté à réaliser l'ajustement de ce pic du fait de sa faible intensité. Nous nous proposons de suivre alors l'évolution de la taille des nanoparticules via le pic (111). Ainsi, la largeur du pic diminue de 0,25 nm<sup>-1</sup> à 0,21 nm<sup>-1</sup> ce qui correspond à une augmentation de la taille des particules d'or de 8 nm à 10 nm. On forme donc bien des nanoparticules d'or. Comme Ibrahim [6] l'a montré, la présence de la structure organométallique empêche la formation des nanoparticules d'or. De la même manière, on peut supposer que la désorganisation de la structure organométallique permet la formation des nanoparticules d'or. La présence de NMP à l'interface pourrait aussi influencer la cinétique de formation des nanoparticules d'or.

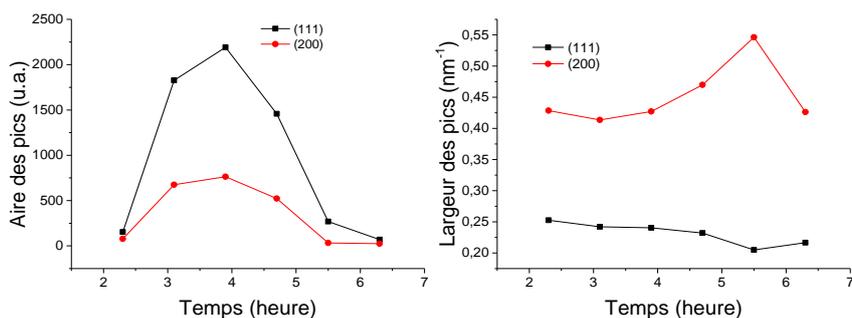


Figure 7-30 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et la largeur des pics au cours du temps.

### 7.2.2.2.3 Fluorescence X avant le plateau de transition vers le collapse

Pour  $R = 500$  (Figure 7-31), le signal de l'or diminue d'un facteur 0,77 au bout de 1,8 heures. Il augmente ensuite d'un facteur 2,54 entre 1,8 heures et 3,4 heures d'irradiation puis diminue d'un facteur 0,38. En parallèle, le signal du chlore suit une évolution inverse. En effet, le signal du chlore reste relativement constant pendant 1,6 heures d'irradiation puis diminue d'un facteur 0,69 entre 1,8 heures et 2,2 heures d'irradiation. Entre 2,2 heures et 4,5 heures d'irradiation le signal du chlore reste constant puis augmente de nouveau d'un facteur 1,53. Enfin, le signal du soufre diminue de 0,71 pendant 2,1 heures d'irradiation, reste constant entre 2,1 heures et 4,5 heures d'irradiation puis augmente d'un facteur 1,52. L'augmentation du signal de fluorescence de l'or couplé à la diminution du signal du chlore aux alentours de 1,8 heures d'irradiation suggère la dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  et la formation de nanoparticules d'or. Les mesures en diffraction montrent que le signal des nanoparticules d'or en diffraction apparaît au bout de 2,2 heures d'irradiation ce qui corrobore la dissociation de l'anion. La diminution de l'intensité de fluorescence du soufre suggère une diminution de la concentration en ions  $[\text{NTf}_2]^-$  lors de la formation des nanoparticules. Enfin, le soufre et le chlore chutent concomitamment au bout de 2,1 heures d'irradiation et remontent au bout de 4,5 heures d'irradiation. Cette chute est liée à la formation des nanoparticules d'or à l'interface. La formation des nanoparticules d'or nécessite la dissociation des ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  et est possible uniquement si la couche organométallique est absente. Ainsi, la destruction de cette couche pourrait permettre la formation des nanoparticules d'or (augmentation du signal de l'or) et l'absence d'une nouvelle couche organisée serait donc lié à l'absence de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface (diminution du signal du soufre).

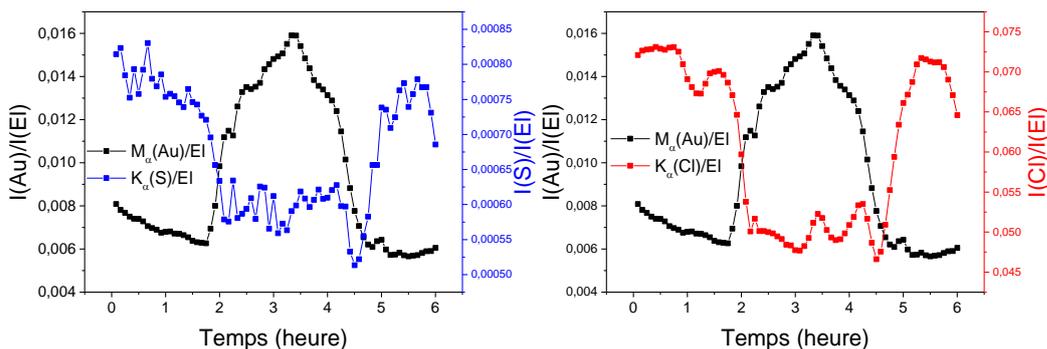


Figure 7-31 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 15$  mN/m.

#### 7.2.2.2.4 AFM après irradiation et avant le plateau vers le collapse

Nous réalisons un transfert du film par la méthode LSi sur un substrat de silicium après 6,1 heures d'irradiation et pour une pression inférieure à celle correspondant au collapse ( $\pi = 15$  mN/m). Les images AFM en topographie et en phase sont présentées Figure 7-32, les profils associés sont présentés Figure 7-33. Nous avons pu observer la présence de feuillets d'oxyde de graphène d'une épaisseur de 1 nm, avec un décalage de phase de  $0,7^\circ$  par rapport au fond de l'image. Le fond de l'image pourrait correspondre à une couche de liquide ionique ou au substrat de silicium. De plus, on observe la présence d'agrégats d'environ 7 nm d'épaisseur, avec un décalage de phase de  $1,1^\circ$  par rapport au fond de l'image. Ils ne semblent pas correspondre à des multicouches d'OG puisqu'elles n'ont jamais été observés après transfère par LSi d'un film de Langmuir d'OG pur [94]. Trop épais à cette pression pour un collapse de liquide ionique, ils peuvent indiquer la présence soit d'agrégats de NMP, soit de nanoparticules d'or à l'interface avec la couche.

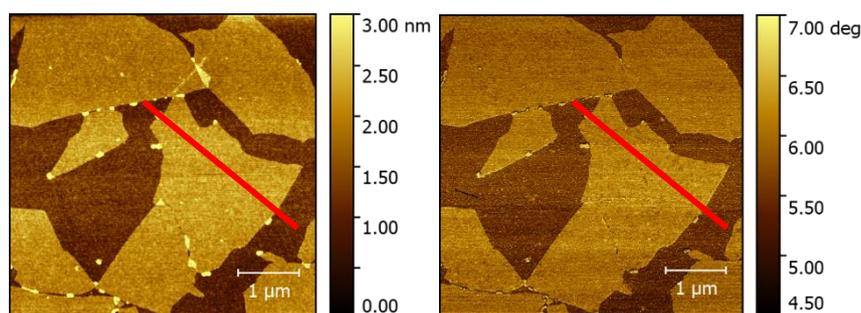


Figure 7-32 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^- + OG]_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio  $R = 500$  et à pression  $\pi = 15$  mN/m.

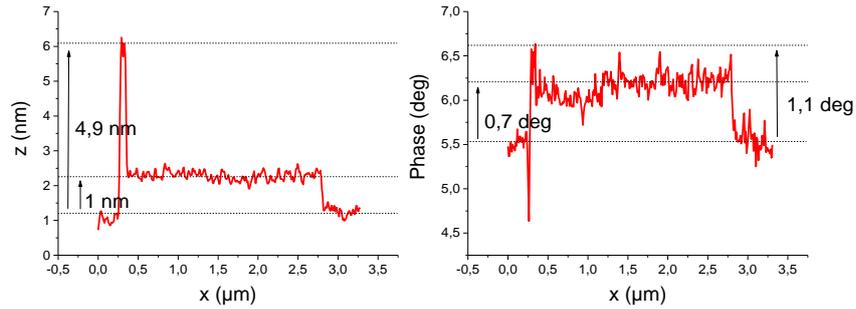


Figure 7-33 : Profil topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 500 et à la pression  $\pi = 15$  mN/m.

Nous avons transféré ce même film par la méthode de LSd après 6,1 heures d'irradiation. La Figure 7-34 montre les images AFM topographique et de phase ainsi que leur profil associé. Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. Des agrégats sont présents et ont une épaisseur de 0,7 nm correspondant à des agrégats de silane dues à notre procédure de salinisation. Des domaines d'épaisseur 1,2 nm et décalés en phase de 9° par rapport au substrat silanisé correspondent à des feuillets d'oxyde de graphène. Enfin, des domaines de près de 1,5 nm d'épaisseur positionnés sur les feuillets et décalés en phase de 12,8° par rapport au substrat silanisé sont visibles. L'épaisseur et la forme de ces domaines suggèrent une couche de liquide ionique en phase LE. Ainsi, une couche de liquide ionique semble être à l'interface entre l'eau et les feuillets d'oxyde de graphène.

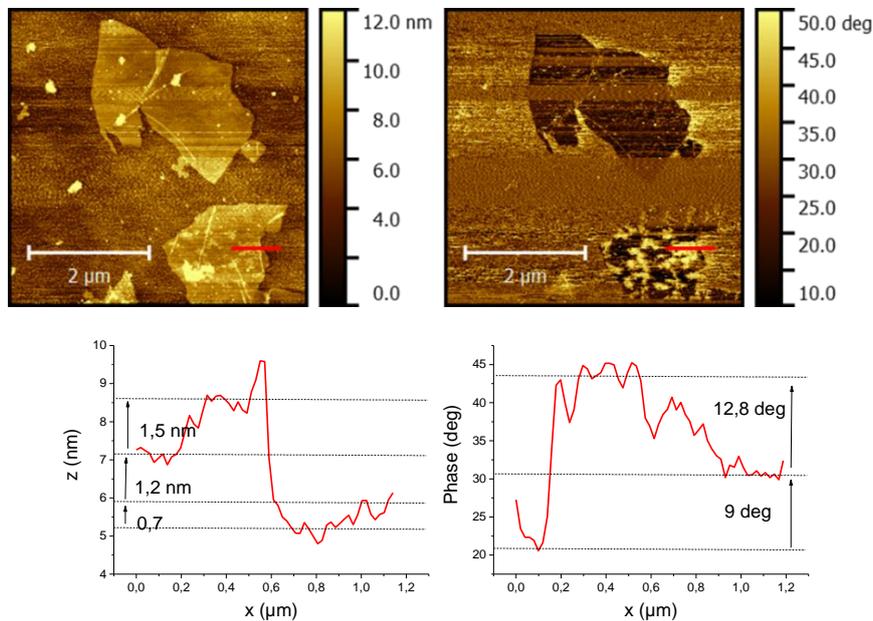


Figure 7-34 : Images AFM topographique (haut-gauche) et phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat silanisé pour un ratio R = 500 et à pression  $\pi = 15$  mN/m.

### 7.2.2.3 Discussion

- $R=100$   $\pi = 15$  mN/m, inférieure à celle du collapse système non irradié :

Les images AFM ont montré qu'à une pression  $\pi = 15$  mN/m, inférieure à celle du collapse, le film était formé par une monocouche de liquide ionique en phase LE et d'épaisseur 1,7 nm en contact avec la sous-phase. Cette monocouche est recouverte de feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur de 1 nm environ et en contact avec l'air.

- $R = 100$ , système irradié  $\pi = 15$  mN/m, inférieure à la pression de collapse :

Après 6 heures d'irradiation, le film est formé par une monocouche de liquide ionique en phase LE d'épaisseur 0,8 nm et en contact avec la sous-phase sur laquelle se trouvent des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm et en contact avec l'air. Aucun pic de diffraction lié à une couche de liquide ionique avec ou sans or n'est observé. De plus, aucun signal de nanoparticules d'or n'est mesuré. À ce ratio de  $R = 100$ , nous nous attendions à observer la présence de nanoparticule d'or, dues à la présence de NMP ou à la radiolyse de surface. Ceci pourrait indiquer que la radiolyse n'est pas efficace du fait d'une couche trop épaisse pour irradier la sous-phase. Or l'épaisseur de la couche est inférieure à 3 nm pour une profondeur de pénétration d'environ 7 nm, ce qui laisse pénétrer une intensité raisonnable des rayons X, environ 65 % ( $e^{-\frac{3-0}{7}}$ ), dans la sous-phase.

Les mesures de fluorescence X ont montré une diminution constante et simultanée de l'or et du chlore ce qui confirme la non dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en accord avec la non formation des nanoparticules d'or.

- $R = 500$ ,  $\pi = 15$  mN/m, pression inférieure à celle du collapse :

En début d'irradiation et avant le collapse ( $\pi = 15$  mN/m), une multitude de pics de diffraction est observée dont le pic de la structure hexagonale du graphène. Les autres pics correspondent à deux structures ; la structure organique « G » de maille 2D rectangulaire avec des paramètres  $a_G = 0,97$  nm et  $b_G = 0,46$  nm. Dans cette structure les chaînes alkyles en monocouche sont inclinées de  $30^\circ$  par rapport à la normale à l'interface. La seconde structure est la structure organométallique 3D « I » de maille oblique avec des paramètres  $a_I = 1,65$  nm,  $b_I = 1,37$  nm,  $c_I = 2,3$  nm, et  $\gamma(a_I, b_I) = 116^\circ$ . Cette structure est formée par des ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  en interaction avec les cations  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  et forme une bicouche d'une épaisseur d'environ 5 nm. On observe également après 2,5 heures d'irradiation les pics (111) et (200) de la maille cubique face centrée de l'or indiquant la formation de nanoparticules d'or. Ces nanoparticules peuvent éventuellement être corrélées à la présence de NMP dans la couche.

- $R = 500$ , système irradié  $\pi = 15$  mN/m, inférieure à la pression de collapse :

Après 6 heures d'irradiation, l'intensité des pics de diffraction des structures organique (« G ») et organométallique (« I ») diminue, suggérant la destruction/désorganisation de ces

domaines, ce qui est confirmé par les mesures AFM après irradiation. En parallèle, l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or diminue, mais ne disparaît pas. Comme nous l'avons montré dans le chapitre 6, la monocouche de liquide ionique sous les feuilletts et en contact avec la sous-phase est en phase LE quelle que soit la pression. Ibrahim [6] a montré qu'à basse pression, il était possible de former des nanoparticules d'or sous une couche de liquide ionique en phase LE. Cela suggère qu'une partie des nanoparticules d'or est formée sous la couche de liquide ionique en phase LE, située sous les feuilletts, et qu'une autre partie est formée par la présence du NMP à l'interface.

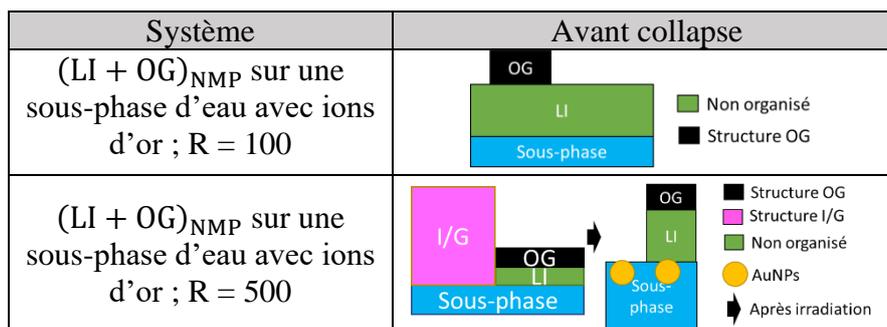


Figure 7-35 : Schéma de l'organisation de couche mixte  $(LI + OG)_{NMP}$  déposée via le solvant NMP à l'interface avec une solution d'or pour  $R = 100$  et  $R = 500$ .

### 7.2.3 Après le plateau de transition de phase : films mixtes sur sous-phase contenant des ions d'or pour $R = 100$ et $R = 500$

Dans cette partie, nous étudions les films mixtes de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  sur une sous-phase contenant des ions d'or pour deux ratios différents,  $R = 100$  et  $R = 500$  et pour une pression supérieure à la pression de collapse. Ces films sont caractérisés par des mesures de microscopie à force atomique avant et après irradiation du film, ainsi que des mesures de diffraction en incidence rasante et de fluorescence X.

#### 7.2.3.1 Film mixte pour un ratio $R = 100$ après le plateau de transition de phase

##### 7.2.3.1.1 AFM avant irradiation

Pour une pression de  $\pi = 30$  mN/m, supérieure à celle du collapse, les images AFM en topographie et en phase ainsi que leurs profils associés (Figure 7-36) montrent l'existence de différents types de domaines. Le premier domaine correspond au fond de l'image et peut être attribué soit à une couche de liquide ionique, soit au substrat de silicium. Le second domaine, d'une épaisseur de 3,9 nm, présente une phase distincte et décalée de  $3,3^\circ$  par rapport au fond de l'image, ce qui suggère qu'il s'agit d'un film de liquide ionique. Son épaisseur est supérieure à celle d'une chaîne alkyle de 20 carbones (2,6 nm), ce qui indiquerait une multicouche de liquide ionique dont les chaînes seraient interdigitées. On distingue dans le même plan que ce film de liquide ionique, des domaines d'épaisseur de 1,2 nm et décalés en phase par rapport au fond de l'image de  $6,9^\circ$ . Au vu de la forme de ces domaines et de leur

épaisseur, nous les attribuons à des feuillets d'oxyde de graphène. Sur ces feuillets, nous distinguons une autre couche d'épaisseur de 3,0 nm et décalée en phase de 3,3 ° par rapport au fond de l'image. Nous pouvons l'attribuer à une monocouche de liquide ionique, comme observé dans le chapitre 6. Pour finir, il semble coexister deux différents domaines de liquide ionique : des domaines d'épaisseur 3,9 nm qui correspondent à une couche de liquide ionique à l'interface avec le fond de l'image (donc sur l'eau), et des domaines de liquide ionique d'épaisseur 3,0 nm qui recouvrent les feuillets d'oxyde de graphène.

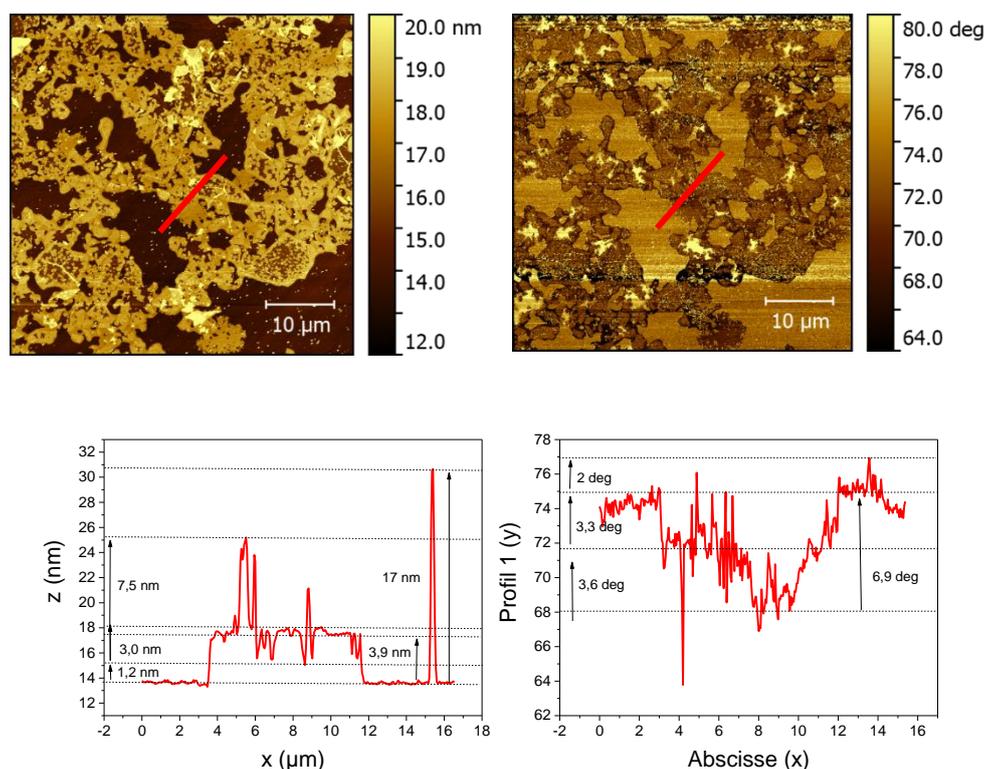


Figure 7-36 : Image AFM topographique (gauche) et profil topographique (droite) de l'image AFM du film  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 100 et à pression  $\pi = 30$  mN/m.

Après avoir collapsé, le film présente différents types de domaines. Le premier correspondrait à du liquide ionique en multicouche et le second correspondrait à une monocouche de liquide ionique au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène, eux même superposés à une couche de liquide ionique en contact avec le substrat. La différence d'épaisseur entre ces deux couches de liquide ionique pourrait être le signe d'une substitution partielle de l'anion  $[NTf_2]^-$  par l'anion  $[AuCl_4]^-$ . Le caractère amphiphile du liquide ionique pourrait être modifié par la présence de l'anion d'or en remplacement de l'anion  $[NTf_2]^-$ . La couche de liquide ionique composée avec l'anion  $[NTf_2]^-$  serait celle au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène, comme observé dans le chapitre 6, tandis que celle formée avec l'anion  $[AuCl_4]^-$  resterait à l'interface avec l'air et l'eau. Un résumé de la structure formée à l'interface est représenté Figure 7-37.

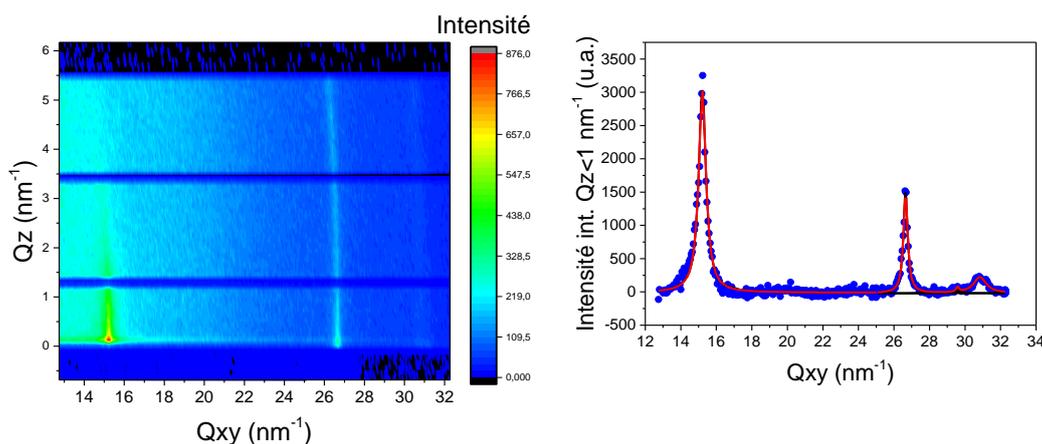
$$\pi = 30 \text{ mN/m}$$



Figure 7-37 : Schéma d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 100.

### 7.2.3.1.2 GIXD après le plateau de transition de phase

Nous réalisons ici des mesures GIXD de la couche précédemment étudiée. La couche consiste en un dépôt de 8000  $\mu\text{L}$  d'une solution mixte de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$ . La concentration en ions d'or de sous-phase est de  $1,14 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  et le ratio de R = 100. Le système est étudié pour une pression supérieure à celle du collapse de  $\pi = 30 \text{ mN/m}$ , et pour une aire de cuve de 373  $\text{cm}^2$  (3.1.1). La couche a été irradiée pendant 6,2 heures.



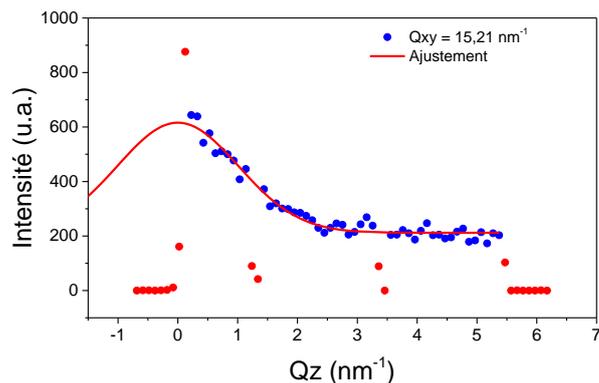
Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
F	(10)	15,21	0,50
OG	(10)	29,58	0,17
Nanoplaques	(11)	25,15	0,17
AuNPs	(111)	26,65	0,29
	(200)	30,84	0,86

Figure 7-38 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité intégrée en  $Q_z$  en fonction de  $Q_{xy}$  (droite) pour  $\pi = 30 \text{ mN/m}$  de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour R = 100.

La Figure 7-38 présente le spectre pour la gamme de  $Q \in [12 ; 32] \text{ nm}^{-1}$ . En début d'irradiation, les pics (111) à  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 0,26 \text{ nm}^{-1}$  et (200) à  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 0,86 \text{ nm}^{-1}$  de la structure de l'or sont présents, indiquant la présence de cristallites

d'or. Ces pics sont ajustés à l'aide d'une Lorentzienne. Ainsi, nous pouvons estimer la taille des cristallites à environ 7 nm ( $\frac{2}{0,26}$ ). Elles correspondent donc à des nanoparticules d'or. On retrouve aussi le pic lié à de potentielles nanoplaques d'or en  $Q_{xy} = 25,15 \text{ nm}^{-1}$  obtenue dans la partie 7.1.2.2 (Figure 7-40). La faible intensité de ce pic empêche son analyse plus finement. Le pic en  $Q_{xy} = 15,21 \text{ nm}^{-1}$  correspond au pic de diffraction (10) dégénéré d'une maille hexagonale de paramètre de maille  $a_F = 0,477 \text{ nm}$ . La surface de cette maille est  $A_F = 0,197 \text{ nm}^2$ , de l'ordre de la section minimale d'une chaîne alkyle ( $0,18 \text{ nm}^2$ ). Le profil en  $Q_z$  de ce pic présente un maximum à  $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$  et une largeur  $\Delta Q_z = 2,38 \text{ nm}^{-1}$  (Figure 7-39) ce qui indique des plans de diffraction verticaux et d'épaisseur  $2,3 \text{ nm}$  ( $\frac{0,88 \times 2\pi}{2,38}$ ), en accord avec la longueur de 2,6 nm des chaînes alkyles. Ainsi cette structure associée à une monocouche est identifiée comme la structure présentant un réseau 2D observée par Ibrahim [6] pour un ratio  $R = 30$ . Le film étant à une pression supérieure au collapse et à une aire inférieure à celle de la fin du plateau de transition, on peut considérer que cette couche correspond à une superposition de monocouche décorrélées les unes des autres (structure lamellaire). Enfin, il faut noter que les images AFM ont montré la présence d'une couche de liquide ionique au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène. Or, dans le chapitre 6, nous avons montré que la couche de liquide ionique au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène était organisée en une maille hexagonale, notée structure « E », de paramètre de maille  $a_E = 0,48 \text{ nm}$ . La proximité du pic de diffraction correspondant à celui de la structure « F » ne permet pas de distinguer précisément sa présence. Cependant, la présence d'une couche de liquide ionique sur les feuillets d'oxyde de graphène, vue en AFM, suggère l'existence de cette structure « E ». Nous rappelons que la structure « E » est formée par l'organisation des chaînes alkyles à l'interface avec les feuillets et l'air. Enfin, une seconde interprétation serait que les structures « E » et « F » sont en réalité une unique et même structure. Cela signifierait que l'organisation du LI à l'interface avec les feuillets d'oxyde de graphène n'est pas due aux interactions entre les chaînes alkyles et la structure graphène des feuillets.

Enfin, le pic en  $Q_{xy} = 29,58 \text{ nm}^{-1}$  correspond au pic (10) de la structure hexagonale du graphène qui compose partiellement les feuillets d'oxyde de graphène. Sa faible intensité ne permet pas d'évaluer l'épaisseur de la couche via le profil en  $Q_z$ .



Indexation	$Q_{xy}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )	$\Delta Q_z$ ( $\text{nm}^{-1}$ )
(10)	15,21	0	2,38

Figure 7-39 : Profil de l'intensité en fonction de  $Q_z$  du pic situé à  $Q_{xy} = 15,21 \text{ nm}^{-1}$  pour  $\pi = 30 \text{ mN/m}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour  $R = 100$ .

Nous suivons ensuite l'évolution du spectre pendant 6,2 heures d'irradiation de surface, Figure 7-40. La Figure 7-41 montre plus précisément l'évolution de l'intensité des pics (111) et (200) de la structure de l'or.

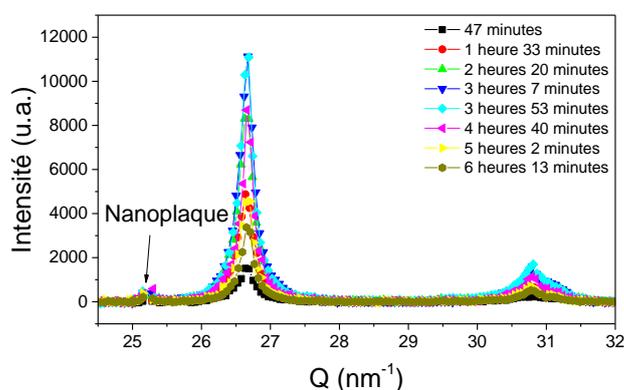


Figure 7-40 : Evolution de l'intensité des pics GIXD au cours du temps pour  $\pi = 30 \text{ mN/m}$  du film de  $(\text{GO} + [\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$ .

Le signal de diffraction de la structure de l'or à l'issue de 3,1 heures d'irradiation de la couche augmente d'un facteur 6,4 pour le pic (111) et 4,1 pour le pic (200). Cela traduit l'augmentation du nombre de cristallites d'or. A partir de 3,1 heures d'irradiation, l'intensité des deux pics diminue d'un facteur 0,27 suggérant la diminution de la quantité de cristallites à l'interface. Nous étudions ensuite l'évolution de la largeur des pics de diffraction. Pendant les 4,7 premières heures d'irradiation, les largeurs des pics (111) et (200) diminuent d'un facteur 0,75 et 0,50 respectivement. Au-delà, la largeur des pics ne varie plus. Cela ne semble pas être dû à la résolution expérimentale de l'appareil ( $0,05^\circ$ ) qui permet de voir des pics de largeur

supérieur à  $0,07 \text{ nm}^{-1}$ . Cette diminution de la largeur indique une croissance de la taille des cristallites qui atteint un maximum de  $9 \text{ nm}$  ( $\frac{2}{0,22}$ ).

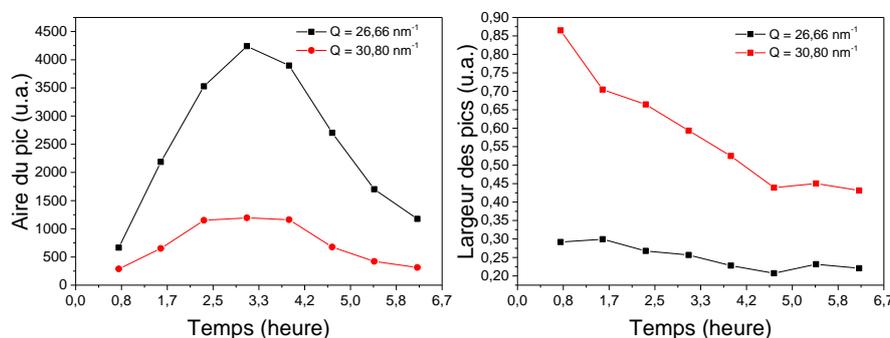


Figure 7-41 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et de la largeur des pics au cours du temps.

### 7.2.3.1.3 Fluorescence X après le plateau de transition de phase

Nous étudions ensuite par fluorescence des rayons X l'évolution de la composition film pour une pression de  $\pi = 30 \text{ mN/m}$ . La Figure 7-42 montre l'évolution de l'intensité des pics de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore au cours de l'irradiation de surface. Celles de l'or et du soufre augmentent d'un facteur 1,5. En revanche, celle du chlore diminue d'un facteur 0,37. Ainsi, la diminution du signal de fluorescence du chlore couplée à celle de l'augmentation de l'or suggère une dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en accord avec la formation de nanoparticules d'or. Lors de la dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  et la formation de ces nanoparticules d'or (électriquement neutre), les ions chlore créent un défaut de charges négatives à l'interface et en sont alors éjectés, d'où la diminution du signal du chlore. Enfin, l'augmentation du signal de fluorescence du soufre pourrait être due à une fluctuation lors des ajustements des courbes dans le signal de fluorescence de l'or. En effet, les pics de l'or et du soufre se situent dans la même gamme d'énergie (2307 à 2464 eV pour le soufre et 1984 à 2409 eV pour l'or). Un pic trop peu intense pourrait alors être influencé par un autre plus intense.

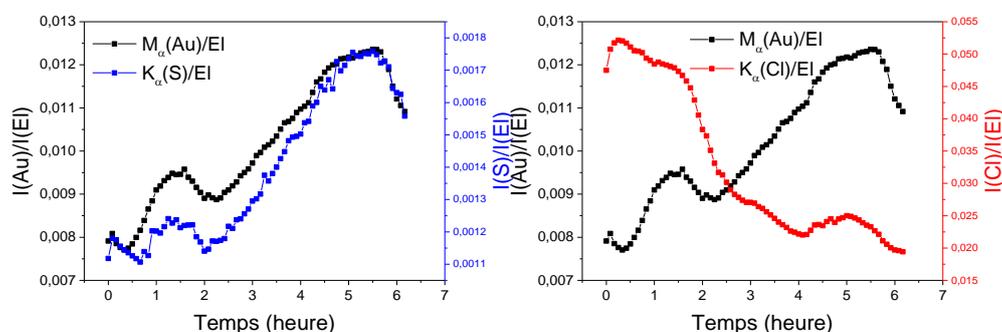


Figure 7-42 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 30 \text{ mN/m}$ .

#### 7.2.3.1.4 AFM après irradiation après le plateau de collapse

Cette couche est ensuite transférée par la méthode de LSi sur un substrat de silicium après 6,1 heures d'irradiation pour et une pression de  $\pi = 30$  mN/m. La Figure 7-43 présente les images AFM topographique et de phase du film, et la Figure 7-44 présente les profils associés. Ainsi, nous distinguons différents types de domaines. Les premiers domaines ont une épaisseur de 0,9 nm, et une phase décalée de  $5,9^\circ$  par rapport à celle du fond de l'image correspondant au substrat de silicium. Nous les attribuons à une couche de liquide ionique dont nous pouvons supposer qu'elle contient de l'or car elle correspond à la couche qui est en contact avec la sous-phase avant le transfert. Au-dessus de cette couche, nous distinguons des domaines d'épaisseur 2,3 nm que l'on peut associer à la superposition d'un feuillet d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm et d'une couche de liquide ionique d'environ 1,3 nm d'épaisseur. Cette couche de liquide ionique en phase condensée correspond à la structure « E » envisagée au vu des pics de diffraction obtenus précédemment. Le décalage en phase de ces domaines est de  $4,2^\circ$  par rapport celle de la couche de liquide ionique précédente d'épaisseur de 0,9 nm. La couche au-dessus des feuillets est d'une nature différente de la couche en contact avec le substrat. Ainsi, le liquide ionique situé au-dessus des feuillets n'est pas composé d'or. Les images AFM montrent aussi des agrégats d'une épaisseur d'environ 33 nm, décalés en phase de  $26^\circ$  par rapport à la couche de liquide ionique au-dessus du feuillet et donc de  $21,8^\circ$  ( $26^\circ - 4,2^\circ$ ) par rapport à la couche de liquide ionique en contact avec le substrat. Ces agrégats peuvent être assimilés aux nanoparticules d'or formées par radiolyse par l'irradiation de surface.

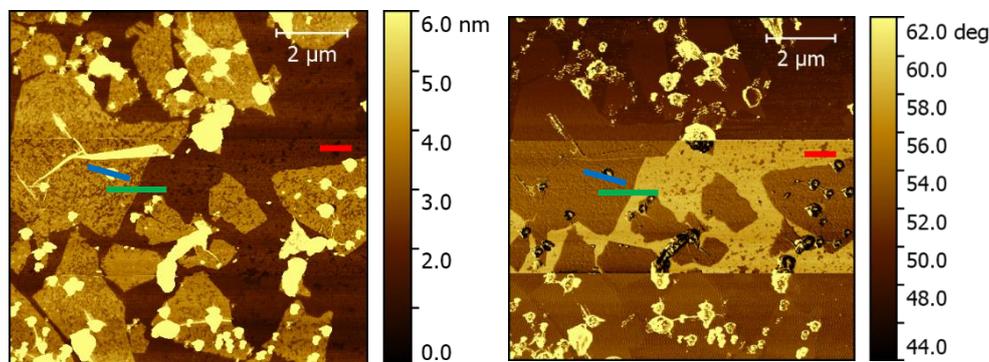


Figure 7-43 : : Images AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 100 et à pression  $\pi = 30$  mN/m après 6,1 heures d'irradiation.

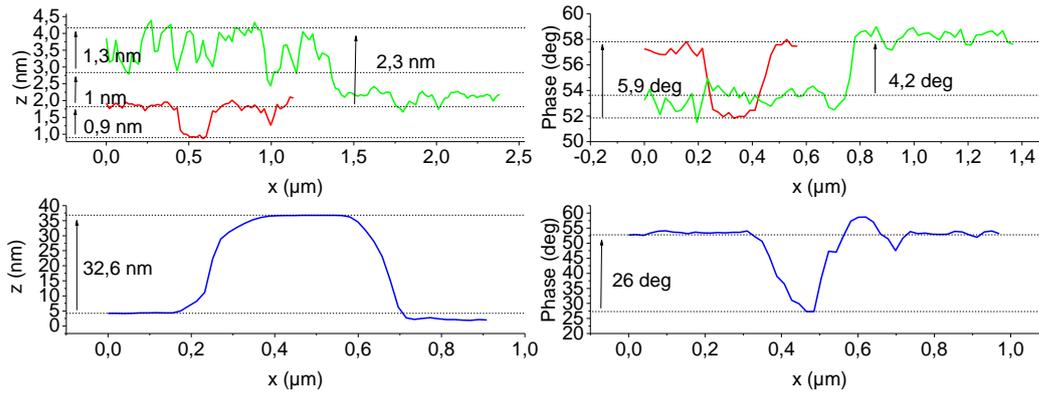


Figure 7-44 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 100 et à pression  $\pi = 30$  mN/m.

De plus, nous transférons ce même film par la méthode de LSd après 6,1 heures d'irradiation. La Figure 7-45 montre les images AFM topographique et de phase ainsi que leur profil associé. Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. Il faut prendre en compte cet aspect du substrat puisque la méthode employée pour silaniser le silicium crée de petits agrégats d'épaisseur variable de l'ordre du nanomètre. On observe sur le substrat des domaines d'une épaisseur de 3,9 nm et décalé en phase de 6,9° par rapport à la couche de silane. Au vu de l'épaisseur, ils peuvent correspondre à la superposition d'un feuillet d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm et d'une monocouche de liquide ionique d'épaisseur de 2,9 nm. Cependant, des agrégats de silane peuvent surévaluer l'épaisseur de l'hypothétique monocouche de liquide ionique. Au-dessus du feuillet d'oxyde de graphène, on observe donc la présence d'une couche supplémentaire de 2,8 nm d'épaisseur sans décalage de phase mesurable avec la couche de silane. Nous attribuons cette dernière couche à une monocouche de liquide ionique. Ainsi, ces mesures AFM permettent d'affirmer la présence de liquide ionique entre les feuillets d'oxyde de graphène et la sous-phase. De plus, il semble que cette couche de liquide ionique soit plus épaisse à  $\pi = 30$  mN/m qu'à 15 mN/m.

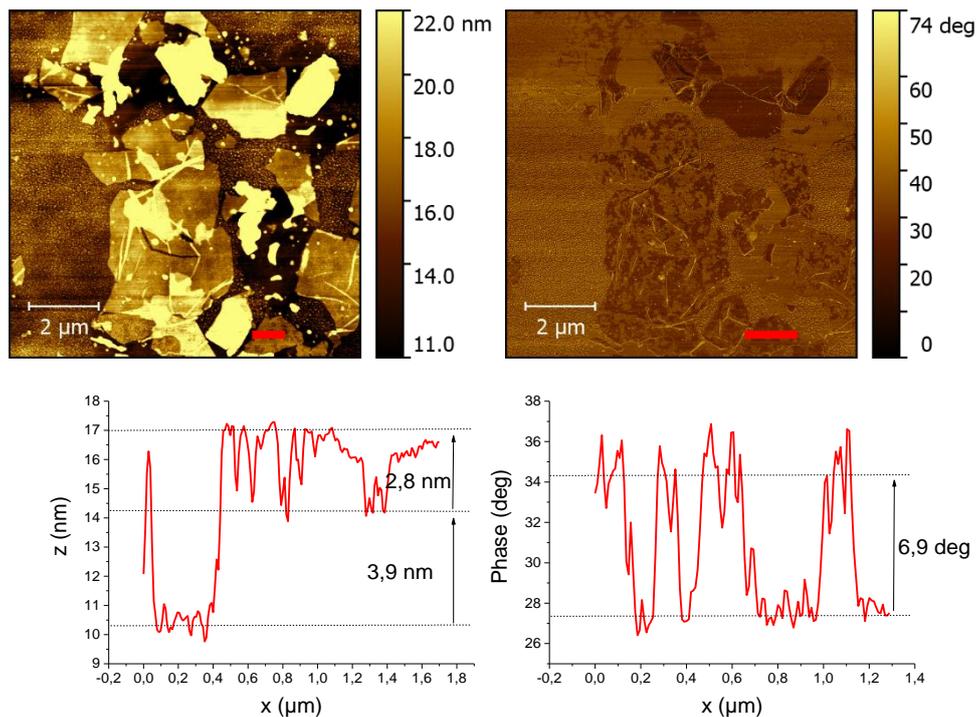


Figure 7-45 : Image AFM topographique (haut-gauche) et phase (haut-droite) et profil topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat silanisé pour un ratio  $R = 100$  et à pression  $\pi = 30$  mN/m après 6,1 heures d'irradiation.

### 7.2.3.2 Film mixte pour un ratio $R = 500$

#### 7.2.3.2.1 AFM avant irradiation

Pour  $R = 500$ , les images AFM, après transfert par la méthode LBi, Figure 7-46 et le profil topographique associés, Figure 7-47 montrent l'existence de différents types de domaines. Le premier correspondant au fond de l'image qui peut être attribué à une couche de liquide ionique ou au substrat de silicium. On observe ensuite une coexistence de deux domaines distincts tous deux sur le fond de l'image. Le premier d'une épaisseur de 3,9 nm et avec un décalage de phase de  $3^\circ$  par rapport au fond de l'image est attribué à une couche de liquide ionique. Au vu de l'épaisseur, elle pourrait correspondre à une multicouche. L'autre type de domaines d'une épaisseur de 1,1 nm avec un décalage de phase de  $0,5^\circ$  par rapport au fond de l'image est attribué aux feuillets d'oxyde de graphène de par la forme angulaire des domaines. Contrairement à ce même film pour un ratio  $R = 100$  et pour une même pression, il ne semble pas y avoir de molécule de liquide ionique recouvrant les feuillets. Une substitution totale de l'anion  $[NTf_2]^-$  par l'anion  $[AuCl_4]^-$  pourrait empêcher la formation d'interface entre l'oxyde de graphène et le liquide ionique à l'interface avec l'air.

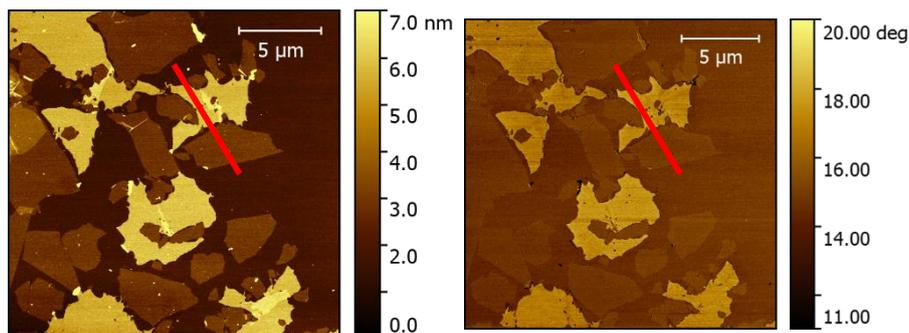


Figure 7-46 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 500 et à pression  $\pi = 25$  mN/m.

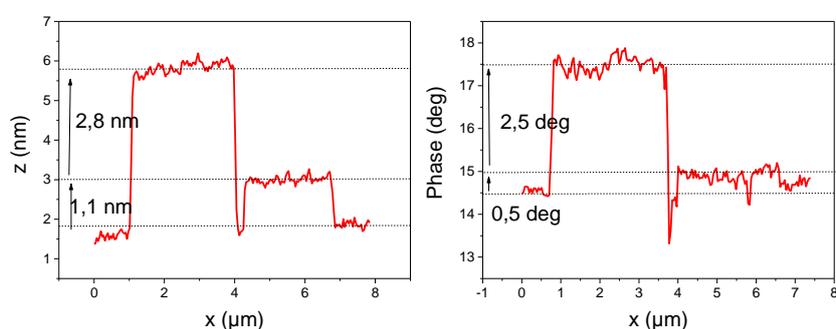


Figure 7-47 : Profil topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 500 et à pression  $\pi = 25$  mN/m.

Pour des pressions supérieures à celle du collapse, nous observons différents types de domaines. Le premier qui correspondrait à du liquide ionique en multicouche et le second à une couche d'oxyde de graphène qui recouvre une couche de liquide ionique en contact avec l'eau, mais contrairement au film mixte sur sous-phase d'eau ultrapure, qui n'est pas recouvert d'une couche de liquide ionique en contact avec l'air. Comme il a été montré pour le ratio R = 100, la substitution partielle de l'anion  $[NTf_2]^-$  par l'anion  $[AuCl_4]^-$  pourrait permettre d'expliquer la différence de comportement du liquide ionique. En effet, à plus haut ratio (R = 500) la substitution de l'anion  $[NTf_2]^-$  par l'anion  $[AuCl_4]^-$  semble être totale. Ainsi, il est plus favorable énergétiquement à l'ensemble du liquide ionique de passer en multicouche plutôt que de créer une interface avec les feuillets d'oxyde de graphène. Un schéma hypothétique de l'organisation du film est représenté Figure 7-48. Enfin, la position des ions  $[NTf_2]^-$  dans le système reste inconnue.

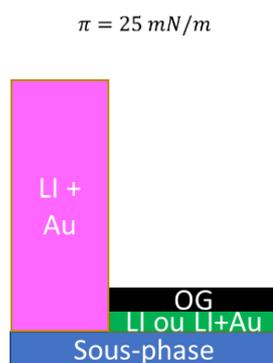
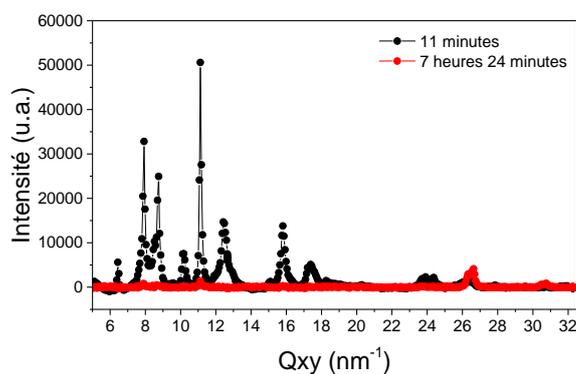
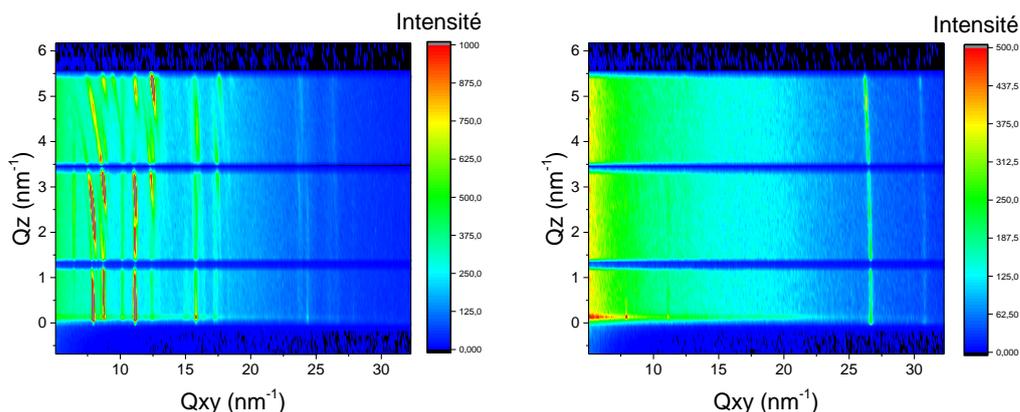


Figure 7-48 : schéma d'un film de Langmuir mixte  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$  transféré sur un substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 500.

### 7.2.3.2.2 GIXD après le plateau de collapse

Nous réalisons ici des mesures GIXD de la couche précédemment étudiée. La couche consiste en un dépôt de 8000  $\mu\text{L}$  d'une solution mixte de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$ . Le ratio étudié est R = 500. Le système est étudié pour une pression supérieure à celle du collapse,  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ , et pour une aire de cuve de 374  $\text{cm}^2$ . La couche a été irradiée pendant 7,4 heures.



Structure	Indexation	$Q_{xy}(\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_{xy}(\text{nm}^{-1})$	$Q_z(\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_z(\text{nm}^{-1})$
G	(10)	6,4	0,08	2,43	2,37
	(20)	12,9	0,21	2,36	1,25
	(11)	15,1	0,11	0	2,74
	(31)	23,8	0,41	2,36	1,25

Structure	Indexation	$Q_{xy}(\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_{xy}(\text{nm}^{-1})$	$Q_z(\text{nm}^{-1})$			$\Delta Q_z(\text{nm}^{-1})$		
				#1	#2	#3	#1	#2	#3
I	(11)	7,9	0,16	0	2,38	4,72	0,93	0,43	0,39
	(20)	8,7	0,22	0,67	2,96	5,3	0,67	0,4	0,37
	(02)	10,2	0,17	-	-	-	-	-	-
	(21)	11,1	0,11	0,5	2,87	5,25	0,68	0,53	0,51
	(12)	12,5	0,33	2,79	5,28	-	0,62	0,43	-
	(22)	15,8	0,28	0	2,66	4,47	1,6	0,58	0,91
	(13)	17,4	0,65	3,35	-	-	0,78	-	-
	(24)	24,5	0,6	0	2,31	-	1,98	1,07	-

Figure 7-49 : GIXD « Mapping » en début de radiolyse (gauche) et en fin de radiolyse (droite) d'un film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$  à une pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

A une pression de  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ , 13 pics de diffraction sont détectés (Figure 7-49) après 11 minutes d'irradiation. Différentes structures peuvent être attribuées à ces 13 pics. D'après l'évaluation du profil d'intensité des pics de diffraction en  $Q_z$  (annexe 1.6) deux structures de monocouche et deux structures de multicouche sont observables.

Nous retrouvons la structure « G » (Figure 7-49) obtenue dans la partie 7.2.2.2 pour une pression inférieure au collapse et un ratio R= 500. Les caractéristiques de cette couche sont identiques à celles obtenues précédemment permettant d'affirmer que cette structure est liée à l'organisation en une maille 2D rectangulaire des chaînes alkyles en monocouche. Les plans diffractants sont alors inclinés de  $21^\circ$  ( $\arctan\left(\frac{2,4}{6,4}\right)$ ) par rapport à la normale à l'interface. Cette maille est composée de 2 molécules pour une surface d'occupation des molécules de  $0,448/2 = 0,22 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , valeur supérieure à la section minimale d'une chaîne alkyle ( $0,18 \text{ nm}^2$ ).

Nous reconnaissons aussi la structure « I » (partie 7.2.2.2) en multicouche, attribuée à une structure oblique 3D. Nous estimons l'épaisseur de la couche à environ  $11,5 \text{ nm}$  ( $\frac{0,88 \times 2\pi}{0,48}$ ). L'écart entre les maxima d'oscillation vaut en moyenne  $2,32 \text{ nm}^{-1}$  ce qui correspond à une distance entre plans parallèle à l'interface de  $2,7 \text{ nm}$  ( $\frac{2\pi}{2,32}$ ). De plus le maximum d'intensité selon le profil en  $Q_z$  est centrée en  $Q_z = 0$  ce qui suggère que les plans diffractants sont parallèles à l'interface. Le rapport entre l'épaisseur du film et la distance entre plans donne le nombre de couches qui composent le film, ici il vaut  $\frac{11,5}{2,7} = 4,3$  indiquant 4 couches d'épaisseur d'environ  $2,7 \text{ nm}$ . Les paramètres de maille de cette structure oblique valent  $a_I = 1,571 \text{ nm}$ ,  $b_I = 1,340 \text{ nm}$ ,  $c_I = 2,7 \text{ nm}$  et  $\gamma(a_I, b_I) = 113,2^\circ$  pour une surface de maille de  $A_I = a_I \times b_I \times \sin(\gamma) = 1,938 \text{ nm}^2$ . Les structures organique et organométallique restent commensurables dans deux directions. Comme précédemment, la structure organométallique « I » est composée de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en interaction avec le cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$ .

Enfin, le pic en  $Q_{xy} = 29,56 \text{ nm}^{-1}$  correspond au pic de diffraction (10) de la structure du graphène (Figure 7-50), présente dans les feuilletts.

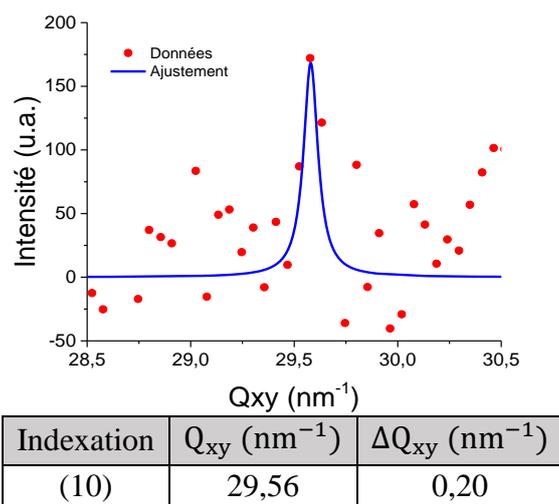


Figure 7-50 : Intensité GIXD pour  $\pi = 25 \text{ mN/m}$  du pic de la structure graphène présente dans le film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^- + \text{OG})_{\text{NMP}}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour R = 500.

L'évolution de cette couche a été étudiée au cours du temps et pendant près de 7,4 heures d'irradiation (Figure 7-49). Après 1,3 heures, le signal de diffraction lié aux structures organométallique et organique disparaît entièrement suggérant une dégradation du film. C'est à partir de 0,8 heures qu'apparaissent les pics (111) et (200) de l'or à  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$ . Comme précédemment, ces pics correspondent à ceux d'une poudre. Leur largeur et intensité varient au cours du temps comme le montre la Figure 7-51. L'intensité du pic (200) semble rester constante tout au long de l'irradiation tandis que celle du pic (111) augmente d'un facteur 4,6 après 7,2 heures de radiolyse. L'augmentation du signal des pics de diffraction indique une augmentation de la quantité de nanoparticules d'or à l'interface. D'après l'évolution de la largeur des pics (Figure 7-51), il semble qu'en début d'irradiation, la largeur du pic (111) diminue d'un facteur d'environ 0,48 ce qui se traduit par une augmentation de la taille des nanoparticules passant de 7 nm ( $\Delta Q = 0,27 \text{ nm}^{-1}$ ) à 15 nm ( $\Delta Q = 0,13 \text{ nm}^{-1}$ ). Cette augmentation de la taille explique l'augmentation de l'intensité du signal de diffraction. Au-delà de 1,6 heures, la largeur du pic reste constante. La résolution expérimentale de l'appareil (d'environ  $0,05^\circ$ ) empêche de mesurer des pics de largeur inférieure à  $0,07 \text{ nm}^{-1}$ . Cet arrêt dans la croissance signifie que l'augmentation du signal de diffraction est due à l'augmentation du nombre de nanoparticules d'or. Enfin, c'est au moment où les structures organométallique et organique disparaissent que le signal de l'or augmente. Il semble que la disparition des structures organométallique et organique après 1,3 heures d'irradiation permet la formation d'un plus grand nombre de nanoparticules d'or.

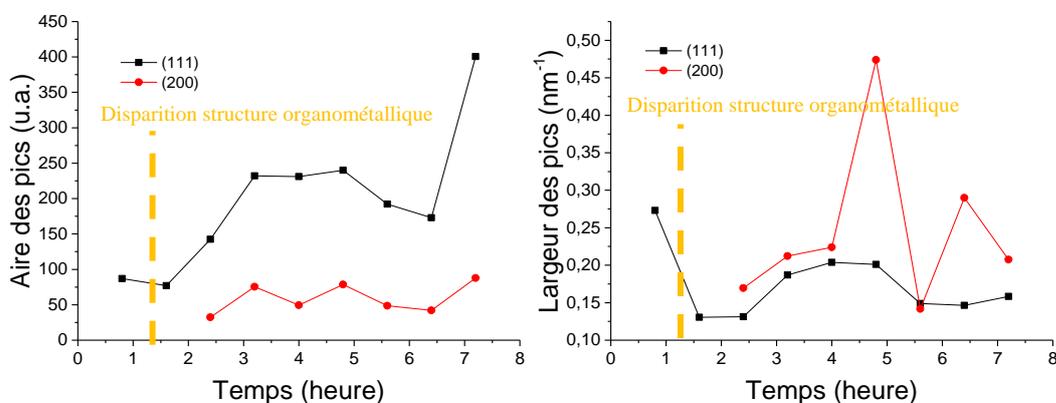


Figure 7-51 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et de la largeur des pics.

### 7.2.3.2.3 Fluorescence X après le plateau de transition de phase

Cette couche a été étudiée par fluorescence des rayons X pour une pression de  $\pi = 25 \text{ mN/m}$  (annexe 1.7). L'évolution du signal de fluorescence de l'or, du chlore et du soufre pendant 7,4 heures d'irradiation (Figure 7-52). L'intensité du signal de fluorescence de l'or diminue d'un facteur 0,62 (soit une diminution de 38 %) au bout de 2,3 heures puis augmente d'un facteur 1,16 (soit une augmentation de 16 %). Celle du signal du chlore augmente d'un facteur 1,56 (soit une augmentation de 44 %) après 3,7 heures puis diminue d'un facteur 0,85

(soit une diminution de 15 %). Ainsi, la diminution du signal de l'or est liée à la disparition de la structure organométallique et non aux nanoparticules d'or puisque la croissance du signal de diffraction de ces dernières est observée. La destruction des nanoparticules d'or pourrait alors créer un excédent de charge positif lié aux ions d'or à l'interface. En parallèle, le signal du soufre et du chlore augmente indiquant que des ions chlore ou le  $[\text{NTf}_2]^-$  migrent vers l'interface pour rétablir l'équilibre des charges. Enfin, le signal de l'or augmente à partir d'environ 2,6 heures tandis que celui du chlore diminue, ce qui laisse supposer une dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  et donc la formation de nanoparticules d'or. Ces nanoparticules commencent à être détectées en diffraction des rayons X à partir de 0,8 heures d'irradiation ce qui laisse à penser à la dissociation des anions  $[\text{AuCl}]^-$ .

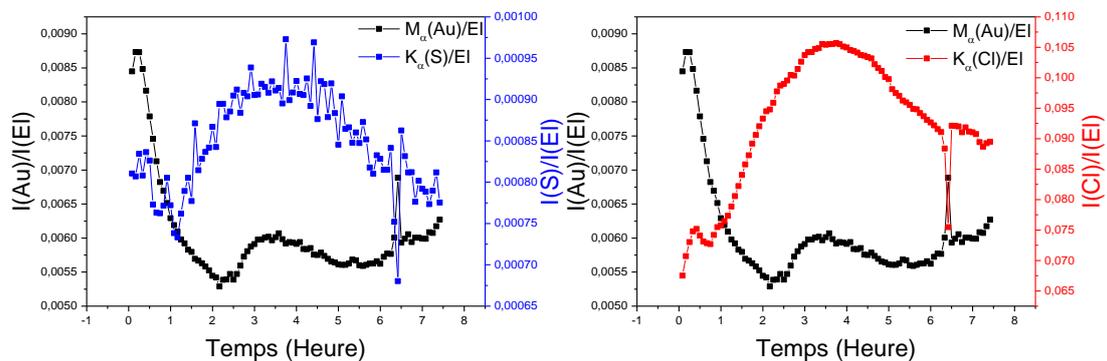


Figure 7-52 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 25$  mN/m.

#### 7.2.3.2.4 AFM après irradiation après le plateau de transition de phase

Ce film est ensuite transféré par la méthode de LSi sur un substrat de silicium après 7,4 heures d'irradiation et pour une pression supérieure à celle du collapse ( $\pi = 25$  mN/m). Les images AFM en topographie et en phase sont présentées Figure 7-53, les profils associés sont présentés Figure 7-54. Nous pouvons observer des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm. Il n'y a pas de décalage de phase entre ces feuillets et le fond de l'image ce qui pourrait traduire un défaut dans la pointe ou à des domaines de nature identique. Il est cependant peu probable que le fond de l'image correspond à des feuillets d'oxyde de graphène. Le fond de l'image peut être attribué soit au substrat de silicium, soit à une couche de liquide ionique. Il est aussi peu probable qu'il s'agisse du silicium puisque cela signifierait qu'aucune molécule de liquide ionique n'ait été transférée. Ainsi, nous attribuons le fond de l'image à une couche de liquide ionique. Aucune structure liée aux structures organique « G » et organométallique « I » ne sont mesurables suggérant que la déstructuration/destruction de ces structures a bien eu lieu.

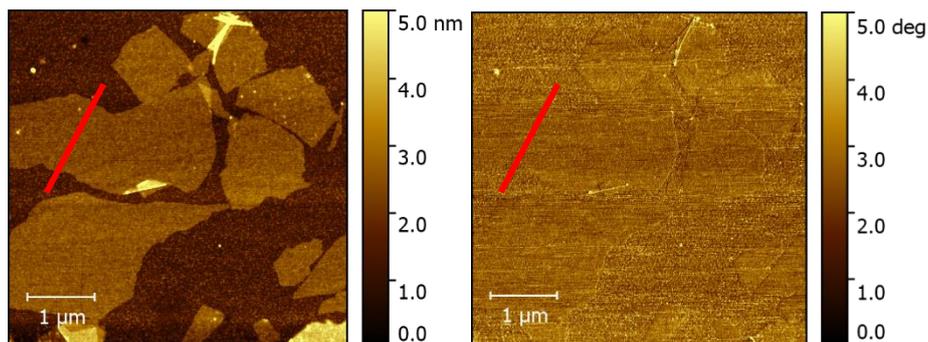


Figure 7-53 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 500 et à la pression  $\pi = 25$  mN/m.

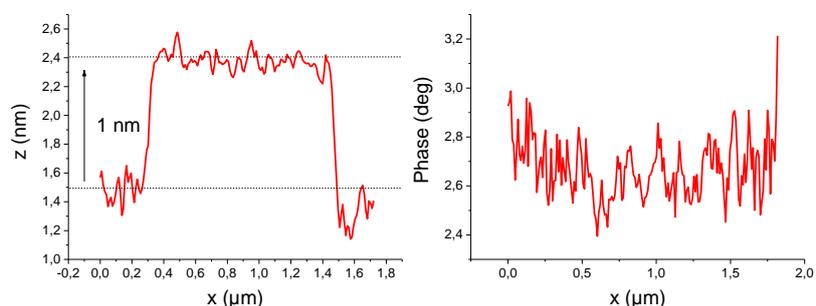


Figure 7-54 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^- + OG)_{NMP}$  transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 500 et à pression  $\pi = 25$  mN/m.

