



HAL
open science

Croissance par voie chimique et propriétés de transport électronique de nanofils d'or

Anais Loubat

► **To cite this version:**

Anais Loubat. Croissance par voie chimique et propriétés de transport électronique de nanofils d'or. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. INSA de Toulouse, 2014. Français. NNT : 2014ISAT0014 . tel-01037878

HAL Id: tel-01037878

<https://theses.hal.science/tel-01037878>

Submitted on 23 Jul 2014

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)
Discipline ou spécialité : Nanophysique

Présentée et soutenue le 31/03/2014 par :
Anaïs LOUBAT

*Croissance par voie chimique et propriétés de transport
électronique de nanofils d'or*

JURY

TESTARD Fabienne	Chercheur au CEA, Saclay	Rapporteur du Jury
VIRET Michel	Chercheur au CEA, Saclay	Rapporteur du Jury
IMPEROR-CLERC Marianne	Directeur de Recherche, LPS, Orsay	Examinateur
LAUTH DE VIGUERIE Nancy	Professeur des Universités, IMRCP, Toulouse	Président du Jury
VIAU Guillaume	Professeur des Universités, LPCNO, Toulouse	Invité
ESCOFFIER Walter	Maître de Conférences, LNCMI, Toulouse	Invité
LACROIX Lise-Marie	Maître de Conférences, LPCNO, Toulouse	Directeur de Thèse
RAQUET Bertrand	Professeur des Universités, LNCMI, Toulouse	Directeur de Thèse

Ecole doctorale :

SDM : Ecole doctorale Sciences de la Matière

Unités de recherche :

*Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets
Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses - Toulouse*

A Mamy Marcelle

A Papy René

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les rapporteurs de cette thèse, Mme. Fabienne Testard et Mr. Michel Viret qui ont pris le temps de lire et d'évaluer ce travail de thèse avec le plus grand soin. Je les remercie également pour les questions pertinentes et constructives, qui ont suivie ma soutenance orale. Je tiens également à remercier Mme. Nancy Lauth de Viguerie d'avoir examiné mon manuscrit de thèse et de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de soutenance.

Je remercie les directeurs Mr. Bruno Chaudret, et avant lui Mr. Xavier Marie, du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), d'une part, et Mr. Geert Rikken, du Laboratoire National des champs Magnétiques Intenses (LNCMI), d'autre part, de m'avoir permis de réaliser ces trois années de thèse au sein d'une collaboration entre ces deux laboratoires toulousains.

Un énorme merci à mes directeurs et encadrants de thèse pour tout ce qu'ils m'ont appris, toute leur aide et tout le temps qu'ils m'ont accordée. A Bertrand Raquet pour sa présence et sa disponibilité malgré ses nombreuses responsabilités, un clin d'œil tout particulier aux réunions improvisées au détour d'un couloir. A Lise-Marie Lacroix qui m'a appris à manipuler correctement et en toute sécurité en laboratoire de chimie, mais aussi pour son soutien durant ces 3 années pendant les bons et les mauvais moments. A Guillaume Viau et Walter Escoffier dont les discussions m'ont été d'un grand secours de nombreuses fois.

Ce travail est également le fruit de nombreuses collaborations, dont notamment celle menée avec Marianne Impéror-Clerc et Brigitte Pansu au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay pour les analyses SAXS et DRX. Je leurs adresse toute ma gratitude et reconnaissance pour leur accueil et leur gentillesse à chacun de mes séjours. Vous m'avez appris tout ce que je sais sur l'analyse de rayons X (SAXS et DRX). Je n'oublierai jamais nos cafés sur le toit, nos heures à régler le « MAR » (et surtout son four !), et nos heures de traitement de centaines de données au téléphone ou côte à côte. Merci de m'avoir offert l'opportunité de vivre mon premier « run » au synchrotron SOLEIL, c'était une expérience exceptionnelle et extrêmement enrichissante. Merci également aux équipes du LPS qui m'ont accueillie parmi eux à chacun de mes séjours, je pense notamment à Amélie Lecchi, Patrick Davidson, Julien Schmitt, Stéphanie Hajiw...et tous ceux et celles que j'oublie momentanément (désolée).