Nous avons transféré par la méthode de LSd ce même film ( $\pi = 25$  mN/m) après 7,4 heures d'irradiation. Nous avons réalisé des images AFM topographiques et en phase et obtenu leur profil associé (Figure 7-55). Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. Des agrégats sont présents et ont une épaisseur de 2,7 nm et une phase décalée de 9,1 ° par rapport à celle du substrat silanisé. Des domaines d'épaisseur 2,2 nm et dont le décalage de phase par rapport au substrat de silane n'est pas mesurable sont attribués à des feuillets d'oxyde de graphène. Cependant, l'épaisseur étant trop grande pour un monofeuillet, il pourrait y avoir sous ces domaines soit une couche de liquide ionique, soit des agrégats de silane ce qui augmenterait leur épaisseur de l'ordre de 1,2 nm. Enfin, une couche d'épaisseur 3,6 nm et décalée en phase de 42,3 ° par rapport à la couche de silane correspondrait à une monocouche de liquide ionique. Enfin, l'absence de nanoparticules d'or sur l'échantillon est probablement un échec dans leur transfert.

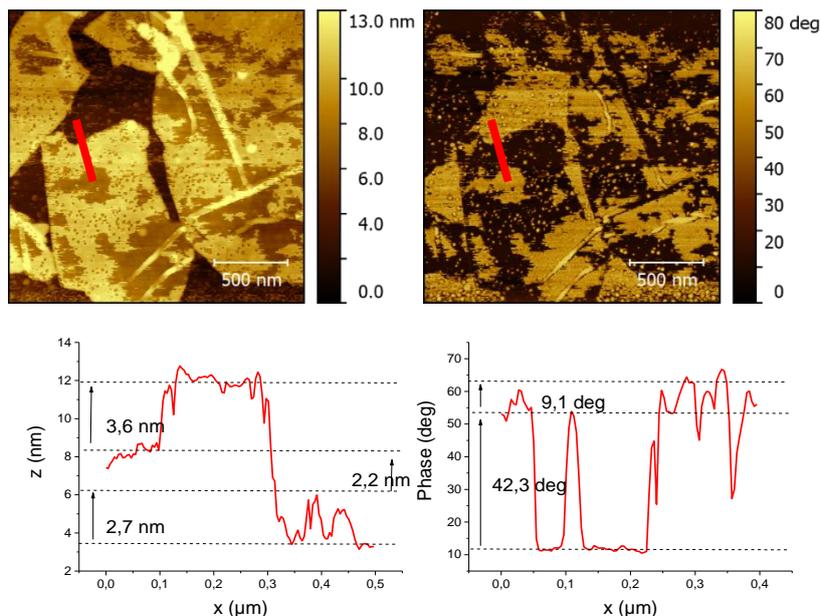


Figure 7-55 : Image AFM topographique (haut-gauche) et phase (haut-droite) et profil topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) de l'image AFM du film de  $[(C_{20}mim)^+ [NTf_2]^- + OG]_{NMP}$  transféré sur substrat silanisé pour un ratio  $R = 500$  et à pression  $\pi = 25$  mN/m.

### 7.2.3.3 Discussion

- $R = 100$   $\pi = 30$  mN/m, supérieure à celle du collapse, système non irradié :

À une pression supérieure à la pression de collapse ( $\pi = 30$  mN/m), on observe la présence de domaines d'épaisseur 3,9 nm, correspondent à un empilement de couches de liquide ionique, en contact avec la surface de l'eau et l'air. On observe également des feuillets d'oxyde de graphène (de 1 nm d'épaisseur) reposant sur une monocouche de liquide ionique (d'épaisseur 0,9 nm dans ce cas) et recouverts d'une monocouche de liquide ionique de 3,0 nm d'épaisseur. Ceci indique que le collapse de la monocouche ne concerne que les molécules de LI non recouvertes par des feuillets et qui se superposent aussi bien sur la surface de LI que sur les feuillets d'oxyde de graphène.

Les domaines de liquide ionique en multicouche et ceux collapsés sur les feuillets d'oxyde de graphène pourraient être associé à différents anions constituant le liquide ionique. Ainsi, une substitution partielle de l'anion  $[NTf_2]^-$  par l'anion  $[AuCl_4]^-$  peut s'être produite. La diminution de l'aire du lift-off avec l'augmentation de la concentration en anion  $[AuCl_4]^-$  appuie l'argument d'une telle substitution partielle.

Les interactions du LI collapsé avec un feuillet d'oxyde de graphène ou une surface de LI étant a priori différentes, on peut suspecter que la composition du LI soit effectivement différente suivant la surface qu'il recouvre dans la mesure où l'on s'attend à une substitution partielle de l'anion  $[NTf_2]^-$  par l'anion  $[AuCl_4]^-$ . La surface recouverte serait donc déterminée par la nature de l'anion associé au cation.

- $R = 100$ ,  $\pi = 30$  mN/m supérieure à la pression de collapse, système irradié :

Au début de l'irradiation, nous observons l'organisation des chaînes alkyle du liquide ionique, (structure « F »), sur un réseau hexagonal 2D de paramètre de maille  $a_F = 0,477$  nm et  $A_F = 0,197$  nm<sup>2</sup>. Cette structure est liée à un film de liquide ionique en multicouche (structure lamellaire). Cette multicouche a une épaisseur de 3,9 nm et est en contact avec la sous-phase et l'air. Les images AFM ont montré l'existence d'une autre couche de liquide ionique d'une épaisseur de 2,5 nm au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène recouvrant partiellement une couche de liquide ionique en contact avec la sous-phase. Cependant, les résultats obtenus dans le chapitre 6 ont montré qu'une monocouche de liquide ionique en contact avec un feuillet d'oxyde de graphène et l'air s'organise en réseau hexagonal de paramètre  $a_E = 0,481$  nm avec une épaisseur d'environ 3 nm. Étant donné la proximité des structures « F » et « E », il est possible qu'un pic de diffraction lié à la structure « E » soit masqué par celui de la structure « F ». Il est aussi possible que les structures « F » et « E » soient en réalité identiques. En effet, le type (hexagonal) et les paramètres de maille sont identiques ainsi que les épaisseurs des couches correspondantes. Il est donc possible que la monocouche de liquide ionique ayant collapsé sur les feuillets d'oxyde de graphène s'organise suivant la même structure que son équivalente sur sous-phase d'eau ultrapure. Cela signifie que le liquide ionique recouvrant les feuillets serait composé du cation et de l'anion  $[NTf_2]^-$ . Quant à la couche correspondant à la structure « F », elle est présente entre l'eau et l'air. La couche de liquide ionique en contact avec l'eau et sous le feuillet d'oxyde de graphène a une épaisseur moyenne de 1,1 nm (observée en AFM), Nous l'attribuons à une monocouche en phase LE, car trop fine pour correspondre à la structure « F ». Cette couche est également observée dans le film mixte sur sous-phase d'eau ultrapure. Dès le début de l'irradiation, on observe l'apparition des pics de diffraction liés aux nanoparticules d'or. Leur intensité augmente au cours de l'irradiation, ce qui indique une augmentation de la concentration de ces nanoparticules d'or à l'interface. Leur présence pourrait être attribuée à la formation de la structure « F » qui permettent de stabiliser les nanoparticules d'or à l'interface. Il convient également de prendre en compte l'effet réducteur et complexant du NMP, qui pourrait influencer la croissance des nanoparticules.

Les mesures de fluorescence X ont montré une augmentation de l'or et une diminution du chlore caractéristique de la dissociation des ions  $[AuCl_4]^-$  et de la formation de nanoparticules d'or.

Le film mixte semble donc se comporter comme un film de liquide ionique pur déposé dans le solvant NMP sur une solution d'or avec un ratio  $R = 100$ . Ceci n'est pas forcément surprenant dans la mesure où les feuillets d'oxyde de graphène se situent au-dessus de la monocouche de LI. Ils ne sont donc pas en contact avec la sous-phase et leur épaisseur (de l'ordre de 1 nm) ne diminue pas de façon conséquente la pénétration des rayons X dans la sous-phase. En effet, par rapport à cette couche sans oxyde de graphène, 87 % ( $e^{-\frac{1}{7}}$ ) du signal traverse le film. La présence de feuillets d'oxyde de graphène semble cependant empêcher l'organisation la couche de liquide ionique sous-jacente. Pour résumer, un schéma des différentes organisations est présenté Figure 7-56.

- $R = 500$ , système non irradié,  $\pi = 25$  mN/m, pression supérieure à celle du collapse :

Nous avons étudié un film mixte de liquide ionique et d'oxyde de graphène déposé dans le solvant NMP, sur une solution d'or pour un ratio  $R = 500$ . Les images AFM avant l'irradiation de la surface ne permettent pas d'observer une éventuelle ségrégation verticale entre le liquide ionique et l'oxyde de graphène, pour une pression inférieure à la pression de collapse ( $\pi = 15$  mN/m). Cependant, pour une pression de  $\pi = 25$  mN/m, supérieure à cette pression de collapse, nous pouvons distinguer deux types différents de domaines : des domaines correspondant à des feuillets d'oxyde de graphène d'épaisseur 1 nm et des domaines de liquide ionique d'épaisseur 3,9 nm. L'absence de liquide ionique recouvrant les feuillets d'oxyde de graphène, suggère que tous les anions  $[\text{NTf}_2]^-$  ont été substitués par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans le film. Le caractère moins hydrophobe de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  par rapport au  $[\text{NTf}_2]^-$  rend plus favorable énergétiquement de positionner le liquide ionique à la surface de la sous-phase plutôt qu'au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène, comme nous l'avons montré dans le chapitre 0.

Au début de l'irradiation et après le collapse ( $\pi = 25$  mN/m), on observe une multitude de pics de diffraction. Outre le pic (10) de la structure hexagonale du graphène associé aux feuillets d'oxyde de graphène, on observe les pics de deux structures. La structure organique « G » de maille rectangulaire avec les paramètres  $a_G = 0,98$  nm et  $b_G = 0,46$  nm caractérise une monocouche organisée avec des chaînes alkyles inclinée de  $21^\circ$  par rapport à la normale à l'interface. La structure organométallique « I » de maille oblique avec les paramètres  $a_I = 1,57$  nm,  $b_I = 1,34$  nm,  $c_I = 2,7$  nm et  $\gamma(a_I, b_I) = 113,2^\circ$  similaire à celle obtenue sur un film de liquide ionique pur sur une sous-phase identique ( $R = 500$ ) et à la même pression correspond à l'organisation du LI formés par des anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  et le cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$ . Elle forme cependant une multicouche d'épaisseur environ 12 nm bien plus épaisse qu'avant le collapse.

- $R = 500$ , système irradié,  $\pi = 25$  mN/m supérieure à la pression de collapse :

La formation de nanoparticules d'or est mise en évidence par la croissance après 0,8 heures d'irradiation des pics (111) et (200) de la maille cubique face centrée de l'or. Ces pics peuvent être liés à l'irradiation de la couche ou bien à la présence de NMP dans la couche. Après 1,3 heures d'irradiation, les pics de diffraction des structures « I » et « G » disparaissent ce qui indique la destruction/désorganisation du film. En revanche, l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or reste relativement constante. Une autre partie des nanoparticules d'or présentes à la surface pourrait être due à la présence de NMP à l'interface. Enfin, les images AFM montrent la présence d'une couche de liquide ionique d'une épaisseur de 3,6 nm sous les feuillets d'oxyde de graphène et à la surface de la sous-phase. Comme précédemment à  $\pi = 15$  mN/m, elle correspond à une couche de liquide ionique en phase LE. Cette forte épaisseur serait en réalité due à la réorganisation de cette couche après le transfert. En effet, les molécules qui la composent présentent initialement les parties hydrophiles en contact avec la sous-phase. Après le transfert, les parties hydrophiles sont en contact avec l'air. Ainsi, certaines molécules pourraient s'effondrer après le transfert pour réduire leur interface avec

l'air. C'est aussi dans cette zone que les nanoparticules d'or pourraient se former après la destruction/désorganisation de la couche.

Les mesures de fluorescence X après le collapse ( $\pi = 25 \text{ mN/m}$ ) révèlent une diminution du signal de fluorescence de l'or, simultanément à une augmentation du signal du chlore. Cela suggère la destruction des couches organiques et inorganiques et la formation de nanoparticules d'or. Après cette destruction, le signal de l'or augmente tandis que le signal du chlore diminue, en accord avec la reprise de la formation des nanoparticules d'or par dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Pour résumer, un schéma des différentes structures est présenté dans la Figure 7-56.

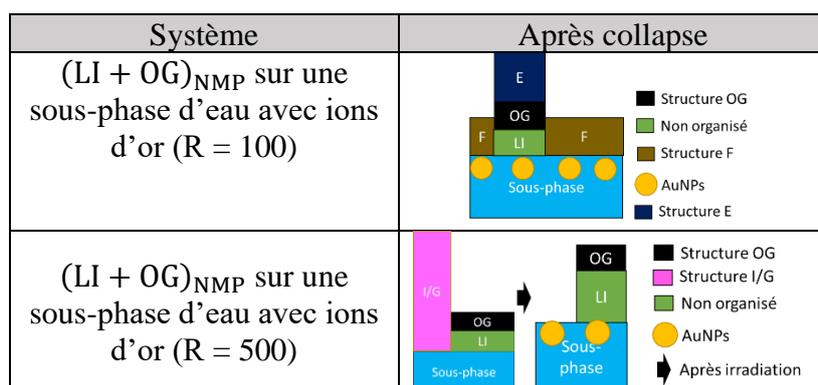


Figure 7-56 : Schéma comparatif de l'organisation de couche de  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  et mixte  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  déposées via le solvant NMP à l'interface avec une sous-phase contenant des ions d'or pour  $R = 100$  et  $R = 500$  après le plateau de transition de phase.

### 7.3 Conclusion

L'étude de l'oxyde de graphène déposé sur une sous phase contenant des ions d'or a révélé que le film pouvait transiter vers une phase moins condensée que lorsqu'il était déposé sur une sous-phase d'eau pure. Nous n'avons pas pu réaliser des études de XRR qui auraient pu, comme pour le film déposé sur de l'eau ultra-pure, permettre de déterminer si le film formait une bicouche à l'interface air-eau. L'irradiation par rayons X permet la formation de "grains" d'or à l'interface. Leur orientation par rapport aux feuillets d'oxyde de graphène permet, sous irradiation, la croissance épitaxiale de nanoplaques d'or hexagonales. Nous observons aussi grâce à l'irradiation, en plus des nanoplaques, la formation de nanoparticules d'or à l'interface d'une taille d'environ 13 nm.

Le film mixte d'oxyde de graphène et de liquide ionique déposé sur une sous-phase contenant des ions d'or combine les comportements du film de liquide ionique sur une sous-phase contenant des ions d'or et ceux des films mixtes d'oxyde de graphène et de liquide ionique sur de l'eau ultra-pure.

- Film avant collapse
  - $R = 100$  :

A une pression inférieure à celle du collapse, le film se compose de deux couches. La première, en contact avec l'eau, est une monocouche de liquide ionique en phase LE, dont il est impossible de déterminer si elle contient des ions  $[\text{AuCl}_4]^-$ . La seconde est constituée de feuillets d'oxyde de graphène sur la monocouche de liquide ionique (et donc en contact avec l'air). On observe la même organisation que pour le cas du film mixte  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  déposé sur eau ultra-pure.

- R = 500 :

A une pression inférieure à celle du collapse pour un ratio R = 500, l'ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  est présent dans la totalité de la couche. Le film s'organise sur la même structure que celle observée dans les films  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  et  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  sur une sous-phase contenant des ions d'or pour R = 500. Ainsi, les ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  sont présents dans la couche de liquide ionique et l'organisent. Les feuillets d'oxyde de graphène, en contact avec l'air, reposent sur une monocouche de liquide ionique en phase LE. Aucune molécule de liquide ionique ne recouvre les feuillets. Pendant l'irradiation, la structure organométallique disparaît, et des nanoparticules d'or sont produites. Ces nanoparticules peuvent être dues, soit à l'irradiation, soit à la présence du NMP à l'interface.

- Film collapsé

- R = 100 :

A une pression supérieure à celle du collapse, une partie du liquide ionique migre au-dessus des feuillets d'oxyde de graphène, adoptant une structure hexagonale identique à celle du liquide ionique sur les feuillets d'oxyde de graphène pour le film  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  sur de l'eau ultra-pure. L'autre partie de la monocouche (à la surface de l'eau et en contact avec l'air) s'organise en réseau hexagonal. Cette différence de comportement est la conséquence de la présence de l'ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la couche en contact avec l'eau et l'air. On observe enfin sous irradiation la formation de nanoparticules d'or à l'interface. Il convient de noter que la présence de NMP à l'interface pourrait influencer la cinétique de formation de ces nanoparticules.

- R = 500 :

A une pression supérieure à celle du collapse, la couche organométallique, observée à basse pression, s'épaissit, signe de la présence plus importante d'ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la couche. Aucune molécule n'est présente sur les feuillets d'oxyde de graphène. Ainsi, l'accumulation de  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la structure inorganique « I » rend l'ensemble des structures organiques et organométalliques moins hydrophobes, ce qui leur permet de rester à la surface de l'eau après le collapse. La formation de ces structures organiques et inorganiques empêche la réduction des ions d'or par irradiation X de surface. C'est après la destruction de cette structure que la formation de nanoparticules d'or peut avoir lieu. Un résumé des structures observées est présenté Figure 7-57.

Système		Avant collapse				Après collapse	
(OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau avec ions d'or (1,04 × 10 <sup>-4</sup> mol/L)						<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Structure OG</li> <li>■ Nanoplaque d'or</li> <li>● AuNPs</li> </ul>	
(LI + OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau avec ions d'or (R = 100)						<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Structure OG</li> <li>■ Non organisé</li> <li>■ Structure F</li> <li>● AuNPs</li> <li>■ Structure E</li> </ul>	
(LI + OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau avec ions d'or (R = 500)						<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Structure OG</li> <li>■ Structure I/G</li> <li>■ Non organisé</li> <li>● AuNPs</li> <li>↳ Après irradiation</li> </ul>	
Structure	Maille	a (nm)	b (nm)	c (nm)	γ (°)	Surface de maille (nm <sup>2</sup> )	Couche
E	Hexagonal	0,48	-	-	120	0,20	2D
F	Hexagonal	0,47	-	-	120	0,20	2D
G	Rectangulaire	0,97	0,46	-	90	0,45	2D
I	Oblique	1,62	1,36	2,1 – 2,7	114	2,01	3D
OG	Hexagonal	0,25	-	-	120	0,05	2D
AuNPs	CFC	0,41	-	-	90	-	NPs

Figure 7-57 : Schéma récapitulatif des différentes structures formées par des couches de (OG)<sub>NMP</sub> et (LI + OG)<sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau contenant des ions d'or.

## 8 Discussion et conclusion générale

### 8.1 Discussion

Les objectifs de cette thèse étaient d'étudier l'organisation d'un film de Langmuir mixte d'oxyde de graphène (OG) et de liquide ionique (LI) en présence ou non d'ions d'or dans la sous-phase aqueuse. Pour cela nous avons dû déterminer un solvant commun aux deux composés, le NMP, et étudier l'effet de l'ajout d'ions or dans la sous-phase. Il a donc été nécessaire d'étudier l'influence du NMP sur les films purs de LI et d'OG. Ainsi, des méthodes de caractérisation de surface à l'interface air-eau, telles que le BAM, la XRR, le GIXD et la XRF, ainsi que sur substrat solide comme l'AFM, ont été utilisées pour investiguer la structure de ces films. Un résumé de toutes les structures observées sur ces systèmes est présenté Figure 8-1.

#### Sur sous-phase d'eau ultrapure :

L'influence du NMP en tant que solvant de dépôt sur le film de LI a été étudiée en comparant son comportement à celui d'un film de LI déposé en utilisant le solvant chloroforme. L'étude macroscopique a révélé que la forte solubilité du NMP dissout une partie des molécules de liquide ionique dans la sous-phase. Les images obtenues par BAM et AFM ont montré un comportement similaire à celui du film de LI déposé avec le solvant chloroforme. En effet, des structures en couche 3D et en monocouche ont été observées, confirmant que le plateau de transition de phase du film à  $\pi = 18$  mN/m correspondait au passage en couche 3D du LI, donc au collapse de la monocouche. Les mesures de diffraction de rayons X ont mis en évidence une organisation du film dépendant de la pression de surface. Pour une pression inférieure au collapse, la monocouche est dans une phase LE (phase liquide expansée). Pour des pressions de surface supérieures à celles du collapse, le film s'organise selon trois structures différentes : une monocouche organisée selon un réseau rectangulaire (structure « A »), et deux structures 3D orthorhombiques de paramètres assez proches organisées (structure « B » et « C »), dont l'une serait due à du NMP résiduel dans le film. Cependant, les mesures de fluorescence X qui ont confirmé la présence de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de NMP dans le film.

Nous avons ensuite étudié l'influence du NMP en tant que solvant de dépôt pour l'OG. Les études macroscopiques n'ont pas révélé de réelle influence du NMP sur la formation du film d'OG. Cependant, les images obtenues par BAM ont montré que le NMP permettait de stabiliser des feuillets d'OG à l'interface air-eau. Les mesures de XRR ont montré que le film était formé par la superposition de deux monocouches de feuillets d'OG, l'une en contact avec la sous-phase et l'autre en contact avec l'air, comme observé par Bonatout et al. [94] sur le film de  $(\text{OG})_{\text{méthanol}}$  à l'interface air-eau. Comme précédemment, aucune bicouche de feuillets de OG n'est observée sur substrat solide, suggérant le drainage des feuillets d'une des couches lors du transfert. Les mesures de GIXD ont corroboré la présence de feuillets à l'interface sans

permettre d'estimer l'épaisseur du film. Ainsi, là aussi, le NMP permet de réaliser un film de Langmuir d'OG à l'interface air-eau.

Nous avons ensuite réalisé des films mixtes de  $(LI + OG)_{NMP}$  pour plusieurs concentrations en OG ( $C_{LI} = 0,072$  mg/mL et  $C_{OG} \in [0,01; 0,02; 0,06]$  mg/mL). Les études macroscopiques ont révélé que le film mixte se formait, à l'interface air-eau, par la superposition de deux couches. Leur configuration dépendait de la pression de surface du film ainsi que de la composition du film. À basse pression, inférieure à celle du collapse, quelle que soit la concentration en OG de la solution utilisée, les films sont composés d'une monocouche de LI en contact avec la sous-phase et en phase LE sur laquelle est disposés, de manière parallèle, des feuillets d'OG d'épaisseur 1 nm en contact avec l'air. Le cation du LI étant hydrophile (anneau imidazolium) et les chaînes alkyle hydrophobes, l'anneau imidazolium est très probablement en contact avec la sous-phase tandis que les chaînes alkyles sont dirigées en dehors de la surface. Les feuillets d'OG préfèrent se déposer sur la surface hydrophobe formée par la monocouche de LI indiquant que malgré leur caractère amphiphile, le caractère hydrophobe est prédominant.

Pour les pressions supérieures à celle du collapse, la couche de LI en contact avec la sous-phase et sous les feuillets d'OG reste en phase LE. En fonction de la concentration en feuillets d'OG, le collapse se manifeste de différentes manières. Pour toutes les concentrations en OG, correspondant 0,01, 0,02 et 0,06 mg/mL de la solution de dépôt, on observe une monocouche de LI au-dessus des feuillets et à l'interface avec l'air. Cette monocouche de structure hexagonale (structure « E ») a un paramètre double de celui du graphène, indiquant que le LI s'organise selon la structure des feuillets d'OG. Le graphène étant hydrophobe, ce sont plutôt les chaînes alkyles hydrophobes du liquide ionique qui interagissent avec les plans de graphène qui composent l'OG. Ainsi, les chaînes alkyles sont en contact avec l'OG et les cations imidazolium sont en contact avec l'air. Cependant, cette hypothèse est remise en discussion comme nous le verrons dans la suite avec l'ajout d'ions d'or en sous-phase. Pour la solution de dépôt de 0,01 mg/mL correspondant à la plus faible concentration en OG, on observe en plus deux réseaux 3D formés par le LI. Le premier, de structure orthorhombique « C » est identique à celui observé sur film de  $(LI)_{NMP}$  collapsé et correspond donc à des domaines 3D de LI déposés sur la sous-phase. Le second, de structure hexagonale « D », apparaît comme une perturbation de la structure « C » par les feuillets d'OG et correspond donc à des domaines 3D déposés à l'interface avec la sous-phase. Le collapse du film correspond donc au collapse des molécules de LI, qui recouvrent les feuillets d'OG si ces derniers représentent une surface suffisante ou, si ce n'est pas le cas, recouvrent également les surfaces de la monocouche de LI non recouvertes à basse pression. Après avoir étudié l'organisation du film mixte de  $(LI + OG)_{NMP}$  et avant d'étudier ce film en présence d'ions d'or en sous-phase, nous avons étudié les films purs de  $(LI)_{CHCl_3}$ ,  $(LI)_{NMP}$  et  $(OG)_{NMP}$  sur sous-phase contenant des ions d'or. Les méthodes de caractérisation utilisées sont les mêmes que précédemment.

#### Sur sous-phase contenant des ions d'or :

Nous avons étudié l'évolution du film mixte de  $(LI + OG)_{NMP}$  à l'interface air-eau contenant des ions d'or pour un ratio R=100 et 500. Le système apparaît comme très complexe

puisque'il fait intervenir 4 composants : le LI (avec son anion  $[\text{NTf}_2]^-$ ), l'OG, les ions d'or  $[\text{AuCl}_4]^-$  et le NMP. La nature du collapse des films dépend du ratio considéré :

Pour  $R=100$ , à pression inférieure à celle du collapse, le film présente la même organisation que celle du film de  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  sur eau ultra-pure.

A pression supérieure à celle du collapse, une partie du LI collapse sur les feuillets d'OG en formant une maille hexagonale (structure "E") identique à celle du film mixte de  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  sur eau ultra-pure. Une autre partie du LI forme une multicouche lamellaire de structure identique à celle observée sur le film  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  pour  $R=100$  (structure « F »). Cependant, la proximité des structures « E » et « F » laisse penser qu'en réalité, ces deux structures n'en forme qu'une seule. Nous avons supposé dans le film mixte  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure que la structure « E » est directement due à l'interaction avec les feuillets d'oxyde de graphène. Cependant, la présence de la structure « F » pour un film pur de liquide ionique lorsque les ions d'or sont introduit en sous-phase laisse plutôt penser qu'il s'agit d'une structure indépendante de la présence d'oxyde de graphène. Ainsi, l'organisation du film semble correspondre à une combinaison de l'organisation des films  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  sur eau ultra-pure et  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  sur sous phase contenant des ions d'or.

Pour  $R=500$ , à pression inférieure à celle du collapse, le film adopte une organisation correspondant aux films de  $(\text{LI} + \text{OG})_{\text{NMP}}$  et  $(\text{LI})_{\text{NMP}}$  pour  $R=500$  à la même pression.

A pression supérieure à celle du collapse, aucune structure de LI n'apparaît au-dessus des feuillets d'OG. Cela traduit l'échange total d'anions dans la couche de LI car l'échange d'anions empêche le LI de collapser sur les feuillets. On observe la coexistence de deux structures du LI, l'une en monocouche organique (structure « G ») et l'autre organométallique de maille oblique à 3 dimensions (structure « I »). Ceci est le principal effet de la présence d'ions d'or dans la sous-phase en forte concentration. La nature de l'anion semble grandement influencer l'organisation du LI avec l'OG. La structure « I », correspondant à l'organisation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  (plus hydrophile que le  $[\text{NTf}_2]^-$ ) avec le cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  rendrait l'ensemble moins hydrophobe ce qui permettrait de stabiliser la structure 3D à la surface de l'eau. Cela pourrait aussi résulter d'interactions moins favorables entre les feuillets d'OG et l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

Un résumé de toutes les structures formées par les systèmes étudiées est présenté Figure 8-1.

Système (solvant NMP)		Avant effondrement				Après effondrement		
(LI) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau ultra-pure								
(LI + OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau ultra-pure (R = 0)								
(LI + OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau avec ions d'or (R = 100)								
(LI + OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau avec ions d'or (R = 500)								
(OG) <sub>NMP</sub> sur sous-phase d'eau avec ions d'or								
Structure	Maille	a (nm)	b (nm)	c (nm)	γ (°)	Surface de maille (nm <sup>2</sup> )	Couche	
A	Rectangulaire	0,49	0,79		90	0,38	2D	
B	Rectangulaire	0,77	0,70	3,1	90	0,52	3D	
C	Rectangulaire	0,82	1,33	3,1	90	1,09	3D	
D	Hexagonal	0,59	-	3,2	120	0,91	3D	
E	Hexagonal	0,48	-	-	120	0,20	2D	
F	Hexagonal	0,47	-	-	120	0,20	2D	
G	Rectangulaire	0,97	0,46	-	90	0,45	2D	
I	Oblique	1,62	1,36	Tige à 2,7	114	2,01	2D à 3D	
OG	Hexagonal	0,25	-	-	120	0,05	2D	
AuNPs	CFC	0,41	0,41	0,41	90	-	NPs	

Figure 8-1 : Table d'illustration des structures formées par les différents systèmes étudiés dans cette thèse.

## 8.2 Conclusion et perspectives

### 8.2.1 Conclusion

Nous avons utilisé la stratégie des films de Langmuir pour étudier l'interface entre le liquide ionique [C<sub>20</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (LI) et les feuillets d'oxyde de graphène (OG) en présence et en absence d'ions et de nanoparticules d'or en sous-phase. Cette procédure nous permet

d'obtenir une telle interface facilement accessible par diverses mesures. Nous avons de plus utilisé des solutions de dépôt mixtes, LI et OG plutôt que la procédure de dépôts successifs ce qui nous a contraint à identifier un solvant commun aux deux composés, le NMP. Outre le relevé d'isothermes, des méthodes de caractérisation de surface à l'interface air-eau, telles que la microscopie à angle de Brewster, la réflectivité des rayons X, la diffraction des rayons X en incidence rasante et la fluorescence induite par les rayons X de surface, ainsi que sur substrat solide comme la microscopie à force atomique ont été utilisées pour investiguer la structure de ces films.

Nous avons commencé par étudier l'influence de l'utilisation du solvant NMP pour la solution de dépôt sur l'organisation des films purs de LI et d'OG. Nous n'avons pas observé d'influence de ce solvant sur l'organisation des feuillets d'OG à l'interface air-eau ni sur celle du film de LI à faible densité de surface (qui forme une monocouche en phase liquide expansé). On observe en revanche que pour des pressions supérieures à celle du collapse, l'utilisation du NMP pour déposer le LI induit l'apparition d'une structures 3D rectangulaires en plus de celles observées quand le solvant utilisé est du chloroforme. Cette autre structure 3D semble alors être une déformation de celle obtenue lorsque le solvant chloroforme est utilisé. Nous avons ensuite examiné l'organisation des films mixtes de liquide ionique et d'OG déposés via le solvant NMP.

Nous avons étudié ces films mixtes pour une concentration fixe en LI et variables en OG de telle sorte que le rapport des aires de lift-off des films étudiés soit de 20:1, 10:1 et 3:1 (LI:OG). Nous déduisons de cette étude les résultats suivants:

Pour une pression inférieure à la pression de collapse, le film est composé d'une monocouche de LI en contact avec la sous-phase et en phase liquide expansée (LE) recouverte par des feuillets d'OG. Le collapse du film se traduit par la migration des molécules de liquide ionique non recouvertes. Ces molécules forment deux structures 3D orthorhombique et hexagonale (déjà observées sur le film de LI pur) ainsi qu'au-dessus des feuillets une monocouche organisée en un réseau hexagonal de paramètre double de celui de la structure graphène.

Ainsi, lorsque le LI est entre la sous-phase et l'OG, l'anneau imidazolium est en contact avec l'eau, tandis que la chaîne alkyle dirigée vers l'extérieur de la sous-phase est en contact avec les feuillets. Ces feuillets d'OG préfèrent donc interagir avec les parties hydrophobes du liquide ionique plutôt qu'être déposés sur la sous-phase. Lorsque le LI est au-dessus du feuillet d'OG et en contact avec l'air, c'est encore les chaînes alkyles qui interagissent avec les feuillets d'OG, l'anneau imidazolium étant alors à l'interface avec l'air. Le feuillet d'OG impose donc l'orientation des molécules de LI en interagissant avec leur partie hydrophobe. Nous observons de plus que la structure de la monocouche de LI est contrôlée par la seconde interface, à savoir celle avec la sous-phase aqueuse ou l'air. Des mesures de réflectivité des rayons X permettraient de confirmer ces résultats. Il serait inerrant de trouver un autre solvant commun à l'OG et au LI afin de limiter l'influence du NMP sur le film mixte.

À la suite de l'étude des films mixtes sur une sous-phase d'eau ultrapure, nous avons étudié ces films après ajout d'or dans la sous-phase. On définit le ratio  $R$  comme le rapport entre le nombre de moles de sel d'or en sous-phase et celui de molécules de liquide ioniques déposées à l'interface air-eau.

Nous avons étudié l'évolution du film mixte de liquide ionique et d'OG pour des volumes déposés dans le solvant NMP correspondant à un rapport de lift-off de 10:1 (LI:OG) respectivement et en présence d'ions d'or en sous-phase pour les ratios  $R = 100$  et  $R = 500$ .

Avant la pression de collapse, pour le ratio  $R = 100$ , le film forme une monocouche de LI en phase LE partiellement recouverte par les feuillets d'OG comme observé sur eau ultrapure. La présence d'or dans la sous-phase ne semble pas avoir d'influence sur le film. Après plusieurs heures d'irradiation, aucune nanoparticule d'or n'est observable. En revanche, pour le ratio  $R = 500$ , une partie du film s'organise en une structure organométallique 3D de maille oblique, résultant de la substitution dans la couche des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  par les anions  $[\text{AuCl}_4]^-$ , l'autre partie restant en monocouche en phase LE et recouverte par les feuillets. Après plusieurs heures d'irradiation, la couche organométallique est remplacée par une couche non organisée et des nanoparticules d'or se forment.

Après la pression de collapse, pour le ratio  $R = 100$ , une partie des molécules de LI non recouvertes par les feuillets d'OG migre sur ces feuillets et s'organise en une monocouche de structure hexagonale commensurable avec le réseau de graphène. L'autre partie de ces molécules forme des domaines lamellaires de structure hexagonale correspondant à l'organisation des chaînes alkyles. Cette structure diffère de celles obtenues sur sous-phase d'eau ultra-pure, traduisant l'influence des anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  sur l'organisation du liquide ionique. En début d'irradiation, des nanoparticules d'or se forment sous la couche de Langmuir. Pour le ratio  $R = 500$ , les molécules de LI ne migrent plus au-dessus des feuillets d'OG, et la structure lamellaire est remplacée par une structure organométallique 3D. Ceci résulte de la substitution totale des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  par les anions  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Il apparaît que la nature de l'anion détermine la surface sur laquelle se placent les molécules de LI après le collapse. Si le LI est composé d'anions  $[\text{NTf}_2]^-$ , plutôt hydrophobes, ces molécules migrent au-dessus des feuillets de graphène. Si le LI est composé d'anions  $[\text{AuCl}_4]^-$ , plutôt hydrophiles, elles évitent la surface hydrophobe des feuillets et s'organisent en structure 3D à la surface de l'eau. Après plusieurs heures d'irradiation, la couche organométallique est remplacée par une couche non organisée et des nanoparticules d'or se forment.

En résumé, on observe dans tous les cas de figure la présence d'une monocouche de liquide ionique en phase LE sous les feuillets d'OG. Si la quantité d'ions d'or en sous-phase est suffisamment importante, la substitution des anions induit un changement de structure en particulier après le collapse des molécules non recouvertes par les feuillets. Il semble aussi que la formation de nanoparticules d'or sous la couche de Langmuir est incompatible avec la présence de la couche organométallique. Une autre hypothèse serait que la présence de la couche organométallique empêche la pénétration des rayons X dans la sous-phase, empêchant

ainsi la formation de nanoparticules d'or. La disparition de cette couche permettrait ensuite la formation de ces nanoparticules d'or.

### 8.2.2 Perspectives

La motivation de ce travail réside dans la compréhension et l'amélioration des futurs supercondensateurs formés par un électrolyte de liquide ionique (LI) et une électrode de graphène ou d'oxyde de graphène (OG). Nous avons donc étudié la structure d'une monocouche de LI en contact avec un feuillet d'OG et observé que sa structure est non seulement déterminée par celle des domaines graphène du feuillet mais également contrôlée par la nature de la seconde interface, à savoir celle du LI avec la sous-phase aqueuse ou avec l'air. Cependant, dans les supercondensateurs, l'OG est en contact non pas avec une monocouche de LI mais avec une phase 3D de LI. La monocouche de LI en contact avec l'OG présente donc dans ce cas une seconde interface avec du LI « bulk ». Nous n'avons pas pu explorer cette configuration car, bien qu'ayant utilisé un rapport (surface des feuillets de OG) / (surface de molécules de LI) relativement faible et qui aurait dû permettre la formation de multicouches au-dessus des feuillets après le collapse du film mixte, il s'avère que les agrégats 3D moléculaires de LI se forment sur la sous-phase liquide. Une autre procédure devrait donc être tentée pour obtenir cette configuration. Cette procédure pourrait être la suivante :

Déposer une monocouche de LI sur la sous phase liquide et la comprimer jusqu'à obtenir une monocouche en phase LE recouvrant toute la surface (soit une pression de surface de l'ordre de 10 mN/m). Déposer ensuite au-dessus de cette monocouche une quantité de feuillets d'oxyde de graphène permettant de la recouvrir en totalité, la présence d'une surface homogène de chaînes alkyles formant une surface hydrophobe, puis, déposer enfin une quantité de molécules de LI suffisante pour former des multicouches ou agrégats 3D au-dessus de ces feuillets. L'étude de la structure de la couche de LI en contact avec les feuillets nécessitera cependant des mesures de diffraction de surface utilisant un faisceau de rayons X avec une incidence supérieure (ou très proche) à celle de l'angle critique.

D'autre part, comme nous l'avons noté, le fait que les feuillets d'OG se déposent préférentiellement sur la monocouche de LI plutôt que sur la surface de l'eau indique que leur caractère hydrophobe est prédominant. On pourrait alors dans la procédure précédemment décrite utiliser directement des feuillets de graphène. Il reste cependant à résoudre le problème majeur de la détermination des solvants qui permettraient la mise en œuvre de cette procédure. On peut également noter que la réduction des feuillets d'OG se produisant à des températures proches de 100°C, on peut aussi tenter de former un film de graphène en chauffant le film mixte après transfère sur substrat solide, le LI ayant pour caractéristique de présenter une tension de vapeur très faible.

Un autre aspect de la prolongation de notre étude réside dans la mesure comparative des propriétés de transport des films formés par des monocouches de feuillets d'OG en présence ou non de liquide ionique et/ou de nanoparticules d'or. Ces propriétés devraient pouvoir être

explorées via des mesures utilisant un microscope STM après dépôt des films sur des substrats conducteurs.

Enfin, nous n'avons pas pu produire des nanoparticules d'or intercalées entre la couche de liquide ionique et les feuillets d'oxyde de graphène comme cela est attendu dans les supercondensateurs. Pour obtenir ce type de structures, on pourrait tout d'abord procéder à la radiolyse de surface d'une sous-phase contenant des ions d'or sous une monocouche LI à l'interface air-eau, puis tenter de déposer le film résultant sur un substrat préalablement recouvert de feuillet de OG ou de graphène. Le caractère hydrophobe des feuillets devrait les maintenir sur le substrat bien que ce dernier soit plongé dans l'eau. En revanche, ce caractère hydrophobe ne devrait pas permettre un dépôt correct du film par la méthode de Langmuir-Blodgett et seule la procédure Schaffer inversé semble pouvoir être opérationnelle. Il serait alors possible d'étudier la structure du système formé par des nanoparticules d'or disposées entre une couche de liquide ionique et une couche d'oxyde de graphène.

# **Annexes**

Par Guillaume Diot

## 9 Annexe

### 9.1 Film de liquide ionique pur dans le solvant chloroforme

#### 9.1.1 Etude macroscopique

##### 9.1.1.1 Isotherme du film pur

Une première étude du liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  consiste à caractériser son comportement thermodynamique à l'interface air-eau. On réalise alors une solution de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  solubilisé dans du chloroforme ( $CHCl_3$ ) à une concentration  $C_{LI} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ . On dépose sur de l'eau ultra-pure 15  $\mu\text{L}$  de cette solution pour former un film pur du liquide ionique après évaporation du chloroforme. L'isotherme est alors obtenue en comprimant le film à une vitesse de  $3 \text{ cm}^2/\text{min}$  et à une température constante de  $20^\circ\text{C}$ . La Figure 9-1. montre l'isotherme du liquide ionique ainsi que l'inverse de la compressibilité au cours de la compression. Il est plus commode de tracer l'inverse de la compressibilité plutôt que la compressibilité puisque la compressibilité diverge pour une transition de phase du premier ordre, la pression étant constante.

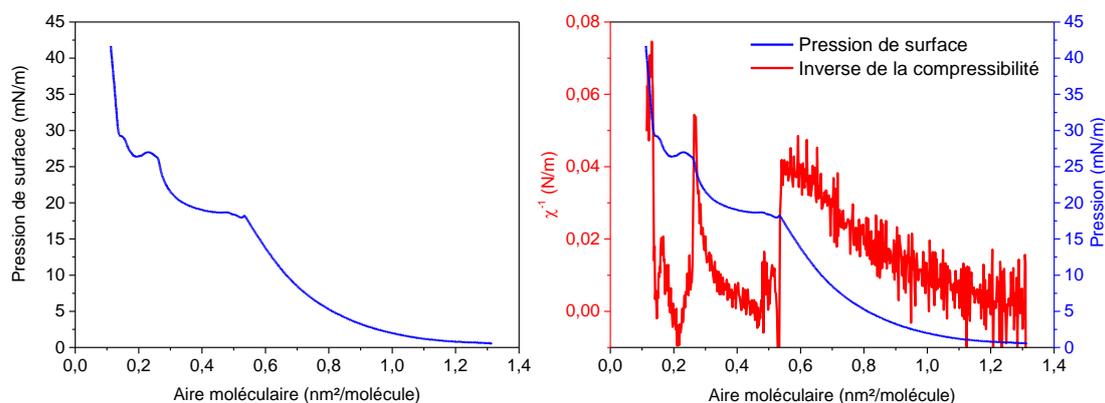


Figure 9-1 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) du  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  sur eau ultra-pure à  $20^\circ\text{C}$ .

La pression de surface, ainsi que l'inverse de compressibilité sont nulles ( $\pi = 0 \text{ mN/m}$ ,  $\chi^{-1} = 0 \text{ N/m}$ ) pour des aires moléculaires supérieures à  $1,20 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Cela correspond à un plateau de transition de phase, marquant le passage d'une phase gazeuse à une phase liquide expansée du film de liquide ionique. La pression augmente à partir de l'aire moléculaire  $1,2 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , c'est à l'aire du lift-off. Elle augmente ensuite continûment jusqu'à atteindre  $18 \text{ mN/m}$  pour une aire moléculaire de  $0,53 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Ceci indique que le film est monophasé. Cette phase est du type liquide expansée, puisque la compressibilité vaut environ  $\chi = 25 \text{ m/N}$ . Ceci est également en accord avec la valeur de la densité de surface, bien supérieure au maximum de  $0,25 \text{ nm}^2/\text{chaîne}$  généralement observé pour des phases « liquide

condensée ». Une diminution de la pente à partir de  $0,53 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  indique une nouvelle transition de phase. Cette transition de phase se produit de  $18 \text{ mN/m}$  jusqu'à une pression de  $20 \text{ mN/m}$  correspondant à une aire moléculaire de  $0,39 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ . La pression de collapse vaut alors  $\pi_{\text{collapse}} = 18 \text{ mN/m}$  et se produit pour une aire de  $A_{\text{collapse}} = 0,53 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Ensuite, à partir de  $0,39 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression augmente de  $20 \text{ mN/m}$  jusqu'à  $26 \text{ mN/m}$  pour une aire moléculaire de  $0,25 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , et la compressibilité atteint  $19 \text{ N/m}$ . Ensuite, à partir de  $0,25 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , une diminution de pente indique une nouvelle transition de phase. La fin de ce plateau est atteinte pour une pression de  $26 \text{ mN/m}$  et une aire de  $0,18 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Ensuite, à partir de l'aire moléculaire  $0,18 \text{ nm}^2/\text{molécules}$  la pression augmente de nouveau pour atteindre  $29 \text{ mN/m}$  à une aire moléculaire de  $0,15 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  et une compressibilité de  $\chi = 50 \text{ N/m}$ . Un dernier plateau de transition à une pression de  $29 \text{ mN/m}$  est observé entre l'aire moléculaire  $0,15 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  et  $0,14 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ . La compressibilité  $\chi = 14 \text{ N/m}$ .

### 9.1.1.2 Microscopie à angle de Brewster

Le film de liquide ionique déposé à l'interface air-eau dans les mêmes conditions que précédemment a été observé par microscopie à angle de Brewster (BAM) au cours de sa compression pour des pressions variant de  $0 \text{ mN/m}$  à  $29 \text{ mN/m}$  (Figure 9-2).

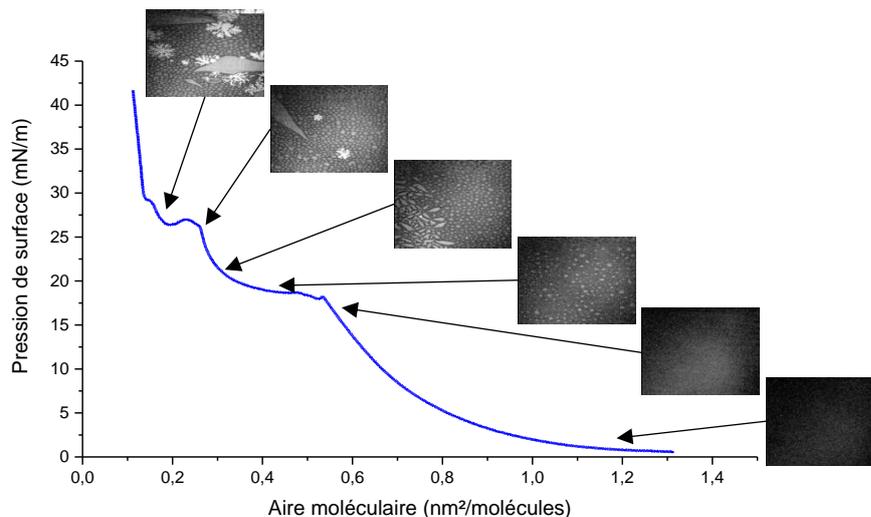


Figure 9-2 : Image BAM d'un film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à  $20^\circ\text{C}$

Les images qui composent la Figure 9-3 montrent l'évolution de la couche pour différentes pressions ( $0, 15, 19, 21, 24$  et  $28 \text{ mN/m}$ ). On observe ainsi un fond noir pour une pression quasi nulle (Figure 9-3.a) et une aire moléculaire de  $1,2 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , proche du lift-off. Ceci indique que soit la monocouche couvre effectivement la totalité de la surface, soit sa densité optique est très proche de celle de l'eau ultra-pure empêchant la distinction entre le liquide ionique et la sous-phase. Autour de  $15 \text{ mN/m}$  (Figure 9-3b) et malgré le fait que la pression soit inférieure à celle du collapse ( $\pi_{\text{collapse}} = 18 \text{ mN/m}$ ) on observe l'apparition d'ilots d'une phase plus brillante et donc sans doute plus épaisse indiquant le début du collapse.

A plus haute pression, autour de 19 mN/m (Figure 9-3.c), et donc après le collapse, la précédente phase apparaît nettement et peut être attribuée à la formation d'une multicouche correspondant au collapse de la monocouche. Tout au long de la transition de phase (Figure 9-3.d) la densité d'îlot augmente mais ne semble pas coalescer. Cependant, des « lamelles » de taille nettement plus grande que les îlots apparaissent mais ceci ne correspond à aucune transition de phase détectable sur l'isotherme. Pour finir, on observe sur les Figure 9-3.e et Figure 9-3.v, respectivement à 25 mN/m et 27 mN/m, soit après la seconde et la troisième transition de phase, l'apparition de dendrites. Ces images BAM confirme la présence de différentes phases du liquide ionique au court de la compression du film.

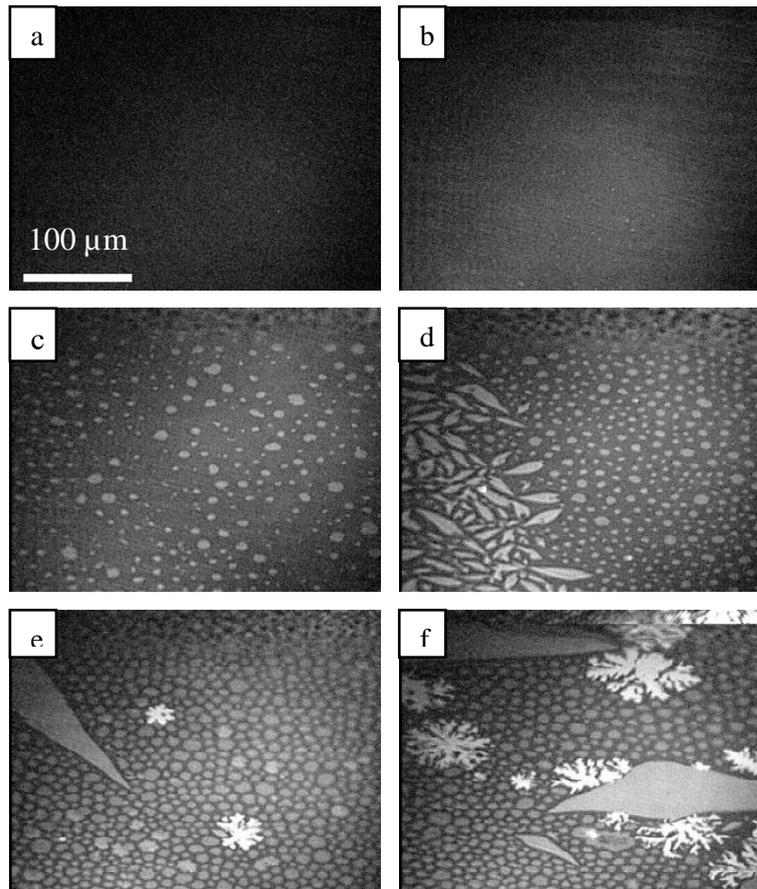


Figure 9-3 : Image BAM d'un film de Langmuir de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface air-eau pour différentes pression ; a : 0 mN/m ; b : 15 mN/m ; c : 19 mN/m ; d : 21 mN/m ; e : 24 mN/m ; d : 28 mN/m.

### 9.1.1.3 Microscope à force atomique de film transféré sur substrat de silicium

Les images BAM de la couche donne des informations sur l'homogénéité de la couche mais pas sur l'épaisseur de cette dernière. Il faut donc transférer ces couches de molécules sur un substrat et les observer par des mesures de microscopie telle que l'AFM. On réalise donc un transfert pour différentes pressions (15 mN/m et 25 mN/m) afin de caractériser la couche. Les substrats utilisés sont des substrats de silicium traités par une solution d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène afin de les rendre hydrophiles. On forme ainsi une couche de dioxyde

de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) sur le substrat. Nous transférons ainsi la couche par la méthode de Langmuir-Blodgett qui permet d'accéder à la couche par AFM. Les images AFM pour différentes pressions sont montrées Figure 9-4, Figure 9-5 et Figure 9-7.

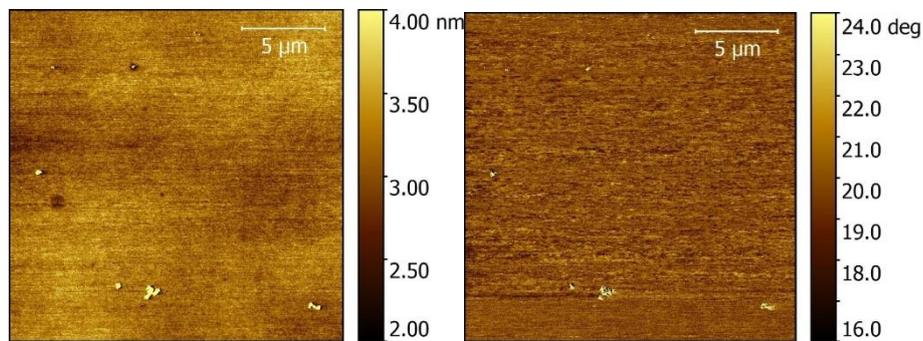


Figure 9-4 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à pression  $\pi = 15 \text{ mN/m}$ .

A  $15 \text{ mN/m}$  (Figure 9-4), c'est-à-dire sous la pression de collapse, le profil topographique ne présente aucune variation de hauteur ce qui pourrait indiquer que le transfert n'a pas eu lieu. Dans le cas où le film a été correctement transféré, cela pourrait correspondre à une couche de liquide ionique en phase liquide expansé recouvrant totalement la surface de l'échantillon ce qui pourrait expliquer l'absence de contraste dans l'image de phase. Si la couche est transférée, l'absence de variation de hauteur peut indiquer la présence d'une couche homogènement déposée sur le substrat.

A haute pression (Figure 9-5 et Figure 9-6), c'est-à-dire au-dessus de la pression de collapse ( $25 \text{ mN/m}$ ), un film transféré est visible sur les images AFM. La topographie indique différents domaines qu'il est possible d'identifier aux mêmes structures (de taille d'une centaine de micromètres) que sur les images BAM grâce au profil topographique (Figure 9-6) : des îlots et des dendrites d'une hauteur d'environ  $1,3 \text{ nm}$  et  $5,5 \text{ nm}$  à  $8,5 \text{ nm}$  respectivement. De plus il semble que ces deux entités soient posées sur une couche d'environ  $0,7 \text{ nm}$ . D'après les épaisseurs, la couche de  $0,8 \text{ nm}$  peut être assimilée à une monocouche de liquide ionique dont les molécules qui la compose sont couchées contre le substrat, en effet une molécule entièrement couchée a une épaisseur d'environ  $0,8 \text{ nm}$  au minimum. Pour la dendrite, les épaisseurs suggèrent une multicouche, en effet, la longueur d'une molécule de liquide ionique n'excède pas les  $4,3 \text{ nm}$  de longueur.

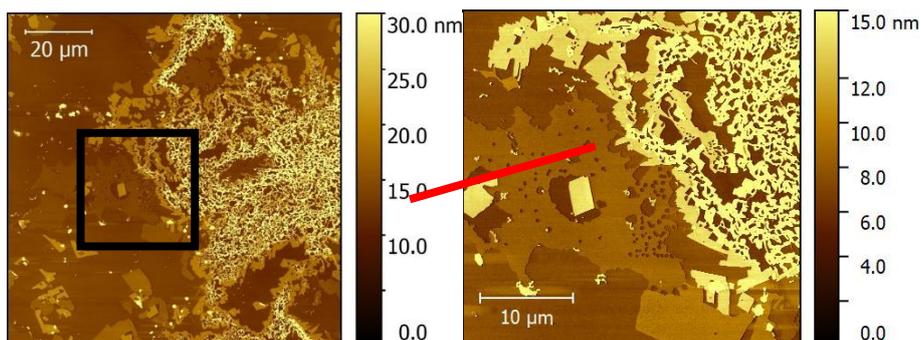


Figure 9-5 : Images AFM topographique  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (gauche) et zoom  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  (droite) du film  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  transféré à une pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ .

Les images de phase (Figure 9-7) suggèrent que la monocouche, les îlots et les dendrites sont de différentes nature. La différence de phase entre la monocouche et l'îlot est de  $11^\circ$ , la différence de phase entre l'îlot et la dendrite est de  $6^\circ$  et pour finir la différence de phase entre la couche et la dendrite est de  $17^\circ$  (Figure 9-8). Cela confirme l'existence de différents domaines de phase à l'interface air-eau et donc de différentes structures du film de liquide ionique possible.

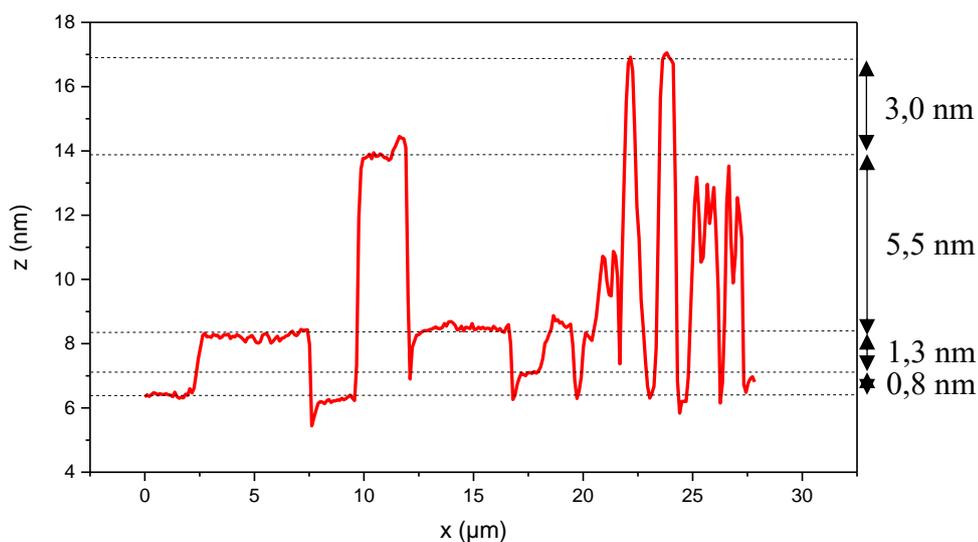


Figure 9-6 : Profils topographique de l'image AFM  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  du film  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  transféré à une pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ .

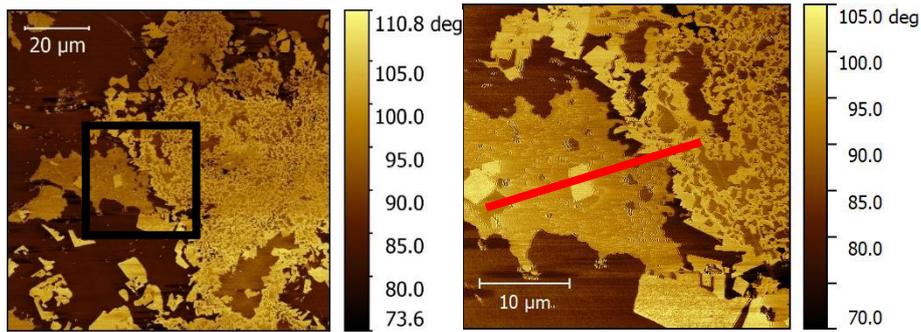


Figure 9-7 : Images AFM phase  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  (gauche) et zoom  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  (droite) du film  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ .

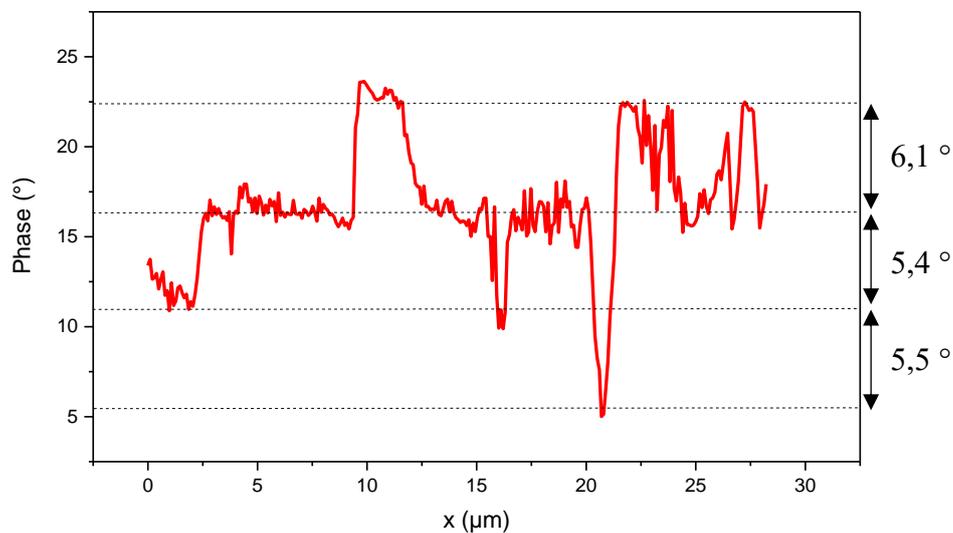


Figure 9-8 : Profils de phase de l'image AFM  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  du film  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  transféré à une pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ .

Ces images AFM montrent qu'à des pressions inférieures à la pression de collapse, le film est une monocouche qui semble couvrir entièrement l'interface. Au-delà du collapse, la monocouche passe en multicouches. Comme sur les images de BAM, il est possible de distinguer plusieurs types de domaines de phase tel que des îlots et des dendrites d'épaisseurs différentes

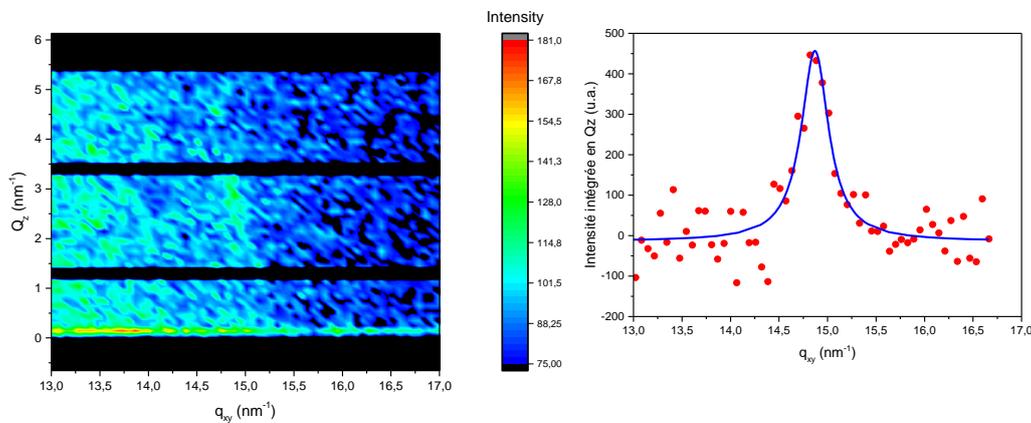
## 9.1.2 Caractérisation par rayons X

### 9.1.2.1 Diffraction des rayons X sous incidence rasante

Nous avons aussi étudié la structure du film sous rayons X en incidence rasante (GIXD) sur la ligne SIRUS du synchrotron SOLEIL avec de photons d'énergie de 8 keV. L'incidence du faisceau est de 2,03 mrad, inférieure à l'angle critique de réflexion totale, correspondant à

une profondeur de pénétration de l'onde évanescente de 6,5 nm. Le spectre de diffraction a été enregistré pour une gamme de  $q \in [7; 18] \text{ nm}^{-1}$  et aux pressions  $\pi = 15 \text{ mN/m}$  et  $25 \text{ mN/m}$ .

A la pression  $\pi = 15 \text{ mN/m}$  un très faible pic de diffraction peut être observé autour de  $q_{xy} = 14,87 \text{ nm}^{-1}$ . A cette pression, il n'est pas attendu de structure particulière du liquide ionique. Cependant, comme vu au BAM, avant le collapse quelques molécules peuvent passer de la monocouche en multicouches. La présence de ce pic de diffraction de faible intensité indique que le film présente un début de collapse (Figure 9-9). Le maximum d'intensité de ce pic est à  $Q_z = 2,93 \text{ nm}^{-1}$  (annexe Figure 9-111) ce qui indique que les plans diffractant formés par les molécules ne sont pas perpendiculaires à l'interface air-eau. Les plans sont inclinés d'environ  $11^\circ$ .

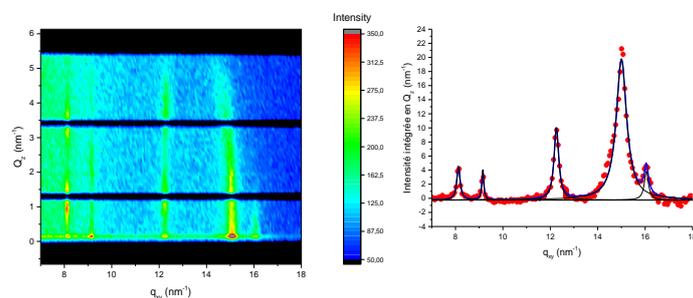


Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
(10)	14,87	0,35	2,93	1,25

Figure 9-9 : Intensité GIXD en  $Q_{xy}$ ,  $Q_z$  et intégrée en  $Q_z$  mesurée pour  $\pi = 15 \text{ mN/m}$  et tableau de valeur associé.