Une seconde collaboration a eu lieu, durant cette thèse, avec le LAAS (Laboratoire d'Analyses et d'Architectures des Systèmes de Toulouse) et m'a permis de réaliser de nombreux procédés en salle blanche. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Franck Carcenac pour la lithographie électronique, à Laurent Mazon pour la photolithographie, et à Benjamin Reig pour l'aide dans les moments de panique sur l'AFM. Je remercie également toute l'équipe TEAM du LAAS qui s'est montrée toujours présente et serviable quand j'en avais besoin.

J'aimerais également remercier Bénédicte Warot-Fonrose du CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales) pour l'analyse HR-TEM, Laurent Maron et Romuald Poteau de l'équipe de chimie théorique du LPCNO pour leurs calculs et discussions fortes intéressantes, Guillermo Antorrena de l'INA (Institut des Nanosciences d'Aragon) à Saragosse pour les analyses XPS, Yannick Coppel du LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination) pour l'analyse RMN, et à toute l'équipe du TEMSCAN (Lucien Datas, Laurent, Stéphane, ...) pour la microscopie. Merci également à Renaud Péchou du CEMES pour les longues discussions et les tentatives STM sur les nanofils d'or.

Un grand merci à mes professeurs de méthodes de dépôt de nanoparticules : Jean-Christophe Cau pour la méthode de microcontact printing et Julien Dugay pour la technique du dip-coating.

Un immense merci aux équipes du LPCNO et du LNCMI dont j'ai eu la chance de faire partie pendant ces 3 années. Merci à notre maman à tous, Cécile qui nous protège et nous encourage tout le temps. Merci également à Marc (Sup' fifre), Virginie, Vinciane, Héloïse, Mathieu, Alexis, Lia, Pierre A., Simon (les deux), Angélique, Justine, Cyril (fifre), Benoit, Will, Antoine (sous fifre), Mathias, Susana de l'équipe chimie expérimentale du LPCNO !!! Mais aussi tous les autres collègues des autres équipes avec qui j'ai pu travailler dans la plus grande convivialité Régis, Nicolas D., Pierre M., Damien, Charbel, Teresa, PFF, Vincent, Nicolas H., Reasme, Benjamin, Thomas, Julian. Mais aussi merci à mes collègues du LNCMI Rebeca, Sven, Stéphane, Vladimir, Xavier, et David.

J'ai eu l'honneur pendant mes 3 années de thèse d'être chargée d'enseignement à l'INSA (Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse). J'ai eu la chance de faire partie d'une équipe dynamique et conviviale. Je tiens à remercier tout particulièrement Michel Bonnet, directeur des enseignements, pour sa gentillesse et son soutien constant ; mais aussi Cathy Crouzet sans qui beaucoup de TPs de première année ne fonctionneraient pas.

Enfin, je tiens à remercier infiniment ma famille pour leur soutien inconditionnel. Je les remercie de croire en moi depuis toujours même lorsque je n'y crois plus moi même. Un

merci tout spécial à mes cousines Lucy, Alexia et Coline (la cousine par adoption ^^) qui m'ont supportées durant toute la rédaction ; et à Béatrice, ma meilleure amie, qui elle me supporte désormais depuis 20 ans...qui aurait pu croire à ça ?! ;-)

Je remercie tous mes amis, de plus ou moins longue date, sans qui cette thèse n'aurait certainement pas eu la même intensité.

Je me dois également de profiter de ces remerciements pour faire un clin d'œil à l'équipe des monos de ski et de snow de l'association Glissealafac de l'Université Paul Sabatier de Toulouse dont j'ai eu la chance de faire partie durant 3 ans. J'ai passé avec vous d'excellents moments. Mon respect éternel à notre ô grand chef pioupiou qui nous apprend tant de choses sur et en dehors (aiguiser, farter) des pistes.

J'espère n'avoir oublié personne... je m'excuse par avance pour les éventuels oublis.

Merci à tous pour ces 3 années inoubliables et pleines de rebondissements qui sont passées bien trop rapidement !

A bientôt pour de nouvelles aventures !