Ce pic peut être indexé comme le (10) d'un réseau hexagonal de paramètre de maille 0,488 nm. Ainsi la maille élémentaire a pour surface  $0,206 \text{ nm}^2$ . Comme ce réseau est incliné, on serait en présence d'une phase « Overbeck » [126].

A la pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ , après le collapse, 5 pics de diffractions à des valeurs de  $Q_{xy}$  de  $8,13 \text{ nm}^{-1}$ ,  $9,15 \text{ nm}^{-1}$ ,  $12,26 \text{ nm}^{-1}$ ,  $15 \text{ nm}^{-1}$  et  $16,05 \text{ nm}^{-1}$  sont observés (Figure 9-10). L'analyse de leur profil en  $Q_z$  indique qu'ils correspondent à des structures 3D. Ceci est en accord avec les observations effectuées en BAM et AFM pour des pressions de surface supérieures à celle du collapse. Deux structures peuvent être identifiées grâce au regroupement via les profils en fonction de  $Q_z$  (annexe Figure 9-112).



Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	Aire du pic (u.a.)	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )			$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )		
				l = 0	l = 1	l = 2	l = 0	l = 1	l = 2
(10)	8,13	0,17	1,23	1,14	3,41	-	1,18	0,89	-
(01)	9,15	0,10	0.64	0	2,34	4,36	2,28	1,13	1,13
(11)	12,26	0,24	3.75	1,13	3,80	-	1,66	1,63	-
(10)	15,00	0,53	16.29	0,91	-	-	4,55	-	-
(01)	16,05	0,21	1.33	0	-	-	2,31	-	-

Figure 9-10 : : Intensité GIXD en  $Q_{xy}$ ,  $Q_z$  et intégrée en  $Q_z$  mesurée pour  $\pi = 25$  mN/m et tableau de valeur associé.

La première famille de pics à  $Q_{xy}=15$  nm<sup>-1</sup> et  $16,05$  nm<sup>-1</sup> présente une intensité étalée en  $Q_z$  avec un maximum à  $Q_z = 0$  nm<sup>-1</sup>. La largeur à mi-hauteur de ces pics correspond à des épaisseurs de l'ordre de  $1,4$  nm et  $2,7$  nm respectivement. Ceci indique une structure en monocouche avec des plans diffractant perpendiculaires à l'interface air-eau. Ces pics pourraient être indexés sur un réseau rectangulaire avec (10) pour le pic à  $Q_{xy}=15,00$  nm<sup>-1</sup> et (01) pour celui à  $Q_{xy} = 16,05$  nm<sup>-1</sup> conduisant à une maille rectangulaire de paramètres  $a = 0,419$  nm et  $b = 0,391$  nm et une surface de maille de  $0,164$  nm<sup>2</sup>. Cependant, cette valeur est incompatible avec la plus faible section des chaînes aliphatiques (de l'ordre de  $0,18$  nm<sup>2</sup>). On doit donc considérer une structure de type « herringbone » [127]. L'indexation devient alors (11 et  $1\bar{1}$ ) pour  $Q_{xy} = 15,00$  nm<sup>-1</sup> et (02) pour  $Q_{xy} = 16,05$  nm<sup>-1</sup> conduisant à des paramètres de maille  $a = 0,5$  nm et  $b = 0,762$  nm et une surface de maille de  $0,381$  nm<sup>2</sup> soit  $0.19$  nm<sup>2</sup>/molécule. Il faut cependant noter que cette aire apparaît comme incompatible avec celle observée sur l'isotherme pour la phase en monocouche (de l'ordre de  $0,5$  nm<sup>2</sup> par molécule) mais on considère ici une structure monocouche après collapse. Il est par exemple possible que cette monocouche soit formée de chaînes interdigitées de deux monocouches superposées et « tête-bêche ».

La seconde famille de pics peut être indexée comme suit. On commence par considérer un réseau rectangulaire 2D en indexant (10) le pic à  $Q_{xy} = 8,13 \text{ nm}^{-1}$ , (01) celui à  $Q_{xy} = 9,15 \text{ nm}^{-1}$  et (11) celui à  $Q_{xy} = 12,26 \text{ nm}^{-1}$ . Ceci conduit à des paramètres de maille  $a = 0,773 \text{ nm}$  et  $b = 0,687 \text{ nm}$  et une surface de maille  $0,531 \text{ nm}^2$ . A ce stade, deux hypothèses sont à considérer : 1) Cette maille 2D contient une seule molécule ce qui est compatible avec l'aire par molécule obtenue en monocouche à partir de l'isotherme. Cependant, un réseau rectangulaire avec une seule molécule par maille n'a, à notre connaissance, jamais été observé dans ce type de film moléculaire. 2) La maille comprend deux molécules ce qui conduit à une aire par molécule de  $0,266 \text{ nm}^2$  en bon accord avec l'isotherme pour des pressions supérieures à celle du collapse. La variation de l'intensité en  $Q_z$ , avec plusieurs maxima, indique que l'on est en présence d'un réseau 3D, vraisemblablement du type lamellaire. Il faut donc ajouter aux indexations une composante normale aux plans de l'interface notée « l ». Ainsi, les pics deviennent (10l) pour  $Q_{xy} = 8,13 \text{ nm}^{-1}$ , (01l) pour  $Q_{xy} = 9,15 \text{ nm}^{-1}$  et (11l) pour  $Q_{xy} = 12,26 \text{ nm}^{-1}$ . « l » peut être déterminé comme suit :

- Pour les pics (10l), la période en  $Q_z$  est de  $3,14 - 1,14 = 2,77 \text{ nm}^{-1}$ . Les pics sont donc indexés comme suit : (101) pour  $Q_z^{(101)} = 1,14 \text{ nm}^{-1}$  et (102) pour  $Q_z^{(102)} = 3,41 \text{ nm}^{-1}$ . On estime la distance entre plans diffractants parallèles à la surface à  $\frac{2\pi}{3,41 - 1,14} = 2,77 \text{ nm}$ . La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 1,04 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur du film de l'ordre  $5,3 \text{ nm}$ , soit deux périodes
- Pour les pics (01l), la période en  $Q_z$  est de l'ordre de  $2,2 \text{ nm}$ , proche de celle des pics (011) compte tenu de l'incertitude). L'indexation est alors (010) pour  $Q_z^{(010)} = 0 \text{ nm}^{-1}$ , (011) pour  $Q_z^{(011)} = 2,34 \text{ nm}^{-1}$  et (012) pour  $Q_z^{(012)} = 4,36 \text{ nm}^{-1}$ . La distance entre plans diffractant est de  $\frac{2\pi}{2,2} = 2,86 \text{ nm}$ . La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  est de  $\Delta Q_z = 1,13 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur de l'ordre de  $5,5 \text{ nm}$ .
- Pour les pics (11l), la période en  $Q_z$  est d'environ  $2,67 \text{ nm}^{-1}$  ce qui conduit à l'indexation suivante : (111) pour  $Q_z^{(111)} = 1,13 \text{ nm}^{-1}$  et (113) pour  $Q_z^{(113)} = 3,80 \text{ nm}^{-1}$ . La distance entre plans diffractant est  $\frac{2\pi}{2 \times 2,67} = 4,08 \text{ nm}$ . La largeur moyenne des pics en  $Q_z$  vaut  $\Delta Q_z = 1,65 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur de  $3,5 \text{ nm}$ .

Il semble alors que cette structure est liée à l'organisation en un réseau rectangulaire 2D de deux couches de liquide ionique d'épaisseur environ  $2,82 \text{ nm}$  formant une bicouche d'épaisseur totale  $5,4 \text{ nm}$ .

Enfin, la couche de liquide ionique déposée via le solvant chloroforme à l'interface air-eau est non organisée pour une pression inférieure à celle du collapse ( $\pi = 15 \text{ mN/m}$ ). Après le plateau de transition de phase, le liquide ionique se structure suivant deux structures distinctes. La première correspond à une monocouche de liquide ionique qui forme un réseau rectangulaire de paramètre de maille  $a = 0,419 \text{ nm}$  et  $b = 0,391 \text{ nm}$ . La seconde correspond à une bicouche de liquide ionique formant une maille rectangulaire de paramètre  $a = 0,773 \text{ nm}$  et  $b = 0,687 \text{ nm}$  et  $c = 2,82 \text{ nm}$ . Bien que compatible avec une organisation des chaînes

aliphatiques, la diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer si ces structures sont dues au cation du liquide ionique ou à l'anion et au cation. On étudie la fluorescence des rayons X rasants afin de déterminer la présence éventuelle d'anions à l'interface.

### 9.1.2.2 Fluorescence X

Des mesures de Fluorescence de Rayons X ont été faites au synchrotron SOLEIL sur la ligne SIRIUS simultanément à celles de GIXD (et donc dans les mêmes conditions expérimentales). On suit alors l'évolution de la présence d'espèces chimiques à l'interface air-eau en fonction du temps. La Figure 9-11 montre les différents signaux de fluorescence détectés sur la couche de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  pour une pression de 15 mN/m. Différents pics sont observés entre 2 keV et 8 keV :

- Des pics à 2307 eV et 2464 eV correspondant respectivement aux transitions  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du Soufre, le Soufre n'étant présent que dans l'anion  $[NTf_2]^-$  du liquide ionique.
- Un pic à 2622 eV correspondant à la transition  $K_\alpha$  du Chlore, le Chlore peut provenir du solvant utilisé pour étaler le liquide ionique à la surface.
- Deux pics à 2956 eV et 3190 eV correspondant respectivement aux transitions  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  de l'Argon. L'Argon est une pollution dans l'environnement malgré une atmosphère contrôlée saturée en Hélium.
- Deux pics à 5889 eV et 6492 eV correspondant respectivement aux transitions  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du Manganèse. Le Manganèse est une pollution de l'eau-ultra pure.
- Deux pics à 6064 eV et 6216 eV correspondant aux pics d'échappement élastique et à l'effet Compton
- Deux pics à 6391 eV et 6404 eV correspondant respectivement aux transitions  $K_{\alpha_2}$  et  $K_{\alpha_1}$  du Fer puis à 7058 eV correspondant à la transition  $K_\beta$  du Fer, le Fer étant une pollution de l'eau ultra-pure qui peut provenir de la seringue pendant le dépôt.
- Pour finir, des pics centrés autour de 8000 eV correspondant au pic de diffusion élastique ainsi qu'au pic asymétrique dû à la diffusion Compton.

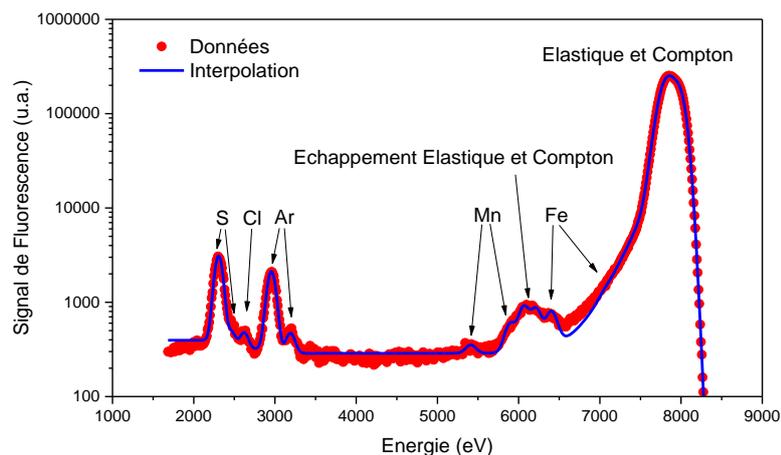


Figure 9-11 : Fluorescence X d'une couche de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface air-eau pour une pression de 15 mN/m.

Ainsi, la présence de Soufre à l'interface air-eau suggère la présence de l'anion (de formule chimique  $C_2NF_6O_4S_2$ ) dans la couche de surface formée par le liquide ionique tandis que les autres constituants sont signe de pollution de la sous-phase ou bien de l'atmosphère. On étudie ensuite le signal de fluorescence pour une pression supérieure à celle du collapse, c'est-à-dire 25 mN/m (Figure 9-12). Comme précédemment, les pics de Soufre, sont présents indiquant que l'anion  $[NTf_2]^-$  reste à l'interface air-eau lors du passage en multicouche (collapse).

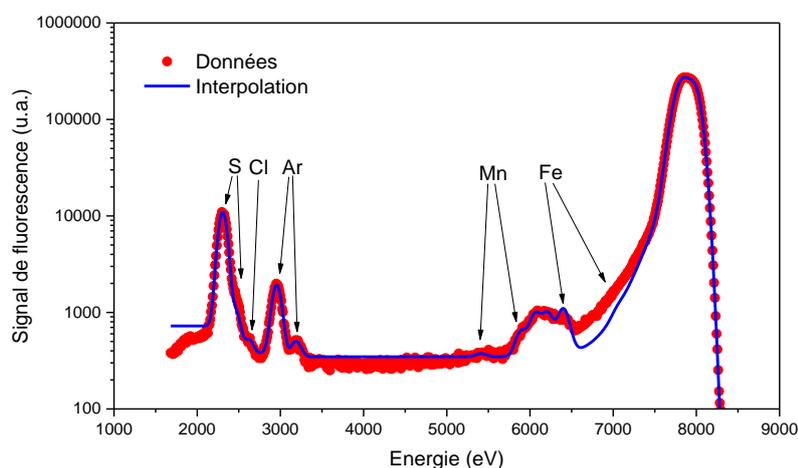


Figure 9-12 : Fluorescence X d'une couche de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface air-eau et à pression 25 mN/m.

Il est possible d'évaluer l'évolution de l'intensité relative du pic de soufre (c'est-à-dire l'aire du pic de Soufre divisée par l'aire du pic élastique) en fonction du temps afin d'estimer l'évolution de la concentration de l'anion à l'interface air-eau. La Figure 9-13, montre que pour

une pression de 15 mN/m, l'aire relative du pic du Soufre passe d'environ 0,018 à 0,011 en 50 minutes, soit une diminution de 39 %. Cette diminution peut être due à une réorganisation de la couche. Pour une pression de 25 mN/m, on observe une première augmentation du signal de fluorescence pendant les 35 premières minutes qui ne doit donc pas être prise en compte car correspondant au réglage du faisceau incident sur la cuve. Cependant à partir de 35 minutes l'aire relative du pic de fluorescence passe en 50 minutes d'environ 0,032 à 0,030 correspondant à une diminution d'environ 7 %, trop faible pour pouvoir l'interpréter comme une réorganisation de la couche. Cependant si l'on compare les aires relatives maximale et minimale pour les deux pressions, on remarque que le signal de fluorescence à haute pression (25 mN/m) est entre  $\frac{0,032}{0,018} = 1,78$  et  $\frac{0,030}{0,011} = 2,72$  fois plus intense qu'à basse pression (15 mN/m). Cela indique une augmentation de la concentration en anion  $[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface de 78 % ( $\frac{0,032}{0,018} - 1$ ) à 172 % ( $\frac{0,030}{0,011} - 1$ ). On compare cette valeur à l'évolution de la densité de la couche entre ces deux pressions, soit une augmentation d'environ 123 % ( $\frac{0,58}{0,26} = 2,23$ ). L'augmentation du signal de fluorescence du Soufre est comparable à l'augmentation de la densification de la couche ce qui indique une augmentation de la concentration de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface. L'anion semble être solidaire du cation lors de la migration des molécules du liquide ionique pour former la multicouche.

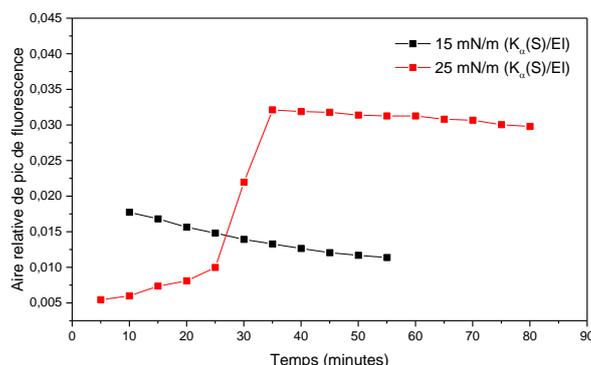


Figure 9-13 : Evolution temporelle de l'aire du pic de Soufre (normalisé par l'aire du pic Elastique) pour des pressions de 15mN/m et 25 mN/m.

## 9.2 Liquide ionique sur sous-phase d'ions d'or

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la présence d'ions d'or dissous en sous-phase sur un film de Langmuir de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  et  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$ . Ensuite, nous avons utilisé la méthode de radiolyse de surface pour tenter de former des nanoparticules d'or sous le film. Différentes méthodes de caractérisation nous ont permis de suivre l'évolution du film et d'étudier les interactions entre les couches organiques et les ions d'or : des isothermes, BAM, AFM et GIXD ont été réalisés avant, pendant et après radiolyse.

## 9.2.1 Le liquide ionique dans le chloroforme et l'or

### 9.2.1.1 Thermodynamique des films de liquide ionique sur sous-phase d'or

Nous étudions le comportement thermodynamique du liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  déposé sur une sous-phase aqueuse contenant des ions d'or  $[\text{AuCl}_4]^-$ . La solution de dépôt utilisée est à une concentration  $C_{\text{molécules}} = 2 \text{ mmol.L}^{-1}$  dans du chloroforme. Nous étudions ces dépôts en variant le paramètre R (R, nombre de moles d'ions d'or dans la sous-phase / nombre de moles de liquide ionique déposées à la surface), de  $R = 0$  (sous-phase d'eau ultra-pure) à  $R = 1000$ . De plus, nous ajoutons de l'éthanol absolu dans la sous-phase à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  afin de permettre à la radiolyse de s'effectuer [106,123]. Les isothermes sont obtenues dans une cuve de  $200 \text{ cm}^2$  à  $20 \text{ °C}$  avec une vitesse de compression de  $5 \text{ cm}^2/\text{min}$ . La Figure 9-14 présente les isothermes du liquide ionique obtenues pour les diverses valeurs de R en présence d'éthanol absolu en sous-phase.

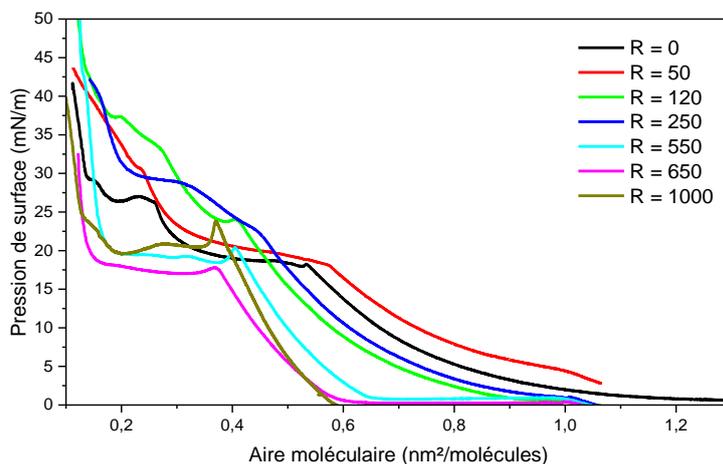


Figure 9-14 : Isotherme de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or et de l'éthanol absolu ( $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ ) pour différentes valeurs de R et à température de  $20 \text{ °C}$ .

Nous observons sur la Figure 9-14, une dépendance du comportement thermodynamique de la couche de liquide ionique en fonction de la variation du ratio ion d'or/molécule pour une température constante de  $20 \text{ °C}$ . Pour un faible ratio, jusqu'à  $R = 50$ , l'isotherme reste très similaire à celle obtenue sur de l'eau pure. Cependant, pour un ratio  $R > 50$ , nous constatons un décalage de l'aire de lift-off vers des aires plus faibles. La Figure 9-15 montre l'évolution de cette aire de lift-off en fonction des ratios variant de  $R = 0$  à  $R = 1000$ .

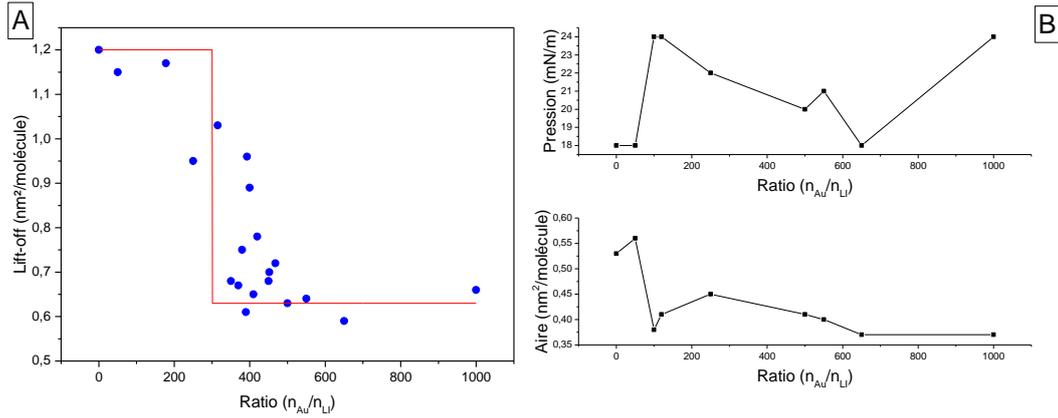


Figure 9-15 : Evolution de la valeur du lift-off, de la pression de collapse et de l'aire de collapse en fonction du ratio ion d'or/molécule pour une température constante de 20°C.

L'évolution de l'aire du lift-off en fonction de ratio R peut être décrite en première approximation par une fonction Heaviside :

$$A_{\text{Lift-off}} = \begin{cases} 1,20 \text{ nm}^2/\text{molécule} & \text{pour } R < 300 \\ 0,63 \text{ nm}^2/\text{molécule} & \text{pour } R > 300 \end{cases} \quad (9.1)$$

Ainsi, nous observons deux régimes thermodynamiques distincts du film en fonction de R. Le premier, pour  $R \in [0; 300]$ , correspond à un film dont l'aire de lift-off est proche de celle du liquide ionique sur de l'eau pure (1,2 nm<sup>2</sup>/molécule). Le second, pour  $R \in [300; 1000]$ , se caractérise par une diminution de l'aire de lift-off jusqu'à atteindre 0,63 nm<sup>2</sup>/molécule. A partir de  $R > 300$ , l'ajout d'ions d'or en sous-phase modifie le comportement thermodynamique du film liquide ionique. Cette réduction est une manifestation des interactions entre le liquide ionique et les ions d'or en sous-phase. En effet, Papaiconomou et al. [121] ont montré que des liquides ioniques à base de cation imidazolium et d'anions [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> étaient capables d'extraire des ions d'or [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> d'un milieu aqueux en échangeant leurs anions avec les complexes d'or solubilisés. Cette mise en évidence a été réalisée en volume. Cependant, il est raisonnable d'étendre ce raisonnement à une surface propre aux films de Langmuir. La section de [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> est estimée entre 0,10 nm<sup>2</sup> et 0,12 nm<sup>2</sup> en fonction de l'orientation de la molécule [125] et la section du [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> est estimée entre  $A_{[\text{NTf}_2]^-} = 0,22 \text{ nm}^2$  et 0,55 nm<sup>2</sup>. Dans le cas où la valeur du lift-off dépend uniquement de la taille de l'anion, l'échange total des anions pourrait mener à une diminution du lift-off de  $1 - \frac{0,18+0,12}{0,18+0,22} = 25 \%$  à  $1 - \frac{0,18+0,10}{0,18+0,55} = 62 \%$ , la valeur 0,18 correspondant à l'aire minimale occupée par une chaîne alkyle. Cette large variation est due aux différentes orientations possibles des anions et à leurs formes (par exemple, pour l'anion [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> : 11,8 nm × 4,6 nm × 4,8 nm). La variation de l'aire du lift-off du film entre le ratio  $R = 0$  et  $R = 1000$  vaut 53 % ( $\frac{0,63}{1,20}$ ). Ainsi, la diminution du lift-off pourrait être due à la substitution d'anions [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> par des groupements [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Enfin, une autre hypothèse consiste à supposer que la diminution d'un facteur deux du lift-off (de 1,20 nm<sup>2</sup>/molécule à 0,63 nm<sup>2</sup>/molécule) pourrait traduire un passage en bicouche après évaporation du solvant.

Nous avons également mesuré la compressibilité de trois films avant le collapse :  $\chi_{R=0} = 25 \text{ m/N}$ ,  $\chi_{R=100} = 22 \text{ m/N}$ ,  $\chi_{R=500} = 19 \text{ m/N}$  et  $\chi_{R=1000} = 16 \text{ m/N}$  (Figure 9-14). Ainsi, la compressibilité du film diminue avec l'augmentation de la quantité d'or. Cela peut être dû aux conformations restreintes de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  ( $0,10 \text{ nm}^2 < S < 0,12 \text{ nm}^2$ ) par rapport à celles de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  ( $0,22 \text{ nm}^2 < S < 0,55 \text{ nm}^2$ ). Ainsi, le film serait moins compressible à mesure que l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  est remplacé par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

L'évolution de la pression et de l'aire de collapse (Figure 9-15) montre une particularité en fonction du ratio. Pour un ratio  $0 < R < 120$ , la pression de collapse augmente d'environ 33 % et l'aire de collapse diminue de 32 %. Dans le cas où l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  est échangé par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ , le caractère plutôt hydrophobe de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  est remplacé par le caractère moins hydrophobe de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Ainsi, l'augmentation de la pression de collapse du film serait due à la présence de l'ion  $[\text{AuCl}_4]^-$  comme anion du liquide ionique, qui stabiliserait le film à l'interface air-eau. La diminution de l'aire du collapse avec l'augmentation du ratio corrobore également cette hypothèse, puisque l'échange d'anion réduirait la section latérale de la molécule, et le collapse se réaliserait à plus petite aire. Pour les ratios compris entre  $120 < R < 250$ , la pression de collapse diminue et l'aire de collapse augmente avec l'augmentation du ratio. L'augmentation de l'aire du collapse pourrait être le signe d'une conformation différente de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la couche. En effet, l'aire de collapse varie de près de 18 % ( $0,45/0,38$ ) entre  $R = 120$  et  $R = 150$ , et la variation de la surface d'occupation de l'anion selon la conformation peut varier de 20 % ( $0,12/0,10$ ). Ainsi, entre  $120 < R < 150$ , nous continuons à observer une substitution des anions. Pour les ratios compris entre  $150 < R < 650$ , la pression de collapse et l'aire de collapse diminuent avec l'augmentation de  $R$ . Nous retrouvons alors le comportement du film pour un ratio  $0 < R < 120$ . Le ratio  $R = 1000$  est particulier, puisque l'aire de lift-off a déjà atteint sa valeur limite (proche de  $0,63 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ), suggérant que l'ensemble des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  ont été échangés par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Cependant, la pression augmente de près de 33 % entre le ratio  $R = 650$  et  $R = 1000$ . Nous n'avons pas d'explications simple à cette variation de pression. On peut cependant supposer que la tension de surface,  $\gamma_0$ , de la sous-phase varie avec l'ajout d'or. Cette variation, négligeable aux faibles concentrations peut devenir significative lorsque cette dernière devient élevée, faussant ainsi notre mesure de la pression de surface qui a été mesurée avec un  $\gamma_0$  correspondant à celui de l'eau pure ( $72,8 \text{ mN/m}$ ).

Enfin, nous observons un second collapse pour  $R < 550$ . Ce second collapse est déjà observé dans le film de liquide ionique ( $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ )<sub>CHCl<sub>3</sub></sub> sur eau ultra-pure. Ce collapse est donc associé à la présence d'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  dans la couche de liquide ionique ce qui suggère que la substitution semble partielle pour des ratios compris entre  $R = 0$  et  $R = 500$ .

On se propose alors d'étudier par BAM, AFM et GIXD, un film de liquide ionique déposé sur sous-phase contenant des ions d'or et de l'éthanol absolu ( $C_{\text{éthanol}} = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ) pour différents ratios correspondants à 3 différents régimes:  $R = 100$ ,  $R = 500$ , et  $R = 1000$ . Ensuite, nous procéderons à l'irradiation de la surface par un faisceau de rayon X afin de réaliser la radiolyse et la formation des nanoparticules d'or.

### 9.2.1.2 (LI)<sub>CHCl<sub>3</sub></sub> et or pour R=100

La Figure 9-16 montre l'isotherme et l'évolution de l'inverse de la compressibilité du film pour un ratio R = 100.

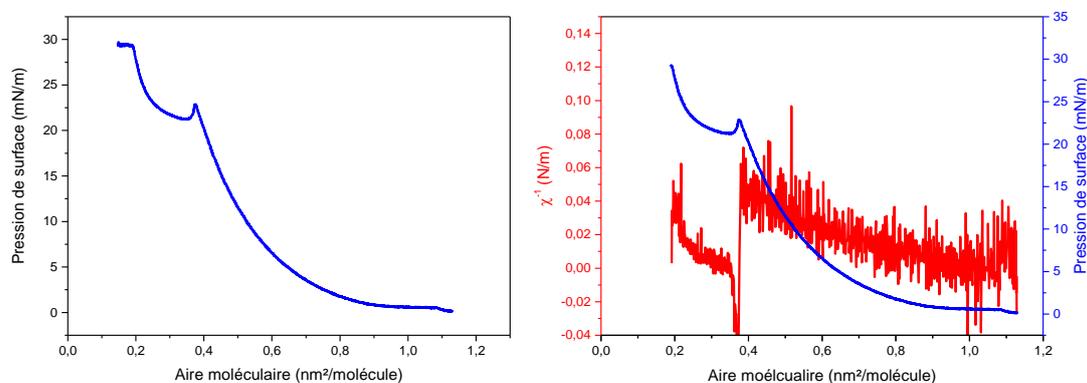


Figure 9-16 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) du  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio R=100 à 20°C.

La Figure 9-16 permet de déterminer l'existence de trois phases différentes pour une plage de pression de surface allant de 0 mN/m à 30 mN/m. Pour des aires moléculaires supérieures à 1,04 nm<sup>2</sup>/molécule et une pression constante de 0 mN/m, le film présente une compressibilité infinie ( $\chi^{-1} = 0$  N/m), ce qui correspond à un plateau de transition de phase.

La deuxième phase (la première étant la phase gaz à très faible densité de surface et non détectable expérimentalement) se situe pour des aires comprises entre 1,04 nm<sup>2</sup>/molécule et 0,34 nm<sup>2</sup>/molécule. La pression de surface varie de 0 mN/m à 22,9 mN/m. Sa compressibilité  $\chi = 22$  m/N ( $\chi^{-1} = 0,045$  N/m) correspond à celle d'une phase liquide expansée.

Ensuite, nous observons un plateau de transition de phase pour des pressions variant de 21 mN/m à 24 mN/m et des aires moléculaires entre 0,38 nm<sup>2</sup>/molécule et 0,23 nm<sup>2</sup>/molécule. La chute de pression pour une aire moléculaire 0,38 nm<sup>2</sup>/molécule indique le début du plateau.

La dernière phase se situe entre 0,23 nm<sup>2</sup>/molécule et une pression de 24,0 mN/m jusqu'à une aire moléculaire de 0,19 nm<sup>2</sup>/molécule et une pression de 29,4 mN/m. Sa compressibilité est de  $\chi = 29$  m/N ( $\chi^{-1} = 0,035$  N/m). Cependant, l'aire de 0,19 nm<sup>2</sup>/molécule semble très faible au vu des dimensions de la molécule ce qui suggère que le plateau précédent correspondrait au collapse des molécules. Le film étant passé en 3 dimensions, vraisemblablement en multicouche ( $\frac{1,04}{0,23} = 4,5$  voir annexe 9.3 pour le calcul, dans la suite, nous utiliserons cette méthode), la compressibilité mesurée n'est plus 2D mais 3D. Si on suppose

que le film est formé de multicouches, on peut relier les compressibilités par la relation  $\chi_{3D} = e \times \chi_{2D}$  où  $e$  est l'épaisseur du film. Ainsi la compressibilité d'une multicouches du film est inférieure à celle calculée.

La réduction de la valeur de l'aire du lift-off entre le film de liquide ionique sur sous-phase aqueuse ( $R = 0$ ) et sur sous-phase contenant des ions d'or ( $R = 100$ ) est d'environ 9 %. Cette légère diminution correspondrait à une substitution partielle de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ . La valeur de pression de collapse du film est de 24 mN/m contre 18 mN/m pour le film de liquide ionique déposé sur eau ultra-pure. Cette augmentation indique que les ions d'or ajoutés dans la sous-phase stabilisent la phase liquide expansée de la monocouche. Elle peut aussi être le signe d'une augmentation de la valeur de la tension superficielle de l'eau ( $\gamma_0$ ), entraînant une augmentation de la pression de surface. Enfin, la valeur de l'aire moléculaire du collapse est inférieure à celle du film sur sous-phase d'eau ultra-pure d'environ 28 % (0,38 nm<sup>2</sup>/molécule contre 0,53 nm<sup>2</sup>/molécule sur eau ultra-pure). Une telle diminution de l'aire moléculaire de la phase LE pourrait être la conséquence d'un échange de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  avec l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ , ce dernier étant moins encombrant.

Il est possible de déterminer la proportion de la couche dont l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  a été substitué. Nous savons que pour un ratio  $R = 0$ , l'aire du lift-off vaut 1,20 nm<sup>2</sup>/molécule. L'aire minimale correspondant à une substitution totale de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  et vaut 0,63 nm<sup>2</sup>/molécule. Ainsi, si nous notons  $C$  la proportion de la couche qui possède encore l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ , nous avons la relation suivante :  $A = C \times 1,20 + (1 - C) \times 0,63$  avec  $A$  l'aire du lift-off pour un ratio donné. Ainsi dans notre cas ( $R = 100$ ), la proportion de liquide ionique dont l'anion est le  $[\text{NTf}_2]^-$  vaut :  $C = \frac{A-0,63}{1,20-0,63} = \frac{1,04-0,63}{1,20-0,63} = 0,72$ . Ainsi, nous estimons que seulement 72 % des molécules qui composent le liquide ionique possèdent l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  et 28 % de l'anion a été substitué.

Pour observer l'influence de complexes d'or adsorbés dans la couche de liquide ionique, nous nous proposons de l'étudier par des mesures de BAM.

#### 9.2.1.2.1 Microscopie à angle de Brewster

Des mesures BAM ont été réalisées sur un film de liquide ionique sur une sous-phase de ratio  $R = 100$  et à une température constante de 20 °C (Figure 9-17).

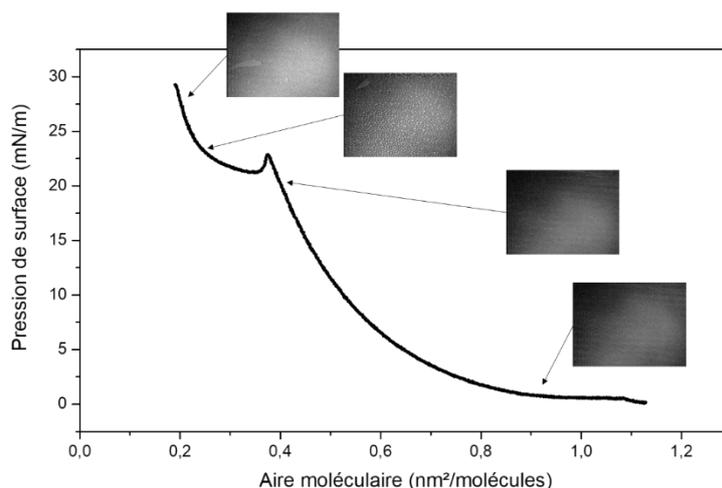


Figure 9-17 : Image BAM d'une couche de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air-eau contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 100$ .

La Figure 9-18 montre plus précisément l'évolution de la densité de la couche en fonction de la pression de surface. A une pression nulle, c'est-à-dire avant le lift-off ( $A = 1,04 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ) et jusqu'à une pression de  $\pi = 20 \text{ mN/m}$  (avant le collapse), la Figure 9-18.a montre un fond noir, compatible avec une couche de liquide ionique homogène recouvrant l'interface. L'isotherme nous permet d'assigner cette couche à une phase LE. A une pression de  $\pi = 20 \text{ mN/m}$  (Figure 9-18.b), des petits îlots apparaissent sur l'image BAM, comparables à ceux observés sur le film déposé sur eau-ultra-pure. Après le collapse ( $\pi = 23 \text{ mN/m}$ , Figure 9-18.c), la quantité d'îlots augmente jusqu'à la fin du plateau de transition de phase. Puis, jusqu'à  $28 \text{ mN/m}$  (Figure 9-18.d), la forme et la taille des îlots est identique à ceux du film déposé sur sous-phase d'eau ultra-pure. Cependant, aucune dendrite n'est visible sur ces images (contrairement à ce même film sur sous-phase d'eau ultra-pure, voir annexe Figure 9-3). L'aire accessible par la cuve est peut-être trop faible pour pouvoir y distinguer ces domaines dendritiques après le second collapse du film.

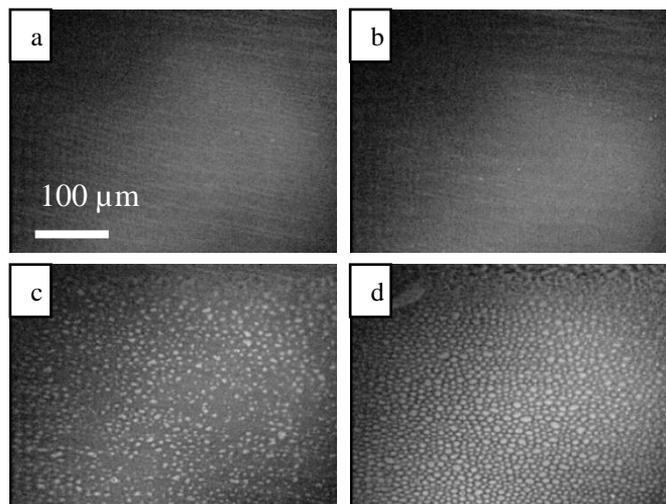


Figure 9-18 : Image BAM d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 100$ . (a) : 0 mN/m, (b) : 20 mN/m, (c) 23 mN/m et (d) : 28 mN/m.

Dans la suite, nous étudions par AFM ce film de liquide ionique transféré sur un substrat de silicium rendu hydrophile. On pourra alors mieux observer ces domaines de phase correspondant à ces îlots.

#### 9.2.1.2.2 Microscopie à force atomique

Nous réalisons un film de Langmuir de liquide ionique pur sur une sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$ . Les substrats utilisés sont des substrats de silicium rendus hydrophiles par piranhisation. La méthode de transfert utilisée est la méthode LBi. Les images d'AFM en topographie et en phase ont été obtenues en mode tapping (Figure 9-19), la Figure 9-20 montre les profils associés. A cette pression ( $\pi = 15$  mN/m), nous nous attendons à observer une couche de liquide ionique en phase liquide expansée. L'image AFM ne permet pas de déterminer si le fond de l'image correspond alors à une telle couche ou au substrat de silicium. Cependant, l'absence de cette couche supposerait qu'aucune molécule n'ait été transférée sur le substrat, ce qui est peu probable. Nous attribuons donc le fond de l'image à une couche de liquide ionique homogène en phase liquide expansée. Le profil topographique permet de déterminer les épaisseurs des îlots avant le collapse (15 mN/m). Les îlots font ainsi environ 1,2 nm d'épaisseur, ce qui est inférieur à la longueur d'une chaîne alkyle de 20 carbones (2,6 nm). Elle est cependant comparable à celle de l'anion  $[NTf_2]^-$  dont une des dimensions est 1,2 nm. Les îlots seraient alors formés d'une couche de liquide ionique dont les cations seraient fortement inclinés, l'épaisseur étant déterminée par la taille de l'anion. Le profil de phase de l'îlot, décalé de  $1,75^\circ$  par rapport au fond de l'image, permet d'affirmer que les îlots ne sont pas de même nature que la couche de liquide ionique en phase liquide expansée. Ainsi, ces îlots peuvent soit correspondre à une couche de liquide ionique dans une phase plus condensée, ou traduire la présence d'or dans cette couche. Il est donc difficile de trancher sur la nature de l'anion qui compose cette couche. Cependant, le ratio  $R = 100$  suggère qu'il s'agisse d'une couche composée de  $[AuCl_4]^-$ .

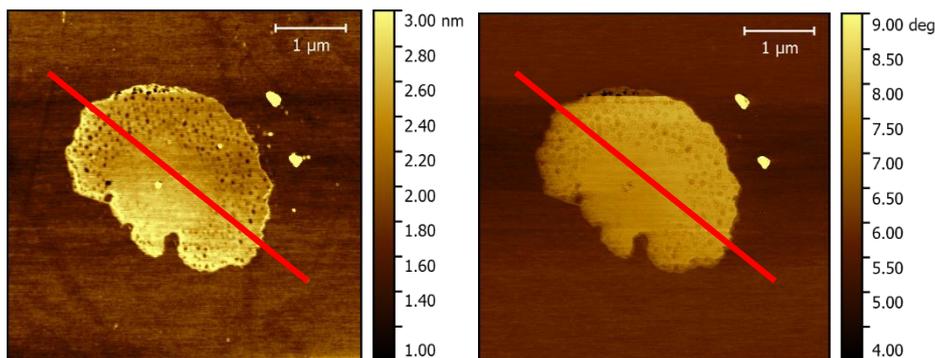


Figure 9-19 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  transféré par la procédure LB pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 15$  mN/m.

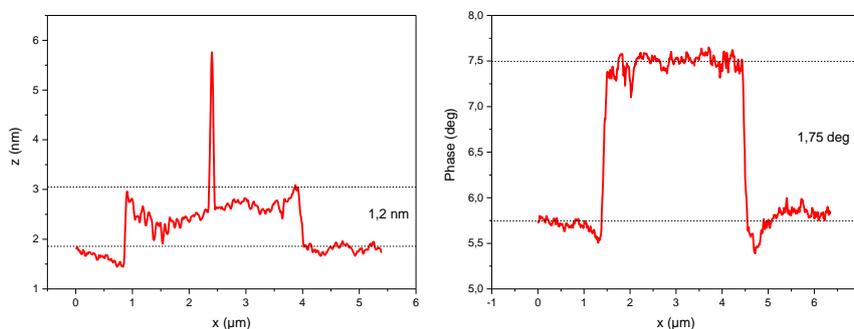


Figure 9-20 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-19.

Les Figure 9-21 et Figure 9-22 montrent l'évolution des profils topographique et de phase à plus haute pression ( $\pi = 28$  mN/m), après le plateau de collapse. Ainsi, on peut distinguer 4 différents types de domaines. Le premier correspondant au fond de l'image, est la partie la plus sombre sur l'image en topographie, peut correspondre soit à une couche de liquide ionique en phase liquide expansée, soit au substrat de silicium. Le deuxième, d'une épaisseur de 2,5 nm pourrait correspondre à une monocouche de liquide ionique. Cette épaisseur est inférieure à la longueur de la molécule de liquide ionique (4,2 nm) mais proche de celle de la chaîne alkyle (2,6 nm). Cette couche peut être composée de molécules inclinées sur le substrat comme pour la pression  $\pi = 15$  mN/m. La différence de phase de  $4,3^\circ$  entre la couche de 2,5 nm et le fond de l'image indique une nature différente. Elle pourrait donc être composée de liquide ionique et d'ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  ou bien formée d'une structure de liquide ionique dans une phase plus dense que la phase liquide expansée. La troisième couche a une épaisseur de 4,2 nm au-dessus du fond de l'image. Cette valeur est proche de la longueur d'une molécule de liquide ionique (4,2 nm) qui serait donc perpendiculaire au substrat. De plus la phase de cette couche et celle du fond de l'image sont totalement identiques ce qui indique qu'elles sont de même nature. Ces domaines sont donc directement associés au collapse de la monocouche. Pour finir, des domaines d'environ 73 nm d'épaisseur et d'un déphasage de  $20^\circ$  par rapport au fond de l'image indiquent la présence d'agrégats ou éventuellement de nanoparticules d'or formées par irradiation UV due à la lumière ambiante [128].

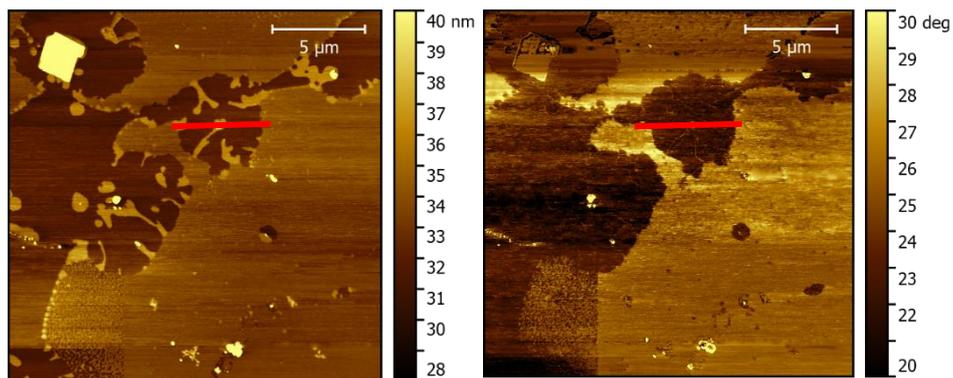


Figure 9-21 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LB pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 28$  mN/m.

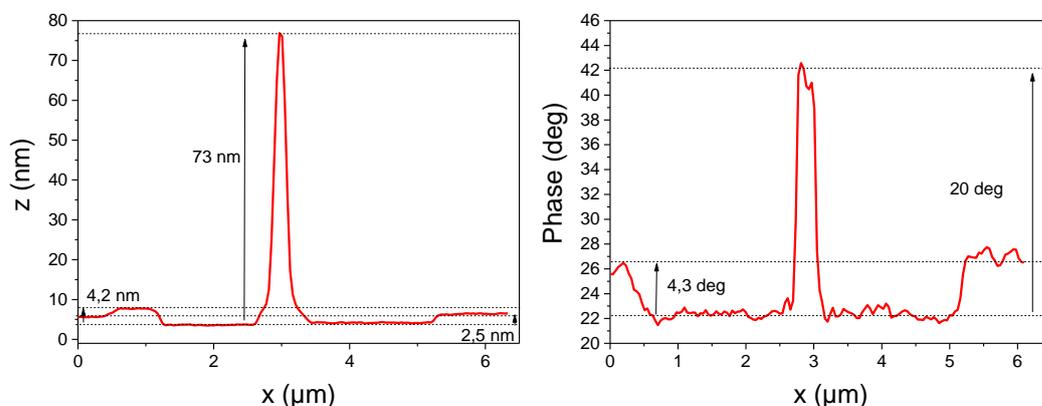


Figure 9-22 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-21.

L'épaisseur de la couche déposée sur le substrat solide dépend de la pression de transfert. A basse pression, la couche de liquide ionique semble couchée sur le substrat avec une épaisseur définie par les dimensions de l'anion. Cette couche de liquide ionique forme des petits îlots. A une pression plus élevée, au-delà du collapse, la quantité d'îlots augmente, et leur épaisseur augmente d'un facteur 3,5, ce qui peut indiquer un redressement et/ou un passage en multicouche des molécules de liquide ionique. Cette augmentation d'épaisseur de la couche peut expliquer la densification de la couche. Pour étudier une éventuelle organisation des îlots et une influence de l'or sur la structure du liquide ionique, des mesures de GIXD du film de liquide ionique sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or sont réalisées.

### 9.2.1.2.3 Caractérisation par rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X en incidence rasante ont été réalisées sur la ligne SIRIUS du synchrotron SOLEIL avec une énergie de faisceau incident de 8 keV et une incidence du faisceau de 2,03 mrad. Nous avons étudié une couche de Langmuir de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  sur une sous-phase contenant des ions de sel d'or : Au(III)

chlorure trihydrate ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Pour un ratio  $R = 100$ , les expériences ont été réalisées en l'absence de lumière.

### 9.2.1.2.3.1 A $\pi = 15 \text{ mN/m}$ , pression inférieure à celle du plateau de transition

Le film de Langmuir étudié consiste en un dépôt de  $75 \mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  à  $2 \text{ mM}$ , le ratio étudié est  $R = 100$  (la concentration en ion d'or dans la sous-phase est de  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  et en éthanol de  $10^{-2} \text{ mol/L}$ ). Nous étudions ce système pour une pression inférieure à la pression de transition de phase, c'est-à-dire une pression de  $15 \text{ mN/m}$  et une aire moléculaire égale à  $0,45 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . L'irradiation de surface a été réalisée pendant  $5,6$  heures. Nous étudions l'évolution de la structure formée par le film pendant cette période.

La Figure 9-23 présente les deux pics de diffraction observés dans la gamme de  $Q \in [25; 32] \text{ nm}^{-1}$ : l'un en  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  avec  $\Delta Q = 0,37 \text{ nm}^{-1}$  et l'autre en  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  avec  $\Delta Q = 0,83 \text{ nm}^{-1}$ . Ces pics peuvent être indexés respectivement comme (111) et (200) dans la structure cubique face centrée de paramètre de maille  $0,408 \text{ nm}$  de l'or (avec 4 atomes par maille) [129]. La distribution de l'intensité est selon un anneau quand on considère le plan  $Q_{xy}$ .  $Q_z$  indique que l'on est en présence d'une poudre de cristallite. L'ajustement des pics par une fonction Lorentzienne permet d'estimer la taille des cristallites à environ  $5 \text{ nm}$  ( $\frac{2}{0,37}$ ). Ces cristallites correspondent alors à des nanoparticules d'or. Aucun pic lié à une éventuelle structure du liquide ionique n'a été observé à cette pression. On étudie l'évolution de ces pics au cours de l'irradiation (Figure 9-24). En début d'irradiation, le ratio entre les pics (200) et (111) vaut  $0,20$  et est inférieur à celui de l'intensité en volume soit  $0,52$  [130]. A l'issue de la radiolyse, ce rapport vaut  $0,19$ . Ainsi, cela suggère à un effet de croissance préférentielle dans la direction perpendiculaire aux plans cristallins (111).

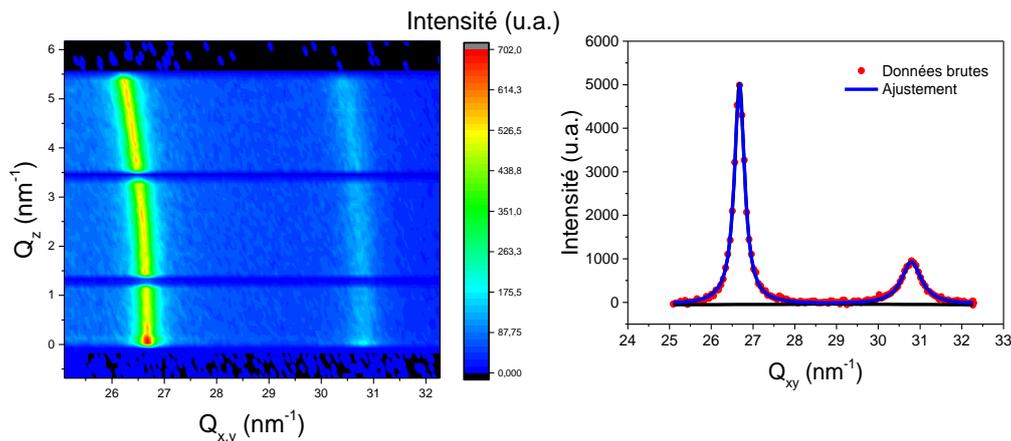


Figure 9-23 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité GIXD en  $Q$  (droite) pour  $\pi = 15 \text{ mN/m}$  du film de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  après  $5,6$  heures d'irradiation.

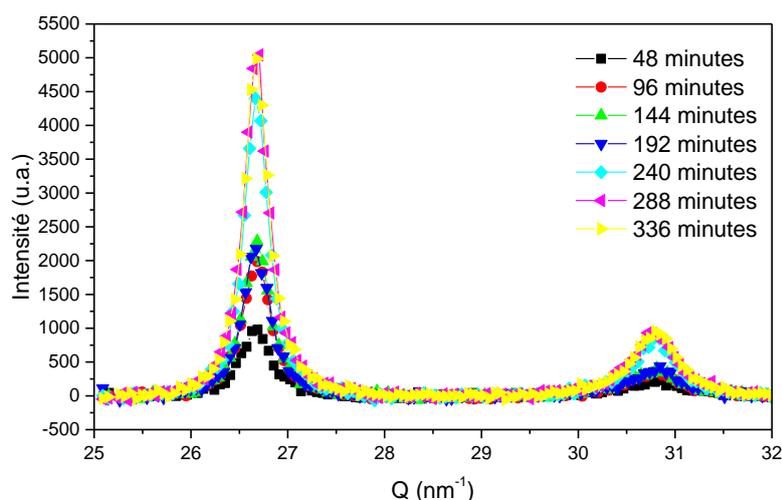


Figure 9-24 : Evolution de l'intensité des pics GIXD du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

La Figure 9-24 montre l'évolution des pics de diffraction de la structure de l'or au cours du temps. L'augmentation du signal indique la formation croissante de cristallites d'or. La largeur à mi-hauteur du pic (111) en fin d'irradiation est de  $0,3 \text{ nm}^{-1}$  indiquant une taille des cristallites environ  $\frac{2}{0,30} = 7 \text{ nm}$ . On est donc bien en présence de nanoparticules. Au cours de l'irradiation, l'aire du pic est multipliée par 5,15 (5150/1006) soit une augmentation de 415 % de nanoparticules d'or à l'interface alors que la largeur du pic est réduite d'un facteur 0,81 (0,30/0,37) soit une augmentation de leur taille de 20 % (Figure 9-25). Il semble que l'évolution de l'intensité des pics d'or sature au bout d'environ 4 heures d'irradiation. Cet arrêt dans la croissance des nanoparticules peut être dû soit à un manque d'ions d'or dans la sous-phase, soit à des contraintes imposées par la couche de Langmuir. Nous allons étudier la quantité d'or à l'interface pour tenter de déterminer la cause de cet arrêt.

La quantité d'or introduite dans les 400 mL de sous-phase est  $3,75 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \times 400 \text{ mL} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ . Ainsi, le nombre d'atomes d'or en sous-phase est de  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \times 6,022 \times 10^{23} = 9,033 \times 10^{18}$ . La taille caractéristique des nanoparticules est de 7 nm ce qui donne, dans le cas de nanoparticules sphériques, un volume de  $V_{NPs} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{7}{2}\right)^3 = 180 \text{ nm}^3$ . La maille élémentaire de l'or a un volume de  $0,068 \text{ nm}^3$  ( $0,408 \text{ nm} \times 0,408 \text{ nm} \times 0,408 \text{ nm}$ ) et possède 4 atomes par maille élémentaire. Le nombre d'atomes d'or par nanoparticules est donc de  $\frac{180}{0,068} \times 4 = 10600$  atomes d'or. La quantité maximale de nanoparticules pouvant être formé par radiolyse vaut  $9,033 \times \frac{10^{18}}{10588} = 8,5 \times 10^{14}$ . La surface maximale d'une nanoparticule vaut  $S_{NPs}^{\max} = \pi \left(\frac{7}{2}\right)^2 = 38,5 \text{ nm}^2$ . Lors de l'irradiation, l'aire de la cuve était de  $475 \text{ cm}^2$ . Le nombre maximum de nanoparticules pouvant être à l'interface vaut  $\frac{475}{38,5 \times 10^{-14}} \times 0,92 = 1,13 \times 10^{15}$ . Le facteur 0,92 correspond au taux de remplissage maximum de disques dans un plan. Ainsi, le nombre de nanoparticules d'or pouvant remplir l'interface est

près de  $1,3/8,5=1,32$  fois le nombre de nanoparticules d'or pouvant être formées. Alors, il est possible qu'au bout de 4 heures d'irradiation, l'ensemble des ions d'or présents dans la sous-phase aient été utilisés pour former les nanoparticules. On devrait alors obtenir un taux de couverture des nanoparticules d'or de  $38,5 \times 10^{-14} \times 1,13 \times 10^{15} \div 475 = 0,9$ .

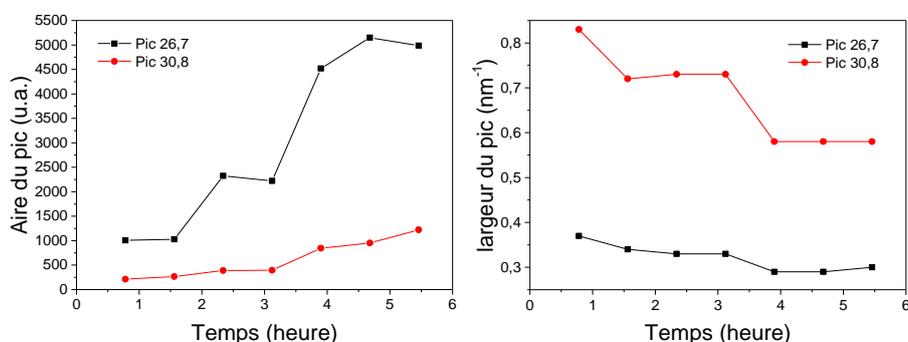


Figure 9-25 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et la largeur des pics.

#### 9.2.1.2.3.2 Fluorescence à $\pi = 15$ mN/m

Des mesures de fluorescence de rayons X ont été effectuées sur la ligne SIRIUS dans les mêmes conditions et à la pression  $\pi = 15$  mN/m (annexe Figure 9-134). Les différents pics ont été identifiés précédemment. Nous étudions l'évolution des signaux de fluorescence des différentes espèces chimiques telle que le soufre (atome présent dans l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ ), l'or et le chlore (éléments qui composent l'ion d'or  $[\text{AuCl}_4]^-$ , Figure 9-26), pendant 5,8 heures d'irradiation. Ainsi, le signal de fluorescence de l'or augmente de 43 % en 1,2 heures, tandis que ceux du soufre et du chlore diminuent respectivement de 63 % et 27 % au cours de cette même période. L'augmentation du signal de l'or indique l'augmentation d'une concentration accrue près de l'interface. La diminution des signaux du soufre et du chlore suggère que les anions  $[\text{NTf}_2]^-$  disparaissent de l'interface et que les anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  se dissocient. Enfin, à partir de 1,2 heures, le signal de l'or reste constant, celui du chlore continue de diminuer, suggérant que leur dissociation se prolonge au-delà de 1,2 heures d'irradiation. L'intensité du signal de l'or semble rester constant jusqu'à 2,5 heures, où un saut dans le signal peut être attribué au repositionnement du faisceau sur la couche. En effet, au cours de mesures de plusieurs heures, l'eau dans la cuve s'évapore, provoquant une diminution du niveau d'eau. Il devient alors nécessaire de repositionner verticalement la cuve. Ainsi, lors des mouvements de la cuve, la couche peut être perturbée et les nanoparticules formées peuvent se desadsorber de l'interface.

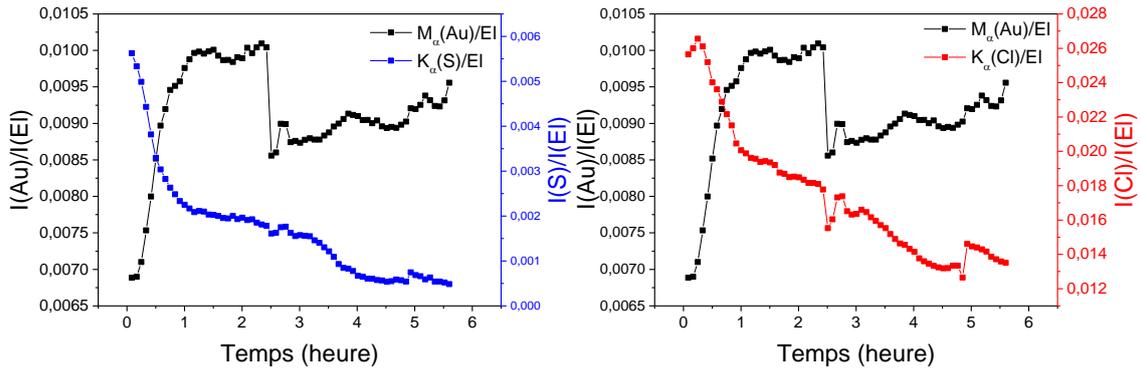


Figure 9-26 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.2.1.2.3.3 AFM pour $\pi = 15$ mN/m

Nous avons transféré le film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  par la méthode de LSi à une pression 15 mN/m, laquelle est inférieure à celle du plateau de transition de phase. Ce transfert a été effectué sur une couche déposée sur une sous-phase contenant des ions d'or, pour un ratio  $R=100$ , après 5,6 heures d'irradiation. Nous avons réalisé des images AFM topographique et en phase (Figure 9-27) et mesuré leurs profils associés (Figure 9-28). Le fond de l'image peut être attribué soit au substrat de silicium, soit à la couche de liquide ionique en phase LE. Nous observons des domaines, discernables du fond de l'image par un décalage de phase de  $41^\circ$  et d'une épaisseur de 2 à 5 nm. Leur taille latérale est d'environ 100 nm, ce qui suggère que ces domaines sont en fait des agrégats de nanoparticules d'or. Leur taux de couverture est de 0,06, bien inférieure au 0,9 attendu.

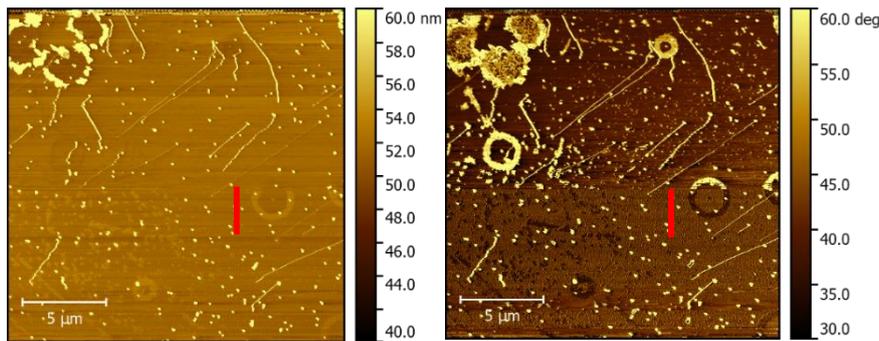


Figure 9-27 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 15$  mN/m.

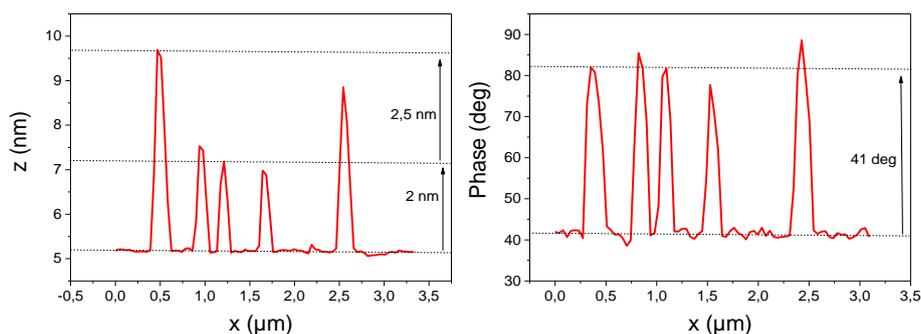


Figure 9-28 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-27.

Nous avons transféré, par la méthode de LSd, ce même film de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or, pour un ratio  $R=100$ , à une pression inférieure à celle du plateau de transition de phase ( $\pi = 15 \text{ mN/m}$ ) après 5,6 heures d'irradiation. La Figure 9-29 montre les images AFM topographique et de phase, ainsi que leurs profils associés. Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. Des domaines d'une épaisseur de 26 nm sont observés. Leurs épaisseur et l'absence de contraste de phase avec le substrat silanisé indique s'il s'agit d'agrégat de silane lié à notre procédé de silanisation. Aucune structure liée à une couche de liquide ionique n'est observable, ce qui correspondrait à l'absence de transfert de la couche.