Table des matières

Table des matières	1
Abréviations	5
Introduction générale.....	7
Partie A : Croissance par voie chimique de nanofils d'or ultrafins	11
Chapitre 1. Croissance de nanoparticules métalliques	13
1. Principes généraux de la croissance de nanoparticules métalliques	14
1.1. Stabilisation de nanoparticules en solution colloïdale	14
1.2. Mécanisme de croissance	15
2. Croissance de nanofils d'or (rapport d'aspect > 2000)	19
2.1. Croissance en milieu isotrope	19
2.2. Croissance en milieu anisotrope.....	26
3. Conclusion.....	29
Chapitre 2. Etude expérimentale des mécanismes de croissance : suivi in situ SAXS.....	31
1. Principes généraux de la diffusion de rayons X aux petits angles	32
2. Intensité diffusée par une assemblée de nano-objets isolés	33
2.1. Facteur de forme de nanosphères	34
2.2. Facteur de forme de nanofils	36
3. Diffusion des rayons X par des assemblées de nanosphères en interaction.....	38
4. Diffraction des rayons X par des super-cristaux	39
5. Diffraction des rayons X par une phase lamellaire	40
6. Régime de Porod	41
7. Intensité diffusée : présentation du modèle utilisé pour l'exploitation des études cinétiques sur la croissance des nanofils ultrafins.....	42
Chapitre 3. Synthèse de nanofils d'or en milieu anisotrope : étude du système H ₂ AuCl ₄ -Oleylamine	43
1. Synthèse de nanofils ultrafins en milieu anisotrope.....	44
1.1. Protocole expérimental.....	44

1.2. Etude des paramètres réactionnels	46
2. Caractérisation du milieu de croissance	51
2.1. Caractérisation structurale.....	51
2.2. Validation du modèle structural : variation de la chaîne alkyle de l'amine.....	52
2.3. Caractérisation chimique du précipité.....	54
2.4. Conclusion sur la caractérisation du précipité.....	57
2.5. Stabilité de la phase lamellaire en température.....	59
3. Etude du mécanisme de croissance des fils : étude in-situ SAXS	63
3.1. Présentation de l'expérience.....	63
3.2. Présentation des cinq cinétiques.....	64
3.3. Traitement des données SAXS.....	66
3.4. Conclusion sur l'étude in-situ SAXS	71
4. Conclusion.....	73
Chapitre 4. Synthèse de nanofils d'or en milieu isotrope : étude du système H ₂ AuCl ₄ -Oleylamine-TIPS.....	75
1. Résultats expérimentaux	76
1.1. Présentation de la synthèse des nanofils	76
1.2. Etudes des paramètres expérimentaux	77
2. Caractérisation des fils	84
2.1. Analyse de spectroscopie photo-électronique X (XPS)	84
2.2. Analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	86
3. Etude du mécanisme de croissance	87
3.1. Suivi de réaction ex-situ par TEM	87
3.2. Suivi cinétique in-situ par SAXS	89
4. Conclusion.....	98
Chapitre 5. Conclusion de la partie A	99
Partie B : Caractérisation, Dépôt, Connexion et Propriétés de transport électronique de nanofils d'or.....	101
Chapitre 1. Propriétés de transport électronique de nano-objet(s) métallique(s).....	103
1. Généralités sur le transport électronique quasi-1D	104
1.1. Etats électroniques d'un système 1D	104
1.2. Différents régimes de transport dans les systèmes quasi 1D	107

2. Transport électronique dans des assemblées de nano-objets faiblement couplés	114
2.1. Transport électronique sous faible tension de polarisation	114
2.2. Transport électronique sous forte tension de polarisation.....	116
3. Le transport électronique dans les nanofils d'or ultrafins	117
3.1. Mise en évidence d'un transport électrique de type Liquide de Tomonaga-Luttinger	118
3.2. Manifestation du blocage de Coulomb dans le transport électronique	119
3.3. Rôle des fluctuations thermiques aux interfaces nanofils-électrodes.....	120
4. Conclusion.....	120
 Chapitre 2. Caractérisation, dépôt, nano-connexion et techniques expérimentales de mesure de transport.....	 123
1. Stabilité et caractérisation des nanofils d'or	124
1.1. Stabilité des fils	124
1.2. Caractérisation structurale des fils	125
2. Dépôt de nanofils d'or.....	127
2.1. Dépôt par goutte	127
2.2. Dépôt par dip-coating.....	129
2.3. Dépôt par microcontact printing (μ CP).....	131
2.4. Conclusions sur le dépôt de nanofils d'or	134
3. Techniques de nano-connexion	134
3.1. Préparation des wafers par photolithographie	135
3.2. Connexion via le processus de lithographie électronique	137
4. Techniques expérimentales de mesure de transport	139
4.1. Testeur sous pointe.....	140
4.2. Connexion à la canne de mesure	140
4.3. Production de champs magnétiques pulsés	141
4.4. Mesures de transport électronique.....	142
 Chapitre 3. Mesures de transport dans des fagots de nanofils d'or ultrafins.....	 145
1. Fabrication des échantillons	146
2. Mesures de transport électronique à température ambiante	147
3. Mesures de transport électronique en fonction de la température.....	148
3.1. Caractéristiques courant-tension en température	148
3.2. Etude dans le domaine des faibles tensions de polarisation.....	149

3.3. Etude dans le domaine des tensions de polarisation intermédiaires.....	153
3.4. Etude dans le domaine des fortes tensions de polarisation	154
3.5. Conclusion sur l'analyse en température	155
4. Mesures de transport en fonction de la tension de grille.....	156
5. Mesures de magnéto-transport sous champs magnétiques intenses.....	157
6. Conclusions	158
 Conclusion générale	 159
 Partie C : Annexes	 163
Partie Expérimentale	165
1. Caractéristiques physico-chimiques	165
1.1. Solvants	165
1.2. Sels métalliques.....	165
1.3. Produits organiques	166
2. Techniques de caractérisation	166
2.1. Microscopie électronique	166
2.2. Microscopie atomique	167
Traitement des données SAXS.....	169
1. Synthèse de nanofils d'or en milieu anisotrope	169
2. Synthèse de nanofils d'or en milieu isotrope	171
Fonctions de Bessel de première espèce	173
Grandeurs fondamentales	175
Listes des travaux et publications.....	177
1. Publications	177
2. Séminaires	177
2.1. Oraux	177
2.2. Posters	178
 Bibliographie	 179
Résumé	187
Abstract	188

Abréviations

Au NWs	Nanofils d'or
NPs	Nanoparticules
NSs	Nanosphères
NRs	Nanobâtonnets
Au-DANW	Films de monocouches denses de nanofils d'or alignés
OY	Oleylamine
OA	Acide oléique
AA	Acide ascorbique
TIPS	Triisopropylsilane
CTAB	Cetyl triméthylammonium bromide
CO	Monoxyde de carbone
ODE	Octadécène
OTS	Octadécyltrichlorosilane
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
APTMS	Aminopropyltriméthoxysilane
AEAPTMS	Aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane
[OY]	Concentration en Oleylamine
cfc	Cubique à face centré
Tamb	Température ambiante
T°	Température de réaction
t	Temps de réaction
#	Nombre d'étapes de réaction
SV	Sous vide
CC	Changement de couleur
PL	Phase lamellaire
μCP	Microcontact printing
TEM	Microscopie électronique à transmission

HR-TEM	Microscopie électronique à transmission à haute résolution
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DRX	Diffraction des rayons X
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
SANS	Diffusion des neutrons aux petits angles
XPS	Spectroscopie photo-électronique X
RMN	Résonance magnétique nucléaire (à l'état solide)
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
MEB	Microscopie électronique à balayage
AFM	Microscopie à force atomique
EDX	Analyse dispersive en énergie
FTIR	Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier
TF	Transformée de Fourier
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DFT	Traitement fonctionnel de la densité
ATG	Analyse thermogravimétrique
VRH	Variable Range Hopping
Modèle E-S	Modèle d'Efros-Shklovskii

Introduction générale

Les particules solides nanométriques sont des objets fascinants pour l'exploration des propriétés électroniques en fonction de leur taille et de leur forme. Ainsi, des phénomènes quantiques remarquables, résultant d'un confinement électronique, peuvent se manifester à température ambiante¹. Citons par exemple le blocage de Coulomb ou la quantification de la conductance qui ouvrent de nouvelles perspectives pour la nanoélectronique et ses applications^{2,3}.

Les nanostructures unidimensionnelles (1D) comme les nanofils métalliques appartiennent à cette classe prometteuse^{4,5}. De tels objets ont ainsi déjà été largement étudiés pour des applications aussi variées que l'interconnexion à l'échelle moléculaire⁶, les biocapteurs⁷ ou encore les guides d'onde⁸. Parmi ces fils métalliques, ceux à base de métaux nobles, sont d'autant plus intéressants qu'ils présentent des conductances élevées, et du point de vue chimique sont inertes, donc moins sensibles à leur environnement.

De part son point de fusion faible, l'or peut permettre des mises en œuvre plus aisées. Ainsi, nous pouvons citer l'approche standard « top-down » basée sur la lithographie électronique, ou encore, la diminution de la taille des fils obtenus par gravure électrochimique ou sèche⁹, l'écriture directe par faisceau d'électrons sur des films d'or nanocristallins¹⁰, ou encore la réduction électrochimique à l'intérieur de membranes poreuses telles que l'alumine ou la silice^{11,12}.