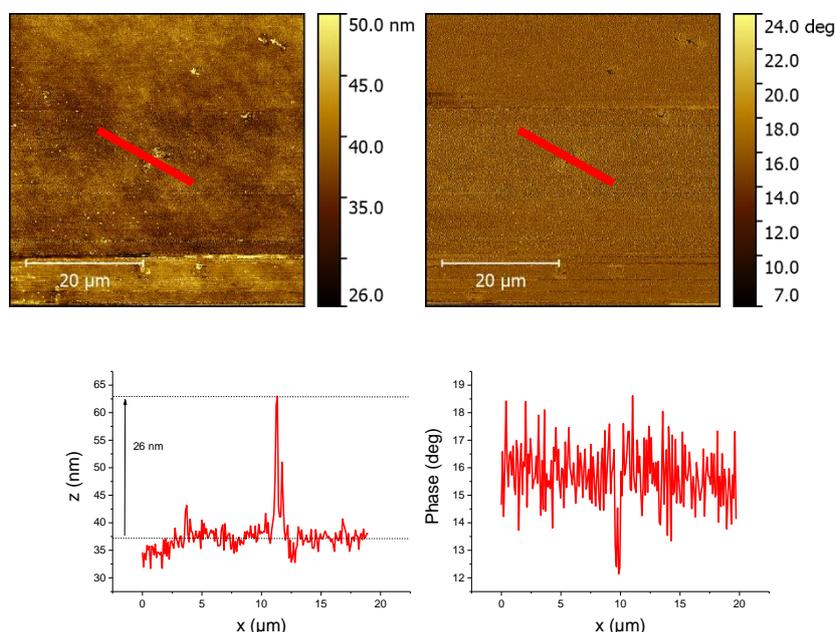


Figure 9-29 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge d'un film de  $[(\text{C}_{20}\text{mim})^+[\text{NTf}_2]^-]_{\text{CHCl}_3}$  transféré par la procédure LSd pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 15 \text{ mN/m}$ .

#### 9.2.1.2.3.4 A $\pi = 27 \text{ mN/m}$ , pression de surface supérieure à celle du plateau de transition de phase

La couche de Langmuir étudiée est obtenue par un dépôt de 125  $\mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  à 2 mM sur une sous-phase contenant des ions d'or. Le ratio est  $R = 100$  (la concentration en ion d'or dans la sous-phase est de  $5,09 \times 10^{-5}$  mol/L). Nous étudions ce système pour une pression de surface de 27 mN/m, supérieure à celle du plateau de transition de phase et à une aire moléculaire égale à  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . L'irradiation a été réalisée pendant 5,6 heures. Nous examinons l'évolution de la structure formée par le film pendant cette période.

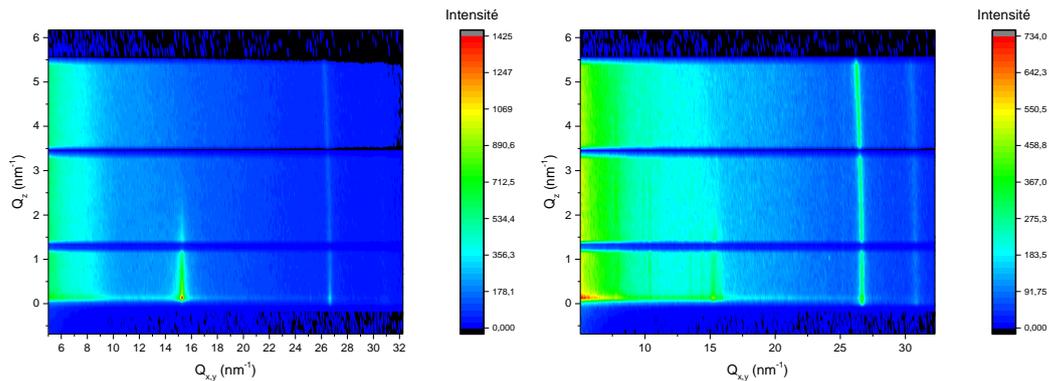
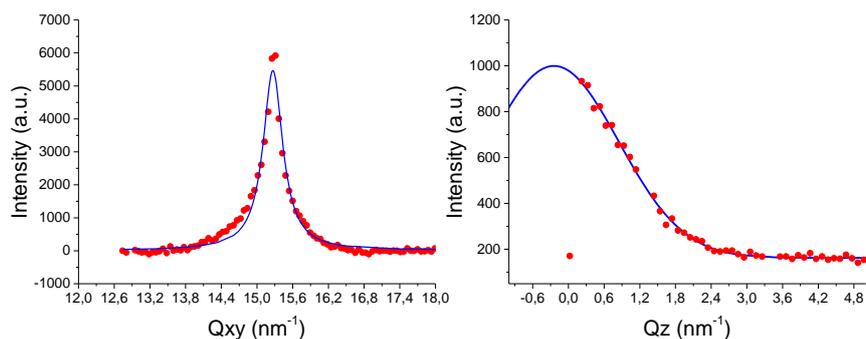


Figure 9-30 : GIXD « Mapping » en début de radiolyse (gauche) et en fin de radiolyse (droite) d'un film de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  à une pression  $\pi = 27$  mN/m en début et après 5,6 heures d'irradiation.

La Figure 9-30 présente le diffractogramme obtenu pour la gamme de  $Q \in [13 ; 32] \text{ nm}^{-1}$ . Différents pics de diffraction sont observables. Le premier pic, à  $Q_{xy} = 15,32 \text{ nm}^{-1}$  présente un profil d'intensité en  $Q_z$  avec un maximum proche de  $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$  et une largeur à mi-hauteur de  $2,56 \text{ nm}^{-1}$ . Ceci correspond à une couche d'une épaisseur de l'ordre de 2,2 nm légèrement inférieure à la longueur des chaînes alkyle de 20 carbones (2,6 nm). On peut donc l'associer à une monocouche de liquide dont les chaînes alkyles sont organisées verticales sur un réseau 2D hexagonale de paramètre de maille  $a_F = 0,474 \text{ nm}$ . La surface de la maille est de  $A_F = 0,195 \text{ nm}^2$  supérieure à la section d'une chaîne alkyle ( $0,18 \text{ nm}^2$ ) voir Figure 9-31. On note dans la suite cette structure « F ». Le film étant à une pression supérieure à celle du collapse, on peut considérer que cette structure correspond à une superposition de monocouches décorréélées les unes des autres (structure lamellaire).

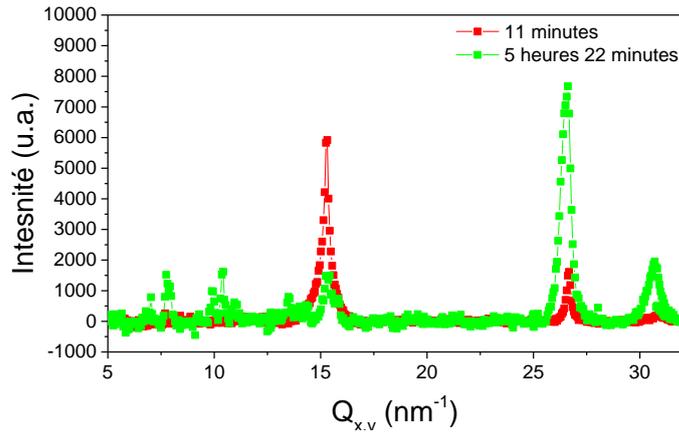


Structure	Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )
F	(10)	15,32	0,40	0	2,56

Figure 9-31 : Intensité GIXD en  $Q_{xy}$  (gauche) et en  $Q_z$  (droite) pour  $\pi = 27$  mN/m du film de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  à une pression  $\pi = 27$  mN/m.

La Figure 9-32 montre l'évolution du spectre de GIXD après 5,4 heures d'irradiation de la surface par les rayons X. On observe après 48 minutes d'irradiation, les pics de diffraction suivant :  $Q = 26,7$  nm<sup>-1</sup> avec  $\Delta Q = 0,25$  nm<sup>-1</sup> et  $Q = 30,8$  nm<sup>-1</sup> avec  $\Delta Q = 0,84$  nm<sup>-1</sup>. Comme précédemment, ces pics peuvent être indexés respectivement comme (111) et (200) dans la structure cubique face centré de paramètre de maille 0,408 nm de l'or (avec 4 atomes par maille). Ils correspondent à une poudre de cristallite d'une taille environ 8 nm ( $\frac{2}{0,25}$ ). Ces cristallites correspondent alors à des nanoparticules d'or. Nous suivons ensuite l'évolution de ces pics au cours de l'irradiation (Figure 9-33). Nous observons une augmentation de l'intensité de 192 % pendant 2,4 heures suivie d'une diminution de 46 % à partir de 2,4 heures. C'est à partir de 2,4 heures que l'on observe l'apparition de nouveau pics de diffraction (Figure 9-32). Ainsi, la diminution du signal des pics de diffraction des nanoparticules d'or semble être corrélée à l'apparition d'une nouvelle structure associée à ces nouveaux pics de diffraction. Nous pouvons aussi suivre l'évolution de la taille des nanoparticules d'or. On remarque qu'en début de radiolyse de surface, la largeur des pics diminue ce qui suggère une croissance de la taille des nanoparticules d'or qui atteint environ 9 nm. Au moment de l'apparition de la nouvelle structure précédemment mentionnée, la largeur des pics augmente ce qui indique une diminution de la taille des nanoparticules jusqu'à 7 nm. L'apparition de cette nouvelle structure semble empêcher la stabilisation des nanoparticules à l'interface. La formation de cette nouvelle structure est étudiée dans la suite.

Cette nouvelle structure est composée de plusieurs pics de diffractions compris entre  $Q_{xy} \in [7,00 ; 15,32]$  nm<sup>-1</sup>. Une partie de ces pics est trop peu intense pour pouvoir y identifier un profil en  $Q_z$ . Nous proposons d'attribuer ces pics à 2 différentes structures notées « G » et « H ».



Structure	Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )
G	(10)	7,0	0,10	-	-
	(01)	13,5	0,42	-	-
	(20)	14,0	0,15	-	-
	(11)	15,3	0,43	0	2,56
H	(01)	7,8	0,27	-	-
	(20)	9,9	0,17	-	-
	(11)	10,4	0,14	-	-
	(02)	15,8	0,17	-	-

Figure 9-32 : Evolution de l'intensité des pics GIXD et tableau récapitulatif des pics pour  $\pi = 27$  mN/m du film de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio R = 100.

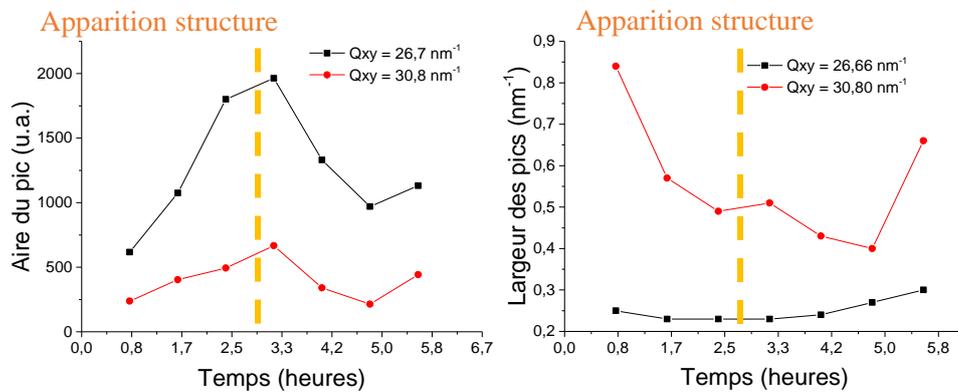


Figure 9-33 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et la largeur des pics au cours du temps.

On note « G » la structure correspondant aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 7,0$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 13,5$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 14,0$  nm<sup>-1</sup> et  $Q_{xy} = 15,3$  nm<sup>-1</sup>. Nous évaluons l'épaisseur de cette couche par le profil en  $Q_z$  du pic le plus intense, c'est-à-dire  $Q_{xy} = 15,3$  nm<sup>-1</sup>. La largeur  $\Delta Q_z = 2,61$  nm<sup>-1</sup>, indique une épaisseur de  $e = 2,12$  nm. Le maximum d'intensité en  $Q_z$  de ce pic est à  $Q_z = 0$  nm<sup>-1</sup> ce qui suggère que les plans de diffraction sont perpendiculaires à l'interface. Ainsi, cette structure correspondrait à l'organisation partielle des chaînes alkyle de 20 carbones d'une monocouche de liquide ionique. Cette structure permet d'indexer ces pics

dans une maille rectangulaire 2D (tableau Figure 9-32). Les paramètres de cette maille rectangulaire valent  $a_G = 0,895$  nm et  $b_G = 0,462$  nm ce qui conduit à une surface de maille de  $A_G = a_G \times b_G = 0,413$  nm<sup>2</sup>. Les mesures de diffraction ayant été réalisées pour une aire moléculaire de 0,20 nm<sup>2</sup>/molécules, cette maille comprend vraisemblablement à 2 molécules.

On note ensuite « H » la seconde structure, l'intensité des pics étant trop peu intense, le profil d'intensité en  $Q_z$  est trop bruité et il n'est pas possible d'attribuer ces pics à une structure en multicouche ou en monocouche. La structure correspond aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 7,8$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 9,9$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 10,4$  nm<sup>-1</sup> et  $Q_{xy} = 15,8$  nm<sup>-1</sup>. Nous attribuons cette structure à celle d'une maille oblique dont les pics sont indexés comme le montre le tableau Figure 9-32. Les paramètres de maille de cette structure oblique valent  $a_H = 1,329$  nm,  $b_H = 0,843$  nm et  $\gamma(a_H, b_H) = 107,2^\circ$  pour une surface de maille de  $A_H = a_H \times b_H \times \sin(107,2^\circ) = 1,070$  nm<sup>2</sup>. On remarque la relation entre les paramètres de maille des structures « G » et « H »:  $b_H = 3b_G$  et  $2a_H = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$  ce qui indique une commensuration selon deux directions. Cette structure peut être composée de différentes manières. Elle peut comprendre l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ . Cependant, cette structure n'a pas été identifiée dans le film de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  déposé sur eau ultrapure. Ainsi, elle correspondrait plutôt à la présence d'or dans la couche. La structure « H » formée par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en interaction avec le cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  formerait une surstructure de la structure « G » formée par les chaînes alkyle. La présence de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  est peu probable à l'interface du fait de l'équilibre des charges. Cette structure organométallique coexiste avec la structure en monocouche organique. Le film étant à une pression supérieure au collapse et à une aire inférieure à celle de la fin du plateau de transition, on peut considérer que cette couche correspond à une superposition de monocouches décorréélées les unes des autres (lamellaire).

Nous étudions dans la suite le signal de fluorescence d'une telle couche afin de suivre l'évolution de la concentration des espèces chimique qui compose le film de liquide ionique.

#### 9.2.1.2.3.5 Fluorescence à $\pi = 27$ mN/m

Nous étudions par fluorescence des rayons X le film précédent pour une pression de  $\pi = 27$  mN/m et à une énergie de photon de 8 keV (annexe Figure 9-135). Tout comme à basse pression ( $\pi = 15$  mN/m), les pics de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore sont observables. Nous étudions l'évolution du signal de fluorescence des espèces chimiques citées plus haut (Figure 9-34) après 5,8 heures d'irradiation. On remarque qu'entre 0 et 1 heure d'irradiation, l'intensité du signal de fluorescence de l'or reste constante tandis que celle du soufre diminue d'environ 77 % suggérant qu'une partie des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  quitte l'interface. En revanche, le signal du chlore augmente de 8 % suggérant que des anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  s'adsorbent à l'interface. Ainsi, une partie des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  pourraient être remplacée par des anions  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Après 1 heure d'irradiation et jusqu'à 2,1 heures, le signal de fluorescence de l'or augmente de 40 %, ce qui indique une augmentation de la quantité d'or à l'interface. Pendant la même période, le signal du chlore diminue de 17 % ce qui indique que les ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  se dissocient, sans doute pour permettre la formation des nanoparticules d'or visibles

en diffraction. Enfin, le signal du soufre diminue de 34 % et semble se stabiliser à partir de 2,1 heures d'irradiation, indiquant qu'il n'y a plus de variation de la concentration de l'anion  $[NTf_2]^-$  à l'interface. Après 2,1 heures d'irradiation, les fluctuations erratiques des signaux de l'or et du soufre sont vraisemblablement dues aux ajustements verticaux de la cuve.

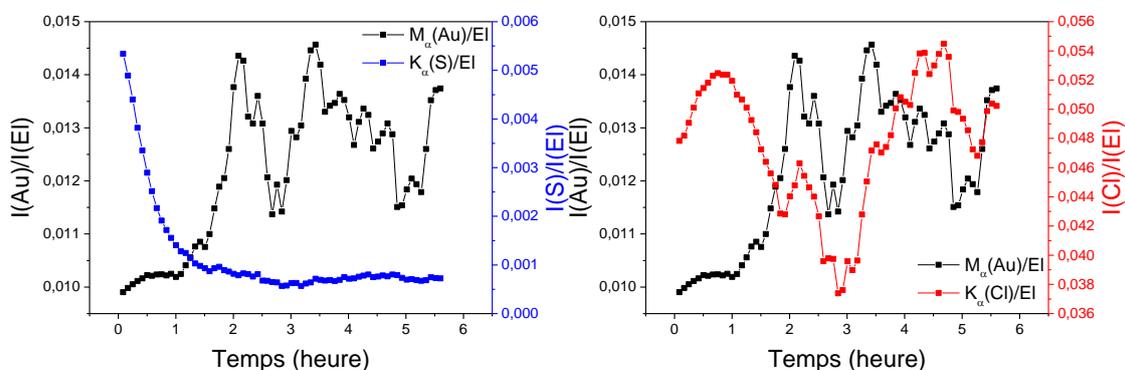


Figure 9-34 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 27$  mN/m.

#### 9.2.1.2.3.6 AFM pour $\pi = 27$ mN/m

Nous avons transféré, par la méthode de LSi, un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  déposé sur une sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  et pour une pression de  $\pi = 27$  mN/m, supérieure à celle du plateau de transition de phase, après 5,6 heures d'irradiation. Nous avons réalisé des images AFM topographique et en phase (Figure 9-35) et obtenu leur profil associé (Figure 9-36). Différents domaines sont visibles après transfert. Le fond de l'image pourrait correspondre au substrat de silicium. On observe une couche qui recouvre la majorité de l'échantillon avec une épaisseur de 3,4 nm correspondant à une monocouche de liquide ionique dont la chaîne alkyle est étirée et perpendiculaire au substrat. La longueur maximale de la chaîne alkyle étant de 2,6 nm, l'épaisseur de l'anneau imidazolium et de l'anion serait alors de 0,8 nm dans cette couche. La phase de cette surface est décalée de  $1,6^\circ$  par rapport au substrat de silicium, ainsi, la couche peut être attribuée à une monocouche organique de liquide ionique. On observe des domaines d'épaisseur 8,5 nm et décalés en phase de  $1,9^\circ$  par rapport au fond de l'image. De par son épaisseur, cette couche est attribuée à une multicouche de liquide ionique. Le décalage de phase indique que cette couche est de nature différente de celle du liquide ionique en monocouche, ce qui pourrait indiquer la présence d'or dans cette couche. Ainsi, elle est attribuée à une multicouche organométallique. Pour finir, des petits domaines d'épaisseur 12 nm et décalés en phase par rapport au substrat de  $3,5^\circ$  sont présents. Ils peuvent être attribués au collapse en multicouche de liquide ionique, mais aussi aux nanoparticules d'or formées par radiolyse de surface.

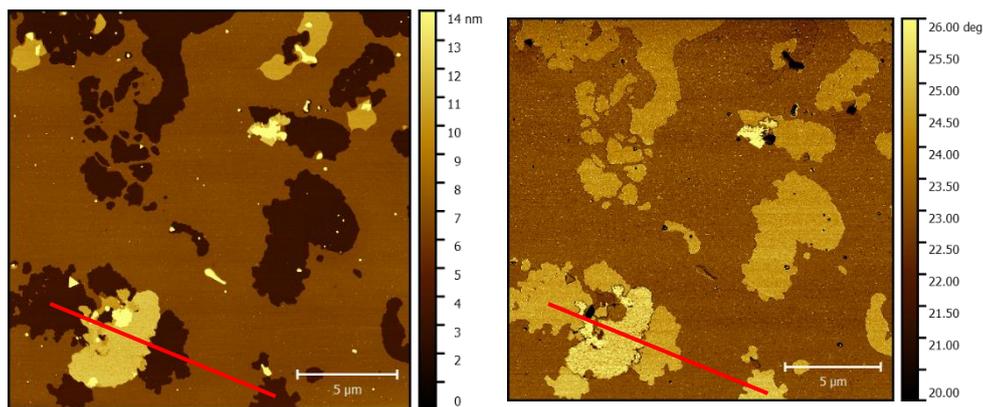


Figure 9-35 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 27$  mN/m.

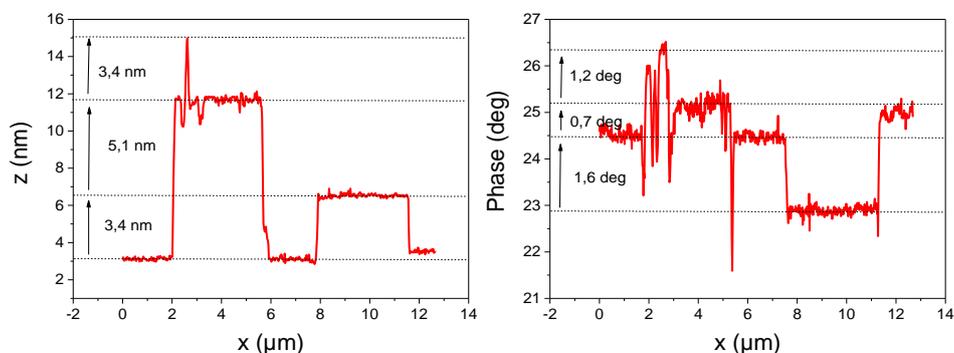
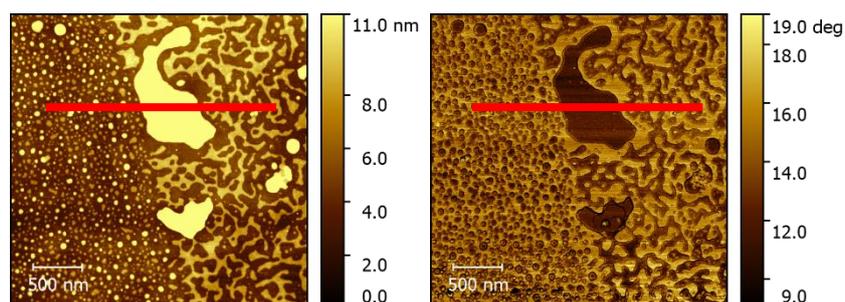


Figure 9-36 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-35.

Nous avons transféré, par la méthode de LSi, un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  déposé sur une sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  et à une pression de surface de 27 mN/m, supérieure à celle du plateau de transition de phase, après 5,6 heures d'irradiation. La Figure 9-37 montre les images AFM topographique et de phase, ainsi que leurs profils associés. Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. Des domaines d'épaisseur comprise entre 4,8 nm et 7,5 nm et décalés en phase par rapport au substrat silanisé de  $4,6^\circ$  suggèrent la présence d'une multicouche de liquide ionique. Enfin, aucun domaine qui pourrait correspondre à des nanoparticules d'or n'est observé. Cela peut suggérer, soit que le substrat silanisé ne permet pas de transférer des nanoparticules d'or, soit que les nanoparticules d'or ne se sont pas accrochées au film.



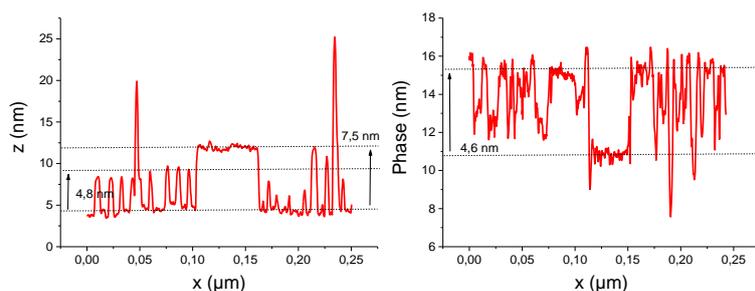


Figure 9-37 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge d'un film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^-]_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LSd pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 27$  mN/m.

### 9.2.1.3 $(LI)_{CHCl_3}$ et or pour $R=500$

La Figure 9-38 montre l'isotherme et l'évolution de l'inverse de la compressibilité du film pour une sous-phase contenant de l'or dans un ratio  $R = 500$ .

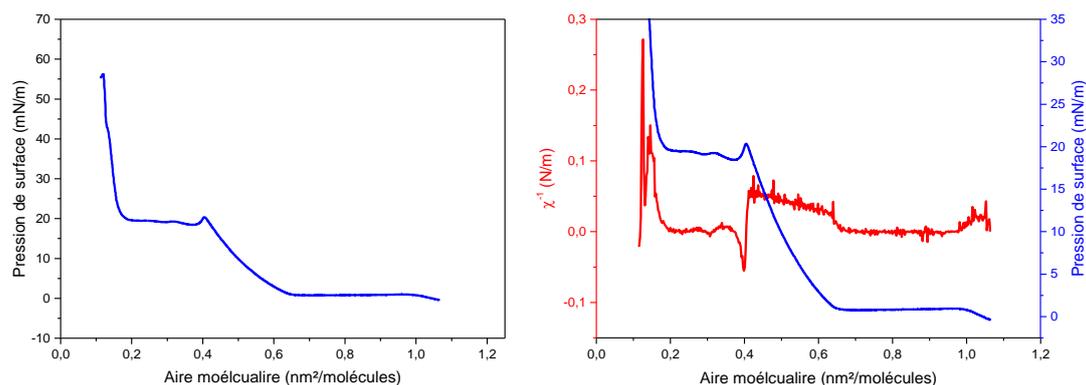


Figure 9-38 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) à  $20^\circ C$  du  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^-]_{CHCl_3}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$ .

Pour une aire moléculaire supérieure à  $0,66$  nm<sup>2</sup>/molécule, la pression vaut  $\pi = 0$  mN/m et la valeur de l'inverse de la compressibilité  $\chi^{-1} = 0$  N/m, correspondant à un plateau de transition d'une phase diluée vers une phase plus condensée (G-LE).

Pour des aires inférieures à  $0,66$  nm<sup>2</sup>/molécule, la pression de surface augmente jusqu'à une valeur de  $\pi = 20$  mN/m et une aire moléculaire de  $0,41$  nm<sup>2</sup>/molécule. L'inverse de la compressibilité a pour valeur  $\chi^{-1} = 0,053$  N/m (soit  $\chi = 19$  m/N), légèrement inférieure à celle d'une phase liquide expansée.

A partir de l'aire moléculaire  $0,41$  nm<sup>2</sup>/molécule, la pression chute, indiquant un plateau de transition de phase. La fin du plateau est à une pression de  $\pi = 20$  mN/m et une aire

moléculaire de  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , soit un rapport de 2 entre les aires de début et de fin de plateau.

Enfin, pour des aires moléculaires inférieures à  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression de surface augmente, indiquant une nouvelle phase, dont l'inverse de la compressibilité vaut  $\chi^{-1} = 0,15 \text{ N/m}$  (soit  $\chi = 7 \text{ m/N}$ ).

La valeur du lift-off du liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$  est inférieure de 45% ( $1 - \frac{0,66}{1,20}$ ) à la valeur de lift-off obtenue sur sous-phase d'eau ultra-pure ( $0,66 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  sur sous-phase contenant des ions d'or à  $R = 500$  contre  $1,2 \text{ nm}^2/\text{molécules}$  sur eau ultra-pure). L'échange d'anion pourrait expliquer cette diminution. De la même manière que pour le ratio  $R = 100$ , nous pouvons estimer la proportion de liquide ionique possédant l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ . Pour  $R = 500$ , elle vaut :  $C = \frac{A-0,63}{1,2-0,63} = \frac{0,66-0,63}{1,2-0,63} = 0,05$ . Ainsi, nous estimons que seulement 5% des molécules qui composent le liquide ionique possèdent l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  et 95 % de l'anion a été substitué par le  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Une autre hypothèse consiste à supposer que la diminution de la valeur du lift-off peut être due à la formation de multicouches de liquide ionique. En effet, une diminution du lift off d'un facteur deux (de  $1,2 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  à  $0,66 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ) pourrait traduire un passage en multicouche. En phase liquide expansé, la compressibilité du film vaut  $\chi = 19 \text{ m/N}$  et est inférieure à celle du film de liquide ionique sur sous-phase d'eau ultra-pure déposé via le chloroforme ( $\chi = 25 \text{ m/N}$ ). La pression de collapse est aussi supérieure,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$  contre  $\pi = 18 \text{ mN/m}$  sur eau ultra-pure. Ainsi, comme pour le ratio  $R = 100$ , l'ajout d'ions d'or stabilise la couche et l'effet peut être attribué à la substitution de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

Enfin, l'aire moléculaire de fin de plateau de transition de phase suggère que le film est passé en bicouche ( $\frac{0,41}{0,20} = 2$ ).

Pour confirmer la présence de complexes d'or adsorbés dans la couche de liquide ionique, on se propose d'étudier par des mesures de BAM une telle couche déposé à l'interface air-eau pour une sous-phase contenant des ions d'or à  $R = 500$ .

### 9.2.1.3.1 Microscopie à angle de Brewster

Les mesures BAM ont été réalisées pour des pression allant de  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  à  $\pi = 40 \text{ mN/m}$  (Figure 9-39) pour un film de Langmuir de liquide ionique déposé sur une solution d'ions avec un ratio  $R = 500$ .

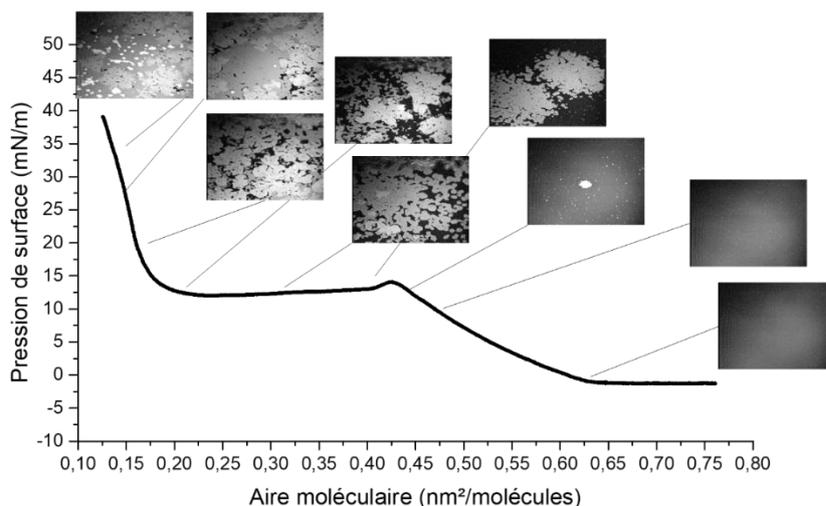


Figure 9-39 : Image BAM d'une couche de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air-eau contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 500$ .

A  $\pi = 0$  mN/m, (Figure 9-40.a), l'image BAM présente une surface homogène correspondant soit à la sous-phase, soit à une monocouche qui recouvrirait entièrement l'interface. A une pression plus élevée et juste avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 18$  mN/m), un début de contraste apparaît (Figure 9-40.b), pouvant être dû au début du collapse des molécules du liquide ionique. Sur le plateau de transition de phase (Figure 9-40.c et d), différents contrastes sont observés, indiquant des couches de densité et/ou d'épaisseur différentes. La plus claire, de plus forte densité, pourrait correspondre au collapse d'une couche de liquide ionique dont les anions  $[NTf_2]^-$  auraient été échangés avec l'anion  $[AuCl_4]^-$ , tandis que la phase grise correspondrait au collapse de la couche de liquide ionique en bicouche possédant l'anion  $[NTf_2]^-$ . Pour le ratio  $R = 500$ , il semblerait, dans l'hypothèse précédente, que l'anion  $[NTf_2]^-$  n'ait pas été totalement substitué par l'anion  $[AuCl_4]^-$ . Enfin, la phase la plus sombre correspondrait à la sous-phase liquide. A la fin du plateau de transition de phase (Figure 9-40.e), les domaines clairs et gris augmentent en densité. A une pression plus élevée ( $\pi = 35$  mN/m), la phase correspondant à la sous-phase disparaît, tandis qu'une troisième phase plus intense apparaît, correspondant à une densité de couche bien plus importante, pouvant être due à la formation de couches possiblement plus épaisses qu'une bicouche (Figure 9-40.f).

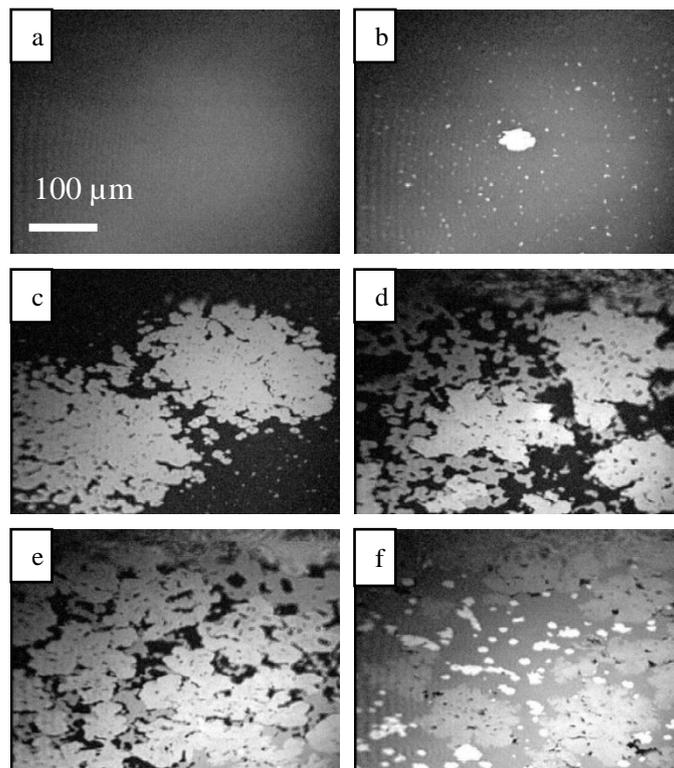


Figure 9-40 : Images BAM d'un film de Langmuir de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 500$ . (a) : 0 mN/m, (b) : 18 mN/m, (c) 19 mN/m, (d) : 19 mN/m, (e) : 20 mN/m et (f) : 35 mN/m .

### 9.2.1.3.2 Microscopie à force atomique

Nous avons réalisé des transferts d'une telle couche par la méthode LB pour deux pressions différentes, avant et après le plateau de transition de phase ( $\pi = 15$  mN/m et  $\pi = 25$  mN/m). Ainsi, à  $\pi = 15$  mN/m, le fond peut être considéré comme une monocouche de liquide ionique en phase LE, ou comme le substrat de silicium. (Figure 9-41) Quelques petits agrégats de l'ordre de 20 nm d'épaisseur sont détectés. Ils présentent une différence de phase d'environ  $14,9^\circ$  par rapport au fond de l'image (Figure 9-42). Ces agrégats sont trop épais pour être considérés comme le début du collapse des molécules de liquide ionique.

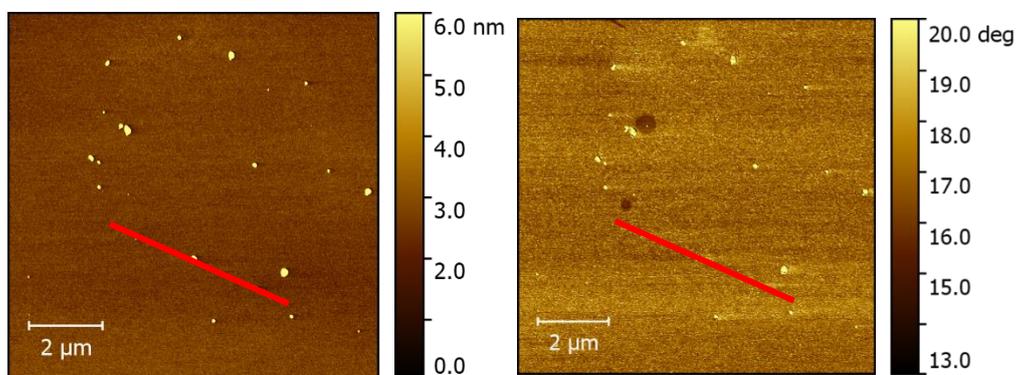


Figure 9-41 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LB pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 15$  mN/m.

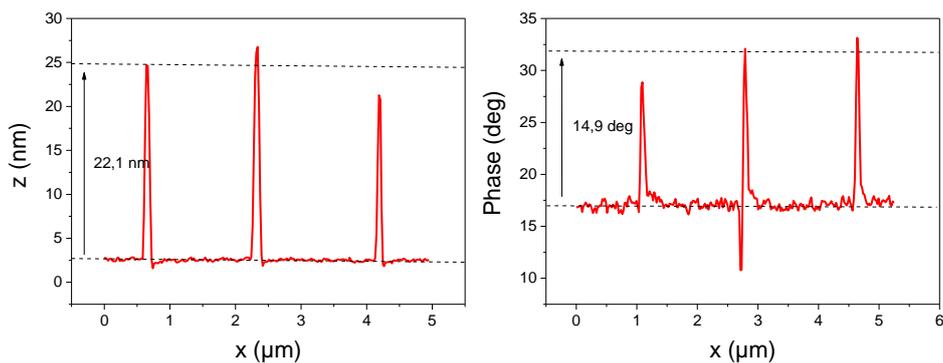


Figure 9-42 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouges sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-41.

La Figure 9-43 montre les images topographiques et de phase du film de Langmuir transféré pour une pression de surface  $\pi = 25$  mN/m, supérieure à la pression de transition de phase. Nous distinguons des domaines d'épaisseur 1,6 nm, 3,8 nm et de l'ordre de 34 nm (Figure 9-44). Le fond de l'image peut être une couche de liquide ionique homogène dont l'épaisseur est indéterminée, ou le substrat de silicium. La couche d'épaisseur 3,8 nm peut être assimilée à une monocouche de liquide ionique superposée au fond, donc en multicouches, en raison d'une variation de phase de seulement  $0,6^\circ$  par rapport au fond de l'image. La couche de 1,6 nm présente une différence de phase de  $10^\circ$  par rapport au fond de l'image et donc de  $6,4^\circ$  par rapport à la couche de liquide ionique de 3,8 nm d'épaisseur. Cela suggère des domaines de natures différentes, pouvant alors correspondre à une couche de liquide ionique dont les anions  $[\text{NTf}_2]^-$  ont été substitués par des anions  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Cependant, l'épaisseur de la couche est très inférieure à la longueur des molécules de liquide ionique, ce qui suggère que ces dernières sont inclinées par rapport à la surface. Enfin, les couches d'épaisseur d'une trentaine de nanomètre peuvent correspondre soit à des agrégats de liquide ionique qui se sont formés lors du transfert, soit à des agrégats d'ions d'or.

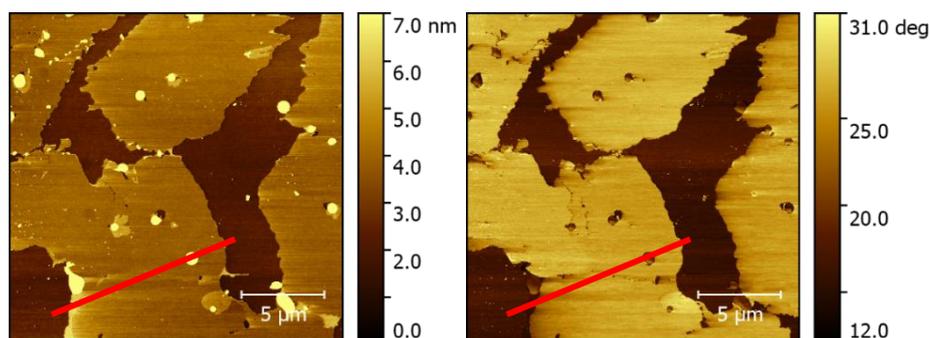


Figure 9-43 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  transféré par la procédure LB pour un ratio  $R = 500$  à  $\pi = 25$  mN/m.

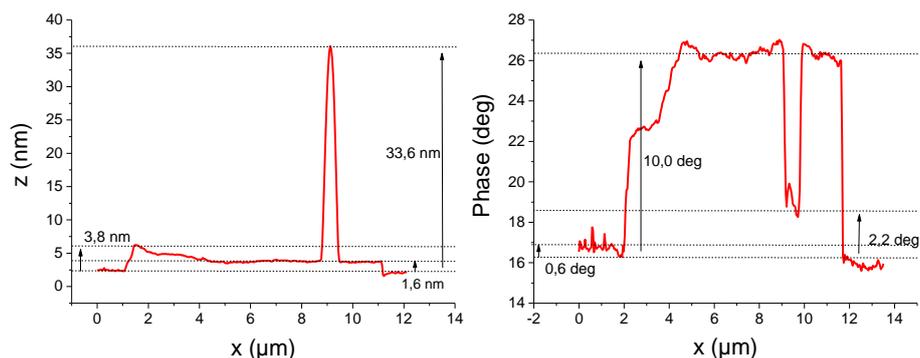


Figure 9-44 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-43.

### 9.2.1.3.3 Caractérisation par rayons X

#### 9.2.1.3.3.1 A $\pi = 12$ mN/m, pression avant le plateau de transition de phase

La couche de Langmuir étudiée a été formée par le dépôt de 80  $\mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  à 2mM, sur une sous-phase contenant des ions d'or. Le ratio est  $R = 500$  (la concentration en ion d'or dans la sous-phase est de  $2,00 \times 10^{-4}$  mol/L). Nous étudions ce système pour une pression de surface de 12 mN/m, inférieure à la pression de transition de phase, et une aire moléculaire de  $0,48 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ . Le film a été irradié pendant 5,8 heures, durée pendant laquelle on a suivi l'évolution de sa structure.

La Figure 9-45 présente en début d'irradiation (58 minutes) le spectre de diffraction pour la gamme de  $Q \in [25; 32] \text{ nm}^{-1}$ . Deux pics de diffraction à  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 0,25 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 0,42 \text{ nm}^{-1}$  sont observés. L'obtention du profil d'intensité selon  $Q$  (Figure 9-45) est obtenue en intégrant de « mapping » GIXD pour  $Q_z$  entre  $0 \text{ nm}^{-1}$  et  $1,3 \text{ nm}^{-1}$ . Ils peuvent être indexés respectivement comme (111) et (200) de la structure cubique face centrée de l'or de paramètre de maille  $0,408 \text{ nm}$  [129]. Leur forme en anneaux est caractéristique d'une poudre de cristallites. L'ajustement des pics par une fonction Lorentzienne permet d'estimer la taille des cristallites à environ  $8 \text{ nm}$  ( $\frac{2}{0,25}$ ). Ces cristallites correspondent alors à des nanoparticules d'or. Aucun pic correspondant à une éventuelle structure du liquide ionique n'a été observé. Nous étudions l'évolution de la formation des cristallites d'or au cours de l'irradiation (Figure 9-46). En début d'irradiation, le ratio entre les pics (200) et (111) vaut 0,17 et est inférieur à celui de l'intensité en volume soit 0,52. A l'issue de l'irradiation, ce rapport vaut 0,22. Ainsi, cela suggère que les plans (111) sont l'orientation prédominante à l'interface mais qu'au cours de l'irradiation, la croissance préférentielle tend à diminuer.

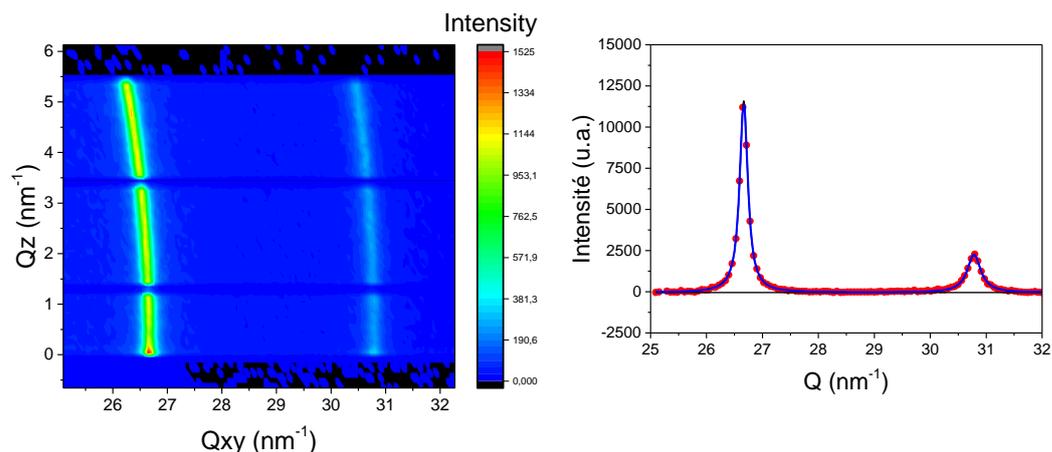


Figure 9-45 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité GIXD en Q (droite) pour  $\pi = 12$  mN/m du film de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  et intensité GIXD en  $Q_{xy}$  (droite).

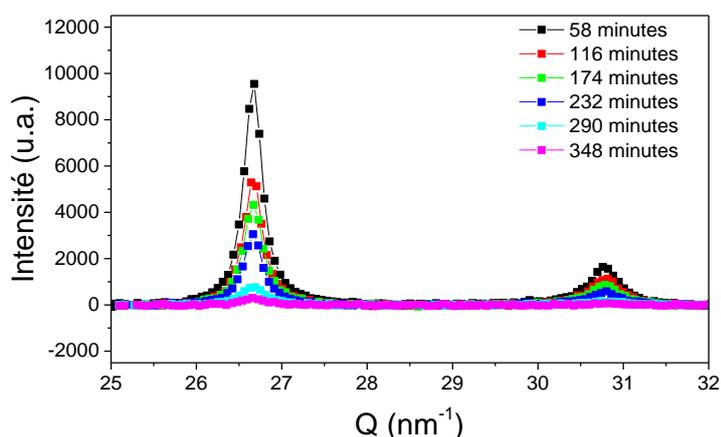


Figure 9-46 : Evolution de l'intensité des pics GIXD du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  à pour  $\pi = 12$  mN/m.

Au cours de l'irradiation, on observe une diminution de de 95% de l'intensité des pics (111) et (200) de l'or. La largeur à mi-hauteur de ces pics augmente d'un facteur d'environ 1,20 soit une augmentation de 20 % ce qui se traduit par une diminution de la taille des cristallites passant d'environ 5 nm à 4 nm (Figure 9-47). La diminution de l'intensité pourrait traduire la dégradation des nanoparticules d'or. En effet, la seule diminution de la taille des nanoparticules pourrait entraîner une diminution de la quantité d'or en phase cristalline. Pour finir, l'augmentation soudaine à 6,7 heures de l'intensité des pics et de la diminution de la taille des nanoparticules d'or est due la production de nanoparticules lors du réglage vertical de la cuve. Ces dernières valeurs ne doivent donc pas être prises en considération.

La quantité d'or introduite dans la sous-phase de 400 mL est  $2,00 \times 10^{-4}$  mol/L  $\times$  400 mL =  $8 \times 10^{-5}$  mol. La quantité d'ions d'or en sous-phase vaut  $8 \times 10^{-5}$  mol  $\times$   $6,022 \times 10^{23}$  =  $4,82 \times 10^{19}$  atomes. La Figure 9-47 montre que, d'après le pic de diffraction

(111), la taille caractéristique des nanoparticules est d'environ  $\frac{2}{0,33} = 6$  nm, soit dans le cas de nanoparticules sphériques un volume de  $V_{NPS} = 113 \text{ nm}^3$ . Sachant que la maille élémentaire a un volume de  $0,068 \text{ nm}^3$  ( $0,408 \text{ nm} \times 0,408 \text{ nm} \times 0,408 \text{ nm}$ ) et possède 4 atomes, le nombre d'atomes d'or par nanoparticule est de  $\frac{113}{0,068} \times 4 = 6650$  atomes d'or/nanoparticules. Alors la quantité maximale de nanoparticules pouvant être formée vaut  $\frac{4,82 \times 10^{19}}{6650} = 7 \times 10^{15}$ . La surface maximale d'une nanoparticule vaut  $S_{NPS}^{\max} = \pi \left(\frac{6}{2}\right)^2 = 28 \text{ nm}^2$ . L'aire de la cuve était de  $521 \text{ cm}^2$  pendant l'irradiation. Ainsi, le nombre maximum de nanoparticules pouvant être à l'interface vaut  $\frac{521}{28 \times 10^{-14}} \times 0,92 = 1,7 \times 10^{15}$ . Le nombre de nanoparticules d'or pouvant être formé par radiolyse est près de 4 fois supérieur au nombre de nanoparticules pouvant couvrir la surface. Ainsi, c'est l'épaisseur de la couche qui limiterait la pénétration des rayons X dans la sous-phase et donc la formation des nanoparticules d'or.

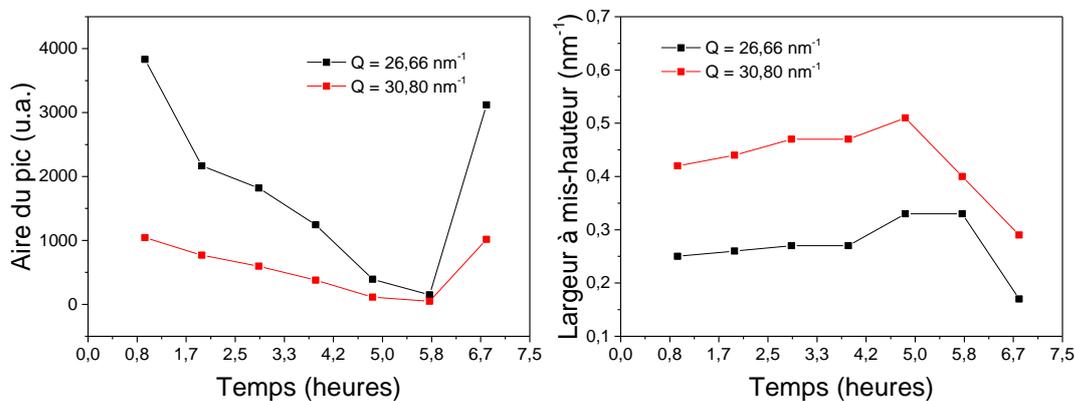


Figure 9-47 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et la largeur des pics au cours du temps.

### 9.2.1.3.3.2 Fluorescence à $\pi = 12 \text{ mN/m}$

Nous réalisons des mesures de fluorescence X sur la ligne SIRIUS avec des photons d'énergie égale à 8 keV sur la couche à la pression  $\pi = 12 \text{ mN/m}$  (annexe Figure 9-136). Les différents pics de fluorescence observables ont été mentionnés précédemment. Nous étudions l'évolution des signaux de fluorescence pendant 7 heures d'irradiation (Figure 9-48). Au bout de 5,6 heures, l'intensité de fluorescence de l'or diminue de 19 % et celle du soufre de 27 %. Celle du chlore diminue de 75 % au bout de 1,4 heures puis augmente à partir de 1,4 heures de 239 % jusqu'à 5,6 heures. Le comportement du système est complexe à analyser. La diminution du chlore suggère la dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  mais la diminution de l'or suggère qu'il n'y a pas ou peu de formation de nanoparticules d'or en surface. Enfin le signal du soufre diminue de 27 % entre 50 minutes et 1 heures d'irradiation. Cette baisse du signal peut être due là encore au réglage de hauteur de la cuve. Au-delà, le signal reste constant ce qui suggère que l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  reste en surface. Pour finir, à partir de 5,6 heures, l'intensité de l'or augmente de 100 % tandis que celle du chlore diminue de 67 % ce qui est corrélé en

diffraction à une reprise de la formation des nanoparticules. Le saut est là aussi dû au réglage vertical de la cuve.

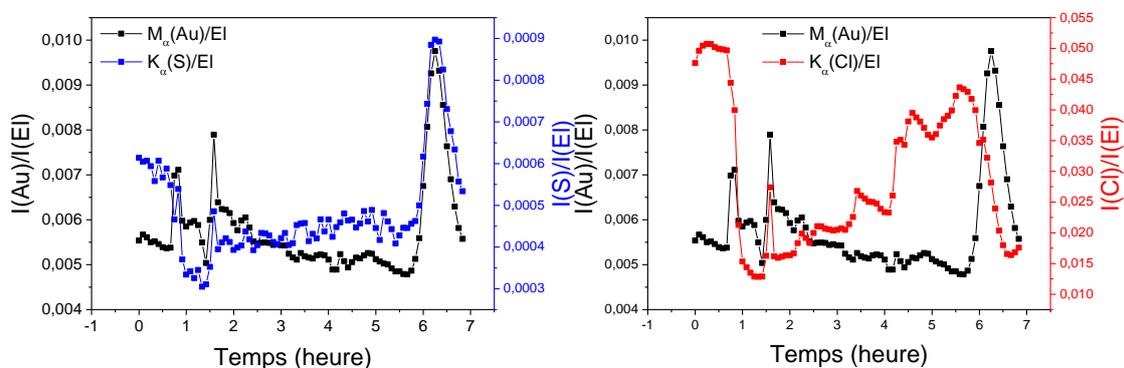


Figure 9-48 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 12$  mN/m.

### 9.2.1.3.3.3 AFM pour $\pi = 12$ mN/m

Nous avons transféré, par la méthode de LSi, un film de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or, pour un ratio  $R = 500$  et une pression  $\pi = 12$  mN/m, inférieure à celle du plateau de transition de phase, après 6,8 heures d'irradiation. Nous avons réalisé des images AFM topographique et en phase (Figure 9-49) et obtenu leurs profils associés (Figure 9-50). On observe des domaines d'une hauteur de l'ordre de 20 à 50 nm d'épaisseur et dont la phase est décalée d'environ  $9,7^\circ$  par rapport à celle du fond. Ce fond peut être attribué soit au substrat de silicium, soit à une couche de liquide ionique en phase LE. Cependant ces images ne fournissent pas suffisamment d'informations sur la nature de cette couche.

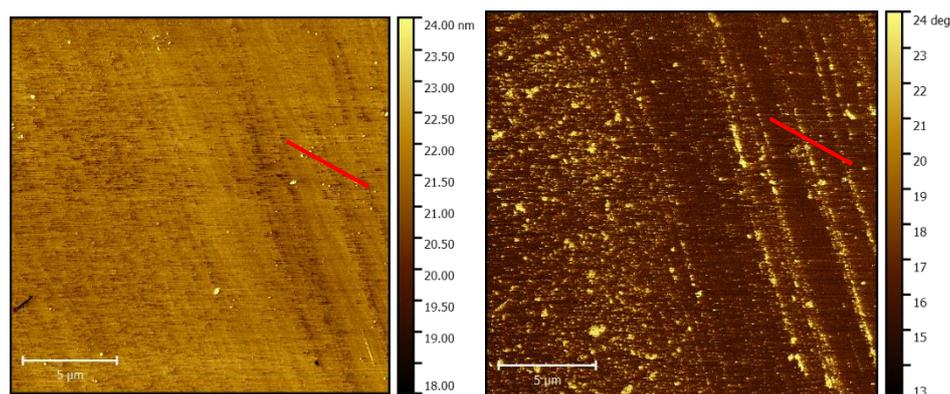


Figure 9-49 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([C_{20}mim]^+ [NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 12$  mN/m et 6,9 heures d'irradiation.

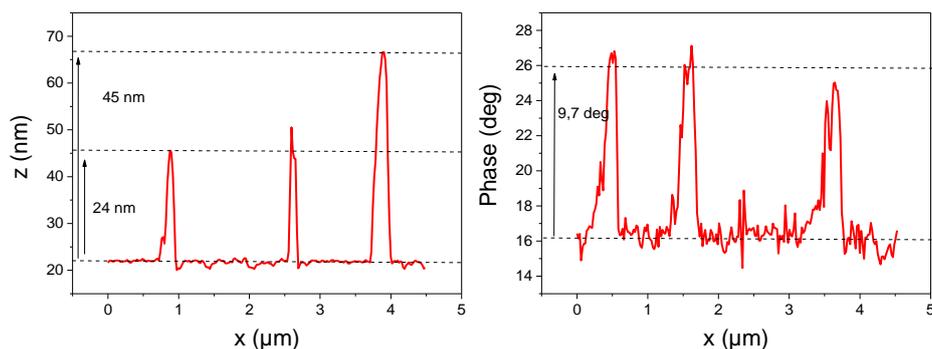


Figure 9-50 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l’image AFM présentée sur la Figure 9-49.

Nous avons transféré, par la méthode de LSd, un film de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d’or pour un ratio  $R=500$  et toujours à une pression  $\pi = 12 \text{ mN/m}$  après 6,8 heures d’irradiation. La Figure 9-51 présente les images AFM de topographie et de phase ainsi que leurs profils associés. Le fond de l’image correspond au substrat de silicium silanisé uniforme en phase. L’image AFM montre la présence d’agrégats d’épaisseur de 8 nm à 13,5 nm, associés au processus de silanisation. Aucune structure liée à une couche de liquide ionique n’est observable, ce qui suggère l’absence de transfert de la couche.

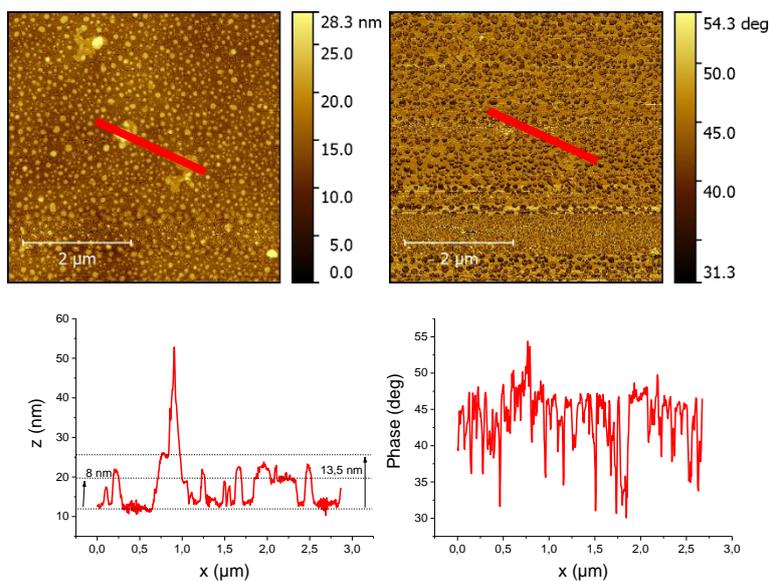
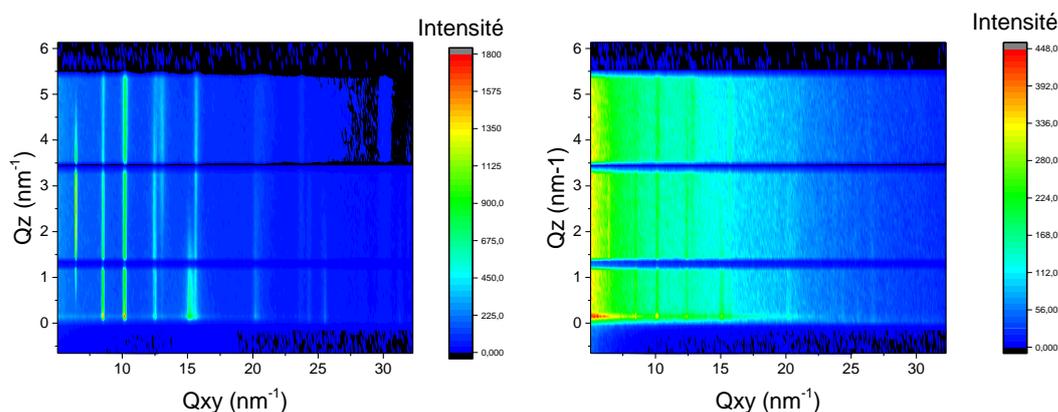


Figure 9-51 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge d’un film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  transféré par la procédure LSd pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 12 \text{ mN/m}$  et après 6,8 heures d’irradiation.

#### 9.2.1.3.3.4 A $\pi = 30 \text{ mN/m}$ , pression supérieure à celle du plateau de transition de phase

La couche de Langmuir étudiée a été formée par un dépôt de 90  $\mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  à 2mM sur une sous phase contenant de l'or pour  $R = 500$  (la concentration en ions d'or dans la sous-phase est de  $2,25 \times 10^{-4}$  mol/L). Nous étudions ce système pour une pression supérieure à la pression de transition de phase, c'est-à-dire une pression de 30 mN/m et une aire moléculaire égale à  $0,15 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . L'irradiation a été réalisée pendant 6,1 heures. On étudie l'évolution de la structure du film pendant cette période.



Structure	Indexation	$Q_{xy} (\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_{xy} (\text{nm}^{-1})$	$Q_z (\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_z (\text{nm}^{-1})$
G	(10)	6,50	0,05	2,93	2,21
	(20)	13,10	0,37	4,01	3,49
	(11)	15,20	0,40	0,22	2,50
	(31)	23,70	0,33	-	-
	(40)	25,50	0,35	0,67	5,26
	(22)	30,30	0,27	-	-
	(50)	32,00	0,21	4,74	4,76
I	(20)	8,50	0,10	0	4,59
	(02)	10,10	0,07	0,71	4,89
	(12)	12,50	0,23	2,45	4,36
	(22)	15,60	0,27	-	-
	(04)	20,20	0,3	0,49	5,76
	(24)	24,30	0,40	0,49	5,76
	(34)	28,40	0,42	-	-
	(25)	29,90	0,33	4,74	4,76
	(44)	31,20	0,16	0	3,02

Figure 9-52 : GIXD « Mapping » en début de radiolyse (gauche) et en fin de radiolyse (droite) d'un film de liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  à une pression  $\pi = 30$  mN/m.

A une pression de  $\pi = 30$  mN/m, 16 pics de diffraction sont observés (Figure 9-53) après 13 minutes d'irradiation. D'après l'évaluation du profil d'intensité des pics de diffraction en  $Q_z$  (annexe Figure 9-122).

On note « G » la structure (Figure 9-122) correspondant aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 6,50 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 13,10 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,20 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 23,70 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 25,50 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 30,30 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 32,00 \text{ nm}^{-1}$ . Nous évaluons son épaisseur par le profil en  $Q_z$  du

pic le plus intense, c'est-à-dire  $Q_{xy} = 6,50 \text{ nm}^{-1}$ .  $\Delta Q_z = 2,20 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique une épaisseur de  $2,5 \text{ nm}$  ( $\frac{0,88 \times 2\pi}{2,20}$ ), en accord avec une monocouche. La position du premier pic obtenue sur le profil en  $Q_z$  est à  $Q_z = 2,93 \text{ nm}^{-1}$  ce qui suggère que les plans de diffraction de cette couche sont inclinés d'un angle  $t = \arctan\left(\frac{2,93}{6,5}\right) = 24^\circ$  par rapport à la normale de l'interface. Ainsi, la longueur d'une chaîne alkyle de cette structure serait de:  $d = \frac{2,5}{\cos(24^\circ)} = 2,7 \text{ nm}$  ce qui suggère une monocouche de liquide ionique formée par l'organisation des chaînes alkyle de 20 carbones. Nous pouvons indexer les pics de diffraction avec une maille rectangulaire (tableau Figure 9-52). Les paramètres de cette maille 2D rectangulaire valent  $a_G = 0,973 \text{ nm}$  et  $b_G = 0,459 \text{ nm}$  pour une surface de maille de  $A_G = a_G \times b_G = 0,447 \text{ nm}^2$ . Cette maille comprend vraisemblablement 2 molécules.