Ces approches conduisent généralement à des fils de large diamètre (> 10 nm), bien supérieur aux tailles critiques permettant d'observer un confinement électronique. En effet, seuls des objets de taille comparable à la longueur d'onde de Fermi, qui dans l'or est estimée à quelques Ångströms, peuvent présenter des phénomènes de confinement quantiques. De plus, ces objets sont souvent mal cristallisés ou présentent des structures polycristallines qui conduisent à la présence de défauts diffusifs pour le transport électronique⁹.

Ce n'est que récemment que des nanofils d'or monocristallins de diamètre inférieur à 2 nm et de rapport d'aspect supérieur à 2000 ont pu être obtenus par voie chimique¹³⁻¹⁵. De tels objets pourraient présenter une métallicité associée à un confinement électronique 1D¹⁶. En plus de leur faible diamètre, leur longueur micrométrique permet d'envisager une connexion par lithographie électronique, et donc une caractérisation des propriétés de transport électronique. Cependant, des verrous technologiques devront être levés, notamment sur la maîtrise du dépôt, de l'adressage et de la mesure électrique de ces objets extrêmement fragiles.

Dans ce contexte général à la frontière entre nanochimie et nanophysique se situe la collaboration entre l'équipe de Nanostructures et Chimie Organométallique du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO) et l'équipe Nano-Objets et Nanostructures Semiconductrices du Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI). Cette

collaboration a permis de travailler sur la synthèse par voie chimique et sur la connexion de nanofils d'or afin de réaliser des premières mesures de transport électronique dans ces objets. L'étude du mécanisme de croissance, primordiale pour optimiser la synthèse et donc les propriétés des nanofils, a été réalisée par diffusion des rayons X aux petits angles, grâce à une collaboration avec le Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay.

Les objectifs de cette thèse ont été multiples, à la fois en chimie et en physique, afin de développer la synthèse de particules unidimensionnelles originales que sont les nanofils d'or de diamètre n'excédant pas 2 nm et de longueur micrométrique, et d'en étudier les propriétés de transport électronique. Si l'objectif initialement visé de l'étude du transport dans un nanofil unique n'a pu être atteint par manque de temps, nous verrons cependant que des avancées significatives en chimie et physique ont été obtenues, permettant d'envisager la connexion d'un fil unique dans un avenir proche.

Ce manuscrit s'articule autour des deux parties majeures qui ont constituées cette thèse à savoir la synthèse des objets et l'étude de leurs propriétés.

La première partie, divisée en quatre chapitres, est consacrée à l'étude de la synthèse par voie chimique des nanofils d'or. Ainsi, nous dressons dans un premier chapitre l'état de l'art sur la croissance de nanoparticules anisotropes métalliques. Nous présentons notamment les mécanismes de croissance empiriques dans le cas des nanobâtonnets d'or. Nous nous attardons ensuite plus longuement sur les différentes méthodes de synthèse de nanofils d'or de rapport d'aspect supérieur à 2000 présentées dans la littérature, et les mécanismes de croissance associés.

Le second chapitre décrit la technique d'analyse in-situ qu'est la diffusion des rayons X aux petits angles SAXS (Small Angle X-ray Scattering), permettant l'étude des mécanismes de croissance de nanoparticules en solution. Nous en détaillons le principe physique, ainsi que le traitement des données expérimentales. Nous montrons ainsi qu'il est possible de déterminer la forme, la taille, la polydispersité, ainsi que l'organisation des nanoparticules sondées en solution.

La présentation des résultats expérimentaux se répartira ensuite en deux chapitres présentant chacun l'étude d'une méthode de synthèse de nanofils d'or. La première approche consiste en une synthèse en milieu anisotrope. Le milieu de croissance est d'abord caractérisé avant d'étudier la croissance des nanofils d'or.

La deuxième approche repose sur une synthèse en milieu isotrope. Après une étude paramétrée de la synthèse, un suivi cinétique couplant des études ex situ TEM et in situ SAXS permet de mieux appréhender les mécanismes de croissance sous jacent.

La seconde partie du manuscrit, divisée en trois chapitres, porte sur la caractérisation physique des nanofils d'or. Nous dressons dans un premier temps l'état de l'art sur les différents régimes de transport ayant lieu dans des nano-objets individuels de basse dimensionnalité. Le transport dans des assemblées faiblement couplées de nano-objets puis les mesures sur nanofils d'or sont présentées.

Le chapitre suivant présente la caractérisation structurale des nanofils d'or synthétisés et les étapes technologiques permettant leur dépôt et connexion. Les techniques expérimentales de mesure de transport électronique utilisées au cours de cette thèse sont également présentées. Enfin, les premiers résultats de mesure de transport électronique effectuées sur des assemblées de nanofils d'or sont rapportés. Des caractérisations courant-tension $I(V)$ sur une large gamme de température (300 K à 2 K) ont été effectuées afin de déterminer le régime de transport ayant lieu au sein d'une assemblée de nanofils. Nous mettrons en évidence, dans le régime de blocage de Coulomb, le transport de charge par cotunneling à saut variable.

Partie A : Croissance par voie chimique de nanofils d'or
ultrafins

Chapitre 1. Croissance de nanoparticules métalliques

Sommaire

1. Principes généraux de la croissance de nanoparticules métalliques	14
1.1. Stabilisation de nanoparticules en solution colloïdale	14
1.1.1. Stabilisation électrostatique.....	14
1.1.2. Stabilisation stérique	15
1.1.3. Stabilisation électrostérique	15
1.2. Mécanisme de croissance	15
1.2.1. Théorie classique de nucléation / croissance.....	15
1.2.2. Contrôle morphologique : croissance anisotrope de nanobâtonnets d'or	16
2. Croissance de nanofils d'or (rapport d'aspect > 2000)	19
2.1. Croissance en milieu isotrope	19
2.1.1. Agents réducteurs faibles et agents de murissement.....	19
2.1.2. Agents réducteurs forts.....	23
2.1.3. Agent oxydant	25
2.2. Croissance en milieu anisotrope.....	26
2.2.1. Phase lamellaire à base d'oleylamine.....	26
2.2.2. Phase lamellaire à base d'amido-amines à longues chaînes	28
3. Conclusion.....	29

La réduction en taille permet l'émergence ou l'exaltation de propriétés physiques telles que la résonance plasmon ou la conduction électronique pour des particules métalliques, ouvrant ainsi des perspectives du domaine biomédical¹⁷ à la nanoélectronique^{5,18,19,20}. Afin d'optimiser les propriétés physiques de nano-objets, et ainsi de répondre aux cahiers des charges des différentes applications visées, il est nécessaire de contrôler la taille et la forme des objets. Outre cette visée applicative, l'étude de la synthèse de nano-objets s'avère relever d'un intérêt fondamental afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance, souvent complexes, mis en jeu. C'est pourquoi, dans une première partie, nous présenterons les principes généraux de la croissance de nanoparticules métalliques. Nous nous attarderons plus particulièrement sur le contrôle morphologique dans le cas des nanoparticules d'or (Au NPs) anisotropes telles que les nanobâtonnets. Nous présenterons les différents mécanismes de croissance proposés pour expliquer cette croissance anisotrope. Dans une deuxième partie, nous mettrons en avant les nano-objets récemment découverts que sont les nanofils d'or

ultrafins (Au NWs) de diamètre inférieur à 2 nm et de longueur micrométrique. Ces objets présentent un très grand intérêt pour l'étude fondamentale des propriétés de transport dans des systèmes métalliques unidimensionnels. Nous exposerons l'état de l'art sur les différentes approches recensées à ce jour en mettant en avant les mécanismes de croissance proposés.

1. Principes généraux de la croissance de nanoparticules métalliques

Ayant pour objectif l'élaboration de particules anisotropes d'or pour une application en électronique, certains critères doivent être atteints : une distribution en taille étroite afin d'assurer une homogénéité des propriétés physiques, des solutions concentrées de NPs non agglomérées, permettant d'envisager un dépôt contrôlé de NPs isolées, ainsi qu'une quantité faible de ligands en surface des objets. Ces ligands, cruciaux pour le contrôle de la forme et la stabilisation des particules, peuvent s'avérer préjudiciables pour les mesures de transport électronique.

Après avoir présenté les différents modes de stabilisation de nanoparticules, et la nature des ligands utilisés, nous présenterons les modèles de croissance proposés et ainsi les paramètres expérimentaux cruciaux pour le contrôle de la morphologie des nanoparticules métalliques.