On note ensuite « I » la structure correspondant aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 8,50 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 10,10 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 12,50 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,60 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 20,20 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 24,30 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 28,40 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 29,90 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 31,20 \text{ nm}^{-1}$ . Le profil en  $Q_z$  permet d'estimer une largeur moyenne des pics en  $Q_z$  à  $\Delta Q_z = 4,73 \text{ nm}^{-1}$  soit une épaisseur d'environ  $1,2 \text{ nm}$  ce qui indique une monocouche. Nous pouvons indexer ces pics dans un réseau 2D oblique (tableau Figure 9-52). Les paramètres de la maille associée à cette indexation de cette structure oblique vaut  $a_I = 1,62 \text{ nm}$ ,  $b_I = 1,36 \text{ nm}$  et  $\gamma(a_I, b_I) = 114^\circ$  pour une surface de maille de  $A_I = a_I \times b_I \times \sin(\gamma) = 2 \text{ nm}^2$ . On remarque la relation entre les paramètres de maille des structures G et I :  $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$  ce qui indique une commensuration selon deux directions. La monocouche peut être composée de différentes manières. Elle peut comprendre l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$ . Cependant, cette structure n'a pas été identifiée dans le film de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  déposé sur eau ultrapure. Ainsi, elle correspondrait plutôt à la présence d'or dans la couche. La structure « I » formée par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en interaction avec le cation  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$  formerait une surstructure de la structure « G » formée par l'organisation des chaînes alkyle. La présence de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  est peu probable à l'interface du fait de l'équilibre des charges. Cette structure organométallique coexiste avec la structure en monocouche organique. Le film étant à une pression supérieure au collapse et à une aire inférieure à celle de la fin du plateau de transition, on peut considérer que cette couche correspond à une superposition de monocouches décorréliées les unes des autres (lamellaire).

L'évolution de cette couche a été étudiée au cours de 6,1 heures d'irradiation (Figure 9-53). Après 6,1 heures, les signaux de diffraction liés aux deux structures ont diminué d'un facteur 9, suggérant une dégradation des structures « G » et « I ». A l'issue de ce temps, aucun pic de diffraction lié aux nanoparticules d'or n'est observé. L'ensemble suggère qu'aucune couche organisée n'est présente à l'issue de la déstructuration des structures « G » et « I ». Il semble que la présence d'une couche de liquide ionique organisée soit nécessaire pour la formation des cristallites d'or à l'interface.

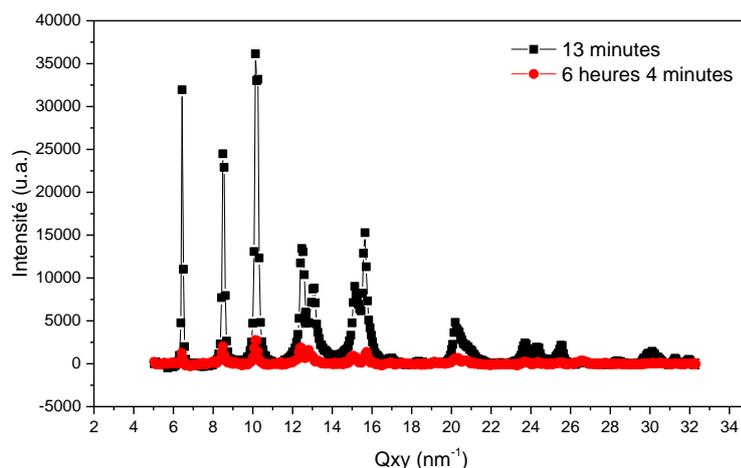


Figure 9-53 : Evolution du spectre de GIXD pour  $\pi = 30$  mN/m du film de liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface air/eau sur une solution d'or pour un ratio  $R=500$  et tableau d'Indexation des pics de diffraction.

### 9.2.1.3.3.5 Fluorescence à $\pi = 30$ mN/m

Nous étudions par fluorescence des rayons X ce film pour une pression de  $\pi = 30$  mN/m (annexe Figure 9-137). Nous avons suivi l'évolution de l'intensité des pics de fluorescence pour l'or, le soufre et le chlore pendant l'irradiation (Figure 9-54). Nous observons une diminution de 42 % de l'intensité de fluorescence de l'or. Nous pouvons mettre en relation la diminution de la concentration d'or à l'interface avec la disparition de la structure organométallique. Celle du chlore semble augmenter et diminuer périodiquement tout au long de l'irradiation ce qui peut être dû soit aux réglages verticaux périodique de la cuve, soit à une migration de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ , soit à une migration d'ion chlore dissous en sous-phase vers l'interface afin de rétablir l'équilibre des charges. Pour finir, le signal du soufre reste constant tout au long de l'irradiation indiquant que la concentration d'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface ne varie pas au cours du temps.

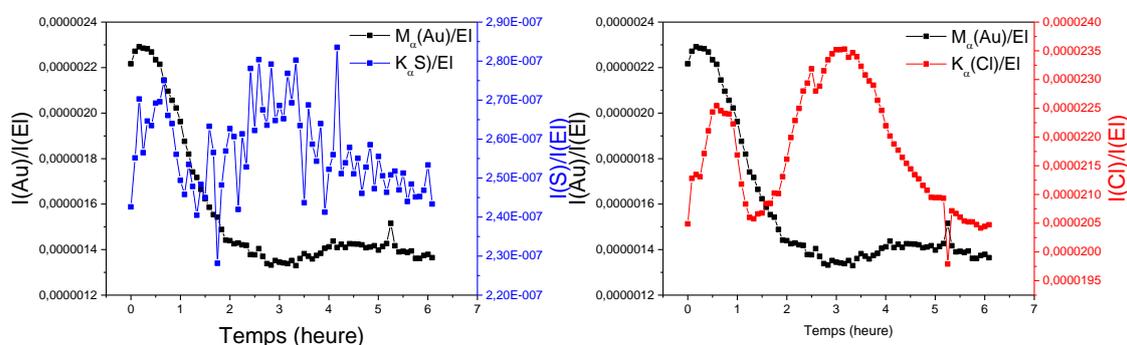


Figure 9-54 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 30$  mN/m.

### 9.2.1.3.3.6 AFM haute pression

Nous avons transféré par la méthode de LSi après 6,1 heures d'irradiation le film de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$  et pour une pression  $\pi = 30$  mN/m. Nous avons réalisé des images AFM topographique et en phase (Figure 9-55) et obtenu leur profil associé (Figure 9-56). Le fond de l'image AFM peut être attribué au substrat de silicium ou à une couche de liquide ionique. Une multicouche d'épaisseur 7,3 à 11,6 nm est observée dont le décalage de phase avec le substrat est d'environ  $3,9^\circ$ . Par son épaisseur, nous attribuons cette couche à celle du liquide ionique. Il n'est cependant pas possible d'affirmer avec certitude que cette couche contient de l'or ou non. Après 6,1 heures d'irradiation, la couche est désorganisée d'où la difficulté de caractériser plus finement les images AFM.

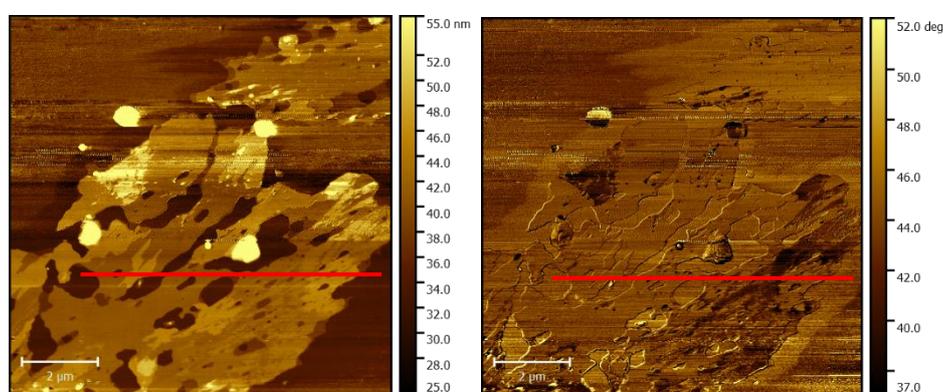


Figure 9-55 : Images AFM topographique (gauche) et de phase (droite) d'un film de  $([C_{20}mim]^+ [NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 30$  mN/m.

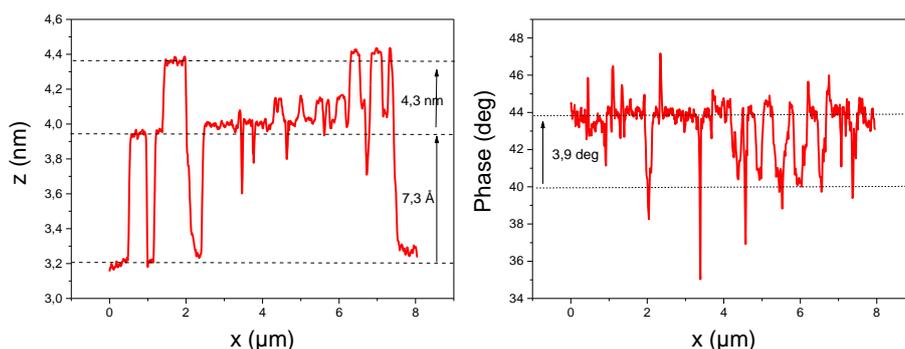


Figure 9-56 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) selon les directions repérées par les traits rouge sur l'image AFM présentée sur la Figure 9-55.

Nous avons transféré par la méthode de LSi un film de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$  et pour une pression  $\pi = 30$  mN/m, supérieure à celle du plateau de transition de phase, après 6,1 heures d'irradiation. Nous avons réalisé des images AFM topographique et en phase et obtenu leur profil associé (Figure 9-57). Le fond de l'image correspond au substrat de silicium silanisé. On observe des domaines d'épaisseur

d'environ 25 nm mais dont la phase n'est pas discernable avec celle du substrat silanisé. Ces domaines pourraient correspondre aussi bien à des multicouche de liquide ionique qu'à des agrégats de silane.

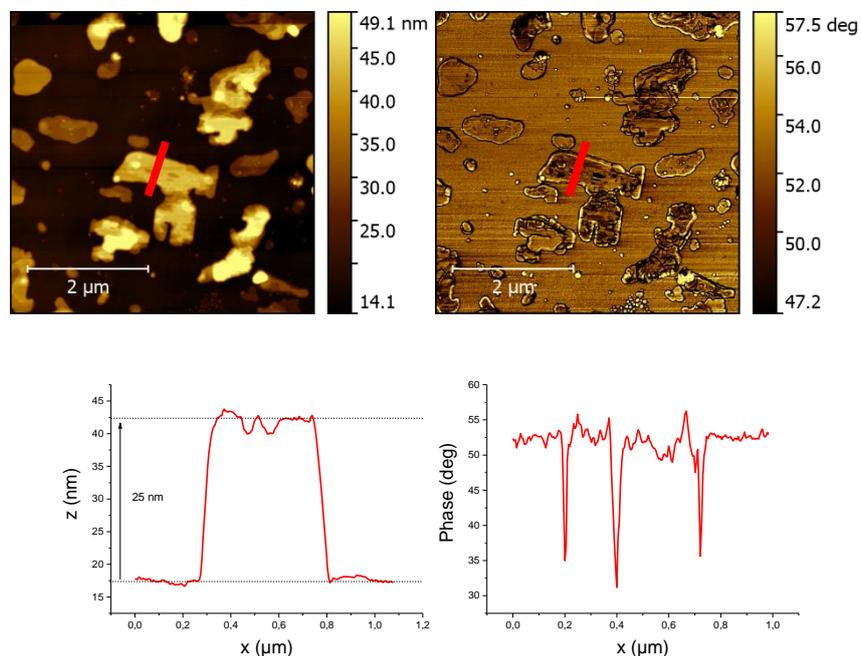


Figure 9-57 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge d'un film de  $[(C_{20}mim)^+[NTf_2]^-]_{CHCl_3}$  transféré par la procédure LSD pour un ratio  $R = 500$  à  $\pi = 30$  mN/m après 6,1 heures d'irradiation.

#### 9.2.1.4 $(LI)_{CHCl_3}$ et or pour $R=1000$

La Figure 9-58 montre l'isotherme et l'évolution de l'inverse de la compressibilité du film pour un ratio  $R = 1000$ .

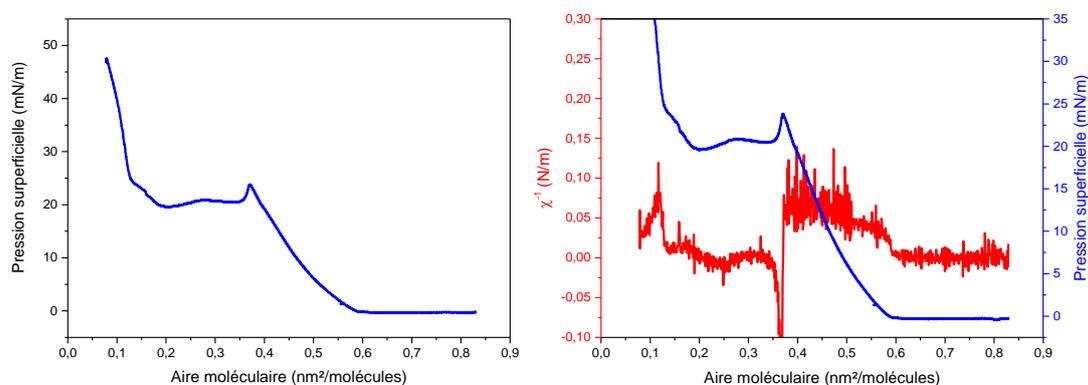


Figure 9-58 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) du  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  sur solution d'or pour un ratio  $R=1000$  à  $20^\circ C$ .

Pour les aires moléculaires supérieures à  $0,60 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ , la pression vaut  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  et la valeur de l'inverse de la compressibilité  $\chi^{-1} = 0 \text{ N/m}$  correspond à une transition de phase diluée vers une phase plus condensée.

A partir de  $0,60 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ , la pression de surface augmente jusqu'à une valeur de  $\pi = 24 \text{ mN/m}$  et une aire moléculaire de  $0,38 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ . L'inverse de la compressibilité a pour valeur  $\chi^{-1} = 0,062 \text{ N/m}$  (soit  $\chi = 16 \text{ m/N}$ ), correspondant à une phase liquide condensée.

A partir de l'aire moléculaire de  $0,38 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ , la pression chute, indiquant un plateau de transition de phase. La fin du plateau se situe à une pression de  $\pi = 20 \text{ mN/m}$  et une aire moléculaire de  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ .

Enfin, à partir de l'aire moléculaire  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ , la pression de surface augmente à nouveau jusqu'à  $\pi = 47,5 \text{ mN/m}$ , indiquant une nouvelle phase dont l'inverse de la compressibilité vaut  $\chi^{-1} = 0,014 \text{ N/m}$  (soit  $\chi = 71 \text{ m/N}$ ).

La valeur du lift-off est comparable à celle du liquide ionique déposé sur une sous-phase contenant des ions d'or à un ratio  $R = 500$ . En effet, le ratio  $R = 500$  est le ratio seuil à partir duquel l'ajout d'ions d'or ne modifie pas le comportement thermodynamique du film. Ainsi, il est possible que pour  $R = 1000$ , l'entièreté des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  présents dans la couche a été échangé avec les ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  présents dans la sous-phase. De la même manière que pour le ratio  $R = 500$ , l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  a été substitué par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  présent en sous-phase. Une autre hypothèse consiste encore une fois à supposer que la diminution de la valeur du lift-off peut être due à la formation de multicouches de liquide ionique. En effet, une diminution du lift off d'un facteur deux (de  $1,2 \text{ nm}^2/\text{molécules}$  à  $0,60 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ ) pourrait traduire un passage en bicouche. En phase liquide expansée, la compressibilité du film vaut  $\chi = 16 \text{ N/m}$ , ce qui est inférieure à celle du film de liquide ionique sur sous-phase d'eau ultra-pure déposé via le chloroforme ( $\chi = 25 \text{ m/N}$ ). La pression de collapse est aussi supérieure,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$  contre  $\pi = 18 \text{ mN/m}$  sur eau ultra-pure. Ainsi, comme pour les ratios  $R = 100$  et  $R = 500$ , l'ajout d'ions d'or stabilise la couche et l'effet peut être attribué à la substitution de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la couche.

Enfin, l'aire moléculaire de fin de plateau de transition de phase suggère que le film est passé en bicouche ( $\frac{0,38}{0,20} = 1,9$ ). Au-delà du plateau de transition de phase, le film est vraisemblablement formé par des bicouches de liquide ionique.

On étudie par des mesures de BAM une telle couche déposée sur une solution contenant des ions d'or à  $R = 1000$ .

#### 9.2.1.4.1 Microscopie à angle de Brewster

Les mesures BAM ont été réalisées pour des pressions allant de  $\pi = 0$  mN/m à  $\pi = 40$  mN/m (Figure 9-59) pour un film de Langmuir de liquide ionique sur une solution contenant des ions d'or correspondant à un ratio  $R = 1000$ .

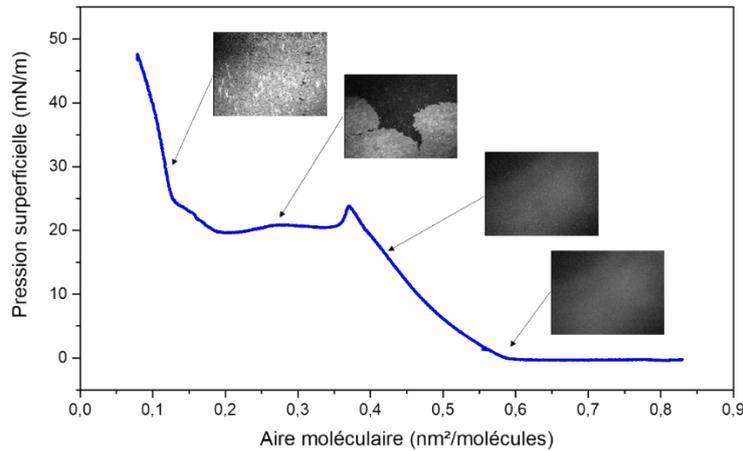


Figure 9-59 : Images BAM d'une couche de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 1000$ .

A pression nulle ( $\pi = 0$  mN/m), et donc avant le lift-off (Figure 9-60.a), l'image est une phase homogène qui correspond soit à la sous-phase soit à une monocouche du liquide ionique en phase LE. A une pression plus élevée,  $\pi = 18$  mN/m, avant le plateau de transition de phase (Figure 9-60.b), des petits domaines commencent à apparaître. Après le collapse et sur le plateau de transition de phase (Figure 9-60.c), des domaines plus larges de l'ordre de la centaine de micromètres apparaissent. Ces domaines sont bien plus étendus que pour les ratios précédents prouvant l'influence des ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  sur le film de liquide ionique. Après le plateau de transition de phase (Figure 9-60.d), l'interface est entièrement recouverte de domaines correspondant au liquide ionique. Des petits domaines bien plus claires pourraient ici correspondre à l'or introduit dans la sous-phase. Pour répondre à cette question, nous allons réaliser des transferts sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> avant toute irradiation du film.

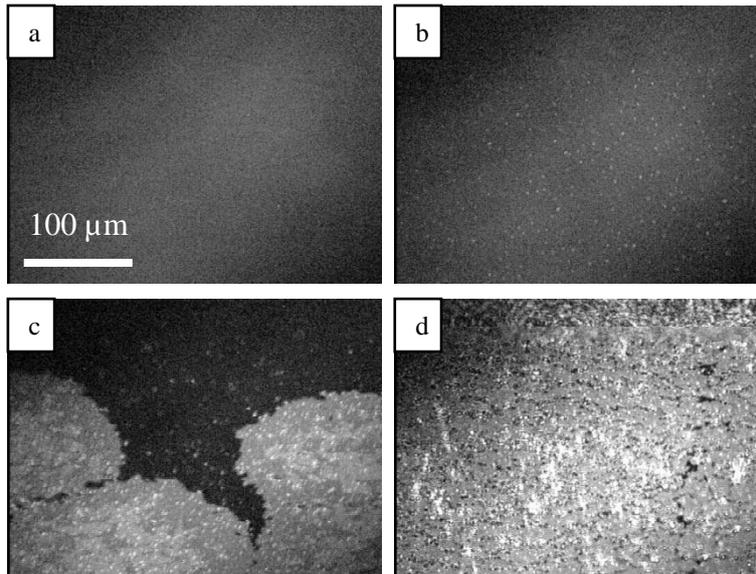


Figure 9-60 : Images BAM d'une couche de liquide ionique sur solution d'or pour un ratio de  $R = 1000$ . (a) : 0 mN/m, (b) : 15 mN/m, (c) 20 mN/m, (d) : 30 mN/m.

#### 9.2.1.4.2 Microscopie à force atomique

Nous avons réalisé des transferts par la méthode de LBi du film de liquide ionique sur une sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio de  $R=1000$  et pour deux différentes pressions,  $\pi = 12$  mN/m et 25 mN/m. Pour  $\pi = 12$  mN/m, la surface est homogène avec quelques défauts d'épaisseur variable, de l'ordre de 5 nm (Figure 9-62). L'homogénéité de la surface peut indiquer que la couche transférée couvre entièrement la surface ce qui confirme une couche de liquide ionique en phase liquide expansée.

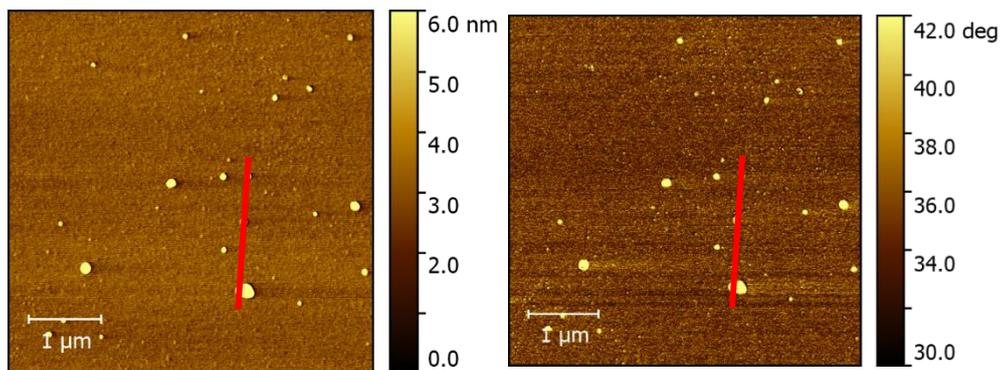


Figure 9-61 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de liquide ionique sur solution d'or pour un ratio  $R=1000$  et transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> à pression  $\pi = 12$  mN/m.

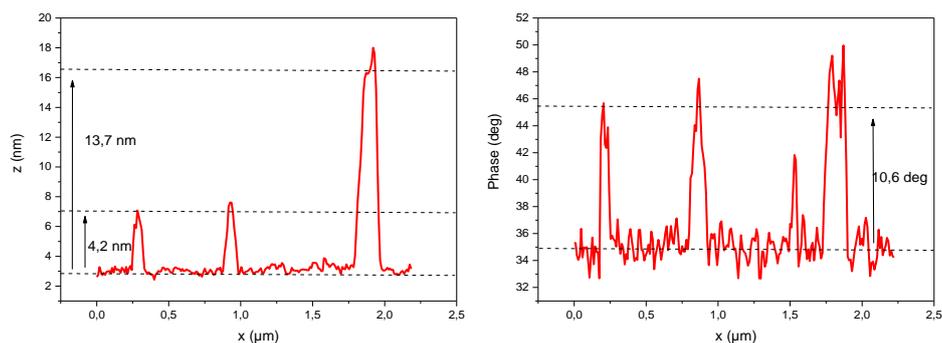


Figure 9-62 : Profils AFM d'un film de liquide ionique sur solution d'or pour un ratio  $R=1000$  pour  $\pi = 12$  mN/m. A gauche profil topographique et à droite profil de phase.

La Figure 9-63 présente le profil topographique et de phase d'un film de liquide ionique pour un ratio  $R = 1000$ , transféré sur un substrat de silicium  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  à une pression de 25 mN/m., Les profils correspondant aux images AFM (Figure 9-64) montrent l'existence de quatre différents domaines. Le premier qui correspond au fond de l'image peut être attribué au substrat de silicium ou à une couche homogène de liquide ionique. Le second, un domaine de 2,4 nm d'épaisseur dont la phase est décalée de  $9,6^\circ$  par rapport à celle du fond. L'épaisseur de ce domaine est inférieure à la longueur d'une molécule de liquide ionique ce qui suggère que les molécules y sont inclinées par rapport à la normale de l'interface. De plus, le décalage de phase par rapport au fond de l'image peut suggérer que ces domaines sont un mélange de liquide ionique et d'or. Le troisième domaine présente une épaisseur 3,5 nm et une phase décalée de  $10,1^\circ$  par rapport à celle du fond. Cette épaisseur est supérieure à la longueur d'une molécule de liquide ionique, mais cette phase est très proche de celle de la seconde couche de 2,4 nm d'épaisseur suggérant que ces domaines sont de même nature. Ainsi, nous l'attribuons à un mélange de liquide ionique et d'or. Enfin, on observe un domaine d'épaisseur d'environ 30 nm et dont la phase est décalée de  $4,4^\circ$  par rapport à celle du fond. Cette structure est différente des trois autres de par sa taille et sa phase ce qui suggère alors qu'il s'agit d'un domaine granulaire d'or.

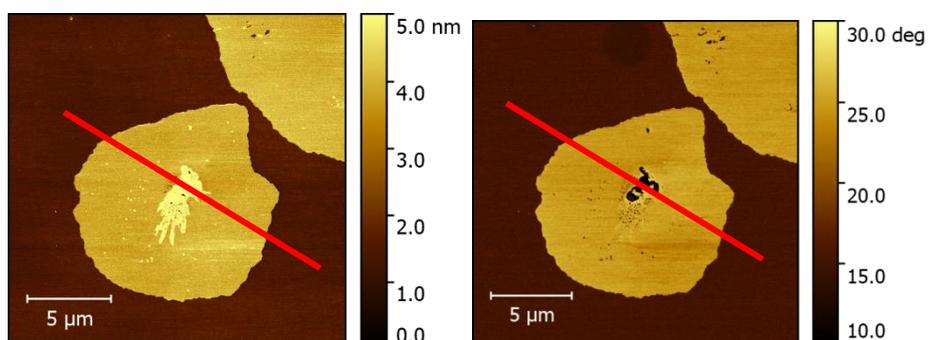


Figure 9-63 : Images AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de liquide ionique sur une solution d'or pour un ratio  $R=1000$  et transféré à  $\pi = 25$  mN/m. sur substrat  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ .

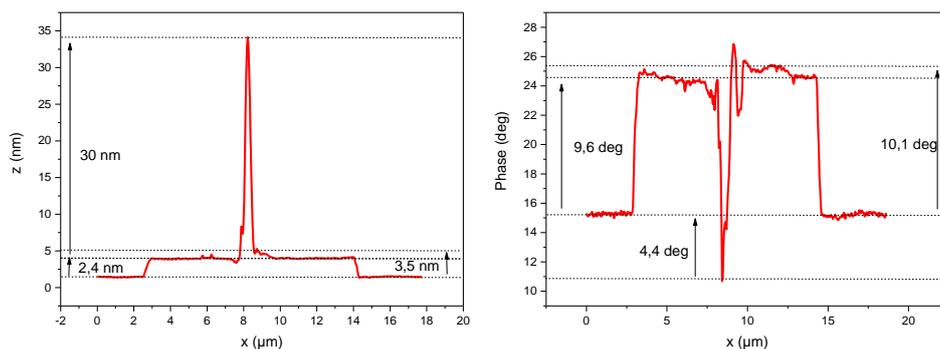


Figure 9-64 : Profils AFM d'un film de liquide ionique sur une solution d'or pour un ratio  $R=1000$  et transféré à  $\pi = 25$  mN/m. A gauche profil topographique et à droite profil de phase.

### 9.2.1.4.3 Caractérisation par rayons X

#### 9.2.1.4.3.1 Avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 12$ mN/m)

La couche de Langmuir étudiée consiste en un dépôt de  $70 \mu\text{L}$  de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  en solution dans le chloroforme à  $2 \text{ mM}$ , pour un ratio  $R = 1000$  (la concentration en ion d'or dans la sous-phase est de  $3,51 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ). Nous étudions ce système pour une pression de  $12 \text{ mN/m}$  inférieure à la pression de transition de phase, et une aire moléculaire égale à  $0,45 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ . L'irradiation de surface a été réalisée pendant  $6,1$  heures, au cours desquelles nous suivons l'évolution de la structure du film.

La Figure 9-65 présente le spectre de diffraction pour la gamme  $Q \in [25; 32] \text{ nm}^{-1}$ . Deux pics de diffraction sont observés à  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  avec  $\Delta Q = 0,25 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  avec  $\Delta Q = 0,36 \text{ nm}^{-1}$ . Ces pics correspondent respectivement aux pics (111) et (200) de la structure cubique face centrée de paramètre de maille  $0,408 \text{ nm}$  de l'or [129]. La forme en anneau indique que l'on est en présence d'une poudre de cristallites. L'ajustement des pics par une fonction Lorentzienne permet d'estimer la taille des cristallites à environ  $8 \text{ nm}$  ( $\frac{2}{0,25}$ ). Ces cristallites correspondent alors à des nanoparticules d'or. A cette pression, aucun pic lié à une éventuelle structure du liquide ionique n'a été observé. Nous étudions la formation de ces cristallites d'or au cours de l'irradiation (Figure 9-66). En début d'irradiation, le rapport de l'intensité des pics (200) et (111) vaut  $0,32$  et est inférieur à celui en volume, soit  $0,52$ . A l'issue de la radiolyse, ce rapport vaut  $0,07$ . Ainsi, cela suggère que les plans (111) sont l'orientation prédominante à l'interface et qu'au cours de l'irradiation, l'orientation préférentielle des nanoparticules tend à s'accroître.

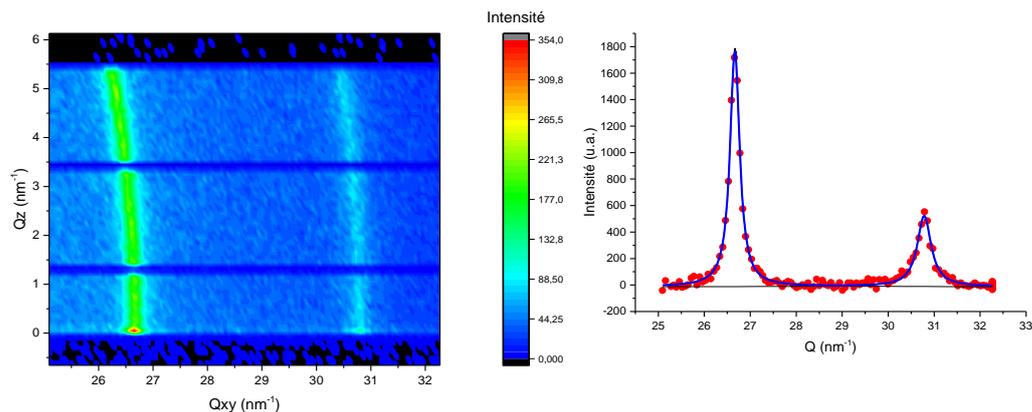


Figure 9-65 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité GIXD intégrée en Qz (droite) pour  $\pi = 12$  mN/m du film de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  sur solution d'or pour un ratio  $R = 1000$ .

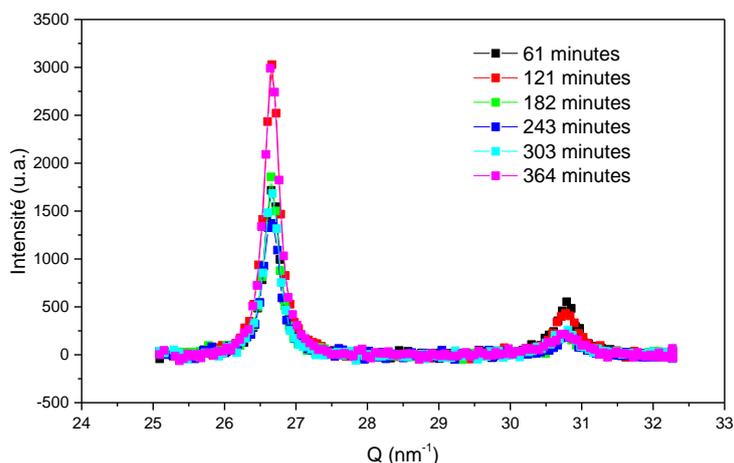


Figure 9-66 : Evolution de l'intensité du spectre de GIXD pour  $\pi = 12$  mN/m du film de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  sur solution d'or pour un ratio  $R=1000$ .

Au cours de l'irradiation, les pics de diffraction de la structure de l'or varient au cours du temps. Avant 1 heure d'irradiation, aucun pic de diffraction lié à l'or n'est visible. Entre 1 et 2 heures, le signal de l'or apparaît, le pic (111) augmente d'environ 63 % alors que le (200) diminue d'environ 7 %. Entre 2 et 4,1 heures, le pic (111) diminue de 52% et pour le (200) de 39 %. Enfin, le signal de diffraction augmente à nouveau entre 4,1 et 6,1 heures de 96 % pour le pic (111) et de 88 % pour le pic (200). La Figure 9-67 présente l'évolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur des pics (et donc de la taille des cristallites). On remarque une augmentation de la largeur du pic (200) au cours de l'irradiation, ce qui indique une diminution de la taille des cristallites de 6 nm à 3 nm. Le pic d'indice (111) reste constant au cours de l'irradiation, avec une taille caractéristique d'environ 8 nm. Ces dimensions confirment que les cristallites sont des nanoparticules.

La quantité d'or introduite dans la sous-phase de 400 mL est  $3,51 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 400 \text{ mL} = 1,4 \times 10^{-4} \text{ mol}$ . Ainsi, la quantité d'or en sous-phase vaut  $1,4 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 6,022 \times 10^{23} = 8,43 \times 10^{19}$  atomes d'or. La Figure 9-67 montre que pour le pic de diffraction (111) la taille caractéristique des nanoparticules est d'environ  $\frac{2}{0,24} = 8 \text{ nm}$  soit, dans le cas de l'approximation de la forme des nanoparticules comme étant sphérique, un volume de  $V_{\text{NPs}} = 268 \text{ nm}^3$ . La maille élémentaire à un volume de  $0,068 \text{ nm}^3$  et possède 4 atomes, Le nombre d'atomes d'or par nanoparticule est donc de  $\frac{268}{0,068} \times 4 = 15800$ . Alors la quantité maximale de nanoparticules pouvant être formée par radiolyse vaut  $\frac{8,43 \times 10^{19}}{15800} = 5,35 \times 10^{15}$ . La surface maximale d'une nanoparticule vaut  $S_{\text{NPs}}^{\text{max}} = \pi \left(\frac{8}{2}\right)^2 = 50 \text{ nm}^2$ . Lors de la radiolyse de surface, l'aire de la cuve était de  $441 \text{ cm}^2$ , ainsi, le nombre maximum de nanoparticules pouvant être à l'interface vaut  $\frac{441}{50 \times 10^{-14}} \times 0,92 = 8,11 \times 10^{14}$ . Ainsi, le nombre de nanoparticules d'or pouvant être formées est près de 6,5 fois supérieure au nombre de nanoparticules d'or pouvant couvrir la surface. Les fluctuations de l'intensité des pics de diffraction liées aux nanoparticules d'or peuvent être lié à un renouvellement permanent dans la formation de nanoparticules d'or au contact avec la couche.

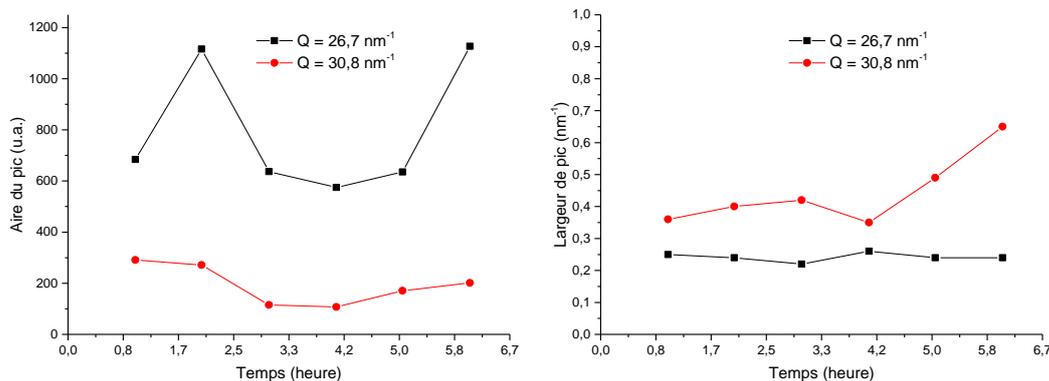


Figure 9-67 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et la largeur des pics au cours du temps.

#### 9.2.1.4.3.2 Fluorescence à $\pi = 12 \text{ mN/m}$

Nous avons effectué des mesures de fluorescence X d'une telle couche à une pression  $\pi = 12 \text{ mN/m}$  et pour une énergie de photon de  $8 \text{ keV}$  (annexe Figure 9-138). Nous avons étudié l'évolution des signaux de fluorescence de l'or, du chlore et du soufre pendant 6,1 heures d'irradiation (Figure 9-68). L'intensité du pic de l'or augmente de 17 % en 1,2 heures tandis que celle du chlore diminue de 30 % ce qui suggère la dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  et donc la formation de nanoparticules d'or. L'irradiation produit donc des nanoparticules d'or à l'interface pendant cette période. Simultanément, l'intensité du pic du soufre diminue de 20 % ce qui indique la migration d'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  en dehors de l'interface. Enfin à partir de 1,2 heures, le signal de fluorescence de l'or diminue de 15 % tandis que celui du chlore

augmente de 34 % jusqu'à 4,6 heures puis diminue de 35 %. La diminution du signal de l'or indique une baisse de la concentration des nanoparticules d'or, corroboré par la diminution du signal de diffraction des pics de la structure de l'or.

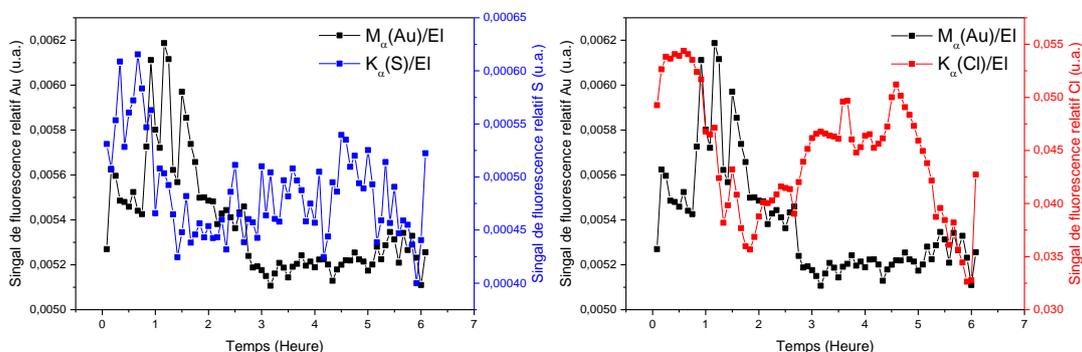


Figure 9-68 : Evolution de l'intensité des pics de fluorescence X de l'or, du soufre et du chlore au cours du temps pour  $\pi = 12$  mN/m.

#### 9.2.1.4.3.3 AFM pour $\pi = 12$ mN/m

La Figure 9-69 présente les images AFM en topographique et en phase du film de liquide ionique sur une solution d'or à  $R = 1000$  et transféré à 12 mN/m sur substrat de silicium par la méthode de Langmuir-Schaeffer inversé et après 6,1 heures d'irradiation. Les profils associés sont montrés Figure 9-70. Ainsi, on note la présence d'une monocouche d'épaisseur de 0,3 nm, dont la phase est décalée de  $9,2^\circ$  par rapport à celle du substrat de silicium. Cette couche est donc de nature différente de celle du substrat de silicium ce qui suggère qu'il s'agit d'un film organique. Enfin, des agrégats de 50 à 170 nm d'épaisseur, dont le décalage de phase par rapport au substrat de silicium vaut  $26,5^\circ$ , peuvent correspondre à des nanoparticules d'or formées par la radiolyse de surface.

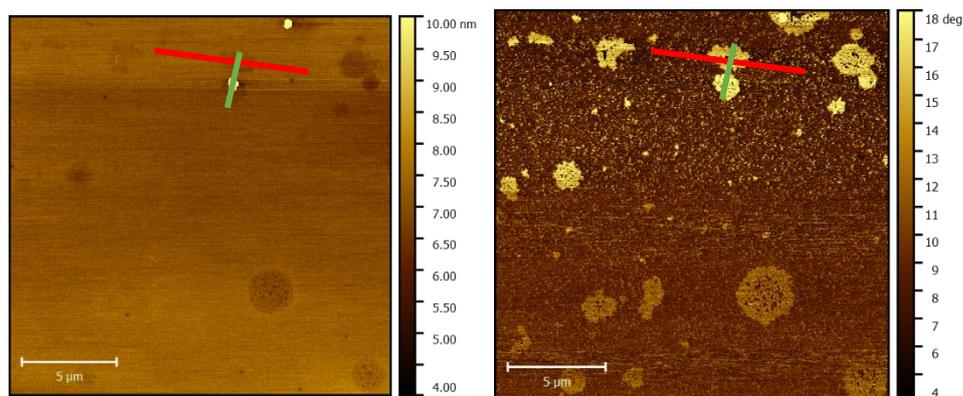


Figure 9-69 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de liquide ionique transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio  $R = 1000$  et à pression  $\pi = 12$  mN/m.

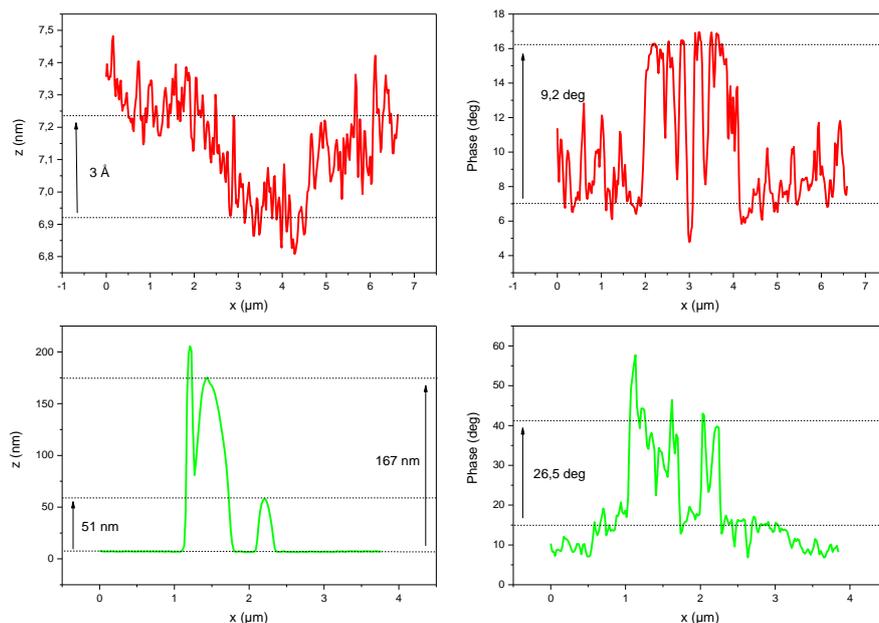
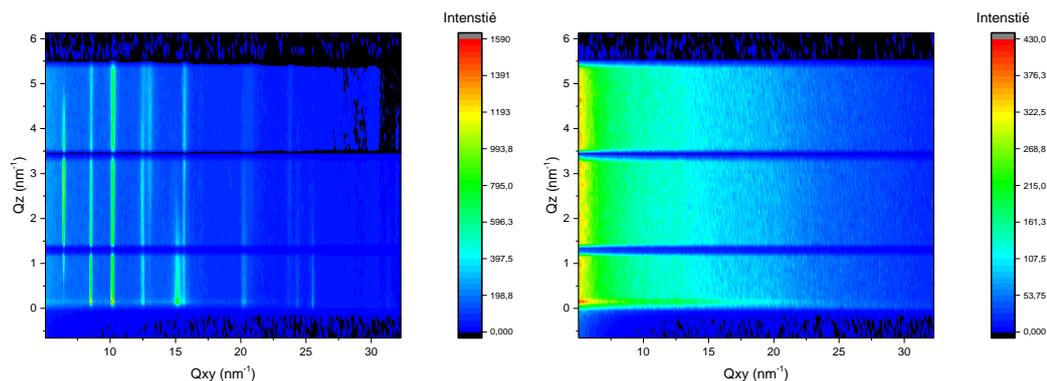


Figure 9-70 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de liquide ionique transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R=1000 et à pression  $\pi = 12$  mN/m.

#### 9.2.1.4.3.4 Après le plateau de transition de phase ( $\pi = 30$ mN/m)

La couche de Langmuir étudiée consiste en un dépôt de 106  $\mu\text{L}$  de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  en solution dans le chloroforme à 2 mM, le ratio étudié est  $R = 1000$  (la concentration en ion d'or dans la sous-phase est de  $5,30 \times 10^{-4}$  mol/L). Nous étudions ce système pour une pression de 30 mN/m, supérieure à la pression de transition de phase, et une aire moléculaire égale à  $0,12 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . L'irradiation a été réalisée pendant 6,1 heures. On étudie l'évolution de la structure du film pendant cette période.

A une pression de  $\pi = 30$  mN/m, 13 pics de diffraction sont détectés (Figure 9-71) après 13 minutes de radiolyse. A cette pression, les mesures de diffraction des rayons X précédentes pour  $R = 500$  ont montré l'apparition de ces deux mêmes structures à deux dimensions en monocouche. D'après l'évaluation du profil d'intensité des pics de diffraction en  $Q_z$  (annexe Figure 9-124 et Figure 9-125).



Structure	Indexation	$Q_{xy}(\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_{xy}(\text{nm}^{-1})$	$Q_z(\text{nm}^{-1})$	$\Delta Q_z(\text{nm}^{-1})$
G	(10)	6,50	0,04	2,79	2,44
	(20)	13,00	0,33	3,93	3,67
	(11)	15,10	0,32	0	3,36
	(31)	23,70	0,24	-	-
	(40)	25,50	0,13	0,45	2,22
	(22)	30,20	0,36	-	-
I	(20)	8,50	0,11	0	4,59
	(02)	10,20	0,10	0,52	3,89
	(12)	12,40	0,15	2,08	4,44
	(22)	15,70	0,22	-	-
	(04)	20,30	0,33	0	6,70
	(24)	24,40	0,40	0	8,32
	(44)	31,30	0,16	0	3,99

Figure 9-71 : GIXD « Mapping » en début d'irradiation (gauche) et en fin d'irradiation (droite) et tableau des pics d'un film de liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  sur solution d'or pour un ratio  $R=1000$  à une pression  $\pi = 30 \text{ mN/m}$ .

On note « G » la structure liée aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 6,50 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 13,00 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,10 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 23,70 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 30,20 \text{ nm}^{-1}$ . Nous évaluons son épaisseur à partir du profil d'intensité en  $Q_z$  pour le pic le plus intense, c'est-à-dire  $Q_{xy} = 6,50 \text{ nm}^{-1}$ . On obtient  $\Delta Q_z = 2,45 \text{ nm}^{-1}$ , indiquant une épaisseur de couche de  $e = 2,05 \text{ nm}$ , en accord avec une monocouche. Le maximum d'intensité de ce pic est à  $Q_z = 2,79 \text{ nm}^{-1}$  ce qui indique que les plans de diffraction de cette couche sont inclinés de  $t = 23^\circ$  par rapport à la normale à l'interface. Ainsi, dans le cas d'une chaîne alkyle pour cette structure, elle aurait comme longueur « d »:  $d = \frac{e}{\cos(t)} = 2,2 \text{ nm}$  ce qui suggère que cette couche correspond à une monocouche organique de liquide ionique formée par l'organisation d'une partie de la chaîne alkyle de 20 carbones. Ainsi, nous attribuons cette structure à celle d'une maille rectangulaire dont les pics sont indexés comme le montre le tableau Figure 9-71. Les paramètres de maille de cette structure rectangulaire 2D valent  $a_G = 0,973 \text{ nm}$  et  $b_G = 0,447 \text{ nm}$  pour une surface de maille de  $A_G = a_G \times b_G = 0,435 \text{ nm}^2$ .

On note ensuite « I » la structure en monocouche, attribuée à une structure organométallique coexistant avec la structure organique. Elle comprend les pics de diffraction  $Q_{xy} = 8,5 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 10,2 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 12,4 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,7 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 20,3 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 24,4 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 31,3 \text{ nm}^{-1}$ . Le profil en  $Q_z$  permet d'estimer une largeur moyenne des pics en  $Q_z$  à  $\Delta Q_z = 5,32 \text{ nm}^{-1}$ , soit une épaisseur de couche d'environ 1,04 nm. Nous indexons cette structure par une maille oblique 2D (Figure 9-71). Les paramètres de maille de cette structure oblique valent  $a_I = 1,617 \text{ nm}$ ,  $b_I = 1,347 \text{ nm}$  et  $\gamma(a_I, b_I) = 114^\circ$  pour une surface de maille de  $a_I \times b_I \times \sin(\gamma) = 1,990 \text{ nm}^2$ . On remarque la relation entre les structures G et I :  $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$ , ce qui indique une commensuration selon deux directions. Ainsi, la structure « I » reste une surstructure de « G ». Cette surstructure est donc identique à celle obtenue pour le film de  $(\text{LI})_{\text{CHCl}_3}$  pour le ratio  $R = 500$ .

L'évolution de cette couche a été étudiée pendant près de 6,1 heures d'irradiation (Figure 9-72). Après 3,4 heures, le signal de diffraction lié aux structures organométalliques « I » et organique « G » a diminué d'un facteur 15, suggérant une dégradation. A l'issue de ce temps d'irradiation, aucun pic de diffraction lié aux nanoparticules d'or n'est observable, indiquant que la déstructuration de la couche organique empêche la formation de nanoparticules d'or.

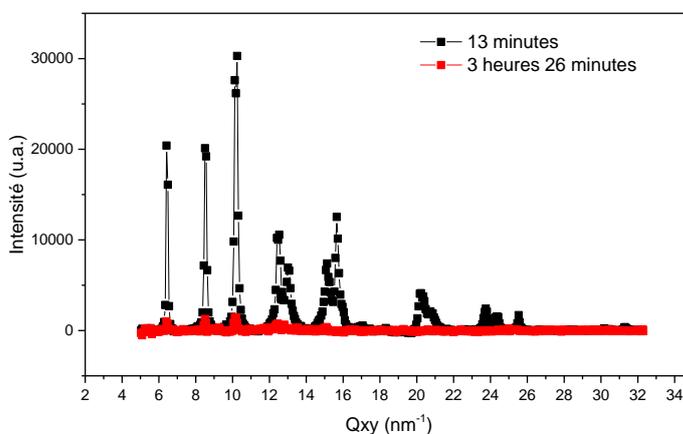


Figure 9-72 : Evolution du spectre GIXD pour  $\pi = 30 \text{ mN/m}$  du film de liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  déposé sur une solution d'or pour  $R=1000$ .

#### 9.2.1.4.3.5 Fluorescence à $\pi = 30 \text{ mN/m}$

Nous étudions par fluorescence des rayons X ce film pour une pression de  $\pi = 30 \text{ mN/m}$  (Figure 9-139). Tout comme à basse pression ( $\pi = 12 \text{ mN/m}$ ), différents pics de fluorescence sont observables et correspondent à l'or, au soufre, au chlore. Nous avons étudié leur évolution pendant l'irradiation (Figure 9-73). Au cours du temps, le signal de fluorescence de l'or diminue de 26 % tandis que le signal du soufre augmente de 32 % et le signal du chlore de 72 %. La diminution du signal de l'or peut être mise en corrélation avec la disparition des structures organique et organométallique (« G » et « I ») au cours de l'irradiation.

L'augmentation du soufre et du chlore traduit la migration des anions  $[\text{NTf}_2]^-$  et  $[\text{AuCl}_4]^-$  à l'interface. De plus, la disparition de la structure organométallique diminuerait l'épaisseur du film, permettant aux rayons X de pénétrer plus profondément dans la sous-phase et donnant accès aux anions proches de la surface. On remarque que le signal de l'or atteint sa valeur minimale après environ 3 heures d'irradiation. C'est également après 3,4 heures d'irradiation que les signaux des structures « G » et « I » disparaissent.

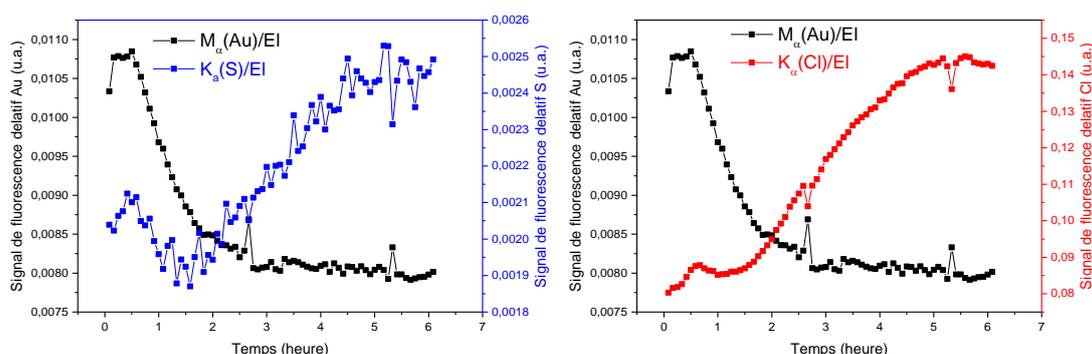


Figure 9-73 : Evolution de l'intensité des pics de fluorescence X de l'or, du soufre et du chlore au cours du temps pour  $\pi = 30$  mN/m.

#### 9.2.1.4.3.6 AFM haute pression $\pi = 30$ mN/m

La Figure 9-74 présente les images AFM en topographique et en phase du film de liquide ionique transféré sur substrat de silicium par la méthode de LSi pour une pression de 30 mN/m après 6,1 heures d'irradiation. Les profils associés sont montrés Figure 9-75. Le fond de l'image AFM correspond au substrat de silicium. On observe des domaines d'une épaisseur de 1 nm et dont le décalage de phase vaut  $3,5^\circ$  par rapport à celle du fond. Cela pourrait indiquer que ces domaines de liquide ionique et d'or correspondent aux destiges des structures organique « G » et organométallique « I » encore visibles en diffraction.

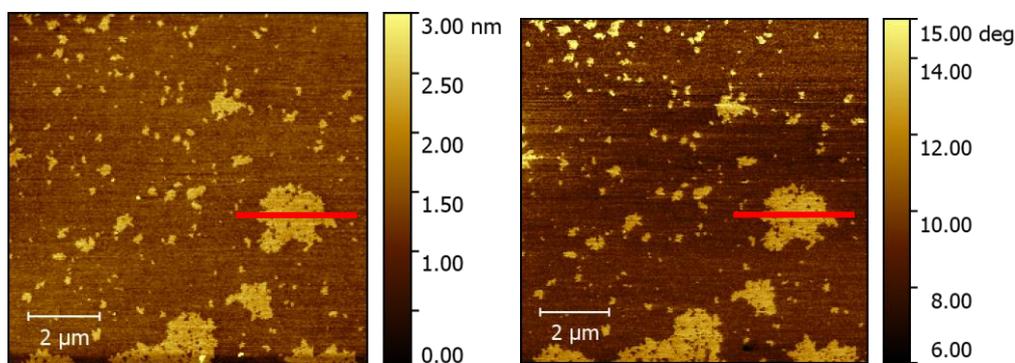


Figure 9-74 : Image AFM topographique (gauche) et phase (droite) du film de liquide ionique transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> pour un ratio R = 1000 et à pression  $\pi = 30$  mN/m

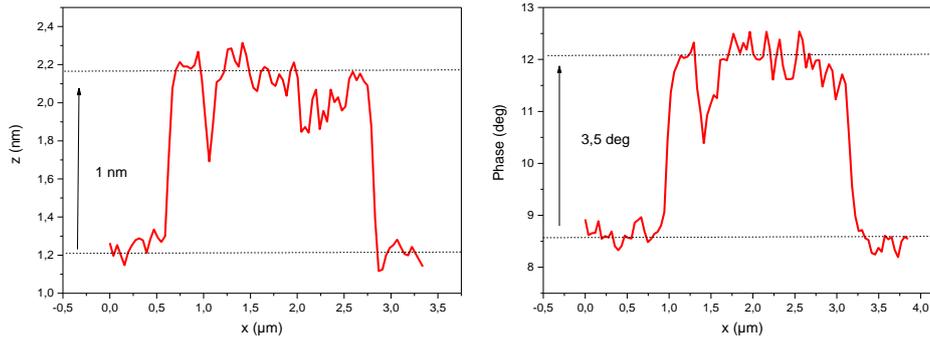


Figure 9-75 : Profils topographique (gauche) et de phase (droite) de l'image AFM du film de liquide ionique déposé sur une solution d'or avec un ratio  $R=1000$  et transféré sur substrat Si/SiO<sub>2</sub> à pression  $\pi = 30$  mN/m.

### 9.2.1.5 Discussions

Nous avons étudié le liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  déposé avec le solvant chloroforme sur une sous-phase contenant des ions d'or pour trois différents ratios :  $R = 100$ , 500 et 1000.

Quelque soit le ratio étudié, pour une pression inférieure à la pression de collapse, aucune structure liée à une organisation du liquide ionique n'est observée, ce qui indique que le film forme une monocouche en phase liquide expansée. Ces observations sont corroborées par les mesures d'AFM et de BAM. De plus, nous avons observé, en outre que l'irradiation par rayons X induit la formation de nanoparticules d'or (AuNPs) à l'interface (structure CFC, paramètre de maille  $a = 0,408 \text{ nm}^{-1}$ ). Pour un ratio  $R = 100$ , la taille de ces AuNPs est limitée à 5 nm en raison de la quantité d'or disponible en sous-phase. Pour un ratio supérieur ou égale à  $R = 500$ , cette taille atteint 8 nm, et la limitation est due à la profondeur de pénétration des rayons X dans la sous-phase.

Pour des pressions de surface supérieures à celle du plateau de transition vers le collapse, plusieurs régimes sont observés en fonction du ratio  $R$ . Il est alors possible que l'inorganisation de la couche permette la formation des nanoparticules d'or.

Pour  $R = 100$ , on observe la formation d'une structure en multicouche (structure lamellaire). Les chaînes alkyles  $y$  sont organisées sur une maille hexagonale 2D (c'est la structure « F ») de paramètre  $a_F = 0,474 \text{ nm}$ . Pendant l'irradiation de la surface, on observe la formation de nanoparticules d'or, puis après 2,4 heures d'irradiation, le signal de ces nanoparticules diminue concomitamment à l'apparition de deux nouvelles structures ordonnées. Nous les attribuons, pour la première, à une monocouche organique d'épaisseur 2,1 nm où les chaînes alkyle sont organisées selon une maille rectangulaire de paramètre de maille  $a_G = 0,895 \text{ nm}$ ,  $b_G = 0,462 \text{ nm}$  et  $A_G = 0,413 \text{ nm}^2$  (structure « G »), et pour la seconde, à un film organométallique avec une maille oblique de paramètres  $a_H = 1,329 \text{ nm}$ ,  $b_H = 0,843 \text{ nm}$ ,  $\gamma(a_H, b_H) = 107,2^\circ$  et  $A_H = 1,070 \text{ nm}^2$  (structure « H »). Le profil en  $Q_z$  de cette

structure ne permet pas d'en déduire son épaisseur. Au cours de l'irradiation, la structure « F » est remplacée par les structures « G » et « H ». Les structures « G » et « H » sont commensurables entre elles selon deux directions ( $b_H = 3b_G$  et  $2a_H = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$ ). L'évolution du signal de fluorescence montre un arrêt de la croissance de la concentration d'or à l'issue de 2,1 heures d'irradiation, les structures « G » et « H » apparaissant au bout de 2,4 heures d'irradiation. Ainsi, elles semblent alors être corrélées à la disparition des nanoparticules d'or. Si on considère la longueur de pénétration des rayons X sous l'interface avec l'air (environ 7 nm), l'épaisseur du film associé aux structures « H » et « G » (environ 8 nm) et l'épaisseur de la monocouche en phase LE, avant le collapse (environ la longueur d'une chaîne alkyle de 20 carbones : 2,6 nm). Alors  $e^{-\frac{8-2,6}{7}} = 50\%$  du signal pourrait atteindre la sous-phase entre avant et après le collapse du liquide ionique (annexe 9.4) et permettre la radiolyse de l'eau et la formation des nanoparticules d'or. Il semble que c'est la forte interaction entre les cations  $[C_{20}mim]^+$  et l'anion  $[AuCl_4]^-$  qui empêche la dissociation des ions d'or et la formation des nanoparticules.

Pour les ratios  $R=500$  et  $R=1000$ , nous n'observons pas de signal associé à la présence de nanoparticules d'or pendant l'irradiation. En revanche, nous observons la structure organique « G » d'épaisseur moyenne 2,3 nm formée par l'organisation des chaînes alkyles et inclinées de  $24^\circ$  par rapport à la normale à l'interface. Nous observons également une monocouche d'épaisseur moyenne 1,1 nm organisée selon une structure organométallique « I » avec une réseau oblique de paramètre de maille  $a_I = 1,615$  nm,  $b_I = 1,359$  nm,  $\gamma(a_I, b_I) = 114^\circ$  et  $A_I = 2,005$  nm<sup>2</sup>. Il est à noter qu'il y a un facteur deux entre le paramètre de maille de la structure « H »  $b_H$ , le paramètre de maille de la structure « I »  $a_I$  et l'aire formée par les réseaux I et H. Ainsi les structures « H » et « I » sont équivalentes. De la même manière, les structures organique « G » et organométallique « I » sont commensurables entre elles, et « I » forme une surstructure de « G » en multicouche (structure lamellaire) d'une épaisseur d'environ 12 nm. Ces structures peuvent être à l'origine de la non formation de nanoparticules à l'interface. Si on considère la longueur de pénétration des rayons X sous l'interface avec l'air (environ 7 nm), l'épaisseur du film associé aux structures organique et organométallique (environ 12 nm), et la taille d'une molécule en phase liquide expansée avant collapse (environ 2,6 nm), alors, de la même manière que précédemment,  $e^{-\frac{12-2,6}{7}} = 26\%$  du signal entre avant et après le collapse du liquide ionique pourrait atteindre la sous-phase et permettre la radiolyse de l'eau et la formation des nanoparticules d'or. Ainsi, il semble que c'est là aussi la forte interaction entre les cations  $[C_{20}mim]^+$  et l'anion  $[AuCl_4]^-$  qui empêche la dissociation des ions d'or et la formation des nanoparticules. Un schéma des différentes organisations est présenté Figure 9-76.

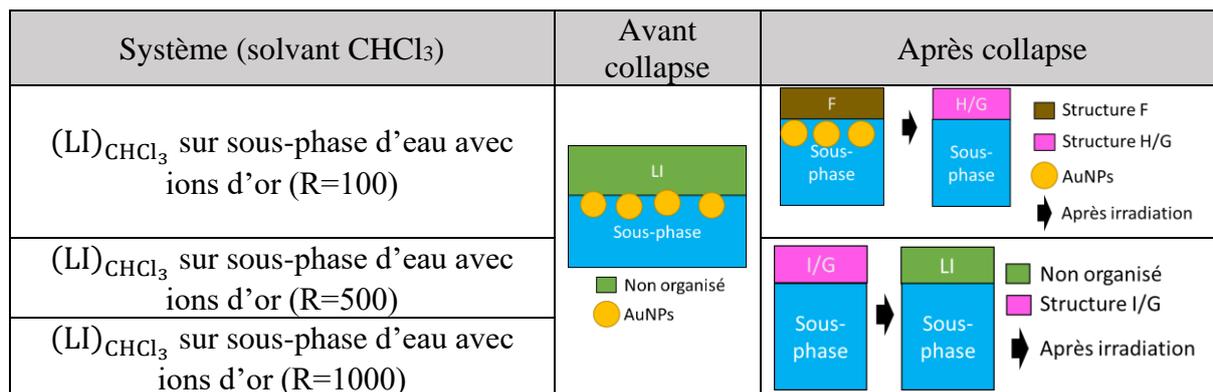


Figure 9-76 : Schéma de l'organisation de couche de liquide ionique [C<sub>20</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> déposé avec le solvant chloroforme sur une solution d'or pour R = 100, 500 et 1000.