1.1. Stabilisation de nanoparticules en solution colloïdale

L'obtention d'une solution colloïdale stable, c'est-à-dire de nanoparticules dispersées dans un solvant, est certes notre objectif pour permettre le dépôt et la connexion de nanofils uniques, mais c'est également le défi, plus vaste, de toute synthèse en phase liquide. Pour prévenir l'agrégation de particules, l'ajout de ligands est nécessaire. Trois grands types de stabilisations sont envisageables (électrostatiques, stériques ou électrostériques) pour contrecarrer les forces subies par des nanoparticules placées dans un solvant et ainsi éviter leur agrégation.

1.1.1. Stabilisation électrostatique

Des composés ioniques peuvent être introduits dans le milieu réactionnel afin de stabiliser les particules, l'idée étant d'obtenir des objets de charges opposées qui se repoussent. Les particules sont alors entourées par une double couche ionique composée d'une couche fixe, correspondant aux ions adsorbés à la surface des particules, et d'une couche externe diffusive, zone « tampon » entre la particule chargée et le solvant. Ce mode de stabilisation est notamment utilisé dans le cas de solutions aqueuses de nanoparticules d'or avec une stabilisation par des ions citrate²¹.

1.1.2. Stabilisation stérique

La répulsion entre particules est assurée ici par un effet d'encombrement stérique, c'est-à-dire qu'en surface des particules, des polymères organiques sont adsorbés et forment une barrière mécanique empêchant la coalescence. Les polymères utilisés peuvent être choisis de façon à présenter à la fois une affinité avec la surface des NPs et avec le solvant, donnant ainsi une meilleure solubilité du couple NP / polymère. Des polymères hydrophiles de type poly(polyéthylenglycol methacrylate) (PPEGMA) ont ainsi notamment été utilisés comme agent de stabilisation stérique pour des nanoparticules d'or en solution aqueuse²². Cette méthode de stabilisation n'est cependant pas optimale pour l'étude des propriétés électroniques car elle conduit à d'importantes barrières tunnel, dont l'amplitude dépend de l'épaisseur.

1.1.3. Stabilisation électrosterique

La stabilisation électrosterique fait intervenir les deux modes précédemment décrits. Des agents stabilisants amphiphiles, présentant une tête polaire chargée et une chaîne organique apolaire (responsable de l'encombrement stérique), peuvent ainsi être utilisés. Cette stabilisation peut se faire lors d'un traitement post-synthèse ou lors d'un ajout de ces ligands au cours de la réaction permettant dans certains cas un contrôle accru de la morphologie des nanoparticules²⁰.

Le choix du mode de stabilisation, critique pour l'obtention de solutions dispersées de nanoparticules, sera donc fonction des paramètres de synthèse tels que le couple nanoparticule / solvant utilisé. Des stabilisations stérique ou électrosterique seront souvent privilégiées pour des solvants de faible polarité (type alcane, toluène, mésitylène), alors que la stabilisation électrostatique est plutôt préconisée pour des synthèses en milieu aqueux.

1.2. Mécanisme de croissance

1.2.1. Théorie classique de nucléation / croissance

La théorie classique de nucléation (CNT)²³ a été proposée par V.K. LaMer et al. en 1950 dans le cadre de l'étude du mécanisme de nucléation de NPs de soufre. Elle repose sur un calcul thermodynamique, assez complexe, de la stabilité de nuclei, c'est-à-dire de clusters ou agrégats d'atomes. Nous en présenterons ici uniquement les résultats et principes clés pour le mécanisme de croissance de NPs (Figure 1-1).

Un précurseur métallique est décomposé en solution en présence de ligands ou de tensio-actifs. La formation de nuclei, appelée nucléation, a alors lieu. La stabilité de ces nuclei en solution dépend d'une taille critique de nuclei définie selon un compromis entre l'énergie de liaison entre atomes, stabilisante, et l'énergie d'interface entre le nuclei et l'environnement, déstabilisante. La croissance du nuclei est ensuite gouvernée par deux mécanismes principaux capables d'influencer fortement la distribution en taille des NPs synthétisées. Le premier est

la croissance homogène atome par atome. Ce type de croissance conduit à une distribution en taille des NPs de type gaussienne, caractérisée par une taille moyenne et une largeur à mi-hauteur (notion de polydispersité). Cette largeur à mi-hauteur est fortement corrélée à la durée de l'étape de nucléation. La durée de l'étape de croissance entre nuclei sera d'autant plus éloignée entre le premier et le dernier nuclei formé que la nucléation sera longue, entraînant une forte polydispersité en taille des NPs dans l'échantillon. Le second mécanisme de croissance correspond à une coalescence entre germes (nuclei). Dans ce cas, les distributions en taille des NPs sont plutôt de type log-Normal, caractérisées par une taille moyenne et une déviation standard. Ses distributions sont généralement plus larges que dans le cas d'une croissance homogène et peuvent même présenter deux populations distinctes de NPs. Ces deux mécanismes de croissance montrent que la taille critique et la durée de l'étape de nucléation sont déterminantes pour obtenir une distribution en taille des NPs étroite.