Il semble que le ratio R influe sur la cinétique de formation des structures organique et inorganique citées précédemment. En effet, à haute pression, pour le ratio R = 100, les structures organique et inorganique apparaissent à l'issue de 2,4 heures d'irradiation tandis que pour les ratios R = 500 et R = 1000, ces structures organique et inorganique sont présentes dès les premiers temps d'irradiation.

Pour finir, afin de déterminer plus précisément la formation de cette couche organométallique, nous avons effectué des mesures de diffusion diffuse hors spéculaire des rayons X en incidence rasante (GIXOS). L'expérience de diffusion des rayons X hors spéculaire, ou diffusion diffuse, a été théorisée par Mora [131] dans le but d'étudier les fluctuations de hauteur de surfaces liquides. La longueur d'onde des rayons X est particulièrement adaptée aux échelles caractéristiques des phénomènes aux interfaces air-eau. L'expérience consiste à placer sous un faisceau parallèle de rayons X une surface liquide sur laquelle a été déposé un film moléculaire, puis de mesurer le nombre de photons diffusés se propageant en direction d'un détecteur situé derrière cette surface liquide. La diffusion diffuse est alors mesurée hors du plan d'incidence, c'est-à-dire,  $\psi_{sc} \neq 0$  où  $\psi_{sc}$  est l'angle entre le faisceau réfléchi de manière spéculaire et une direction de diffusion hors spéculaire et il est situé dans le plan de l'interface. La diffusion diffuse correspond à l'interaction entre le faisceau incident de rayons X et la surface (Figure 9-77).

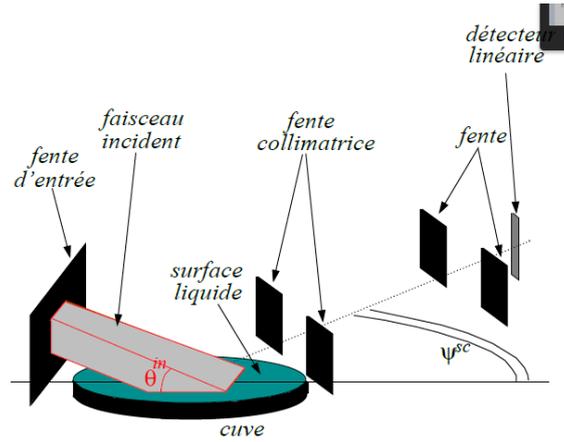


Figure 9-77 : Schéma d'un montage de diffusion diffuse :  $\psi_{sc} = 0$  correspond au cas d'une direction spéculaire et  $\psi_{sc} \neq 0$  au cas d'une diffusion diffuse (hors spéculaire). En diffusion diffuse, le détecteur est immobile.

La mesure de l'intensité diffusée hors spéculaire fournit des informations sur l'interaction entre les rayons X et la surface. Dans certains cas, lorsqu'un film forme un cristal bidimensionnel, des phénomènes de diffraction peuvent avoir lieu.

Sans rentrer dans les détails du calcul établi par Mora [131], la section efficace de diffusion d'une surface  $d\sigma/d\Omega$  est définie comme le rapport entre le nombre de photons diffusés dans un angle solide  $d\Omega$  par unité de temps sur le nombre de photons traversant une unité d'aire de section droite du faisceau incident par unité de temps. Mora montre par le calcul que l'expression complète de la contribution interfaciale à la section efficace de diffusion diffuse est proportionnelle à une composante liée à la distribution électronique de l'interface en l'absence de fluctuation, ainsi qu'à une composante liée à des hétérogénéités latérales comme des fluctuations thermiques, des corrélations dans le plan ou des ondes capillaires :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \underbrace{\left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \delta\rho_{\text{flat}}(\mathbf{q}_z) \right|^2}_{\text{surface sans fluctuation}} \times \underbrace{\int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} (e^{|\mathbf{q}_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle} - 1)}_{\text{Hétérogénéités latérales}}$$

Où  $\rho_{e2}$  et  $\rho_{e1}$  sont les densités électroniques moyennes des milieux de part et d'autre de l'interface,  $\delta\rho_{\text{flat}}(\mathbf{q}_z)$  est la distribution électronique de l'interface en l'absence de fluctuations,  $q_z$  la composante normale à l'interface du vecteur de transfert et  $q_{\parallel}$  la composante parallèle à l'interface,  $\mathbf{r}_{\parallel}$  représente la position d'un point diffuseur sur l'interface, et  $\zeta$  est définie par  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) = z$ , avec  $z$  un point sur l'axe normale à l'interface (Figure 9-78).

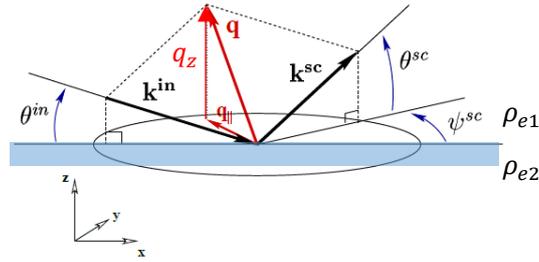


Figure 9-78 : Géométrie expérimentale,  $\theta^{in}$  est l'angle d'incidence du faisceau incident de vecteur d'onde  $k^{in}$  et  $\theta^{sc}$  et l'angle de diffusion du faisceau diffusé de vecteur d'onde  $k^{sc}$ .

La grandeur mesurée par un détecteur étant l'intensité diffusée, on peut relier la section efficace de diffusion à l'intensité par une première approximation [131] :

$$I = \text{flux incident} \times \frac{d\sigma}{d\Omega} \times \text{angle solide}$$

Contrairement aux expériences de réflectivité, la diffusion hors-spéculaire est plus rarement utilisée en raison de la complexité de sa théorie de diffusion, qui est bien plus ardue que la simple théorie de Parratt et compliquant ainsi l'analyse des résultats.

Ces mesures sont un préliminaire pour l'étude des profils de densité électronique de films de liquide ionique déposés avec du chloroforme sur une solution d'ions d'or. Nous avons irradié la couche déposée pour  $R = 100$  et  $R = 500$  et pour différentes pressions pendant près de 8 heures. Nous comparons ces mesures à celles réalisées sur le film de liquide ionique déposé avec du chloroforme sur eau ultrapure et pour des pressions équivalentes ( $\pi = 14$  mN/m et  $\pi = 25$  mN/m). Ces mesures sont présentées Figure 9-79 et étudiées de manière sommaire.

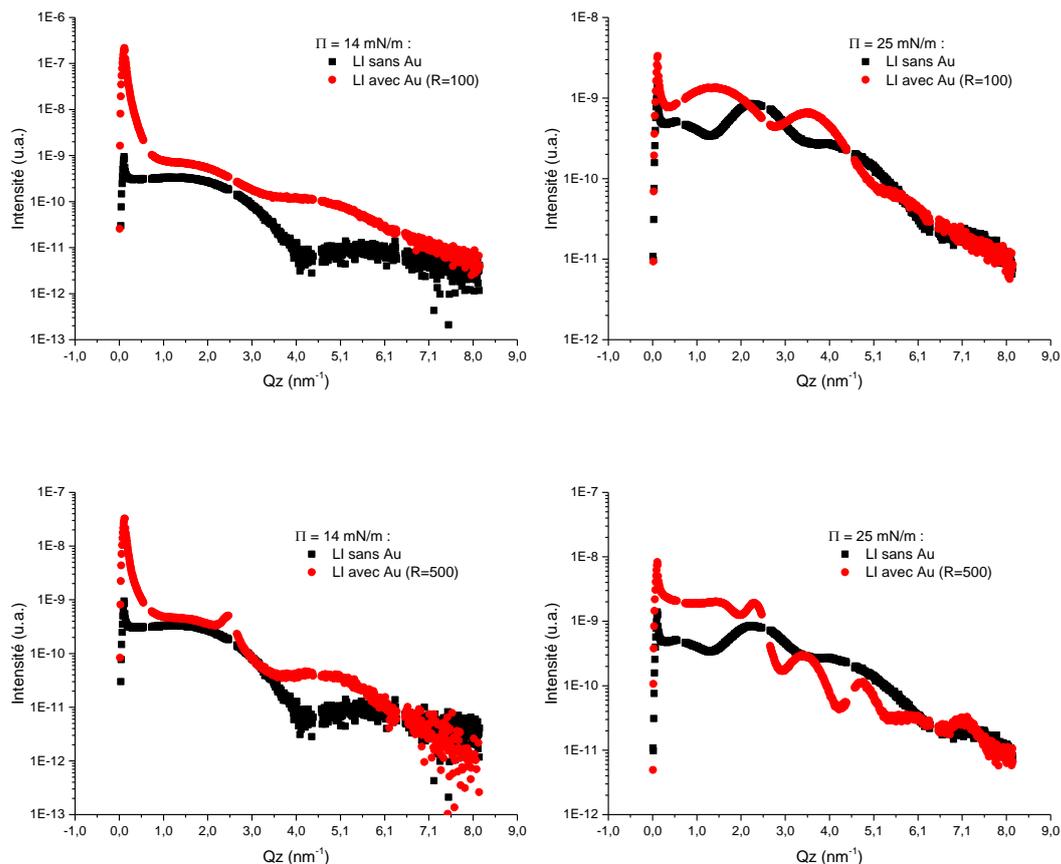


Figure 9-79 : Spectres de GIXOS de films de liquide ionique déposé avec le solvant chloroforme, une sous-phase d'eau ultra-pure ou de solution d'ions d'or et pour deux pressions différentes ( $\pi = 14$  mN/m et  $\pi = 25$  mN/m).

Pour un ratio  $R = 100$ , le spectre GIXOS présenté Figure 9-79 indique via la périodicité des oscillations une épaisseur du film plus importante pour le liquide ionique déposé sur solution d'or que sur eau ultra pure. Cette différence d'épaisseur peut être due à la présence de nanoparticules d'or à l'interface. Pour un ratio  $R = 500$ , le spectre GIXOS montre également, via la périodicité des oscillations, une épaisseur plus importante pour le liquide ionique sur solution d'or que sur eau ultra pure. On observe de plus pour le film déposé sur solution d'or la présence d'un pic de diffraction en  $Q_z = 2,50 \text{ nm}^{-1}$  indiquant une distance entre plans diffractants de  $2\pi/2,5 = 2,51 \text{ nm}$ . Cette distance correspond à la taille d'une chaîne alkyle de 20 carbones, indiquant l'apparition d'une structure lamellaire du liquide ionique à l'interface. Ainsi, l'étude plus approfondie des spectres GIXOS pourrait permettre d'étudier l'épaisseur des films organique et organométallique formés par le liquide ionique et les ions d'or. Cette méthode permettra de déterminer les épaisseurs, les densités et les rugosités du film tout en limitant la pénétration des rayons X à quelques nanomètres ce que ne permet pas la réflectivité qui nécessite d'utiliser des incidences supérieures à l'angle critique, et donc de pénétrer dans la sous-phase.

Dans la suite, nous allons étudier le film de liquide ionique dans le solvant NMP en présence d'ions d'or. En effet, le NMP ayant une influence sur les structures formées par le liquide ionique, il pourrait modifier les interactions entre le liquide ionique et l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

### 9.2.2 Le liquide ionique dans le NMP en présence d'or

Mirdamadi Esfahani et al. [122] ont montré que le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) est un milieu approprié pour la synthèse de nanoparticules d'or en forme d'étoile dans les conditions ambiantes sans irradiation. Le NMP joue alors le rôle d'agent complexant et réducteur de manière simultanée. Comme le NMP est un solvant commun à l'oxyde de graphène et au liquide ionique, il sera utilisé pour réaliser des films mixtes. Il est donc nécessaire d'étudier les éléments purs en présence d'ions d'or en sous-phase en utilisant le NMP comme solvant de dépôt. Dans cette partie, nous étudierons le film de Langmuir du liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  (de concentration  $C_{\text{LI}} = 0,056 \text{ mM}$ ) et déposé sur une solution d'ions d'or pour différents ratios,  $R = 100$  et  $R = 500$  en présence d'éthanol ( $C_{\text{éthanol}} = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ).

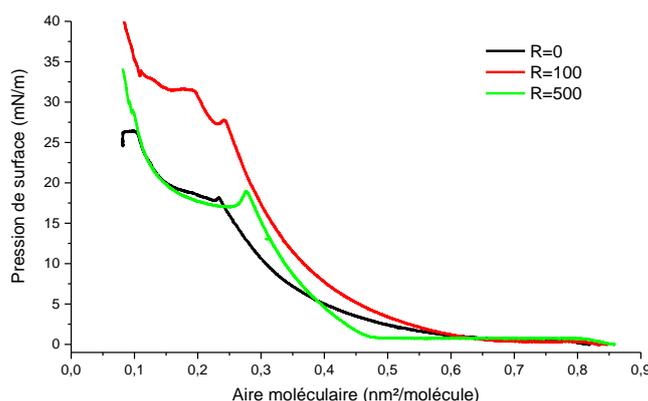


Figure 9-80 : Isotherme de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  déposé à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour différents ratios et à température constante de 20°C.

Les isothermes des films présentées Figure 9-80 montrent une dépendance du comportement thermodynamique en fonction de la quantité d'or. Il n'y a pas de variation discernable des aires du lift-off entre le ratio  $R = 100$  ( $A_{\text{lift-off}} = 0,66 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ) et le film sur eau pure ( $A_{\text{lift-off}} = 0,65 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ). Cependant, la variation de l'aire de lift-off observée entre le ratio  $R = 0$  et  $R = 500$  vaut  $0,65/0,48 = 1,35$ . Si on compare cette variation à celle du film  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$ , elle vaut 1.82 pour ce même ratio. Cet écart peut être le signe de la présence de NMP résiduel à l'interface qui réagit avec une partie des ions d'or en sous-phase réduisant la quantité d'ions d'or accessible à l'interface [122]. Cependant, nous retrouvons le même comportement que le film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  sur une sous-phase d'eau contenant des ions d'or.

Pour le ratio  $R = 100$ , la pression augmente de 50% (27/18) traduisant la stabilisation du film par la présence d'or. Cette variation de pression est nettement supérieure à celle du film de

$([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  sur une sous-phase pour le même ratio ( $\pi = 27$  mN/m contre  $\pi = 23$  mN/m). Or, comme nous l'avons montré dans la partie, l'utilisation du NMP comme solvant de dépôt n'influence pas la pression de collapse du film. Donc cette nette augmentation de pression ne semble pas être un effet dû au solvant de dépôt NMP. Cependant, il est possible qu'un effet encore inconnu entre les ions d'or et le NMP à l'interface avec le film soit la cause de ce phénomène de hausse de pression de collapse. La présence d'un second collapse à une aire de  $0,20$  nm<sup>2</sup>/molécule et à une pression de  $32$  mN/m traduirait là aussi la substitution partielle des anions.

Enfin, pour le ratio  $R = 500$ , la pression est similaire à celle du film pur déposé via le solvant NMP mais l'aire de collapse est supérieure de 22% ( $0,28/0,23$ ) traduisant une orientation différente possible de l'anion  $[AuCl_4]^-$  (la variation de la surface d'occupation de l'anion en fonction de son orientation est d'environ 20%).

On se propose alors d'étudier dans la suite plus en détails l'influence d'ions d'or dans la sous-phase sur un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$ .

### 9.2.2.1 $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$ et or pour $R=100$

La première étude consiste à caractériser le comportement thermodynamique du film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  et déposé sur une solution d'or pour un ratio  $R=100$  (concentration en sous-phase  $0,032$  mol/L). Toutes des mesures ont été faites avec une solution de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  de concentration  $0,057$  mM (soit  $0,036$  mg/mL) pour un volume déposé de  $680$   $\mu$ L. Cette solution a été déposée dans une cuve de Langmuir d'une aire maximale de  $196$  cm<sup>2</sup> et l'isotherme a été réalisé à  $20^\circ$ C pour une vitesse de compression de  $3$  cm<sup>2</sup>/min (Figure 9-81).

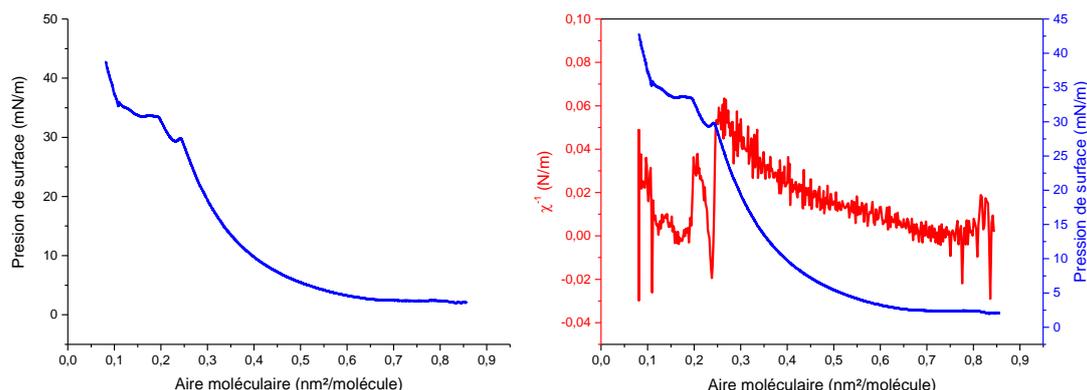


Figure 9-81 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) à  $20^\circ$ C du  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$ .

La pression de surface et l'inverse de la compressibilité sont nulles pour des aires moléculaires supérieures à  $0,66 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Cela correspond à un plateau de transition de phase entre une phase diluée et une phase plus condensée.

A partir de l'aire moléculaire  $0,66 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression augmente jusqu'à une valeur de  $27 \text{ mN/m}$  pour une aire moléculaire de  $0,24 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ . Cette phase correspond à une phase liquide expansée.

A partir de l'aire moléculaire  $0,24 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression se stabilise à  $30 \text{ mN/m}$ . Ce court plateau de transition de phase se termine à l'aire moléculaire de  $0,23 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ .

A partir de l'aire moléculaire  $0,23 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ , la pression augmente jusqu'à atteindre  $33 \text{ mN/m}$  à une aire moléculaire de  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ .

De  $0,20 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  jusqu'à  $0,11 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression de surface est stable à  $33 \text{ mN/m}$  et le film est sur un plateau de transition de phase. A partir de  $0,11 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression augmente jusqu'à une valeur de  $45 \text{ mN/m}$ .

La valeur du lift-off pour un ratio  $R = 100$  est similaire à celle observée un film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  déposé sur eau pure ( $A_{\text{Lift-off}} = 0,66 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  et  $A_{\text{Lift-off}} = 0,65 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ). Les aires moléculaires de collapse sont aussi identiques ce qui suggère une faible substitution de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  du liquide ionique avec l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  présent dans la sous-phase. Cependant, la pression de collapse est 44% supérieure à celle du film déposé sur eau ultra-pure ( $\pi_{\text{collapse}} = 27 \text{ mN/m}$  contre  $\pi_{\text{collapse}} = 19 \text{ mN/m}$  pour le film déposé sur eau ultra-pure) ce qui indique que la combinaison d'ions d'or et de NMP stabilise le film à l'interface.

Les mesures BAM qui suivent permettront de distinguer une éventuelle modification de l'organisation du film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  due à la présence de NMP ou des ions d'or dans la couche de liquide ionique.

#### **9.2.2.1.1 BAM**

Des mesures BAM du film de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  sur une solution d'or de ratio de  $R = 100$  et à température constante de  $20^\circ\text{C}$  ont été réalisées (Figure 9-82).

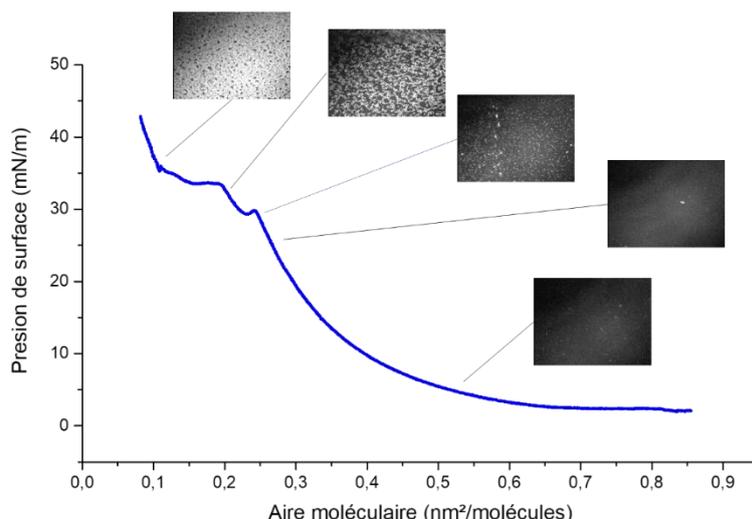


Figure 9-82 : Images BAM lors de la compression d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 100$ .

Avant le lift-off, c'est-à-dire à une pression proche de zéro (Figure 9-83.a), on observe une image homogène qui peut être attribuée à la surface de l'eau ou à une phase homogène de liquide ionique en phase LE. Après compression et augmentation de la pression, on observe juste avant le collapse, pour une pression de  $\pi = 26$  mN/m (Figure 9-83.b), une coexistence de domaines gris et sombres ce qui indique le début de la transition de phase. A la fin du plateau, et avec l'augmentation de la pression, ces domaines ne grandissent pas, mais augmentent en nombre et en densité (Figure 9-83.b, c et d). Ces domaines sont similaires à ceux observés en BAM à ce ratio pour le  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  sur sous-phase d'eau contenant des ions d'or, mais différents de ceux formés par le film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur de l'eau ultrapure.

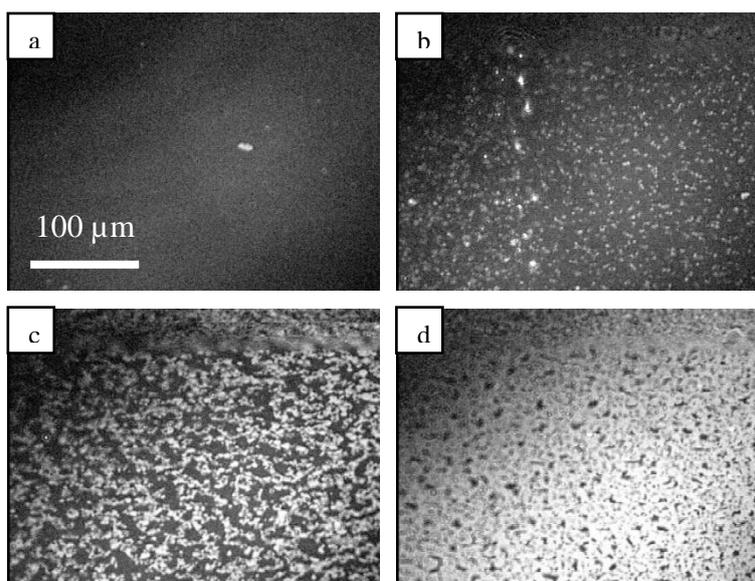


Figure 9-83 : Image BAM d'un film de Langmuir de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur solution d'or pour un ratio de  $R = 100$ . (a) : 0 mN/m, (b) : 26 mN/m, (c) 33 mN/m et (d) : 36 mN/m.

### 9.2.2.1.2 Caractérisation par rayons X

#### 9.2.2.1.2.1 GIXD avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 15$ mN/m)

Le film de Langmuir étudié consiste en un dépôt de 1800  $\mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  à 0,057 mM, le ratio étudié est  $R=100$  (la concentration en ions d'or dans la sous-phase est alors de  $2,56 \times 10^{-4}$  mol/L). Le système est étudié à une pression de  $\pi = 15$  mN/m, soit une aire moléculaire de  $0,33 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , c'est-à-dire pour une aire de cuve de  $426 \text{ cm}^2$ . La couche a été irradiée pendant 6,6 heures. On étudie l'évolution des structures formées par le film pendant cette période.

La Figure 9-84 présente le spectre de diffraction pour une gamme de  $Q \in [25; 32] \text{ nm}^{-1}$ . Deux pics de diffractions à  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 0,58 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$   $\Delta Q = 1,47 \text{ nm}^{-1}$  sont observés et indexés respectivement (111) et (200) dans la maille cubique face centré de paramètre de maille  $a = 0,408$ . La répartition de l'intensité diffractée dans le plan  $Q_{xy} - Q_z$  montre que ces pics sont des anneaux, signature d'une poudre de cristallites. L'ajustement des pics permet d'estimer la taille de ces cristallites à près de  $3 \text{ nm}$  ( $\frac{2}{0,58}$ ). Elles sont donc des nanoparticules d'or. Aucun autre pic lié à une structure formée par le liquide ionique n'est observé.

Nous étudions donc la formation de cette structure de l'or, vraisemblablement formée par radiolyse de surface, au cours de l'irradiation (Figure 9-85). En début d'irradiation, le ratio entre les pics (200) et (111) vaut 0,14 et est inférieur à celui de l'intensité en volume soit 0,52. A l'issue de la radiolyse, ce rapport vaut 0,17. Ainsi, cela suggère que les plans (111) sont l'orientation prédominante à l'interface mais qu'au cours de l'irradiation, l'orientation préférentielle tend à diminuer.

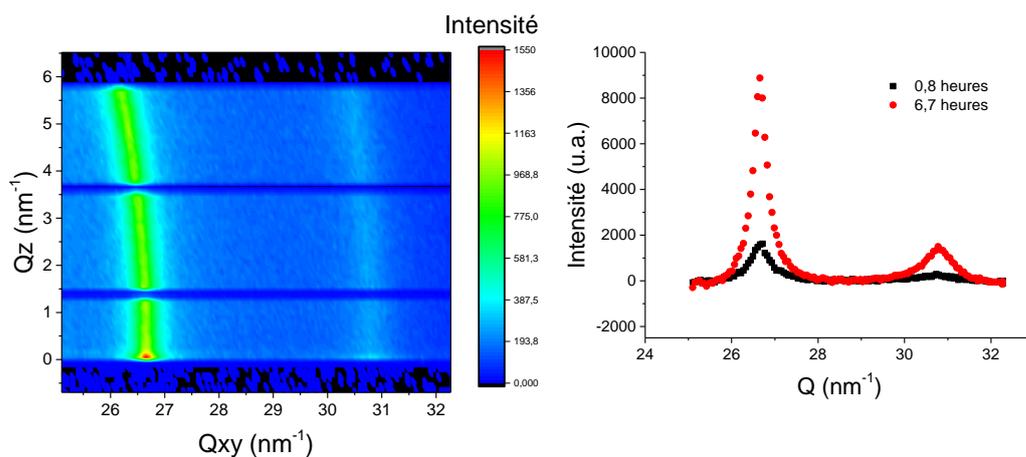


Figure 9-84 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité intégrée en  $Q_z$  (droite) pour  $\pi = 15$  mN/m du film de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  déposé sur une solution d'or pour un ratio  $R = 100$ .

Au cours de l'irradiation, l'intensité des pics de diffractions croît d'un facteur 9,8 indiquant l'augmentation de la quantité de cristallites. La largeur des pics diminue d'environ 29 % ce qui suggère une augmentation de leur taille. En effet, au bout d'environ 2,2 heures d'irradiation, la taille passe d'environ 3 nm à 5 nm soit une augmentation de l'ordre de 40 % pour se stabiliser ensuite (Figure 9-85). Cet arrêt de la croissance des nanoparticules peut être dû soit à un manque d'ions d'or dans la sous-phase, soit à des contraintes imposées par la couche de Langmuir en surface. Nous allons étudier la quantité d'or à l'interface pour comprendre le mécanisme.

La quantité d'or introduite dans la sous-phase de volume 400 mL est  $2,56 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \times 400 \text{ mL} = 1,02 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Ainsi, la quantité d'or en sous-phase vaut  $1,02 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 6,022 \times 10^{23} = 6,14 \times 10^{19}$  atomes d'or. La largeur du pic de diffraction (111) permet de donner la taille caractéristique des nanoparticules, elle vaut alors environ  $\frac{2}{0,41} = 5 \text{ nm}$  à 2,2 heures d'irradiation soit dans le cas de nanoparticules sphériques un volume de  $V_{\text{NPs}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{5}{2}\right)^3 = 65 \text{ nm}^3$ . D'après le paramètre de maille obtenue précédemment, sachant que la maille élémentaire a un volume de  $0,068 \text{ nm}^3$  ( $0,408 \text{ nm} \times 0,408 \text{ nm} \times 0,408 \text{ nm}$ ) et possède 4 atomes par maille élémentaire, alors le nombre d'atomes d'or par nanoparticule vaut  $\frac{65}{0,068} \times 4 = 3800$  atomes d'or/nanoparticule. La quantité maximale de nanoparticules pouvant être formée est donc  $6,14 \times \frac{10^{19}}{3800} = 1,61 \times 10^{16}$ . La surface maximale d'une nanoparticule vaut  $S_{\text{NPs}}^{\text{max}} = \pi \left(\frac{5}{2}\right)^2 = 20 \text{ nm}^2$ . Lors de la radiolyse de surface, l'aire de la cuve était de  $475 \text{ cm}^2$ , ainsi, le nombre maximum de nanoparticules pouvant être disposées à l'interface vaut  $\frac{426}{20 \times 10^{-14}} = 2,13 \times 10^{15}$ . Ainsi, le nombre de nanoparticules d'or pouvant être formées est 8 fois supérieur au nombre de nanoparticules d'or pouvant être à l'interface. Dans le cas de l'irradiation de surface, les rayons X ne pénètrent la sous-phase que sur environ 7 nm d'épaisseur. Or, le volume en sous-phase, en contact avec l'interface, accessible pour la formation des nanoparticules correspond au volume formé de la surface de la cuve et la profondeur de pénétration des rayons X. Ainsi, les domaines d'existence de ces nanoparticules d'or est limité par ce volume. Il contraint les nanoparticules d'or à une taille maximale d'environ 7 nm mais aussi à un nombre maximum de nanoparticules d'or à l'interface. D'où l'arrêt dans la croissance et la formation de ces nanoparticules.

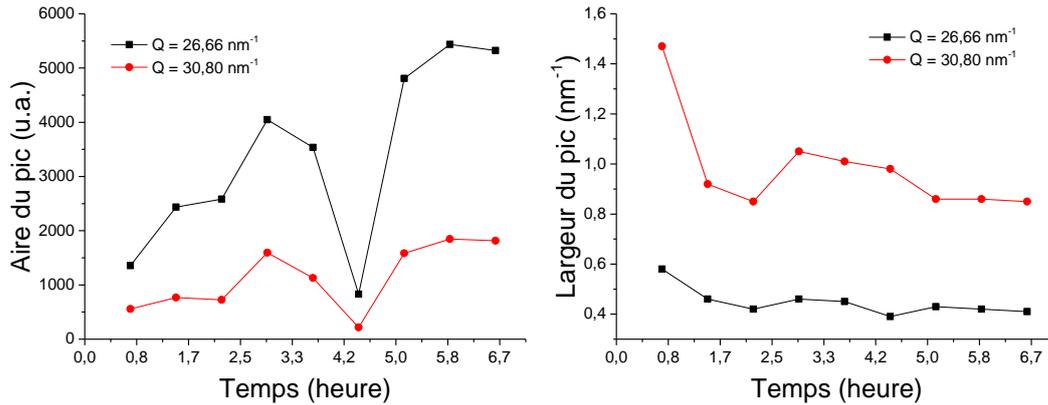


Figure 9-85 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et de la largeur des pics au cours du temps.

### 9.2.2.1.2.2 Fluorescence à $\pi = 15$ mN/m

Nous avons réalisé des mesures de fluorescence X d'une telle couche à une pression  $\pi = 15$  mN/m et pour une énergie de photon de 8 keV (annexe Figure 9-140). Ainsi, nous étudions l'évolution du signal de fluorescence de l'or, du chlore et du soufre pendant 6,7 heures sous irradiation de surface (Figure 9-86). Le pic de l'or augmente d'un facteur 2,2 au cours de la radiolyse et atteint sa valeur maximale au bout de 2,3 heures. A partir de cet instant, on observe une chute du signal de fluorescence mais qui est due à un réglage vertical de la cuve. De plus au cours de la radiolyse, le signal du soufre diminue d'un facteur 0,36 (soit une diminution de 64 %) et le signal du chlore diminue d'un facteur 0,45 (soit une diminution de 55 %). Le signal de fluorescence du chlore diminue alors que celui de l'or augmente indiquant la dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  en sous phase et la formation de nanoparticules d'or. Pour finir, la diminution du signal de fluorescence du soufre suggère une diminution de la concentration de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface. Les chutes d'intensité de fluorescence sont attribuées à des réglages verticaux de la cuve.

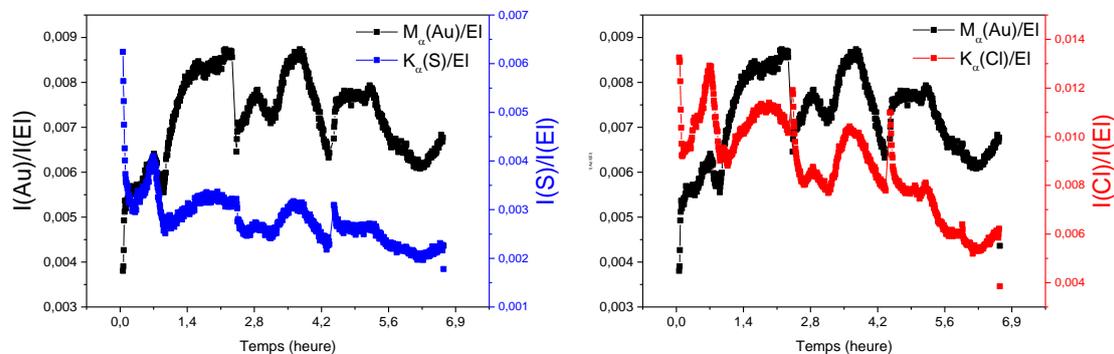


Figure 9-86 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.2.2.1.2.3 GIXD après le plateau de transition de phase ( $\pi = 40$ mN/m)

La couche de Langmuir étudiée consiste en un dépôt de 3460  $\mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  à 0.057 mM, le ratio étudié est  $R=100$  (la concentration en ions d'or dans la sous-phase est alors de  $4,93 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  et en éthanol absolu de  $10^{-2} \text{ mol/L}$ ). Le système est étudié à une pression de  $\pi = 40$  mN/m, soit à une aire moléculaire de  $0,1 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , c'est-à-dire pour une aire de cuve de  $194 \text{ cm}^2$ . La couche a été irradiée pendant 6,8 heures. On étudie l'évolution des structures formées par le film pendant cette période.

On observe dès le début de l'irradiation, différents pics de diffractions (Figure 9-87 et Figure 9-88). Nous distinguons alors deux familles de pic. La première comprend un pic en  $Q_{xy} = 15,13 \text{ nm}^{-1}$  de largeur  $\Delta Q_{xy} = 0,34 \text{ nm}^{-1}$  et dont le maximum d'intensité verticale est centré en  $Q_z = 0 \text{ nm}^{-1}$ . Ceci indique des plans de diffraction perpendiculaires à l'interface. La structure associée est hexagonale de paramètre de maille  $a_F = 0,480 \text{ nm}$  avec une aire de la maille  $A_F = 0,2 \text{ nm}^2$ , proche de la section d'une chaîne alkyle. Ce pic a pour largeur en  $Q_z$ ,  $\Delta Q_z = 4,43 \text{ nm}^{-1}$ , soit une épaisseur de couche d'environ 1,25 nm, inférieure à la longueur des chaînes alkyles (2,6 nm). Ainsi, ce pic de diffraction pourrait être attribuée à l'organisation d'une monocouche de chaînes alkyles perpendiculaire à la surface sur un réseau hexagonal. Nous retrouvons la structure « F » du film  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  sur sous-phase d'eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 100$  et après le collapse du film. Comme précédemment, le film étant à une pression supérieure au collapse et à une aire inférieure à celle de la fin du plateau de transition, on peut considérer que cette structure correspond à la superposition de monocouches décorréelées les unes des autres (lamellaire).

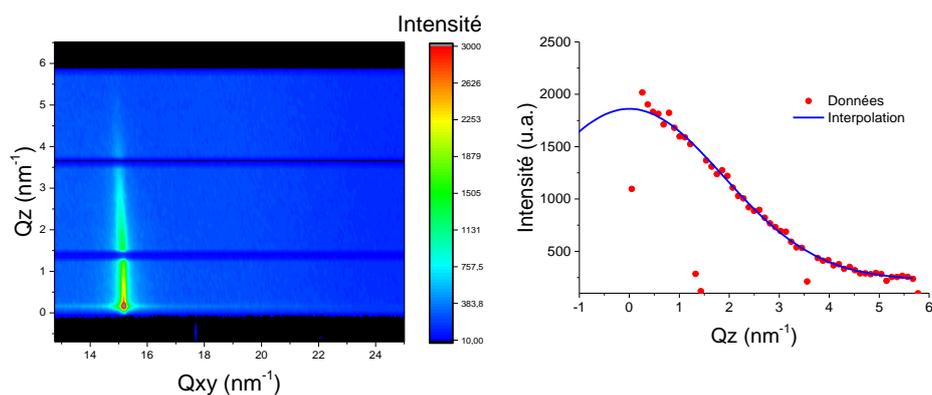


Figure 9-87 : GIXD « Mapping » (gauche) et profil en  $Q_z$  (droite) du pic de diffraction pour  $\pi = 40$  mN/m du film de liquide ionique  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$ .

Deux autres pics de diffraction sont observables : en  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 0,68 \text{ nm}^{-1}$  et en  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  et  $\Delta Q = 1,3 \text{ nm}^{-1}$ . Comme précédemment, ces pics indexés (111) et (200) sont dus à la présence de cristallites d'or de structure cubique face centré et de paramètre de maille  $a = 0,408 \text{ nm}$  avec 4 atomes d'or par maille élémentaire. L'ajustement

des pics permet d'estimer la taille de ces cristallites à près de 3 nm ( $\frac{2}{0,68}$ ). Elles sont donc des nanoparticules d'or. Nous avons suivi la formation de ces nanoparticules d'or pendant 6,9 heures d'irradiation (Figure 9-89). En début d'irradiation, le ratio entre les pics (200) et (111) vaut 0,25 et est inférieur à celui de l'intensité en volume soit 0,52. A l'issue de la radiolyse, il vaut 0,17. Cela suggère que les plans (111) sont l'orientation prédominante à l'interface et qu'au cours de l'irradiation, l'orientation préférentielle tend à s'accroître.

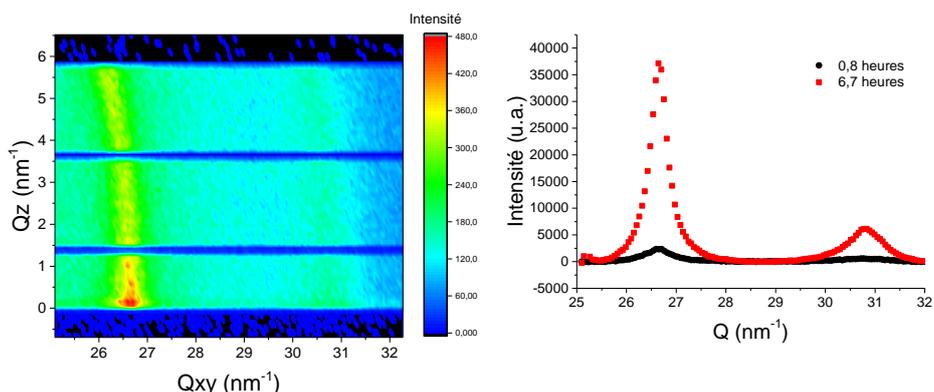


Figure 9-88 : GIXD « Mapping » (gauche) et intensité GIXD en  $Q$  (droite) pour  $\pi = 40 \text{ mN/m}$  du film de liquide ionique ( $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ )<sub>NMP</sub> à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  et intensité GIXD en  $Q_{xy}$  (droite).

Au cours de l'irradiation, l'intensité des pics de diffraction dus aux nanoparticules d'or augmente d'environ d'un facteur 10 et la largeur de ces pics diminue d'environ d'un facteur 0,62 ce qui indique une augmentation de la taille des nanoparticules à l'interface. La taille augmente ainsi de 3 nm à 5 nm en 1,3 heures avant de se stabiliser. La taille des nanoparticules d'or ne varie plus au-delà de 1,3 heure. L'intensité des pics de diffraction continue d'augmenter, cela indique une augmentation de la concentration en nanoparticules d'or.

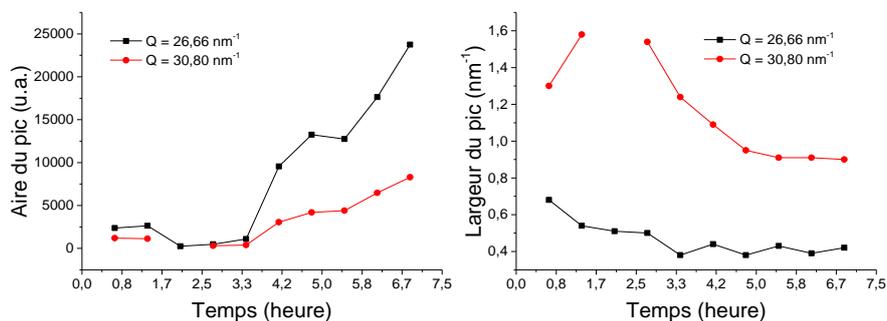


Figure 9-89 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et de la largeur des pics au cours du temps.

#### 9.2.2.1.2.4 Fluorescence à $\pi = 40$ mN/m

Nous étudions l'évolution de la fluorescence des rayons X pour ce film à une pression de  $\pi = 40$  mN/m (annexe Figure 9-141). Les mêmes pics qu'à basse pression ( $\pi = 15$  mN/m) sont observés. Nous suivons l'évolution du signal de fluorescence de l'or, du chlore et du soufre pendant 6,8 heures d'irradiation (Figure 9-90). L'intensité du signal de fluorescence de l'or augmente d'un facteur 5,8 et celle du soufre d'un facteur de 2,5. L'intensité du signal du chlore augmente d'un facteur 2,6 pendant 3,9 heures puis diminue d'un facteur 0,15. Les fortes fluctuations des signaux de fluorescence sont dues aux réglages verticaux de la cuve. La diminution de l'intensité du signal du chlore associée à l'augmentation de celle de l'or indiquer la dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  et la formation de nanoparticules d'or. L'augmentation du signal du soufre, un élément constituant l'anion, indique une augmentation de la concentration en anion  $[\text{NTf}_2]^-$  à l'interface. Au vu des résultats obtenus sur l'évolution du signal de fluorescence des espèces chimique (Au, Cl et S) à l'interface, il semble donc qu'il n'y a pas ou peu de substitution de l'ion  $[\text{NTf}_2]^-$  par l'ion  $[\text{AuCl}_4]^-$ .

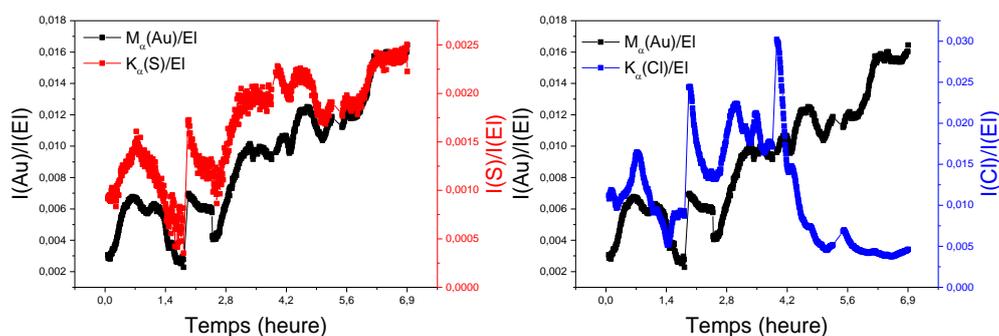


Figure 9-90 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 40$  mN/m.

#### 9.2.2.1.3 Microscopie à force atomique après radiolyse de surface

Nous nous proposons d'observer par AFM un film de liquide ionique pour  $R=100$  transféré par la méthode LSi après 7 heures d'irradiation pour deux pressions ( $\pi = 15$  mN/m et  $\pi = 40$  mN/m). Ainsi pour la pression de  $\pi = 15$  mN/m, avant le plateau de transition de collapse, les images AFM en topographie et en phase (Figure 9-91) montrent la présence d'un fond qui peut correspondre soit au substrat de silicium, soit à un domaine de liquide ionique homogène en phase liquide expansé. En effet, à cette pression, nous nous attendons à observer un film de liquide ionique non organisé. L'absence de ce film signifierait qu'il n'a pas été transféré, ce qui est peu probable. On observe des domaines d'épaisseur d'une trentaine de nanomètres et déphasés de  $8,1^\circ$  par rapport au fond de l'image. À cette pression, aucun domaine de taille nanométrique lié au liquide ionique n'est attendu. Ainsi, ces domaines sont attribués à des nanoparticules d'or formées par la radiolyse de l'eau. Leur taille, d'une centaine de nanomètres, suggère l'agrégation de nanoparticules.

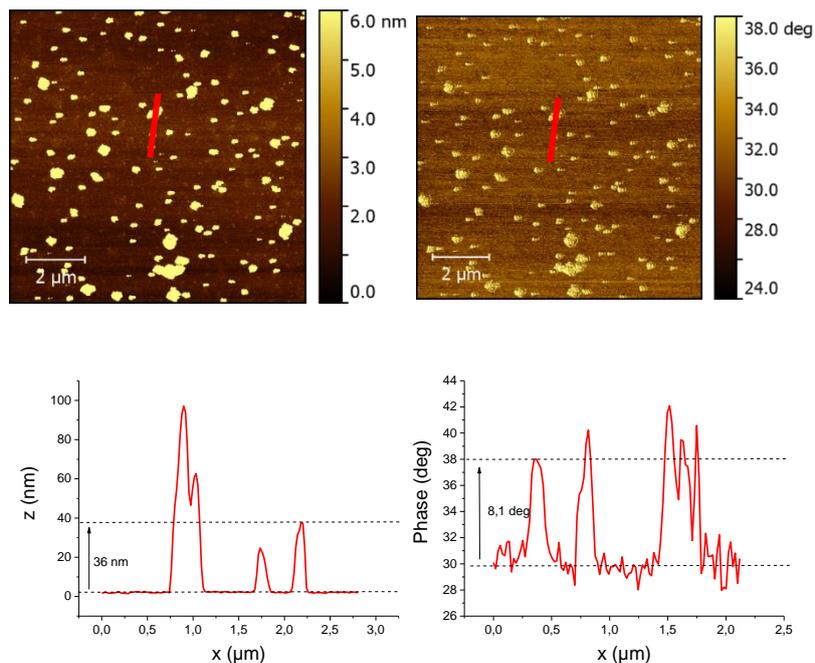


Figure 9-91 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouges d'un film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$   $\text{NMP}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R=100$  à  $\pi = 15 \text{ mN/m}$ .

A  $\pi = 40 \text{ mN/m}$ , après le plateau de transition, les images AFM (Figure 9-92) montrent la présence d'un fond homogène qui peut être attribué soit à une couche de liquide ionique, soit au substrat de silicium. Une couche de  $1,9 \text{ nm}$  d'épaisseur au-dessus du fond et décalé en phase de  $4,3^\circ$  indique une nature différente du fond. Cette couche de  $1,9 \text{ nm}$  d'épaisseur peut alors être attribuée à une couche de liquide ionique mais les images AFM ne permettent pas de déterminer si cette couche est composée de liquide ionique avec ou sans or. Pour finir, des domaines de près de  $200 \text{ nm}$  d'épaisseur (bien supérieure à la longueur de pénétration qui est d'environ  $7 \text{ nm}$ ) et d'un déphasage de  $13^\circ$  sont trop épais pour correspondre à des multicouches de liquide ionique et sont alors assimilés à des agrégats de nanoparticules bien plus épais qu'avant le plateau de transition de phase.

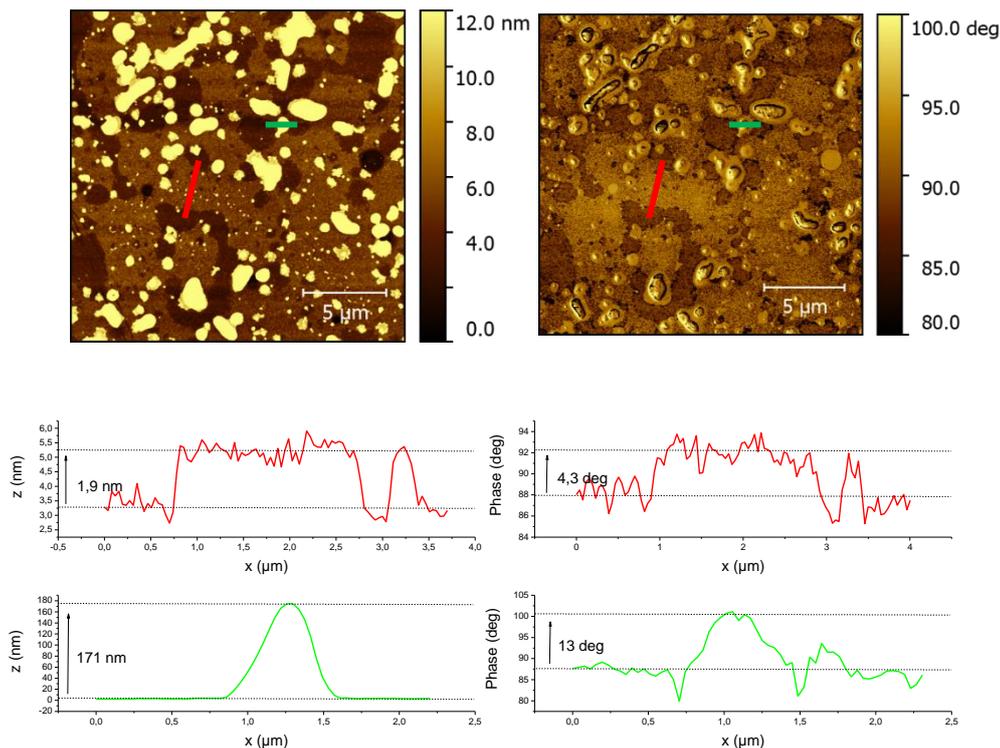


Figure 9-92 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge et vert d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R = 100$  à  $\pi = 40$  mN/m.

### 9.2.2.2 $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$ et or pour $R = 500$

A présent, nous étudions le film  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  déposé à la surface d'une sous-phase aqueuse contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$  (concentration en sous-phase 0,032 mol/L). Toutes les mesures ont été faites avec une solution de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  dans NMP de concentration 0.057 mM (soit 0.036 mg/mL) pour un volume déposé de 680  $\mu$ L. Cette solution a été déposée dans une cuve de Langmuir d'une aire maximale de 196  $nm^2$  et l'isotherme a été réalisé à 20 °C pour une vitesse de compression de 3  $cm^2/min$  (Figure 9-93).

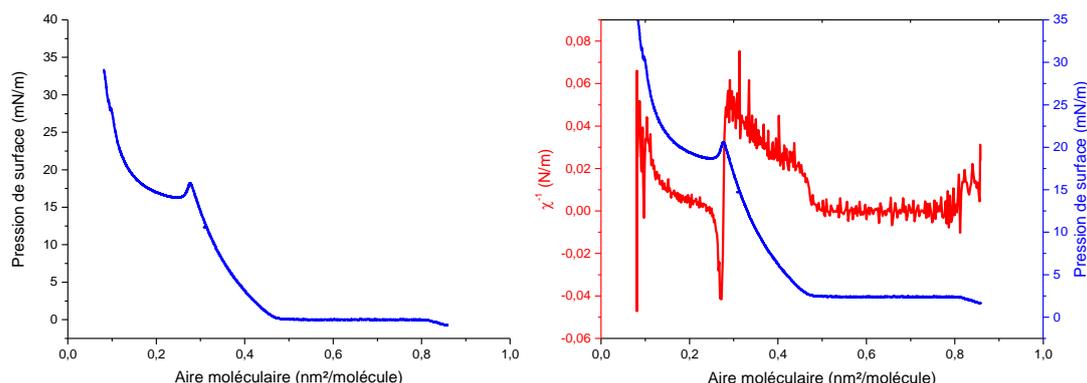


Figure 9-93 : Isotherme (gauche) et inverse de la compressibilité (droite) à 20°C du  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$ .

Pour des aires moléculaires supérieures à  $0,48 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression est nulle ( $\pi = 0 \text{ mN/m}$ ) indiquant que le film est sur un plateau de transition de phase, d'une phase diluée vers une phase condensée.

A partir de l'aire moléculaire  $0,48 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression augmente jusqu'à une pression de  $18 \text{ mN/m}$  pour une aire moléculaire de  $0,28 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Cette phase correspond à une phase LE.

A l'aire moléculaire  $0,28 \text{ nm}^2/\text{molécules}$ , la pression chute légèrement puis on observe un plateau de transition de phase qui se termine à l'aire moléculaire  $0,24 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  et à une pression de  $17 \text{ mN/m}$ . Compte tenu de l'aire moléculaire de fin de plateau, cette transition devrait correspondre au collapse des molécules.

A partir de l'aire moléculaire  $0,24 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ , la pression augmente de nouveau jusqu'à une pression de  $35 \text{ mN/m}$ .

La valeur du lift-off pour  $R = 500$  a diminué de  $27 \%$  par rapport à celle du film pur de liquide ionique déposé sur eau ultra-pure ( $1 - \frac{0,48}{0,65} = 27 \%$ ). Cette diminution est inférieure à celle observée pour le même ratio avec le film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  ( $1 - \frac{0,66}{1,20} = 45 \%$ ). Ainsi, le NMP pourrait rester présent dans la couche de liquide ionique. La moins grande diminution de l'aire du lift-off pourrait être expliquée par la formation de nanoparticules d'or induite par le NMP [122]. On aurait alors une quantité d'ions d'or à l'interface réduite ce qui diminuerait la proportion d'anions  $[NTf_2]^-$  ayant été échangé avec l'anion  $[AuCl_4]^-$ . Ceci augmenterait alors l'aire moléculaire moyenne et déplacerait donc le lift-off vers des densités de surface plus grandes que prévu. La transition vers le collapse se produit à une plus grande aire moléculaire et pour une plus faible pression de surface qu'observé sur le même film déposé sur une sous-phase d'eau ultra pure. Le plateau commence à  $0,28 \text{ nm}^2/\text{molécule}$  ce qui est  $22 \%$  supérieur à la valeur pour le film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  déposé sur eau ultra-pure. La pression de collapse est égale à celle observée pour le film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur

la sous-phase d'eau ultra pure. Cela peut indiquer que l'or ou le NMP déstabilise le film de Langmuir.

### 9.2.2.2.1 BAM

Les mesures BAM ont été réalisées sur un film pur de liquide ionique déposé dans le solvant NMP sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 500$  et une température constante de  $20\text{ °C}$  (Figure 9-94).

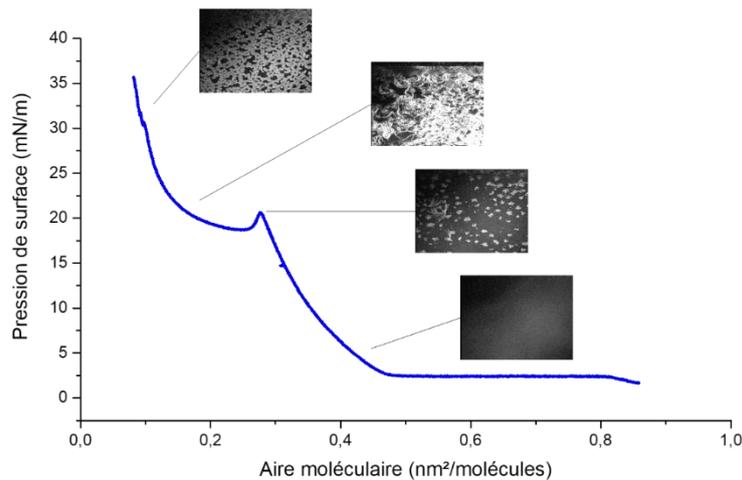


Figure 9-94 : Image BAM d'une couche de liquide ionique sur sous-phase contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 500$ .

Avant le lift-off, donc à une pression proche de zéro, on observe une phase sombre caractéristique d'une surface homogène, elle peut être attribuée à une phase homogène de liquide ionique en phase LE ou à la sous-phase d'eau (Figure 9-95.a). Avec l'augmentation de la pression jusqu'à la pression de collapse  $\pi = 18\text{ mN/m}$ , on observe l'apparition de domaines plus clairs que précédemment. Ces domaines présentent des formes dendritiques (Figure 9-95.b) et leur densité et taille croissent sur le plateau de transition de phase (Figure 9-95.c), ils correspondent à des domaines de transition de phase. En fin de plateau jusqu'à  $35\text{ mN/m}$ , le film a collapsé et les domaines dendritiques ont disparu et ont été remplacés par des petits domaines moins intenses indiquant l'apparition d'une nouvelle phase de collapse du liquide ionique. Cette dernière phase pourrait correspondre à une structure formée par l'interaction entre le liquide ionique et l'or et ou du NMP résiduel dans la couche.

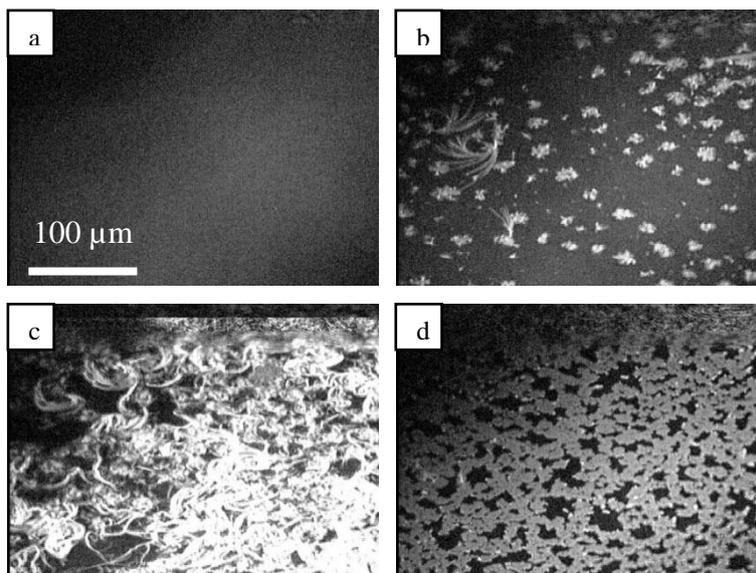


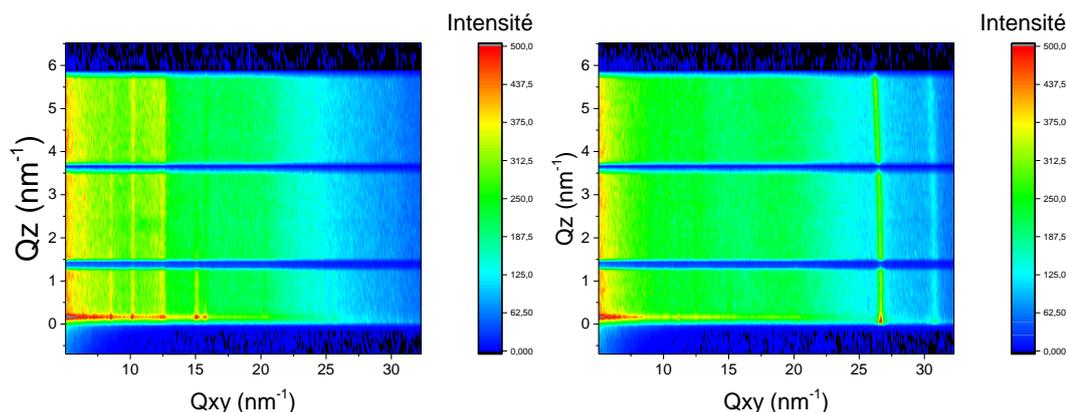
Figure 9-95 : Image BAM d'un film de Langmuir de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur sous-phase d'eau ultra-pure contenant des ions d'or pour un ratio de  $R = 500$ . (a) : 0 mN/m, (b) : 18 mN/m, (c) 20 mN/m et (d) : 35 mN/m.

#### 9.2.2.2.2 Caractérisation rayons X

##### 9.2.2.2.2.1 GIXD avant le plateau de transition de phase ( $\pi = 15$ mN/m)

La couche de Langmuir étudiée consiste en un dépôt de 2914  $\mu\text{L}$  de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  à 0,057 mM, le ratio étudié est  $R = 500$  (la concentration en ion d'or dans la sous-phase est de  $2,08 \times 10^{-4}$  mol/L). Nous étudions ce système pour une pression inférieure à la pression de transition de phase, c'est-à-dire une pression de 15 mN/m et une aire moléculaire égale à  $0,44 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . L'irradiation a été réalisée pendant 6,2 heures. On étudie l'évolution de la structure du film pendant cette période.

A une pression de  $\pi = 15$  mN/m, 9 pics de diffraction sont mesurés (Figure 9-96) après 13 minutes d'irradiation. Différentes structures peuvent être attribuées à ces 9 pics de diffraction. L'évaluation du profil d'intensité des pics de diffraction en  $Q_z$  permet de lier ces pics à deux différentes structures (annexe Figure 9-126 et Figure 9-127).



Structure	Indexation	$Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_{xy}$ (nm <sup>-1</sup> )	$Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )	$\Delta Q_z$ (nm <sup>-1</sup> )
G	(10)	6,5	0,13	2,22	3,95
	(20)	12,9	0,13	-	-
	(11)	15,1	0,29	0	3,39
I	(20)	8,5	0,17	-	-
	(02)	10,2	0,21	-	-
	(21)	11,9	0,29	-	-
	(12)	12,5	0,24	-	-
	(22)	15,8	0,27	-	-
	(04)	20,3	0,32	-	-

Figure 9-96 : Mapping « en début de radiolyse (gauche) et en fin de radiolyse (droite) d'un film de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+ [NTf_2]^-)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  à une pression  $\pi = 15$  mN/m

On note « G » la structure regroupant les pics de diffraction  $Q_{xy} = 6,5$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 12,9$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 15,1$  nm<sup>-1</sup>. Nous évaluons l'épaisseur de cette couche par le profil en  $Q_z$  du pic le plus intense, c'est-à-dire  $Q_{xy} = 6,5$  nm<sup>-1</sup>. Sa largeur  $\Delta Q_z = 3,96$  nm<sup>-1</sup>, indique une épaisseur  $e = 1,4$  nm. Le maximum d'intensité de ce pic est à  $Q_z = 2,2$  nm<sup>-1</sup> ce qui suggère que les plans de diffraction de cette couche sont inclinés de  $t = 19^\circ$  par rapport à la normale à l'interface. Ainsi, dans le cas où des chaînes alkyles formeraient cette structure, elles auraient comme longueur  $d$  :  $d = \frac{e}{\cos(t)} = 1,5$  nm. Ceci suggère que cette structure correspond à une monocouche organique de liquide ionique formée par l'organisation partielle des chaînes alkyle de 20 carbones. Ainsi, nous attribuons cette structure à un réseau rectangulaire dont les pics sont indexés comme le montre la Figure 9-96. Les paramètres de maille de cette structure rectangulaire valent  $a_G = 0,973$  nm et  $b_G = 0,431$  nm pour une surface de maille de  $A_G = a_G \times b_G = 0,419$  nm<sup>2</sup>. Cette maille rectangulaire est composée de 2 molécules.

On note ensuite « I » la structure à 2 dimensions, attribuée donc à une structure organométallique. Elle comprend les pics de diffraction  $Q_{xy} = 8,5$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 10,2$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 11,9$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 12,5$  nm<sup>-1</sup>,  $Q_{xy} = 15,8$  nm<sup>-1</sup> et  $Q_{xy} = 20,3$  nm<sup>-1</sup>. Le profil en  $Q_z$  correspond à des tiges de diffractions. Le profil en  $Q_{xy}$  donne une largeur moyenne des pics de  $\Delta Q_{xy} = 0,23$  nm<sup>-1</sup> soit une largeur des cristallites dans le plan de l'interface

d'environ 9 nm. Nous indexons cette structure par un réseau oblique à 2 dimensions, voir Figure 9-96. Les paramètres de maille de cette structure 2D valent  $a_I = 1,632$  nm,  $b_I = 1,360$  nm et  $\gamma(a_I, b_I) = 115^\circ$  pour une surface de maille de  $A_I = a_I \times b_I \times \sin(\gamma) = 2,012$  nm<sup>2</sup>. On remarque la relation reliant des paramètres de maille de ces structures:  $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$  suggérant que les structures organique et organométallique sont commensurables selon deux directions et que la structure « I » forme une surstructure de ma structure « G ». Le profil en  $Q_z$  correspondant à une tige de diffraction n'exclut pas la présence d'or dans la couche. En effet, dans le cas où cette structure organométallique est composée, comme pour le film de  $([C_{20}mim]^+ [NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  pour un ratio R = 500 ou 1000, d'un anion  $[AuCl_4]^-$  qui réduit l'épaisseur de la structure « I », l'épaisseur minimale serait alors de 0,3 nm soit une largeur théorique de  $\Delta Q_z = \frac{0,88 \times 2\pi}{0,3} = 18,4$  nm<sup>-1</sup>. Cette largeur de pic est alors en dehors des bornes du détecteur et donc non mesurable.

L'évolution de cette couche a été étudiée pendant près de 6,2 heures d'irradiation (Figure 9-97). Après 5,4 heures d'irradiation, le signal de diffraction lié aux structure organométallique et organique a diminué d'un facteur 3 suggérant une dégradation du film. D'autres pics de diffraction apparaissent en  $Q = 26,7$  nm<sup>-1</sup> et en  $Q = 30,8$  nm<sup>-1</sup>. Ces pics sont les (111) et (200) de la structure cubique face centré de l'or (paramètre de maille  $a = 0,408$  nm). Nous avons suivi la formation de ces cristallites d'or au cours du temps pendant 6,2 heures d'irradiation (Figure 9-98).

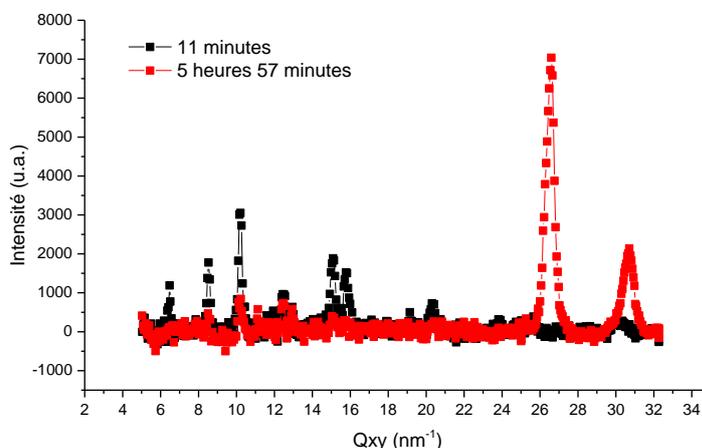


Figure 9-97 : Evolution du spectre GIXD du film de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+ [NTf_2]^-)_{NMP}$  à  $\pi = 15$  mN/m déposé à la surface d'une solution d'or pour un ratio R=500

Aucun pic de diffraction lié à la structure de l'or n'est observé avant 2,2 heures d'irradiation, A partir de 2,2 heures, les pics (111) et (200) apparaissent. Le ratio entre les pics (200) et (111) vaut alors 0,23 et est inférieur à celui de l'intensité en volume soit 0,52. A l'issue de la radiolyse, ce rapport vaut 0,30. Ainsi, cela suggère que les plans (111) sont l'orientation prédominante à l'interface mais qu'au cours de l'irradiation, l'orientation préférentielle tend à diminuer. Il est difficile via l'aire des pics de suivre la formation des

crystallites. En effet, l'intensité des pics (111) et (200) fluctue fortement sans comportement bien défini. Cependant, la largeur des pics reste constante et égale à  $0,28 \text{ nm}^{-1}$  soit une taille caractéristique d'environ 7 nm en accord avec la formation de nanoparticules. Contrairement au film de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  sur une sous-phase contenant des ions d'or, aucune croissance de la taille des nanoparticules d'or n'est observée. La nucléation prédomine sur la croissance des nanoparticules d'or. Cette différence dans la cinétique de formation des nanoparticules pourrait être le fait de la présence de NMP à l'interface qui permet la formation de nanoparticules d'or [122].

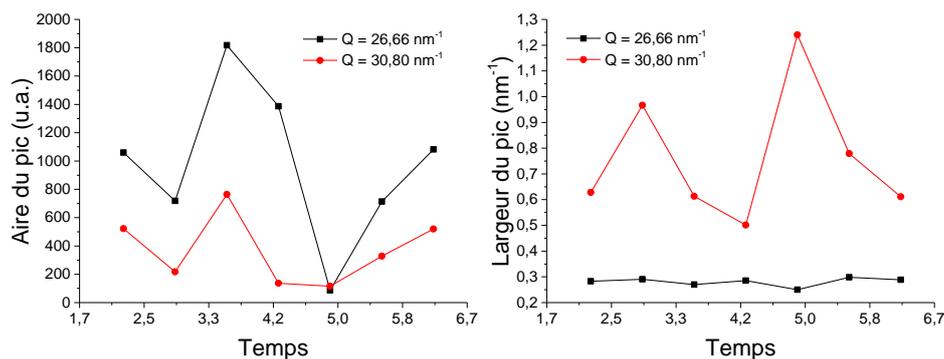


Figure 9-98 : Evolution de l'intensité et de la largeur des pics de diffraction de l'or au cours du temps.

#### 9.2.2.2.2 Fluorescence à $\pi = 15 \text{ mN/m}$

Nous avons réalisé des mesures de fluorescence X d'une telle couche à une pression  $\pi = 15 \text{ mN/m}$  et pour une énergie de photon de 8 keV (annexe Figure 9-142). Les intensités des signaux de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore semblent rester constants au cours de l'irradiation (Figure 9-99). Cela suggère qu'il n'y a pas de dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  ni de formation de nouvelles nanoparticules d'or. De plus, la concentration de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  semble elle aussi rester constante au cours de l'irradiation. Les nanoparticules d'or sont ainsi formées par le NMP avant irradiation de la surface.

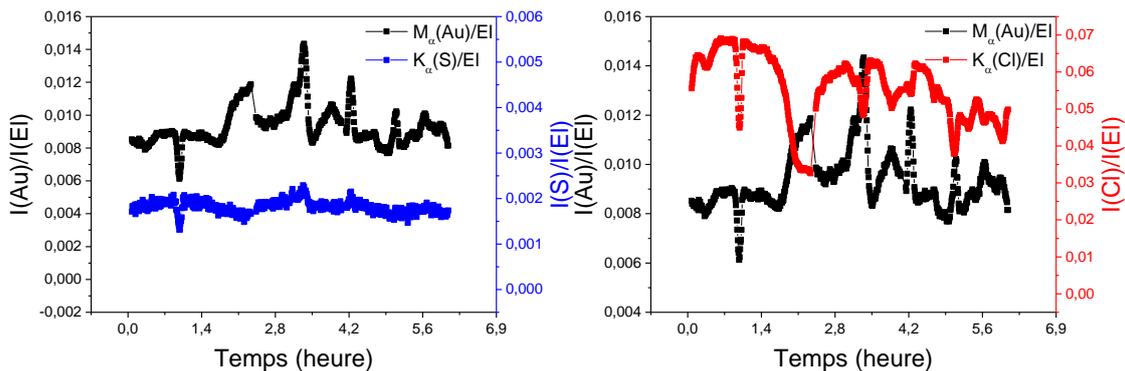
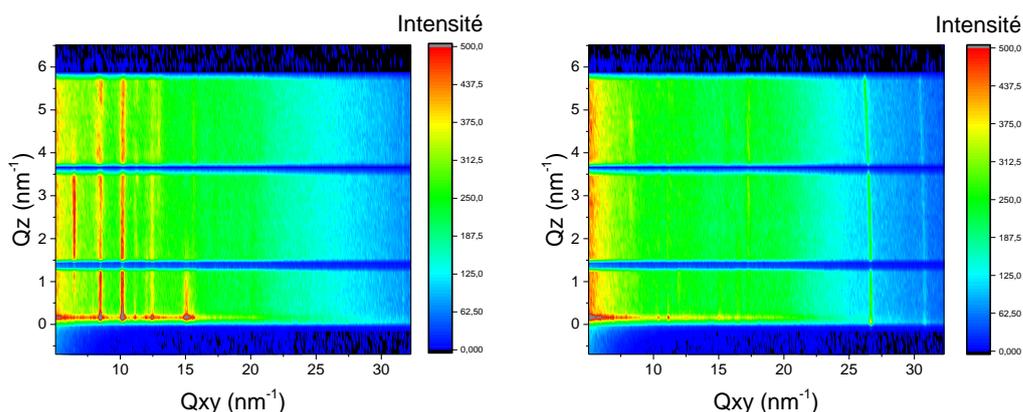


Figure 9-99 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 15$  mN/m.

#### 9.2.2.2.3 GIXD après le plateau de transition de phase ( $\pi = 25$ mN/m)

Le film de Langmuir étudié consiste en un dépôt de 4340  $\mu\text{L}$  de  $([\text{C}_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{NMP}}$  en solution dans le NMP à 0,057 mM, Le ratio est  $R=500$  (la concentration en ions d'or dans la sous-phase est de  $3,09 \times 10^{-4}$  mol/L). Nous étudions ce système pour une pression de 25 mN/m, supérieure à la pression de collapse et une aire moléculaire égale à 0,25  $\text{nm}^2/\text{molécule}$ . L'irradiation a duré 6,2 heures. On étudie l'évolution de la structure du film pendant cette période.

A une pression de  $\pi = 25$  mN/m, 10 pics de diffraction sont observés (Figure 9-100) après 13 minutes d'irradiation. Ici, différentes structures peuvent être attribuées aux 10 pics de diffraction. D'après l'évaluation du profil d'intensité des pics de diffraction en  $Q_z$  (annexe Figure 9-128 et Figure 9-129).



Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$
G	(10)	6,5	0,15	2,38	2,71
	(20)	12,9	0,41	4,31	3,07
	(11)	15,1	0,30	0	2,51

Structure	Indexation	$Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$\Delta Q_{xy} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$				$\Delta Q_z \text{ (nm}^{-1}\text{)}$			
				#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#4
I	(20)	8,5	0,32	1	3,47	5,45	-	1,87	2,03	0,86	-
	(02)	10,2	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
	(21)	11,2	0,22	0,08	2,07	3,85	5,48	1,52	1,30	1,22	0,77
	(12)	12,5	0,31	-	-	-	-	-	-	-	-
	(22)	15,6	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
	(13)	17,3	0,28	-	-	-	-	-	-	-	-
	(04)	20,2	0,45	-	-	-	-	-	-	-	-

Figure 9-100 : Mapping « en début de radiolyse (gauche) et en fin de radiolyse (droite) et tableau des pics correspondant, d'un film de liquide ionique  $([C_{20}mim]^+ [NTf_2]^-)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R = 500$  à une pression  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

On note « G » la structure correspondant aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 6,5 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 13,0 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,1 \text{ nm}^{-1}$ . Nous évaluons l'épaisseur de cette couche par le profil en  $Q_z$  du pic le plus intense (annexe Figure 9-128), c'est-à-dire  $Q_{xy} = 6,5 \text{ nm}^{-1}$ , par  $\Delta Q_z = 2,71 \text{ nm}^{-1}$ , indiquant une épaisseur  $e = 2,04 \text{ nm}$ . Le maximum d'intensité en  $Q_z$  de ce pic est à  $Q_z = 2,4 \text{ nm}^{-1}$  ce qui suggère que les plans de diffraction de cette couche sont tiltés de  $t = 20^\circ$  par rapport à la normale de l'interface. Dans le cas où cette structure serait formée par des chaînes alkyles, ces dernières auraient une longueur  $d = \frac{e}{\cos(t)} = 2,2 \text{ nm}$  en accord avec une monocouche. Ceci suggère que cette monocouche est formée par l'organisation partielle des chaînes alkyle de 20 carbones du liquide ionique. Nous indexons ces pics avec un réseau rectangulaire comme le montre le tableau de la Figure 9-100. Les paramètres de la maille rectangulaire valent  $a_G = 0,970 \text{ nm}$  et  $b_G = 0,461 \text{ nm}$  pour une surface de maille de  $A_G = a_G \times b_G = 0,448 \text{ nm}^2$ . Les mesures de diffraction ont été réalisées pour une aire moléculaire de  $0,25 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ . Ainsi cette maille peut contenir  $\frac{0,448}{0,25} = 1,8$  soit 2 molécules de liquide ionique par maille.

On note ensuite « I » la structure liée aux pics de diffraction  $Q_{xy} = 8,5 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 10,2 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 12,5 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 15,6 \text{ nm}^{-1}$ ,  $Q_{xy} = 17,3 \text{ nm}^{-1}$  et  $Q_{xy} = 20,2 \text{ nm}^{-1}$ . Le profil en  $Q_z$  indique une structure 3D. Nous estimons via le pic en  $Q_{xy} = 8,5 \text{ nm}^{-1}$  une largeur de pic d'environ  $\Delta Q_z = 1,2 \text{ nm}^{-1}$  correspondant à une épaisseur d'environ 4,6 nm (annexe Figure 9-129). Enfin, l'écart entre les maxima d'oscillation vaut en moyenne  $1,8 \text{ nm}^{-1}$  ce qui correspond à une période de 3,4 nm pour les plans parallèles à l'interface. De plus, le maximum d'intensité est centré en  $Q_z = 0$  ce qui indique que les plans associés à la diffraction selon  $Q_{xy}$  sont perpendiculaires à l'interface. Le rapport de l'épaisseur du film par la période verticale donne le nombre de monocouches. Il vaut  $\frac{4,6}{3,4} = 1,4$  le film est composé d'environ 2 monocouches, sans doute interdigitées. Nous indexons les pics en  $Q_{xy}$  avec un réseau oblique à 2 dimensions comme le montre le tableau de la Figure 9-100. Les paramètres de maille de cette structure oblique valent  $a_I = 1,60 \text{ nm}$ ,  $b_I = 1,336 \text{ nm}$  et  $\gamma(a_I, b_I) = 113^\circ$  pour une surface de maille de  $A_I = a_I \times b_I \times \sin(\gamma) = 2 \text{ nm}^2$ . On remarque la relation reliant les paramètres de maille de ces structures :  $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$  suggérant que les structures organique et organométallique sont commensurables selon deux directions et que la structure « I » forme une surstructure de la structure « G ». Comme pour le film de  $[(C_{20}mim)^+ [NTf_2]^-]_{CHCl_3}$  pour un ratio R = 500 ou 1000, la structure « I » pourrait être formée par l'organisation des chaînes alkyle et de l'organisation de l'anion  $[AuCl_4]^-$  en interaction avec le cation  $[C_{20}mim]^+$  dans la couche. Cette structure organométallique coexiste avec la structure en monocouche organique. Le film étant à une pression supérieure au collapse et à une aire inférieure à celle de la fin du plateau de transition, on peut considérer que cette structure organométallique 3D coexiste avec la structure en monocouche organique.

L'évolution de cette couche a été étudiée pendant près de 6,2 heures d'irradiation (Figure 9-101). Après 1,5 heures, le signal de diffraction lié aux structures organométallique et organique a diminué d'un facteur 3 suggérant une dégradation du film. A partir de 1,5 heures d'irradiation on observe l'apparition des deux pics  $Q = 26,7 \text{ nm}^{-1}$  et en  $Q = 30,8 \text{ nm}^{-1}$  indexés (111) et (200) dans le réseau de l'or et liés à la présence de nanoparticules d'or. Nous avons suivi la formation de ces nanoparticules pendant 6,2 heures d'irradiation (Figure 9-102).

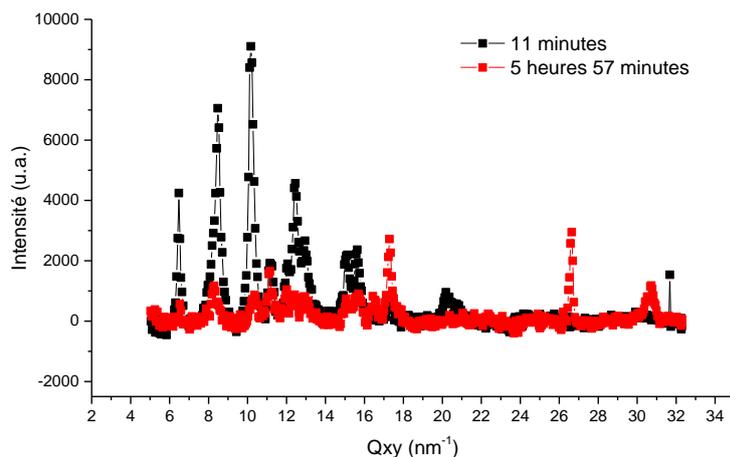


Figure 9-101 : Evolution du spectre GIXD pour  $\pi = 25$  mN/m du film de liquide ionique  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-_{\text{NMP}}$  déposé sur une solution d'or pour un ratio  $R=500$ .

Au cours de l'irradiation, les pics de diffraction liés aux nanoparticules d'or varient. Avant 1,5 heure, aucun pic de diffraction lié aux nanoparticules d'or n'est détecté. A partir de 1,5 heures de radiolyse, les pics (111) et (200) apparaissent. Il est difficile de suivre leur évolution car leur intensité fluctue fortement. Cependant, la largeur des pics en  $Q$  suggère une évolution de la taille des nanoparticules. Cette largeur décroît rapidement ce qui suggère l'augmentation de la taille des nanoparticules avec l'irradiation et atteint sa taille maximale au bout de 3,2 heures d'irradiation. La largeur du pic (111) est alors de  $0,13 \text{ nm}^{-1}$  soit une taille caractéristique des nanoparticules d'environ 15 nm. La présence de ces nanoparticules à l'interface est en contradiction avec les mesures réalisées sur le film de  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+ [\text{NTf}_2]^-_{\text{CHCl}_3}$  pour un ratio  $R = 500$ . Cette différence pourrait être le fait de la présence de NMP à l'interface qui permet la formation de nanoparticules d'or [122]

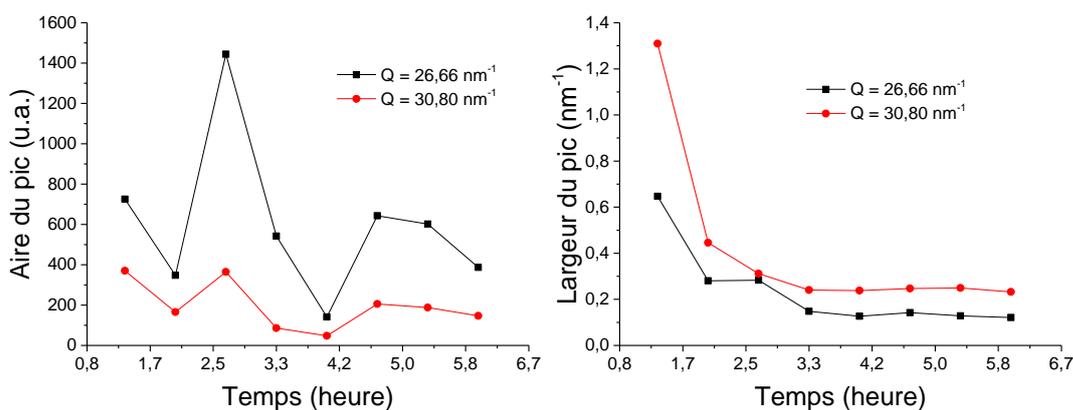


Figure 9-102 : Evolution au cours du temps de l'intensité des pics de diffraction des nanoparticules d'or et de la largeur des pics au cours du temps.

#### 9.2.2.2.4 Fluorescence à $\pi = 25$ mN/m

Nous étudions par fluorescence des rayons X ce film pour une pression de  $\pi = 25$  mN/m (annexe Figure 9-143). Tout comme à basse pression ( $\pi = 15$  mN/m) les différents pics de fluorescence correspondant à l'or, au soufre, au chlore, sont observables. Nous observons des fluctuations quasi périodiques de l'intensité de fluorescence dues, comme précédemment, aux réglages verticaux de la cuve. De plus, nous remarquons que les signaux de l'or, du soufre et du chlore suivent la même évolution. Enfin, la forte variation des signaux ne permet pas d'évaluer avec certitude l'évolution de la concentration des espèces chimiques à l'interface. Cependant, il semble que les signaux dus à l'or et au chlore varient de manière identique ce qui suggère qu'il n'y a pas de dissociation de l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  au cours de l'irradiation. Ainsi, d'après ces résultats, il semble que les ions d'or ne sont pas réduits. L'apparition de pics de diffraction de nanoparticules d'or observé en GIXD est donc peut être due à la présence de NMP dissout en sous-phase permettant la formation de structure cristalline d'or.

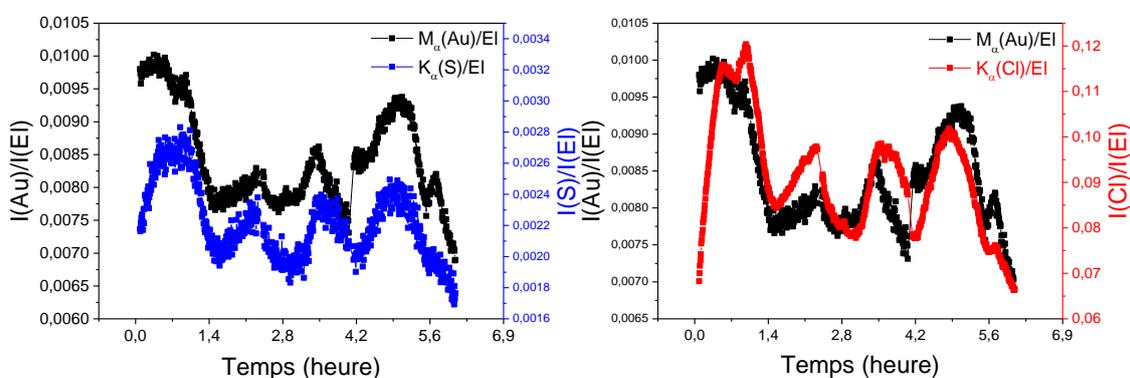


Figure 9-103 : Evolution temporelle de l'intensité intégrée et normalisée par celle du pic élastique du signal de fluorescence de l'or, du soufre et du chlore pour  $\pi = 25$  mN/m.

### 9.2.2.2.3 Microscopie à force atomique après radiolyse de surface

Nous nous proposons d'étudier des images AFM de film de liquide ionique pour  $R=500$  transféré par la méthode LSi après 6 heures d'irradiation et pour deux pression ( $\pi = 15$  mN/m et  $\pi = 25$  mN/m). Ainsi pour une pression de  $\pi = 15$  mN/m, avant le plateau de transition, les images AFM en topographie et en phase (Figure 9-104) montrent une surface homogène qui peut être caractéristique d'une couche de liquide ionique en phase LE d'épaisseur 0,6 nm suggérant que les molécules sont allongées la surface. Le domaine plus clair dont la phase est supérieure de  $1,2^\circ$  par rapport à la couche de liquide ionique, correspond au substrat de silicium (Figure 9-104).

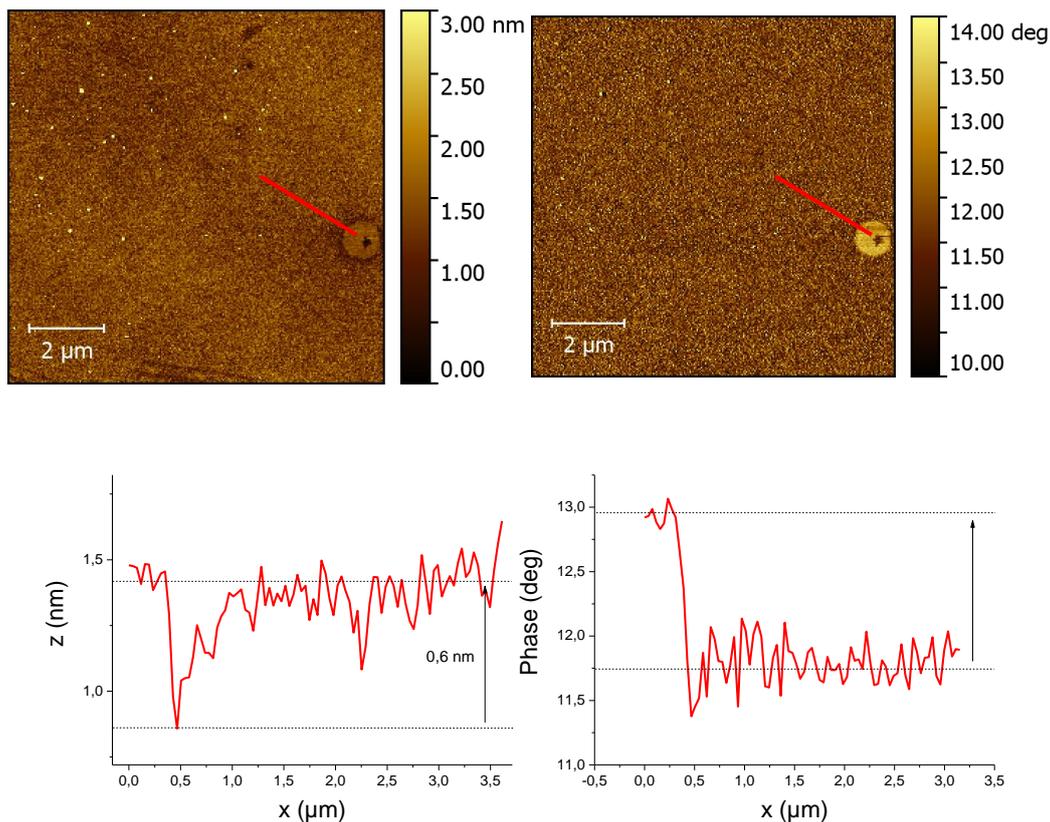


Figure 9-104 : Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 15$  mN/m.

Après le plateau de transition de phase ( $\pi = 25$  mN/m) Nous obtenons une image homogène sur laquelle on distingue des grains d'épaisseur 20 à 90 nm correspondant à des nanoparticules d'or (Figure 9-105). L'homogénéité du fond de l'image peut indiquer la présence d'une couche totalement homogène sur le substrat de silicium, ou à l'absence de couches transférées.

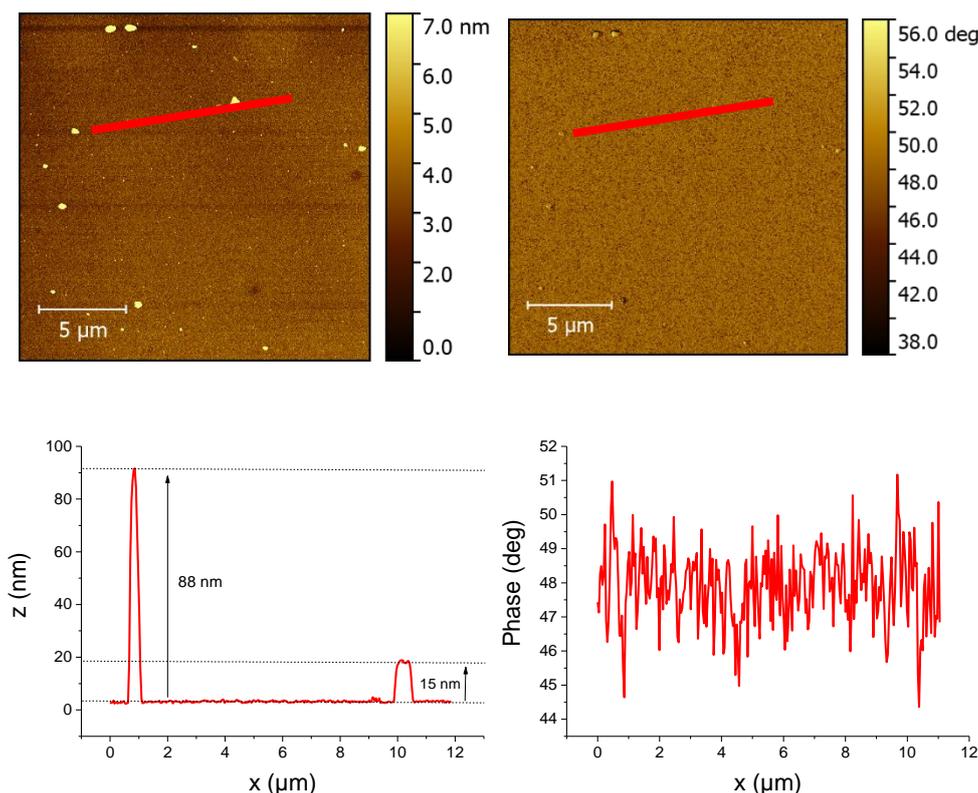


Figure 9-105 Images AFM topographique (haut-gauche) et de phase (haut-droite) et profils topographique (bas-gauche) et de phase (bas-droite) selon les directions repérées par les traits rouge d'un film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  transféré par la procédure LSi pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 25$  mN/m.

### 9.2.2.3 Discussion

Nous avons étudié le liquide ionique  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  sur une solution d'or pour deux ratios :  $R = 100$  et  $500$ , correspondant à deux comportements thermodynamiques différents. Ces comportements diffèrent de ceux observés pour le film  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$ . Il semble que la combinaison d'ions d'or en sous-phase et du NMP comme solvant de dépôt augmente la stabilité du film à l'interface avec l'eau. En effet, pour le ratio  $R = 100$ , la pression de collapse est 17 % plus élevée pour le film  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  que pour le film  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$ . Pour le ratio  $R = 500$ , il semble que l'aire du lift-off augmente, ce qui pourrait être le signe d'une orientation différente des anions  $[AuCl_4]^-$  par rapport au cas  $R = 100$ .

Pour le ratio  $R = 100$ , avant le collapse et avant toute irradiation, aucune structure liée à l'organisation du film de liquide ionique n'est visible. Le film est alors dans une phase LE, ce qui est confirmé par les images AFM et BAM. Après irradiation, des nanoparticules sont détectées, leur taille augmentant jusqu'à 5 nm pendant l'irradiation. Nous retrouvons ainsi le même comportement que pour le film de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  sur une sous-phase contenant des ions d'or pour  $R = 100$  à la même pression. À une pression de surface supérieure à celle du collapse et avant toute irradiation, nous observons la présence d'une multicouche

(structure lamellaire) de liquide ionique avec des chaînes alkyles organisées en réseau hexagonal, de paramètre de maille  $a_F = 0,480 \text{ nm}$ , d'une aire  $A_F = 0,2 \text{ nm}^2$  et d'une épaisseur de  $1,3 \text{ nm}$ , (structure « F »). Pendant l'irradiation, nous observons à nouveau la formation de nanoparticules d'or d'une taille d'environ  $5 \text{ nm}$ . Contrairement au film de  $([C_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-)_{\text{CHCl}_3}$  sur une sous-phase d'ions d'or pour  $R = 100$  à cette même pression, nous n'observons pas la formation des structures organiques (structure « G ») et organométallique (structure « H » ou « I ») mentionnées précédemment. Cela peut être dû à la présence de NMP à l'interface, qui favorise la formation croissante de nanoparticules et empêche la formation des structures « G » et « H ». Une interprétation possible serait que cela réduit artificiellement la concentration d'ions d'or  $[\text{AuCl}_4]^-$  à l'interface, l'or étant nécessaire pour la formation de ces structures « G » et « H ». En résumé, un schéma des différentes organisations est présenté dans la Figure 9-106.

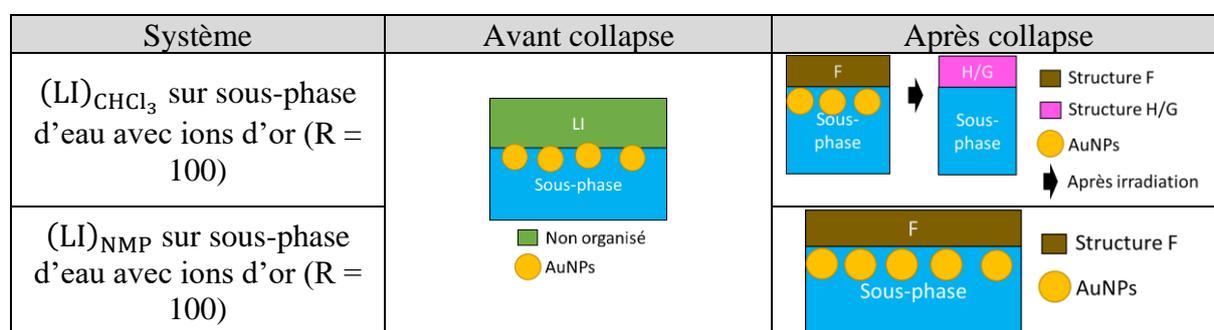


Figure 9-106 : Schéma comparatif de l'organisation de couche de liquide ionique  $[C_{20}\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$  déposé via les solvants chloroforme et NMP à l'interface avec une sous-phase contenant des ions d'or pour  $R = 100$ .

Pour le ratio  $R = 500$ , à pression de surface avant et après le plateau de transition de phase, on observe les structures organiques (structure « G ») et organométallique (structure « I »). Avant le effondrement, la structure « G » correspond à l'organisation de chaînes alkyles inclinées de  $20^\circ$  par rapport à la normale à l'interface en une monocouche d'épaisseur  $1,4 \text{ nm}$ . Elles forment alors un réseau rectangulaire de paramètres de maille  $a_G = 0,973 \text{ nm}$ ,  $b_G = 0,431 \text{ nm}$  et une aire  $A_G = 0,419 \text{ nm}^2$ . La structure « I » est trop mince pour que l'on puisse déterminer précisément son épaisseur, mais elle correspond néanmoins à un réseau oblique avec les paramètres de maille  $a_I = 1,603 \text{ nm}$ ,  $b_I = 1,336 \text{ nm}$ ,  $\gamma(a_I, b_I) = 113^\circ$  et une aire  $A_I = 1,97 \text{ nm}^2$ . Après le effondrement, l'épaisseur de la structure « G » augmente jusqu'à  $2 \text{ nm}$  sans variation significative de ces paramètres. La structure « I » passe à 3 dimensions d'épaisseur d'environ  $4,6 \text{ nm}$ . La densification du film se traduit par une augmentation de l'épaisseur des deux structures et la coexistence d'une couche organométallique 3D et d'une structure en monocouche à l'interface air-eau. On retrouve ainsi les mêmes organisations du film que dans le film de liquide ionique déposé avec le solvant chloroforme pour un ratio  $R = 500$  après le effondrement. Il est à noter que les structures « G » et « I » restent commensurables ( $b_I = 3b_G$  et  $a_I = \sqrt{a_G^2 + (3b_G)^2}$ ), comme mentionné précédemment. Si on considère la longueur de pénétration des rayons X sous l'interface avec l'air (environ  $7 \text{ nm}$ ), l'épaisseur du film associé aux structures organique et organométallique (environ  $4,6 \text{ nm}$ ), alors, de la même manière que

précédemment,  $e^{-\frac{4,6-2,6}{7}} = 75\%$  du signal entre avant et après le collapse du liquide ionique pourrait atteindre la sous-phase et permettre la radiolyse de l'eau et la formation des nanoparticules d'or. Il est possible qu'une partie des nanoparticules d'or soit formée par radiolyse de surface et l'autre par la présence du NMP. La présence de cette structure organométallique à basse pression est inhabituelle par rapport au film de liquide ionique déposé avec le solvant chloroforme pour  $R = 500$ . Il est possible que le NMP ait augmenté la concentration d'or dans le film, car comme nous l'avons montré dans le film de liquide ionique pur déposé avec le solvant NMP sur de l'eau ultrapure, l'utilisation du NMP comme solvant peut entraîner une partie du liquide ionique dans la sous-phase, augmentant ainsi la quantité relative d'ions d'or par rapport à la quantité de liquide ionique à l'interface. En résumé, un schéma des différentes organisations est présenté dans Figure 9-107.

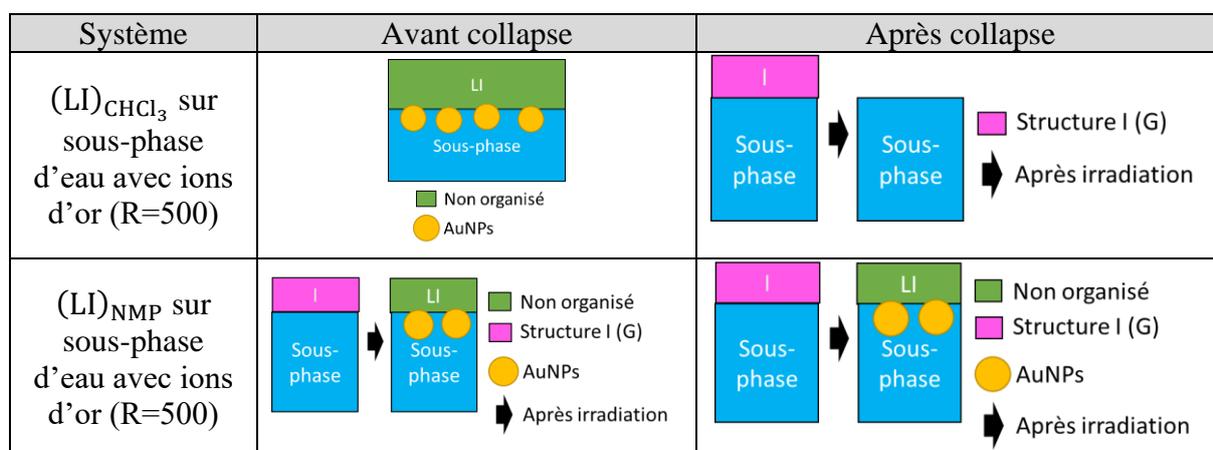


Figure 9-107 : Schéma comparatif de l'organisation de couche de liquide ionique  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  déposé via le solvant chloroforme et NMP à l'interface avec une sous-phase contenant des ions d'or pour  $R = 500$ .

L'irradiation des couches organométallique et organique entraîne leur destruction et permet une reprise de la formation des nanoparticules. La couche de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{CHCl_3}$  pour  $R=500$  n'a pas montré de reprise de la radiolyse après disparition des structure organique et organométallique. Le NMP présent à l'interface pour la couche de  $([C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  pour  $R=500$  permettrait alors la reprise de la réduction des ions d'or et la formation des nanoparticules. Dans la suite, nous allons étudier le film de  $(OG)_{NMP}$  en présence d'ion d'or.

### 9.2.3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'organisation de films purs de liquide ionique déposés à l'aide des solvants chloroforme et NMP. Tous ces films ont été déposés sur une sous-phase contenant des ions d'or. Nous avons pu observer des différences de comportement des films de Langmuir en fonction du ratio et de la présence ou non de NMP.

- Pour  $R = 100$  :

Avant le collapse du film : Les films de liquide ionique se comportent de manière similaire, qu'ils soient déposés par le solvant chloroforme ou le solvant NMP. Nous observons la formation de nanoparticules d'or sous une monocouche de liquide ionique en phase LE.

Après le collapse du film de liquide ionique: Le film s'organise en multicouches (superposition de structure 2D « F »), ce qui permet la formation de nanoparticules d'or à l'interface. Au cours de l'irradiation, dans le cas de l'utilisation du chloroforme comme solvant de dépôt, la structure en monocouche « F » est remplacée par la structure « I » formée par l'organisation des chaînes alkyle et les anions  $[\text{AuCl}_4]^-$  en interaction avec les cations  $[\text{C}_{20}\text{mim}]^+$ . Cette structure empêche à nouveau la formation de nanoparticules en empêchant la dissociation du chlore et de l'or. Dans le cas du NMP, sa utilisation comme solvant de dépôt influence à nouveau l'organisation des couches en empêchant la formation de cette structure organométallique grâce à la réduction et à la complexification des ions d'or à l'interface.

- R = 500 et 1000 :

Avant le collapse du film : Il se forme une structure « I » due à l'organisation des chaînes alkyles et des ions  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la couche. Le solvant NMP réduit la quantité relative de molécules de liquide ionique par rapport aux ions d'or en dissolvant une partie du liquide ionique en sous-phase comme nous l'avons montré dans le chapitre du liquide ionique dans le solvant NMP sur eau ultra-pure. La substitution de l'anion  $[\text{NTf}_2]^-$  par l'anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  dans la couche induit la formation de structures organométallique et organiques tout en empêchant la formation de nanoparticules d'or. L'augmentation de l'épaisseur de la couche ou la captation des anion  $[\text{AuCl}_4]^-$  d'or pourrait être les raisons de la non formation des nanoparticules d'or. Sous irradiation, la structure mentionnée précédemment se désorganise, laissant place à une phase de liquide ionique en phase LE qui permet la formation de nanoparticules d'or.

Après le collapse du film : Enfin, pour les ratios R=500 et 1000, il semble que la concentration élevée d'ions d'or à l'interface entraîne directement la formation d'une structure organométallique. Pendant l'irradiation, cette structure est détruite, mais dans le cas du solvant chloroforme, nous n'observons pas de reprise de la formation de nanoparticules. Cependant, lorsque le NMP est utilisé comme solvant de dépôt, sa présence à l'interface permet la formation de nanoparticules d'or. L'utilisation du NMP joue donc un rôle dans l'apparition de cette structure en interagissant avec les ions d'or présents en sous-phase. La quantité d'or introduite en sous-phase semble influencer la cinétique de formation de la structure.

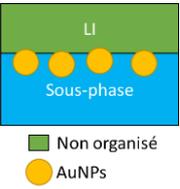
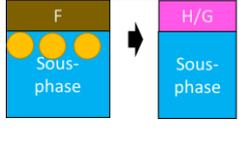
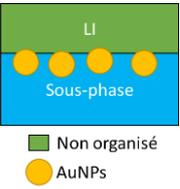
Système	Avant effondrement	Après effondrement
(LI) <sub>CHCl<sub>3</sub></sub> sur solution d'or (R = 100)		  <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Structure F</li> <li>■ Structure H/G</li> <li>● AuNPs</li> <li>➡ Après irradiation</li> </ul>
(LI) <sub>CHCl<sub>3</sub></sub> sur solution d'or (R = 500 et 1000)		  <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Non organisé</li> <li>■ Structure I/G</li> <li>➡ Après irradiation</li> </ul>
(LI) <sub>NMP</sub> sur solution d'or (R = 100)		 <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Structure F</li> <li>● AuNPs</li> </ul>
(LI) <sub>NMP</sub> sur solution d'or (R = 500)	 <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Non organisé</li> <li>■ Structure I/G</li> <li>● AuNPs</li> </ul>	  <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Non organisé</li> <li>■ Structure I/G</li> <li>● AuNPs</li> <li>➡ Après irradiation</li> </ul>

Figure 9-108 : Schéma récapitulatif de l'évolution des films à l'interface après irradiation d'une couche de liquide ionique [C<sub>20</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> déposé via le solvant chloroforme ou NMP sur une sous-phase contenant des ions d'or pour R = 100, 500 et 1000.

### 9.3 Calcul n-couches

Une manière de déterminer si le plateau de transition correspond ou non à un effondrement du film consiste à estimer le nombre de couches que le film pourrait former à l'interface après le plateau de transition de phase. On compare alors, à pression identique, l'aire moléculaire occupée par le film pour deux phases distinctes. Un exemple est montré Figure 9-109.

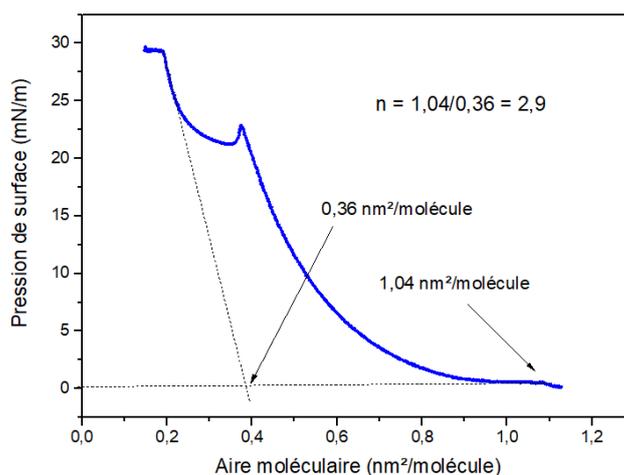


Figure 9-109 : Exemple de calcul de l'estimation du nombre de couches n formées par un film de Langmuir.

## 9.4 Calcul pénétration des rayons X

On suppose une onde exponentielle décroissante de la forme  $E(x) = E_0 e^{-\frac{x}{\epsilon}}$ , avec  $\epsilon$  la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans la sous-phase (Figure 9-110). L'intensité de fluorescence mesurée d'une espèce  $j$  (or par exemple) dans une sous-phase libre (sans couche de Langmuir) de concentration  $c_j$  en espèce  $j$  est  $I_j^0 = b_j \int_0^\infty E(x) c_j dx = b_j c_j E_0 \epsilon$ . Avec  $b_j$  une constante déterminée par le rendement de fluorescence de l'espèce  $j$  et l'efficacité de détection du signal. La contribution à l'intensité de fluorescence mesurée sur une sous-phase recouverte d'une couche de Langmuir d'épaisseur  $e$  est :  $I_j^{\text{volume}} = b_j \int_e^\infty E(x) c_j dx = \alpha b_j c_j E_0 \epsilon = \alpha I_j^0$  avec  $\alpha = e^{-\frac{e}{\epsilon}}$ . Ainsi, la proportion du signal de fluorescence provenant du volume recouvert d'une couche de Langmuir par rapport à un volume libre est  $I_j^{\text{volume}} / I_j^0 = \alpha = e^{-\frac{e}{\epsilon}}$ .

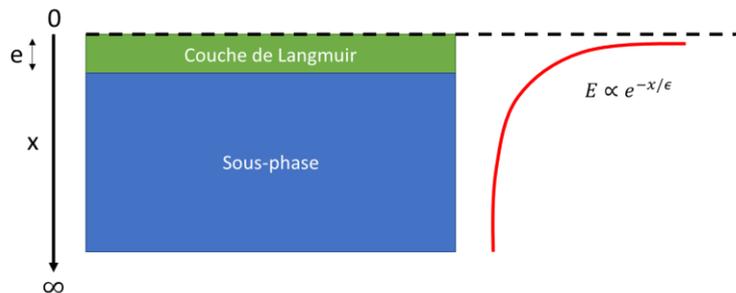


Figure 9-110 : Schéma de la profondeur de pénétration d'une onde évanescente d'un champ E.

## 9.5 Profil d'intensité des pics en $Q_z$ .

### 9.5.1 $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le chloroforme

#### 9.5.1.1 Pour $\pi = 15$ mN/m

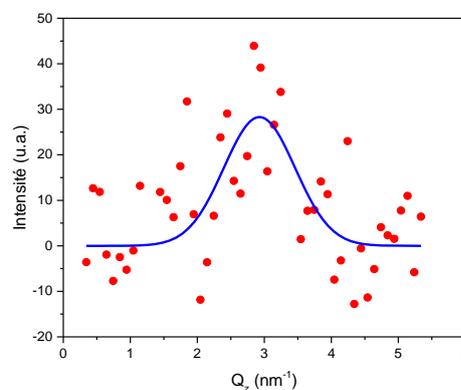


Figure 9-111 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour  $\pi = 15$  mN/m

### 9.5.1.2 Pour $\pi = 25 \text{ mN/m}$

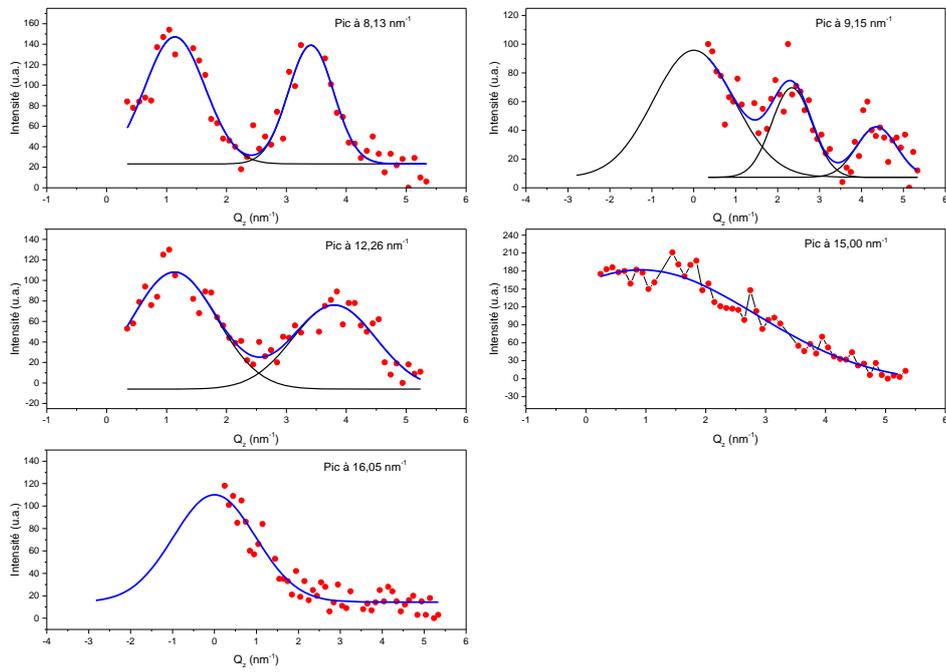


Figure 9-112 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour différents  $Q_{xy}$  à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ .

## 9.5.2 [C<sub>20</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dans le NMP

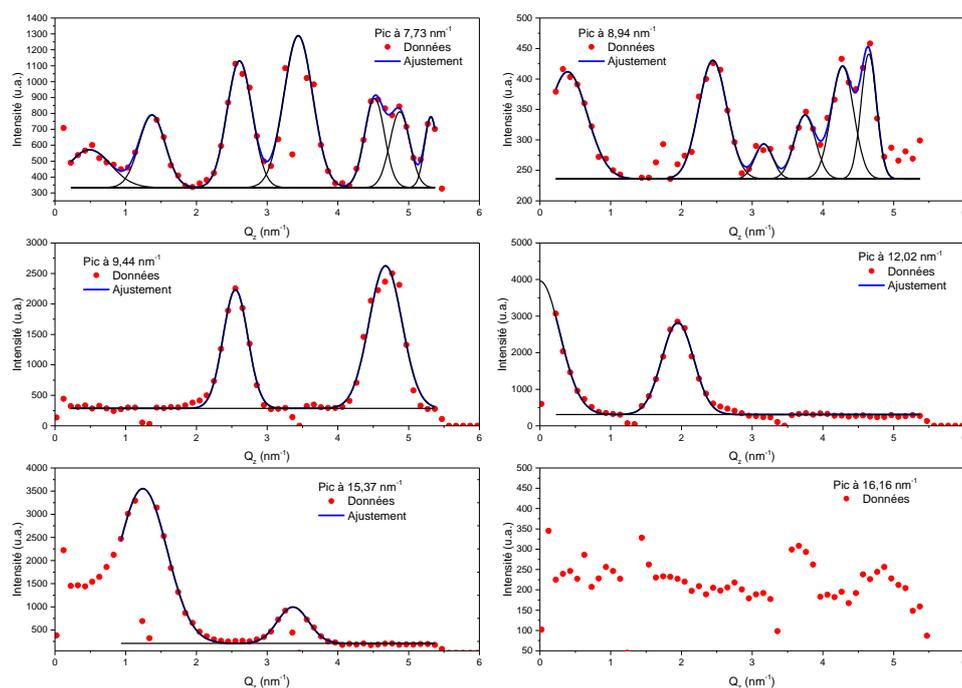


Figure 9-113 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour différents  $Q_{xy}$  à  $\pi = 25$  mN/m

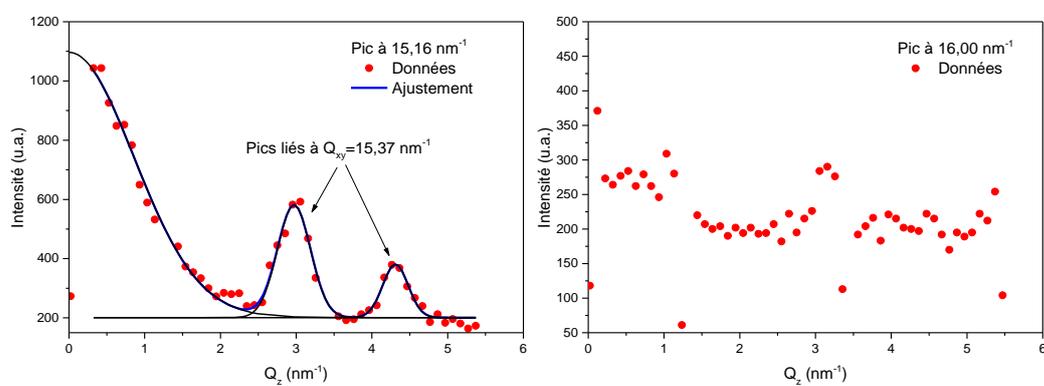


Figure 9-114 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour différents  $Q_{xy}$  à  $\pi = 25$  mN/m

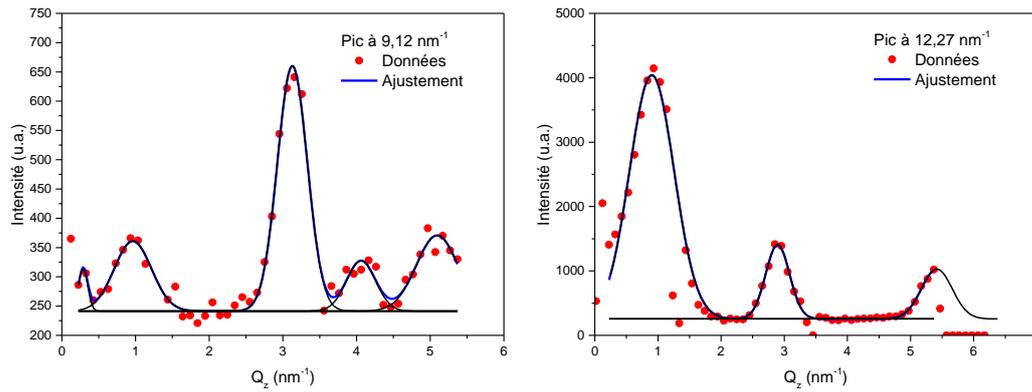


Figure 9-115 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour différents  $Q_{xy}$  à  $\pi = 25$  mN/m

### 9.5.3 Film mixte de $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ et d'oxyde de graphène pour différentes concentrations

#### 9.5.3.1 Pour $\pi = 25$ mN/m, $C_{LI} = 0.072$ mg/mL et $C_{GO} = 0.01$ mg/mL

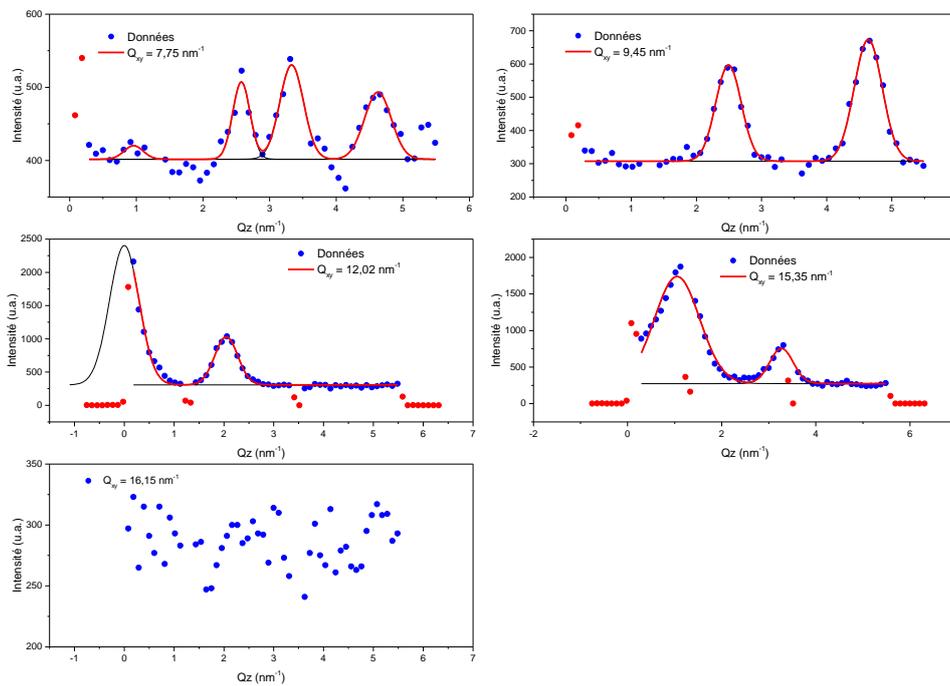


Figure 9-116 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour  $C_{LI} = 0.072$  mg/mL et  $C_{GO} = 0.01$  mg/mL à  $\pi = 25$  mN/m

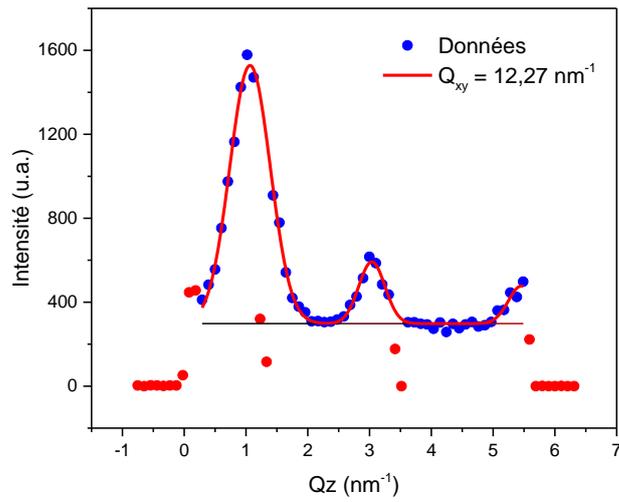


Figure 9-117 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour  $C_{LI} = 0.072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.01 \text{ mg/mL}$  à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

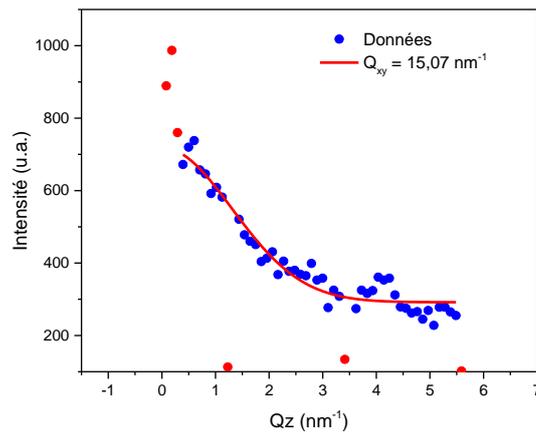


Figure 9-118 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour  $C_{LI} = 0.072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.01 \text{ mg/mL}$  à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

9.5.3.2 Pour  $\pi = 25 \text{ mN/m}$ ,  $C_{LI} = 0.072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.02 \text{ mg/mL}$

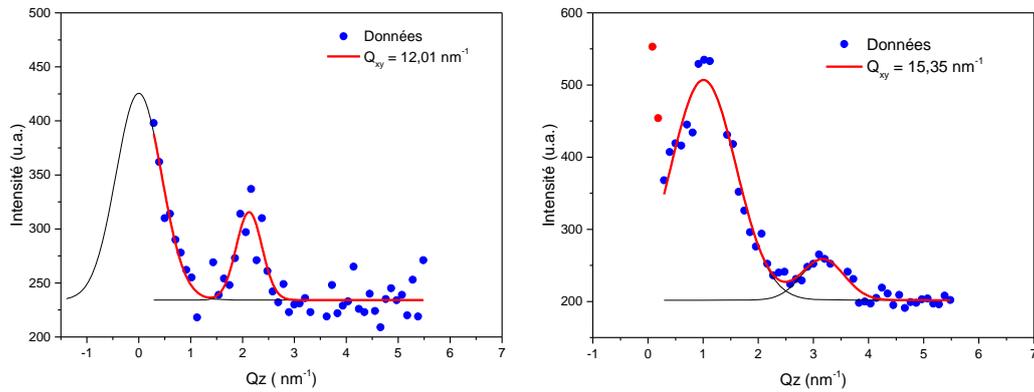


Figure 9-119 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour  $C_{LI} = 0.072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.02 \text{ mg/mL}$  à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

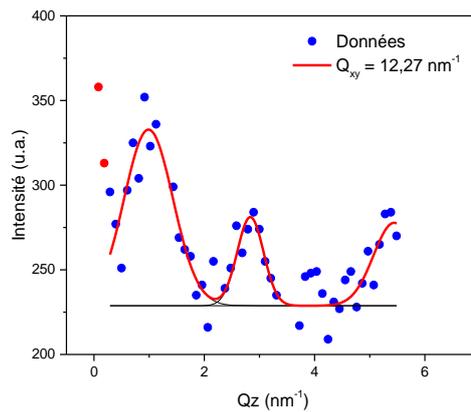


Figure 9-120 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour  $C_{LI} = 0.072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.02 \text{ mg/mL}$  à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

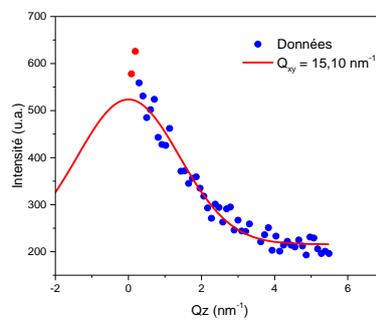


Figure 9-121 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  du profil « A » pour  $C_{LI} = 0.072 \text{ mg/mL}$  et  $C_{GO} = 0.02 \text{ mg/mL}$  à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

## 9.5.4 $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le chloroforme sur sous-phase d'ions d'or

### 9.5.4.1 Pour $R=500$ et $\pi = 30$ mN/m

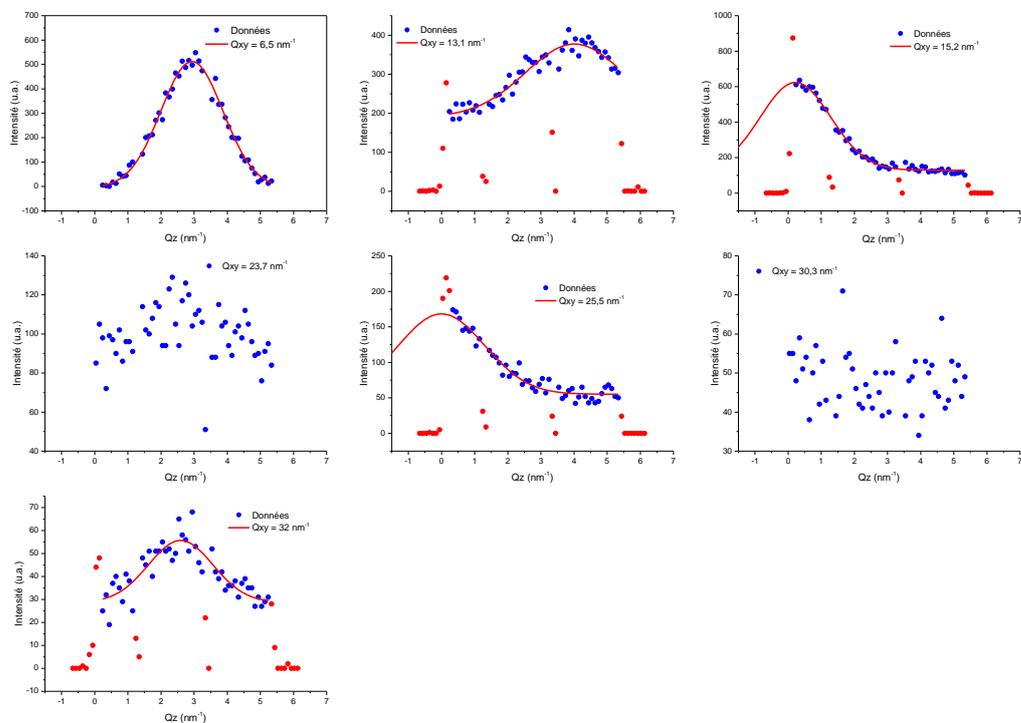


Figure 9-122 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de chloroforme, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 30$  mN/m

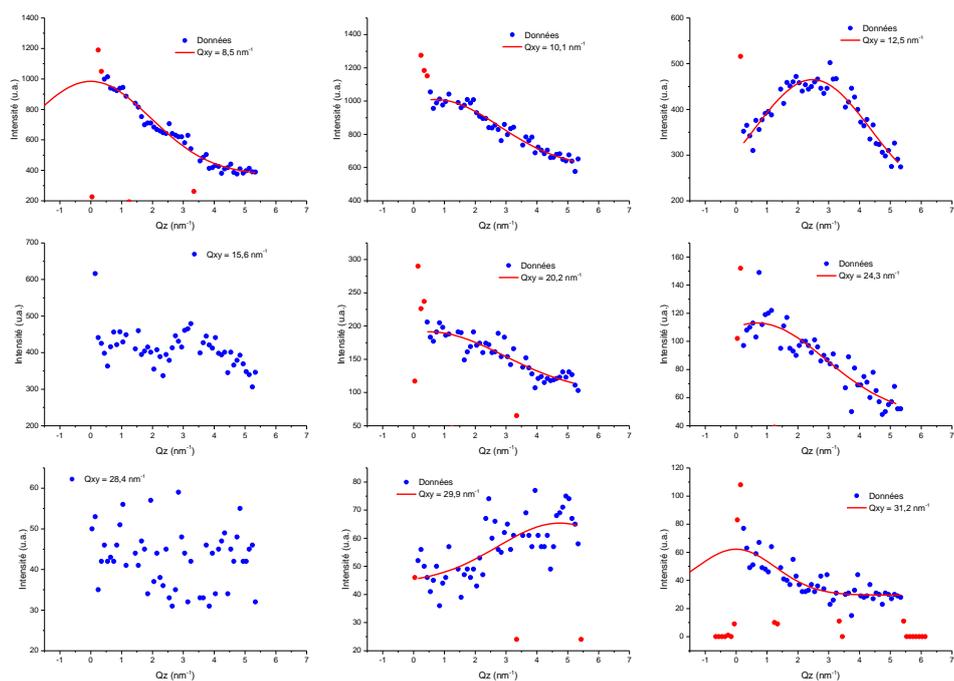


Figure 9-123 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de chloroforme, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 30 \text{ mN/m}$

### 9.5.4.2 Pour $R=1000$ et $\pi = 30$ mN/m

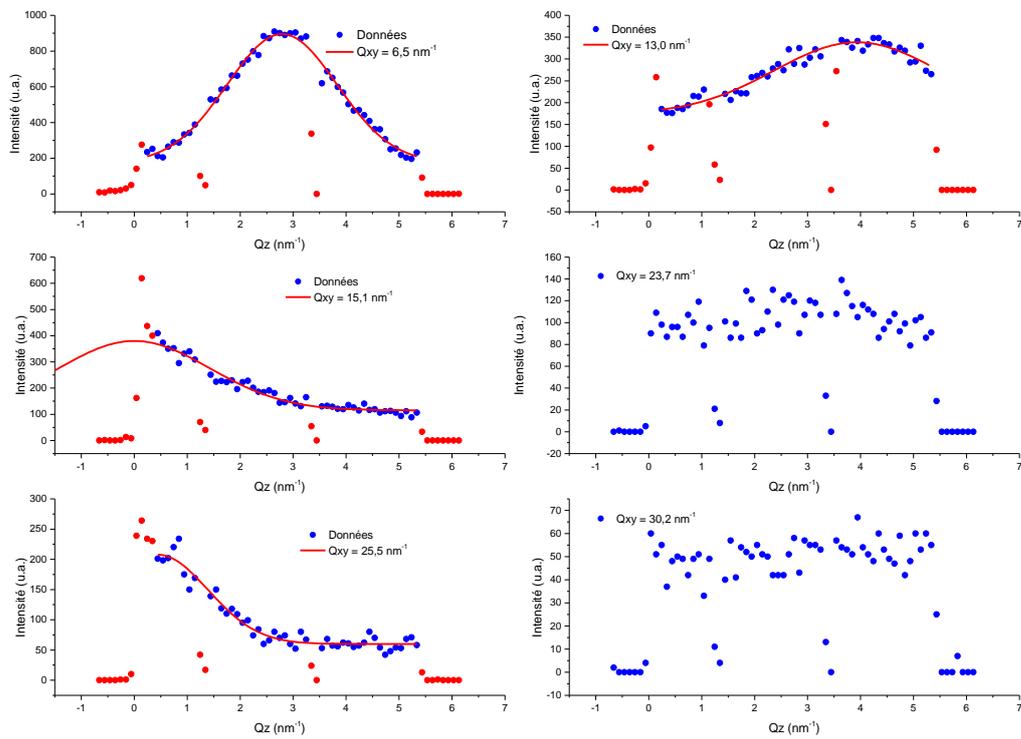


Figure 9-124 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de chloroforme, pour un ratio  $R=1000$  et à  $\pi = 30$  mN/m

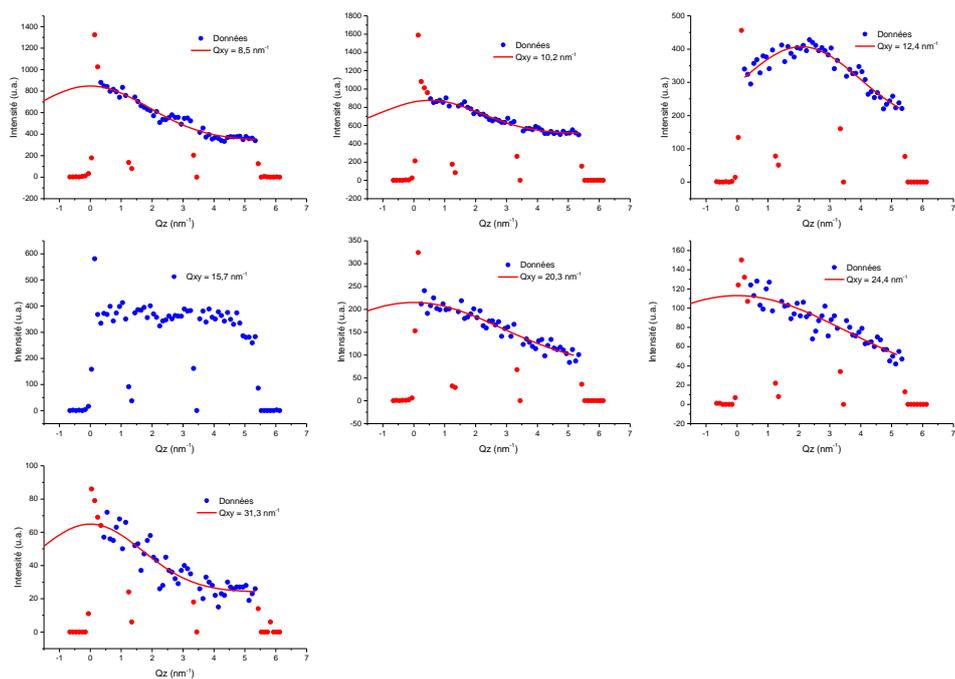


Figure 9-125 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de chloroforme, pour un ratio  $R=1000$  et à  $\pi = 30 \text{ mN/m}$

## 9.5.5 [C<sub>20</sub>mim]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or

### 9.5.5.1 Pour R=500 et $\pi = 15$ mN/m

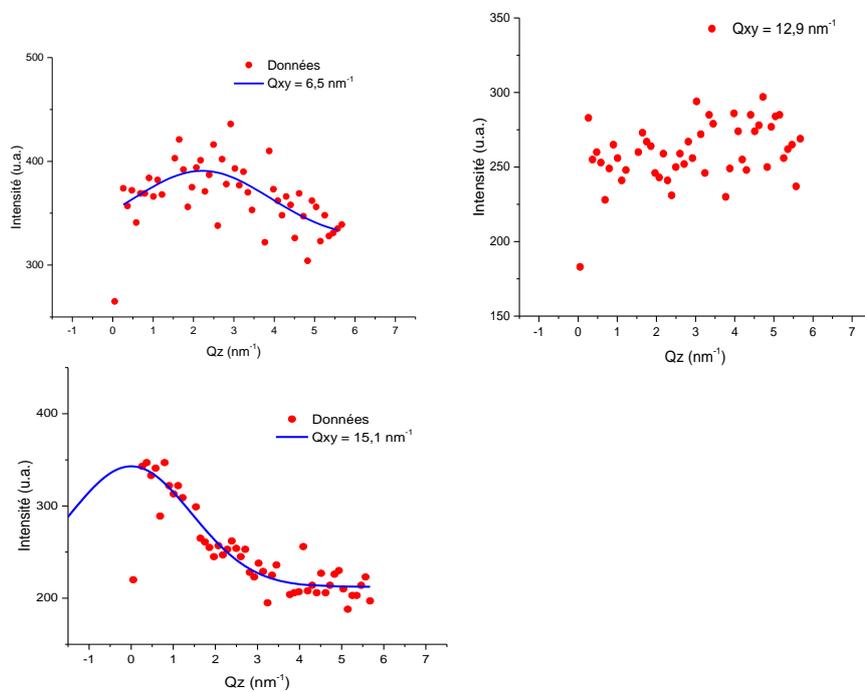


Figure 9-126 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de NMP, pour un ratio R=500 et à  $\pi = 15$  mN/m

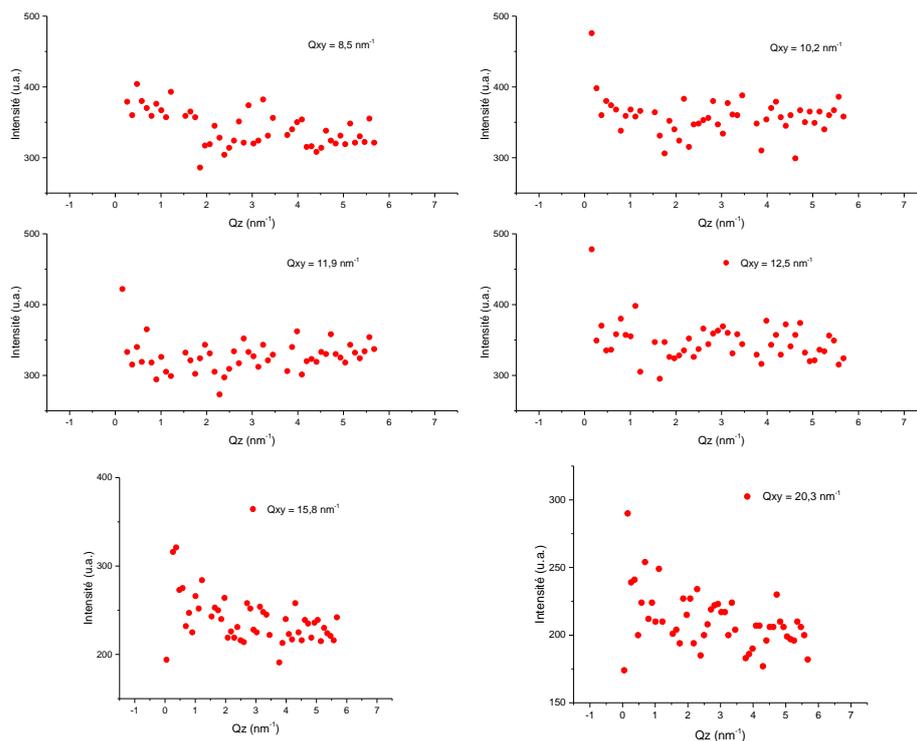


Figure 9-127 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de NMP, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 15$  mN/m

### 9.5.5.2 Pour $R=500$ et $\pi = 25$ mN/m

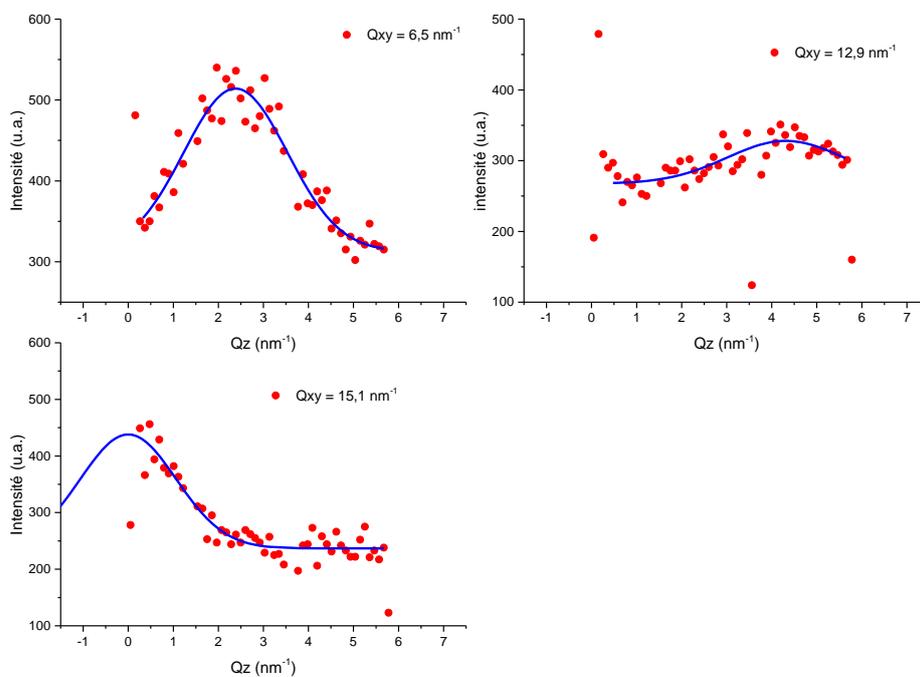


Figure 9-128 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de NMP, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 25$  mN/m

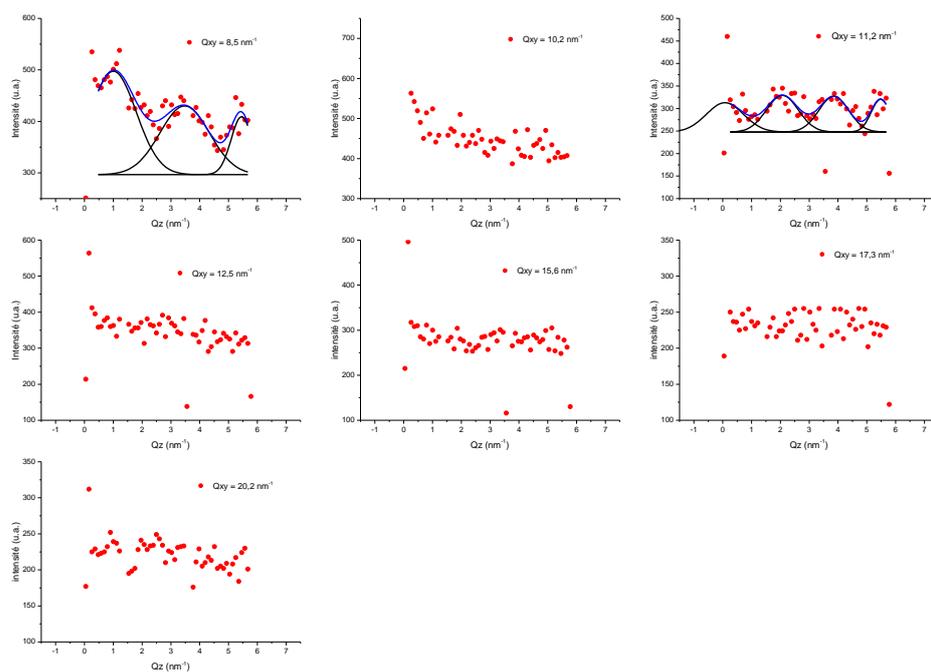


Figure 9-129 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film de liquide ionique déposé via une solution de NMP, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 25 \text{ mN/m}$

## 9.5.6 Film mixte de $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or

### 9.5.6.1 Pour $R=500$ et $\pi = 15$ mN/m

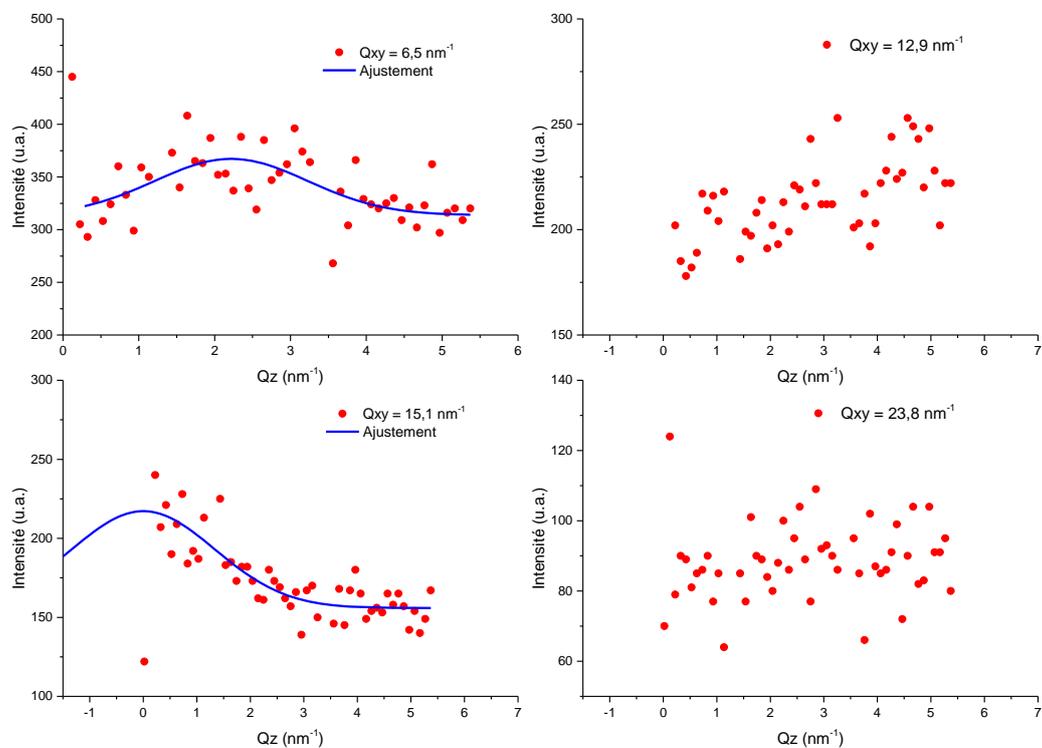


Figure 9-130 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film mixte de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 15$  mN/m

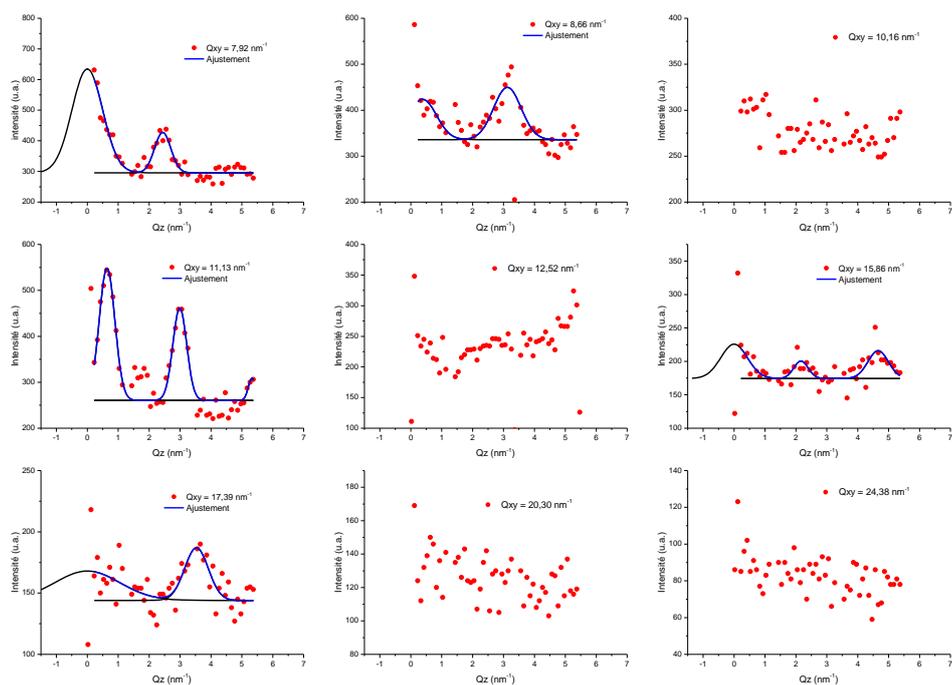


Figure 9-131 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film mixte de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 15$  mN/m

### 9.5.6.2 Pour $R=500$ et $\pi = 25$ mN/m

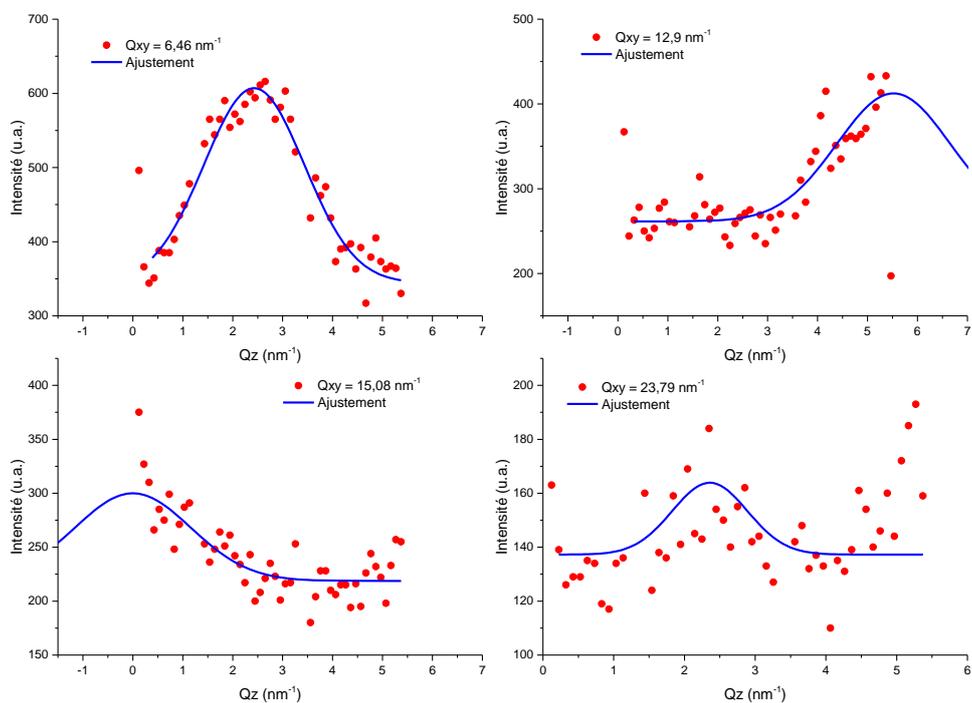


Figure 9-132 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film mixte de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 25$  mN/m

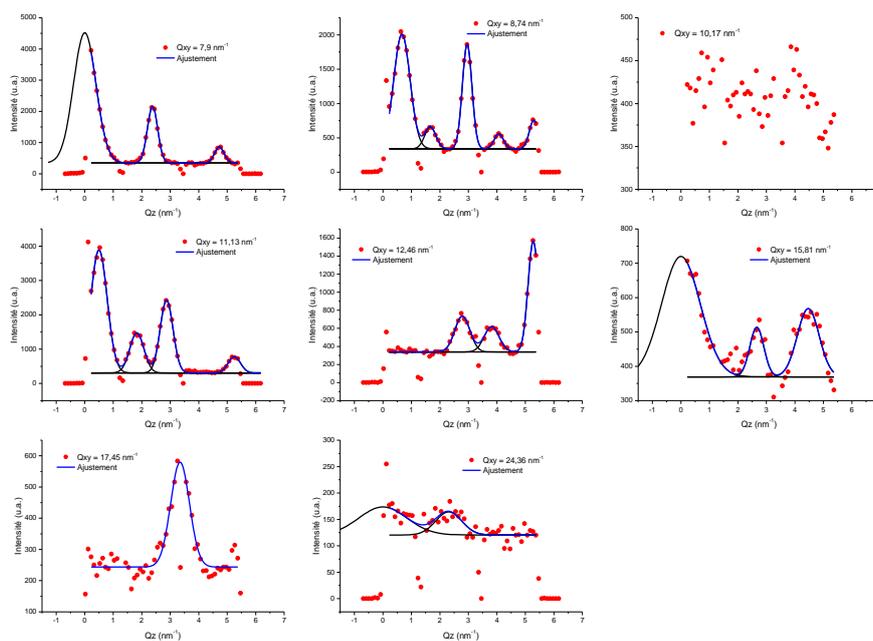


Figure 9-133 : Spectre GIXD intégré en  $Q_z$  pour un film mixte de  $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$  et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or, pour un ratio  $R=500$  et à  $\pi = 25$  mN/m

## 9.6 Fluorescence

### 9.6.1 $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le chloroforme sur sous-phase d'ions d'or

#### 9.6.1.1 Pour $R=100$ et $\pi = 15$ mN/m

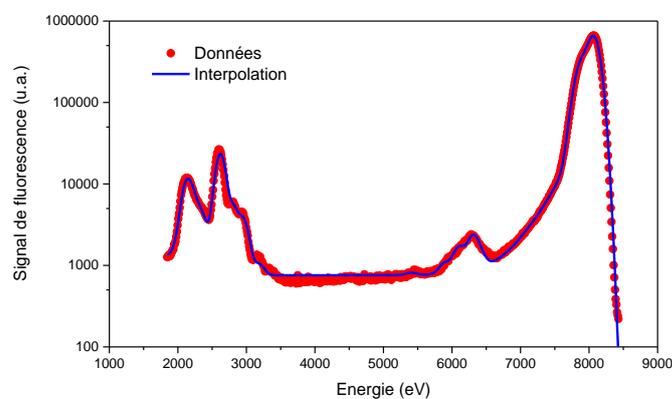


Figure 9-134 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.6.1.2 Pour $R=100$ et $\pi = 27$ mN/m

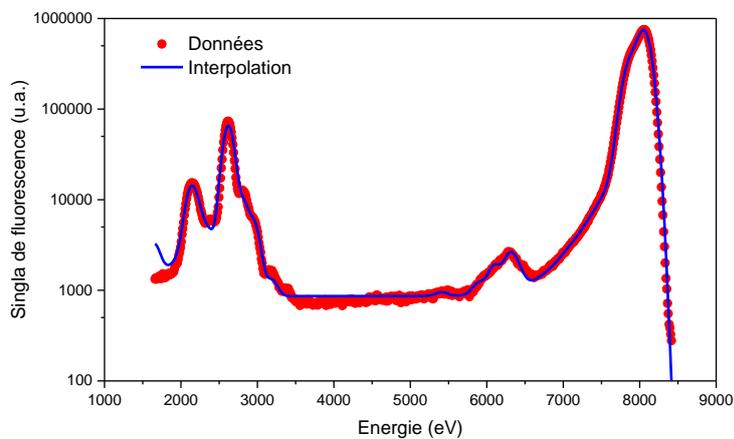


Figure 9-135 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  pour  $\pi = 27$  mN/m.

### 9.6.1.3 Pour $R=500$ et $\pi = 12$ mN/m

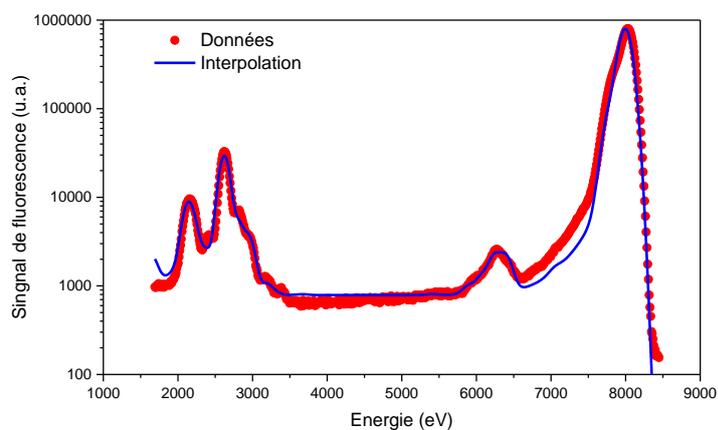


Figure 9-136 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  pour  $\pi = 12$  mN/m.

#### 9.6.1.4 Pour $R=500$ et $\pi = 30$ mN/m

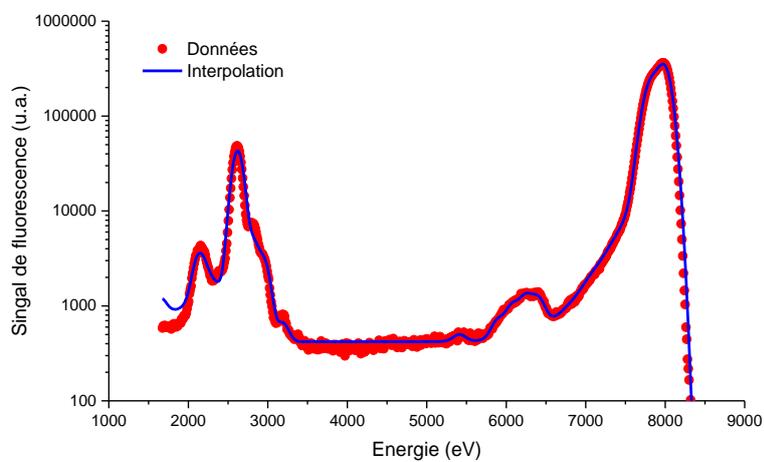


Figure 9-137 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  et pour  $\pi = 30$  mN/m

#### 9.6.1.5 Pour $R=1000$ et $\pi = 12$ mN/m

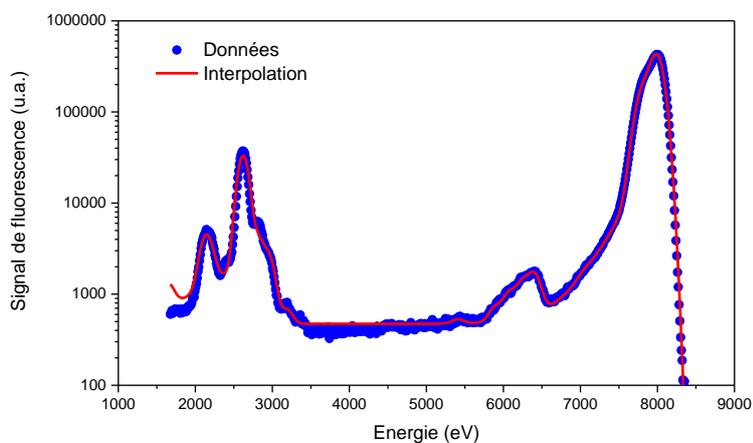


Figure 9-138 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=1000$  pour  $\pi = 12$  mN/m.

### 9.6.1.6 Pour $R=1000$ et $\pi = 30$ mN/m

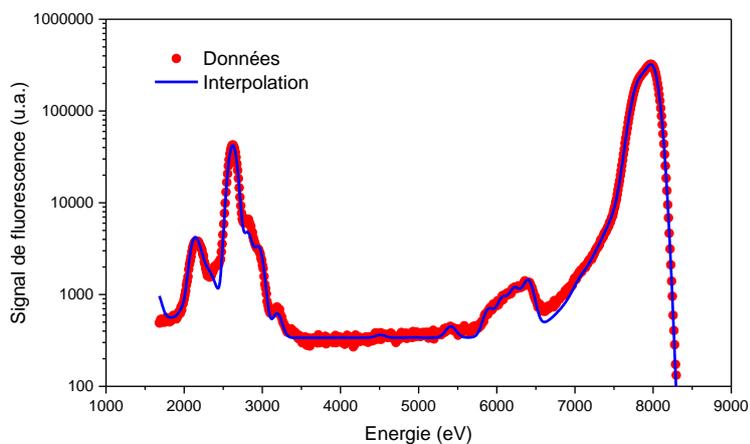


Figure 9-139 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=1000$  pour  $\pi = 30$  mN/m.

## 9.6.2 $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or

### 9.6.2.1 Pour $R=100$ et $\pi = 15$ mN/m

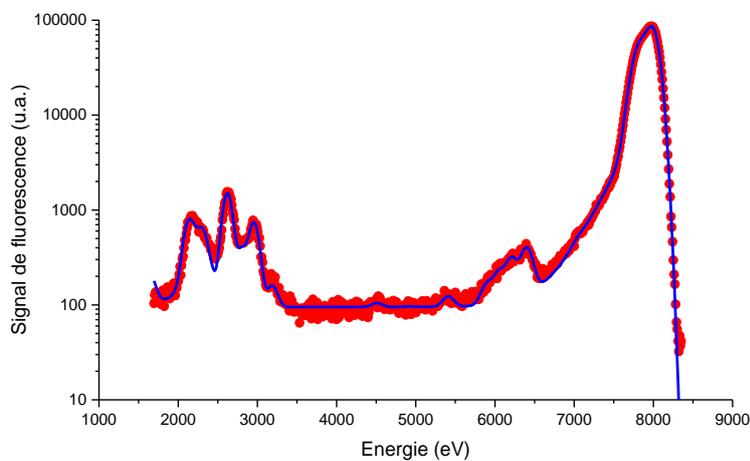


Figure 9-140 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.6.2.2 Pour $R=100$ et $\pi = 25$ mN/m

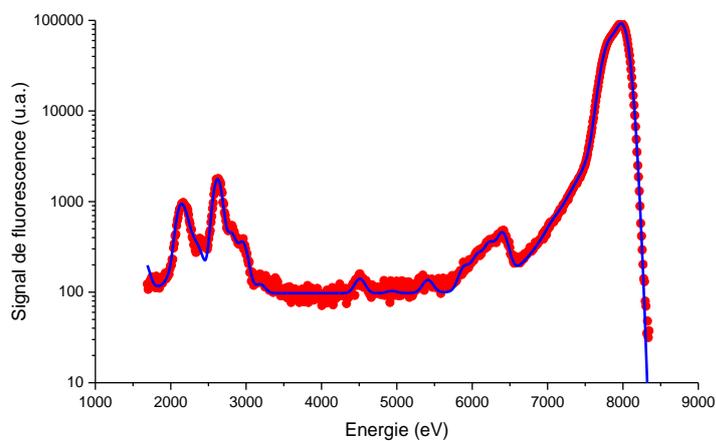


Figure 9-141 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.6.2.3 Pour $R=500$ et $\pi = 15$ mN/m

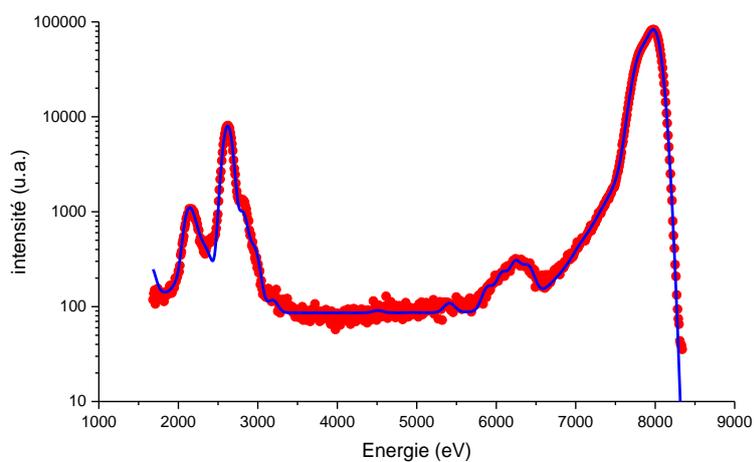


Figure 9-142 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

#### 9.6.2.4 Pour $R=500$ et $\pi = 25$ mN/m

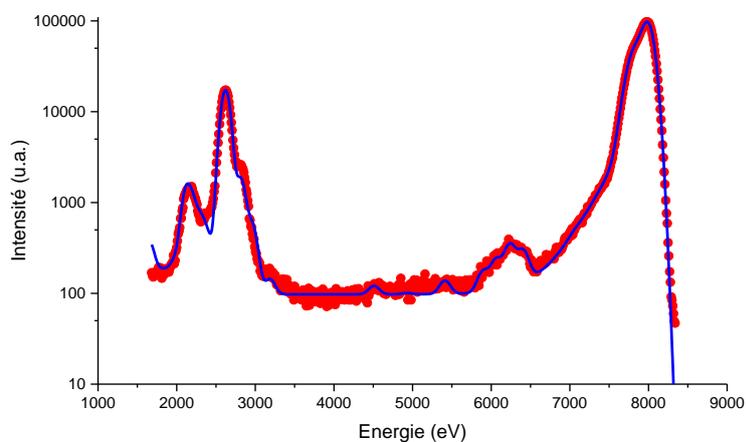


Figure 9-143 : Signal de fluorescence d'une couche de liquide ionique sur une solution d'or pour un ratio  $R=500$  à  $\pi = 25$  mN/m.

### 9.6.3 Film mixte de $[C_{20}mim]^+[NTf_2]^-$ et d'oxyde de graphène dans le NMP sur sous-phase d'ions d'or

#### 9.6.3.1 Pour $R=100$ et $\pi = 15$ mN/m

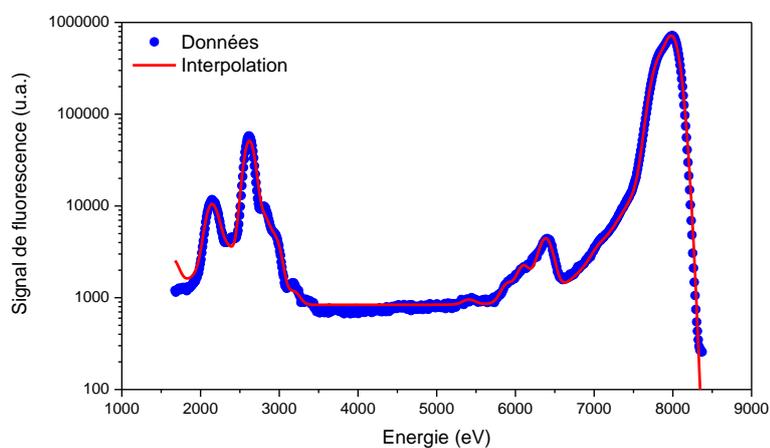


Figure 9-144 : Signal de fluorescence d'une couche de  $(GO + [C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.6.3.2 Pour $R=100$ et $\pi = 30$ mN/m

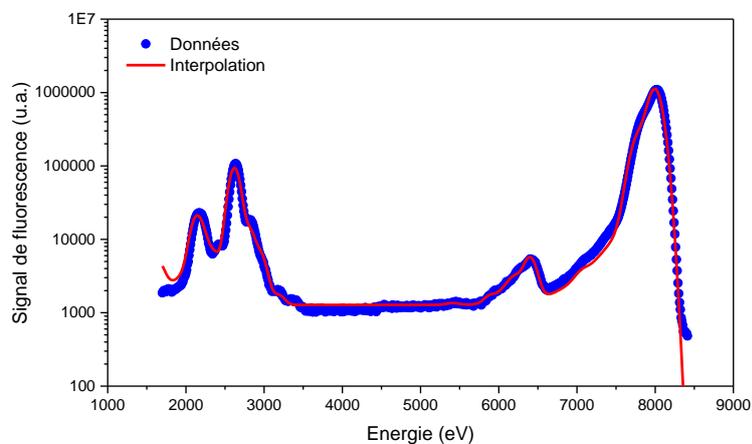


Figure 9-145 : Signal de fluorescence d'une couche de  $(GO + [C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=100$  pour  $\pi = 30$  mN/m.

### 9.6.3.3 Pour $R=500$ et $\pi = 15$ mN/m

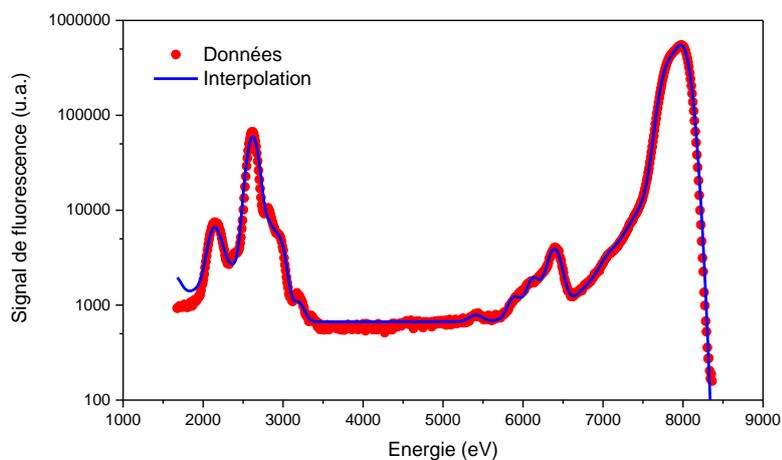


Figure 9-146 : Signal de fluorescence d'une couche de  $(GO + [C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  pour  $\pi = 15$  mN/m.

### 9.6.3.4 Pour $R=500$ et $\pi = 25$ mN/m

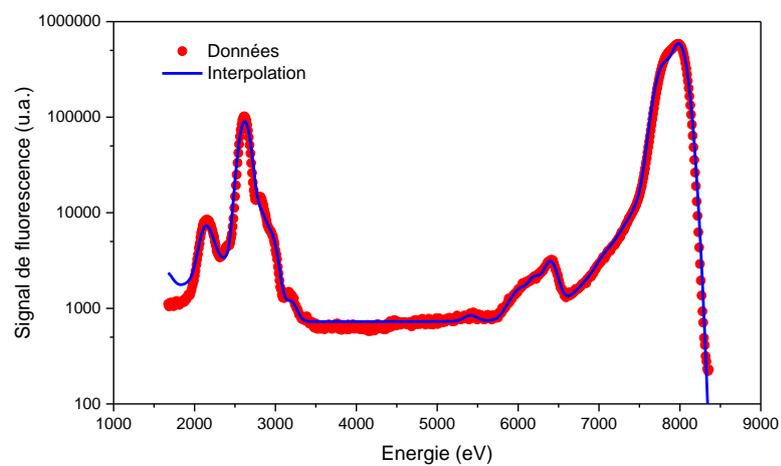


Figure 9-147 : Signal de fluorescence d'une couche de  $(GO + [C_{20}mim]^+[NTf_2]^-)_{NMP}$  à l'interface air/eau contenant des ions d'or pour un ratio  $R=500$  pour  $\pi = 25$  mN/m

## 10 Bibliographie

- [1] A. Chu, Comparison of Commercial Supercapacitors and High-Power Lithium-Ion Batteries for Power-Assist Applications in Hybrid Electric Vehicles I. Initial Characterization, *J. Power Sources* **112**, 236 (2002).
- [2] B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors* (Springer US, Boston, MA, 1999).
- [3] R. Kötz and M. Carlen, Principles and Applications of Electrochemical Capacitors, *Electrochimica Acta* **45**, 2483 (2000).
- [4] M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, and P. Simon, Efficient Storage Mechanisms for Building Better Supercapacitors, *Nat. Energy* **1**, 16070 (2016).
- [5] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P.-L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, and M. Salanne, On the Molecular Origin of Supercapacitance in Nanoporous Carbon Electrodes, *Nat. Mater.* **11**, 306 (2012).
- [6] H. Ibrahim, Study of (C20mim) + (NTf2) - ionic liquid Langmuir films mixed with graphene oxide sheets or deposited on aqueous gold ion subphases and irradiated by grazing incidence X-rays, (n.d.).
- [7] G. Sahoo, N. Sarkar, D. Sahu, and S. K. Swain, Nano Gold Decorated Reduced Graphene Oxide Wrapped Polymethylmethacrylate for Supercapacitor Applications, *RSC Adv.* **7**, 2137 (2017).
- [8] F. Muller, P. Fontaine, S. Remita, M.-C. Fauré, E. Lacaze, and M. Goldmann, Synthesis of Nanostructured Metal–Organic Films: Surface X-Ray Radiolysis of Silver Ions Using a Langmuir Monolayer as a Template, *Langmuir* **20**, 4791 (2004).
- [9] M. L. Corrin, H. B. Klevens, and W. D. Harkins, The Determination of Critical Concentrations for the Formation of Soap Micelles by the Spectral Behavior of Pinacyanol Chloride, *J. Chem. Phys.* **14**, 480 (1946).
- [10] E. Dhanumalayan and G. M. Joshi, Performance Properties and Applications of Polytetrafluoroethylene (PTFE) - a Review, *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **1**, 247 (2018).
- [11] T. S. Light, S. Licht, A. C. Bevilacqua, and K. R. Morash, The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, E16 (2005).
- [12] L. Ter-Minassian-Saraga, Reporting Experimental Pressure-Area Data With Film Balances, (1984).
- [13] S. Hénon and J. Meunier, Microscope at the Brewster Angle: Direct Observation of First-order Phase Transitions in Monolayers, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 936 (1991).
- [14] D. Hoenig and D. Moebius, Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy, *J. Phys. Chem.* **95**, 4590 (1991).
- [15] H. H. Rossi and A. M. Kellerer, Roentgen, *Radiat. Res.* **144**, 124 (1995).
- [16] M. Laue, Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Ann. Phys.* **346**, 989 (1913).
- [17] P. Baccarelli, F. Frezza, P. Simeoni, and N. Tedeschi, An Analytical Study of Electromagnetic Deep Penetration Conditions and Implications in Lossy Media through Inhomogeneous Waves, *Materials* **11**, 1595 (2018).
- [18] M. Yasaka, *X-Ray Thin-Film Measurement Techniques*, (2010).
- [19] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (1980).
- [20] E. Chason and T. M. Mayer, Thin Film and Surface Characterization by Specular X-Ray Reflectivity, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **22**, 1 (1997).
- [21] L. G. Parratt, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).

- [22] F. Abelès, Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoïdales dans les milieux stratifiés: Application aux couches minces, *Ann. Phys.* **12**, 706 (1950).
- [23] Quelques propriétés typiques des corps solides, (n.d.).
- [24] SOLEIL, SIRIUS: Soft Interfaces and Resonant Investigation on Undulator Source Energy Range: 1.4 – 13 keV with Adjustable Polarization, <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/sirius>.
- [25] G. Xu, Formation of OTS Self-Assembled Monolayer on Glass Surface Investigated by AFM, *J. Zhejiang Univ. Sci.* **1**, 162 (2000).
- [26] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- [27] M. Bier and S. Dietrich, Vapour Pressure of Ionic Liquids, *Mol. Phys.* **108**, 211 (2010).
- [28] J. S. Wilkes, A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents, *Green Chem.* **4**, 73 (2002).
- [29] M. E. V. Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, and J. S. Wilkes, Thermochemistry of Ionic Liquid Heat-Transfer Fluids, *Thermochim. Acta* **425**, 181 (2005).
- [30] M. Smiglak, J. M. Pringle, X. Lu, L. Han, S. Zhang, H. Gao, D. R. MacFarlane, and R. D. Rogers, Ionic Liquids for Energy, Materials, and Medicine, *Chem Commun* **50**, 9228 (2014).
- [31] R. D. Rogers and G. A. Voth, Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1077 (2007).
- [32] J. L. Dye, The Alkali Metals: 200 Years of Surprises, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **373**, 20140174 (2015).
- [33] C. Tiyapiboonchaiya, D. R. MacFarlane, J. Sun, and M. Forsyth, Polymer-in-Ionic-Liquid Electrolytes, *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 1906 (2002).
- [34] L. Yu and G. Z. Chen, Ionic Liquid-Based Electrolytes for Supercapacitor and Supercapattery, *Front. Chem.* **7**, 272 (2019).
- [35] A. Eftekhari, Supercapacitors Utilising Ionic Liquids, *Energy Storage Mater.* **9**, 47 (2017).
- [36] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance, and A. McCluskey, ‘Green’ Leaching: Recyclable and Selective Leaching of Gold-Bearing Ore in an Ionic Liquid, *Green Chem* **6**, 313 (2004).
- [37] J. Dupont, R. F. de Souza, and P. A. Z. Suarez, Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, *Chem. Rev.* **102**, 3667 (2002).
- [38] P. Snedden, A. I. Cooper, K. Scott, and N. Winterton, Cross-Linked Polymer–Ionic Liquid Composite Materials, *Macromolecules* **36**, 4549 (2003).
- [39] H. Olivier-Bourbigou and L. Magna, Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions, (2002).
- [40] J. O. Valderrama and R. A. Campusano, Melting Properties of Molten Salts and Ionic Liquids. Chemical Homology, Correlation, and Prediction, *Comptes Rendus Chim.* **19**, 654 (2016).
- [41] K. Padaszyński and U. Domańska, Viscosity of Ionic Liquids: An Extensive Database and a New Group Contribution Model Based on a Feed-Forward Artificial Neural Network, *J. Chem. Inf. Model.* **54**, 1311 (2014).
- [42] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rogers, Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for ‘Clean’ Liquid–Liquid Extraction, *Chem Commun* 1765 (1998).
- [43] B. Kirchner, editor, *Ionic Liquids*, Vol. 290 (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2010).
- [44] A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, and C. A. Reed, Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 7264 (2000).

- [45] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, New Room-Temperature Ionic Liquids with C2-Symmetrical Imidazolium Cations, *Chem. Commun.* 1466 (2001).
- [46] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, and K. R. Seddon, Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts, *J. Mater. Chem.* **8**, 2627 (1998).
- [47] S. A. Forsyth, J. M. Pringle, and D. R. MacFarlane, Ionic Liquids—An Overview, *Aust. J. Chem.* **57**, 113 (2004).
- [48] S. T. Handy, Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties, (n.d.).
- [49] Y. Sasson and R. Neumann, editors, *Handbook of Phase Transfer Catalysis* (Springer Netherlands, Dordrecht, 1997).
- [50] S. Demir, Y. Damarhan, and İ. Özdemir, Functionalized Ionic Liquids Based on Imidazolium Cation: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for N-Alkylation Reaction, *J. Mol. Liq.* **204**, 210 (2015).
- [51] J. Ding and D. W. Armstrong, Chiral Ionic Liquids: Synthesis and Applications, *Chirality* **17**, 281 (2005).
- [52] J. Ding, T. Welton, and D. W. Armstrong, Chiral Ionic Liquids as Stationary Phases in Gas Chromatography, *Anal. Chem.* **76**, 6819 (2004).
- [53] H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, Room Temperature Ionic Liquids Based on Small Aliphatic Ammonium Cations and Asymmetric Amide Anions, *Chem. Commun.* 1726 (2002).
- [54] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Gra, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, (n.d.).
- [55] K. Shimizu, M. Tariq, A. A. Freitas, A. A. H. Pádua, and J. N. C. Lopes, Self-Organization in Ionic Liquids: From Bulk to Interfaces and Films, *J. Braz. Chem. Soc.* (2015).
- [56] R. S. Anareddy and S. K. Shaw, Long-Range Ordering of Ionic Liquid Fluid Films, *Langmuir* **32**, 5147 (2016).
- [57] J. Restolho, A. P. Serro, J. L. Mata, and B. Saramago, Viscosity and Surface Tension of 1-Ethanol-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate over a Wide Temperature Range, *J. Chem. Eng. Data* **54**, 950 (2009).
- [58] L. Gao and T. J. McCarthy, Ionic Liquids Are Useful Contact Angle Probe Fluids, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 3804 (2007).
- [59] C. Kolbeck, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, and H.-P. Steinrück, Density and Surface Tension of Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B* **114**, 17025 (2010).
- [60] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation, *Green Chem.* **3**, 156 (2001).
- [61] K. R. Seddon, A. Stark, and M.-J. Torres, Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids, *Pure Appl. Chem.* **72**, 2275 (2000).
- [62] Eduardo. J. M. Filipe, P. Morgado, M. Teixeira, K. Shimizu, N. Bonatout, M. Goldmann, and J. N. Canongia Lopes, Crystalline-like Structures and Multilayering in Langmuir Films of Ionic Liquids at the Air–Water Interface, *Chem. Commun.* **52**, 5585 (2016).
- [63] S.-T. Myung, Y. Hitoshi, and Y.-K. Sun, Electrochemical Behavior and Passivation of Current Collectors in Lithium-Ion Batteries, *J. Mater. Chem.* **21**, 9891 (2011).

- [64] M. G. Montalbán, C. L. Bolívar, F. G. Díaz Baños, and G. Vllora, Effect of Temperature, Anion, and Alkyl Chain Length on the Density and Refractive Index of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* **60**, 1986 (2015).
- [65] J. Haddad, D. Pontoni, B. M. Murphy, S. Festersen, B. Runge, O. M. Magnussen, H.-G. Steinrück, H. Reichert, B. M. Ocko, and M. Deutsch, Surface Structure Evolution in a Homologous Series of Ionic Liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115**, (2018).
- [66] M. A. Gebbie, H. A. Dobbs, M. Valtiner, and J. N. Israelachvili, Long-Range Electrostatic Screening in Ionic Liquids, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 7432 (2015).
- [67] S. Taßler, N. Bonatout, T. M. Eusébio, R. M. Valente, T. Rego, H. Ibrahim, P. Morgado, E. J. M. Filipe, M. Goldmann, and P. Fontaine, Surface Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids at the Air-Water Interface, *J. Mol. Liq.* **370**, 121028 (2023).
- [68] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004).
- [69] P. Avouris and C. Dimitrakopoulos, Graphene: Synthesis and Applications, *Mater. Today* **15**, 86 (2012).
- [70] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, and A. C. Ferrari, Production and Processing of Graphene and 2d Crystals, *Mater. Today* **15**, 564 (2012).
- [71] X.-Y. Fang, X.-X. Yu, H.-M. Zheng, H.-B. Jin, L. Wang, and M.-S. Cao, Temperature- and Thickness-Dependent Electrical Conductivity of Few-Layer Graphene and Graphene Nanosheets, *Phys. Lett. A* **379**, 2245 (2015).
- [72] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, Ultrahigh Electron Mobility in Suspended Graphene, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [73] G. H. Heilmeyer and S. E. Harrison, Charge Transport in Copper Phthalocyanine Single Crystals, *Phys. Rev.* **132**, 2010 (1963).
- [74] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, and B. H. Hong, Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes, *Nature* **457**, 706 (2009).
- [75] J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young, and N. R. Wilson, The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphenelike Sheets, *Angew Chem Int Ed* (2011).
- [76] W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
- [77] D. G. Brodie, On the Atomic Weight Of Graphite, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **149**, 249 (1859).
- [78] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **31**, 1481 (1898).
- [79] W. Scholz and H. P. Boehm, Untersuchungen am Graphitoxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **369**, 327 (1969).
- [80] U. Hofmann and R. Holst, Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **72**, 754 (1939).
- [81] G. Ruess and F. Vogt, Hühstlamellarer Kohlenstoff aus Graphitoxhydroxyd.: über den Ort der aktiven Eigenschaften am Kohlenstoffkristall, *Monatshefte Für Chem.* **78**, 222 (1948).
- [82] H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, A New Structural Model for Graphite Oxide, *Chem. Phys. Lett.* **287**, 53 (1998).
- [83] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *J. Phys. Chem. B* **102**, 4477 (1998).

- [84] A. Klechikov, Graphite Oxides for Preparation of Graphene Related Materials: Structure, Chemical Modification and Hydrogen Storage Properties (Umeå University, Umeå, 2018).
- [85] F. Li, X. Jiang, J. Zhao, and S. Zhang, Graphene Oxide: A Promising Nanomaterial for Energy and Environmental Applications, *Nano Energy* **16**, 488 (2015).
- [86] D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper, *Nature* **448**, 457 (2007).
- [87] Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, and W. U. Khan, A Review of Graphene Oxide, Graphene Buckypaper, and Polymer/Graphene Composites: Properties and Fabrication Techniques, *J. Plast. Film Sheeting* **32**, 336 (2016).
- [88] F. Perrozzi, S. Prezioso, and L. Ottaviano, Graphene Oxide: From Fundamentals to Applications, *J. Phys. Condens. Matter* **27**, 013002 (2015).
- [89] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, Synthesis, Properties, and Applications of Graphene Oxide/Reduced Graphene Oxide and Their Nanocomposites, *Nano Mater. Sci.* **1**, 31 (2019).
- [90] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide, *Carbon* **45**, 1558 (2007).
- [91] D. Cai, M. Song, and C. Xu, Highly Conductive Carbon Nanotube/Graphite-Oxide Hybrid Films, *Adv. Mater.* **20**, 1706 (2008).
- [92] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents, *Langmuir* **24**, 10560 (2008).
- [93] F. Guo, F. Kim, T. H. Han, V. B. Shenoy, J. Huang, and R. H. Hurt, Hydration-Responsive Folding and Unfolding in Graphene Oxide Liquid Crystal Phases, *ACS Nano* **5**, 8019 (2011).
- [94] N. Bonatout, F. Muller, P. Fontaine, I. Gascon, O. Konovalov, and M. Goldmann, How Exfoliated Graphene Oxide Nanosheets Organize at the Water Interface: Evidence for a Spontaneous Bilayer Self-Assembly, *Nanoscale* **9**, 12543 (2017).
- [95] N. Bonatout, Etude Des Films de Langmuir d'oxyde de Graphène, de Liquides Ioniques et Des Systèmes Mixtes, (n.d.).
- [96] A. Vorobiev, A. Dennison, D. Chernyshov, V. Skrypnychuk, D. Barbero, and A. V. Talyzin, Graphene Oxide Hydration and Solvation: An in Situ Neutron Reflectivity Study, *Nanoscale* **6**, 12151 (2014).
- [97] A. Lurf, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H MAS NMR Studies of Graphite Oxide and Its Chemically Modified Derivatives, *Solid State Ion.* **101–103**, 857 (1997).
- [98] B. E. Warren and P. Bodenstern, The Shape of Two-Dimensional Carbon Black Reflections, *Acta Crystallogr.* **20**, 602 (1966).
- [99] A. Uysal et al., Structural Origins of Potential Dependent Hysteresis at the Electrified Graphene/Ionic Liquid Interface, *J. Phys. Chem. C* **118**, 569 (2014).
- [100] S. A. Kislenko, I. S. Samoylov, and R. H. Amirov, Molecular Dynamics Simulation of the Electrochemical Interface between a Graphite Surface and the Ionic Liquid [BMIM][PF<sub>6</sub>], *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5584 (2009).
- [101] A. Safavi and S. Zeinali, Synthesis of Highly Stable Gold Nanoparticles Using Conventional and Geminal Ionic Liquids, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **362**, 121 (2010).
- [102] F. Giesel, Ueber Radium und radioactive Stoffe, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **35**, 3608 (1902).
- [103] F. Giesel, Ueber den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **36**, 342 (1903).

- [104] V. TRUPIN WASSELIN, *Processus Primaires En Chimie Sous Rayonnement. Influence Du Transfert d'énergie Lineique Sur La Radiolyse de l'eau*, (2000).
- [105] A. Henglein, J. W. T. Spinks, R. J. Woods: *An Introduction to Radiation Chemistry*, Third Edition, John-Wiley and Sons, Inc., New York, Toronto 1990. ISBN 0-471-61403-3. 574 Seiten, Preis: DM 91, 45., *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **95**, 451 (1991).
- [106] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, *Critical Review of Rate Constants for Reactions of Hydrated Electrons, Hydrogen Atoms and Hydroxyl Radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$  in Aqueous Solution)*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513 (1988).
- [107] W. Abidi and H. Remita, *Gold Based Nanoparticles Generated by Radiolytic and Photolytic Methods*, *Recent Pat. Eng.* **4**, 170 (2010).
- [108] G. R. Dey, A. K. El Omar, J. A. Jacob, M. Mostafavi, and J. Belloni, *Mechanism of Trivalent Gold Reduction and Reactivity of Transient Divalent and Monovalent Gold Ions Studied by Gamma and Pulse Radiolysis*, *J. Phys. Chem. A* **115**, 383 (2011).
- [109] E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjo, and A. J. Belloni, *Radiation-Induced and Chemical Formation of Gold Clusters*, *New J. Chem.* **22**, 1257 (1998).
- [110] H. A. Schwarz, *Free Radicals Generated by Radiolysis of Aqueous Solutions*, *J. Chem. Educ.* **58**, 101 (1981).
- [111] S. Cantin, J. Pignat, F. Perrot, P. Fontaine, and M. Goldmann, *Observation of a Two-Step Mechanism in the Formation of a Superstructure of Cadmium-Behenic Acid Langmuir Monolayer: Evidence of an Intermediate Structure*, *Phys. Rev. E* **70**, 050601 (2004).
- [112] F. Leveiller and D. Jacquemain, *Crystallinity of the Double Layer of Cadmium Arachidate Films at the Water Surface*, *Science* **252**, 1532 (1991).
- [113] J. Pignat, *Films cristallins organiques-inorganiques à l'interface eau-air*, (n.d.).
- [114] A. B. Sieval, R. Linke, H. Zuilhof, and E. J. R. Sudh'alter, *High-Quality Alkyl Monolayers on Silicon Surfaces*, *Adv. Mater.* **12**, 1457 (2000).
- [115] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, and C. E. D. Chidsey, *Alkyl Monolayers on Silicon Prepared from 1-Alkenes and Hydrogen-Terminated Silicon*, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3145 (1995).
- [116] R. Farha, *Nanostructures organométalliques : croissance par photochimie de couches inorganiques sous films de Langmuir*, n.d.
- [117] A. Buchsteiner, A. Lerf, and J. Pieper, *Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering*, *J. Phys. Chem. B* **110**, 22328 (2006).
- [118] J.-H. Lee, I. Gomez, and J. C. Meredith, *Non-DLVO Silica Interaction Forces in NMP-Water Mixtures. I. A Symmetric System*, *Langmuir* **27**, 6897 (2011).
- [119] S.-J. Mu, Y.-C. Su, L.-H. Xiao, S.-D. Liu, T. Hu, and H.-B. Tang, *X-Ray Diffraction Pattern of Graphite Oxide*, *Chin. Phys. Lett.* **30**, 096101 (2013).
- [120] I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, and D. Aurbach, *X-Ray Photodecomposition of Bis(Trifluoromethanesulfonyl)Imide, Bis(Fluorosulfonyl)Imide, and Hexafluorophosphate*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 3744 (2017).
- [121] N. Papaiconomou, G. Vite, N. Goujon, J.-M. Lévêque, and I. Billard, *Efficient Removal of Gold Complexes from Water by Precipitation or Liquid-Liquid Extraction Using Ionic Liquids*, *Green Chem.* **14**, 2050 (2012).
- [122] M. Mirdamadi Esfahani, E. S. A. Goerlitzer, U. Kunz, N. Vogel, J. Engstler, and A. Andrieu-Brunsen, *N-Methyl-2-pyrrolidone as a Reaction Medium for Gold(III)-Ion Reduction and Star-like Gold Nanostructure Formation*, *ACS Omega* **7**, 9484 (2022).
- [123] L. Bondaz, *Formation de nano-objets métalliques par radiolyse d'ions en présence d'auto-assemblages de polyélectrolytes*, 2020.

- [124] S. D. Golze, R. A. Hughes, S. Rouvimov, R. D. Neal, T. B. Demille, and S. Neretina, Plasmon-Mediated Synthesis of Periodic Arrays of Gold Nanoplates Using Substrate-Immobilized Seeds Lined with Planar Defects, *Nano Lett.* **19**, 5653 (2019).
- [125] M. Hargittai, A. Schulz, B. Réffy, and M. Kolonits, Molecular Structure, Bonding, and Jahn–Teller Effect in Gold Chlorides: Quantum Chemical Study of  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{AuCl}$ , and  $\text{Au}_2\text{Cl}_2$  and Electron Diffraction Study of  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ , *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1449 (2001).
- [126] G. A. Overbeck and D. Moebius, A New Phase in the Generalized Phase Diagram of Monolayer Films of Long-Chain Fatty Acids, *J. Phys. Chem.* **97**, 7999 (1993).
- [127] V. Dupres, S. Cantin, F. Perrot, P. Fontaine, and M. Goldmann, Evidence of a Tilted and Herringbone Structure in Cadmium Behenate Langmuir–Blodgett Ultrathin Films: Comparison with Langmuir Monolayers, *J. Chem. Phys.* **116**, 3822 (2002).
- [128] Y. Shang, C. Min, J. Hu, T. Wang, H. Liu, and Y. Hu, Synthesis of Gold Nanoparticles by Reduction of  $\text{HAuCl}_4$  under UV Irradiation, *Solid State Sci.* **15**, 17 (2013).
- [129] S. Aswathy Aromal, K. V. Dinesh Babu, and D. Philip, Characterization and Catalytic Activity of Gold Nanoparticles Synthesized Using Ayurvedic Arishtams, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **96**, 1025 (2012).
- [130] D. Philip, Rapid Green Synthesis of Spherical Gold Nanoparticles Using *Mangifera Indica* Leaf, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **77**, 807 (2010).
- [131] S. Mora, *Structure d'interfaes de Fluides Complexes*, Paris 11, 2003.