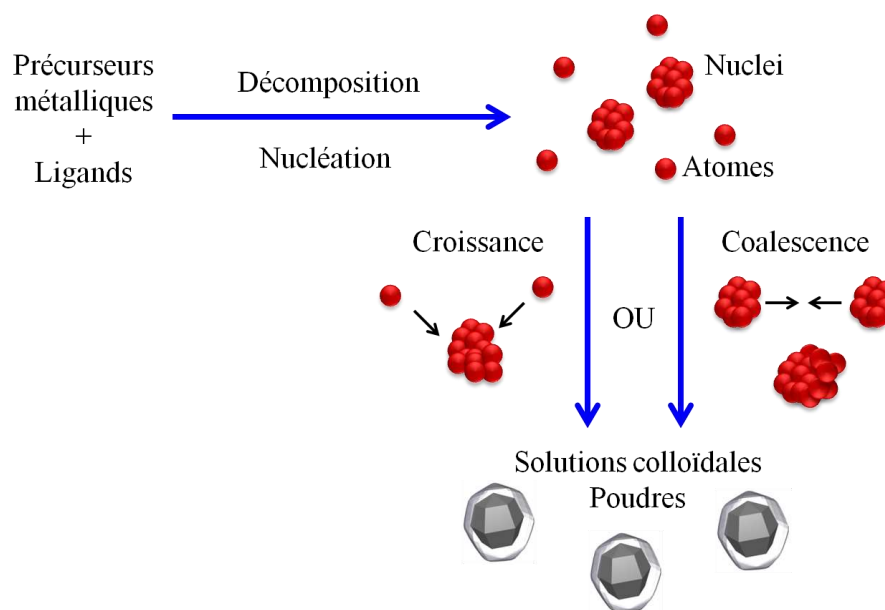


Figure 1-1 : Schéma illustrant les deux mécanismes de croissance (croissance ou coalescence de nuclei) de NPs en solution.

1.2.2. Contrôle morphologique : croissance anisotrope de nanobâtonnets d'or

Contrairement aux nanoparticules sphériques pour lesquelles l'analyse du diamètre seul est pertinente, les particules anisotropes sont caractérisées par deux dimensions différentes que sont leur longueur (L) et leur diamètre (d). Nous utiliserons donc dans la suite de ce manuscrit le paramètre de rapport d'aspect, qui correspond au ratio de ces deux dimensions L/d , pour caractériser les objets anisotropes.

Alors que les théories classiques de nucléation / croissance permettent d'appréhender les mécanismes mis en jeu dans la synthèse d'objets isotropes, la croissance anisotrope nécessite un paramètre additionnel pour rompre la symétrie du système, par exemple en inhibant la croissance dans certaines directions tout en exaltant par ailleurs la croissance dans une autre

direction. Nous verrons que la nature des germes, la structuration du milieu réactionnel ou la croissance préférentielle de ligands sur certaines faces cristallographiques peuvent être responsables d'une telle croissance sélective.

Les nanoparticules anisotropes d'or ont attiré d'intenses recherches, de par leur stabilité chimique et leurs propriétés physico-chimiques intéressantes. La croissance des nanobâtonnets d'or (Au NRs) est désormais très bien établie, permettant d'atteindre un contrôle poussé sur la taille, la forme et la mono-dispersité des objets obtenus ²⁴.

Des procédures connues pour la formation de Au NRs, la méthode par croissance contrôlée de germes préformés a été de loin l'approche la plus développée. Des études systématiques sur l'influence des paramètres expérimentaux ont permis de mettre en évidence qu'outre le temps et la température, dont l'influence est déjà bien documentée, la structure cristalline des germes utilisés, la nature des ligands et l'éventuel ajout d'ions argent étaient des paramètres primordiaux (Figure 1-2). En conséquence, la présentation des mécanismes de croissance proposés sera divisée selon la présence ou non d'ions Ag^+ dans la synthèse.

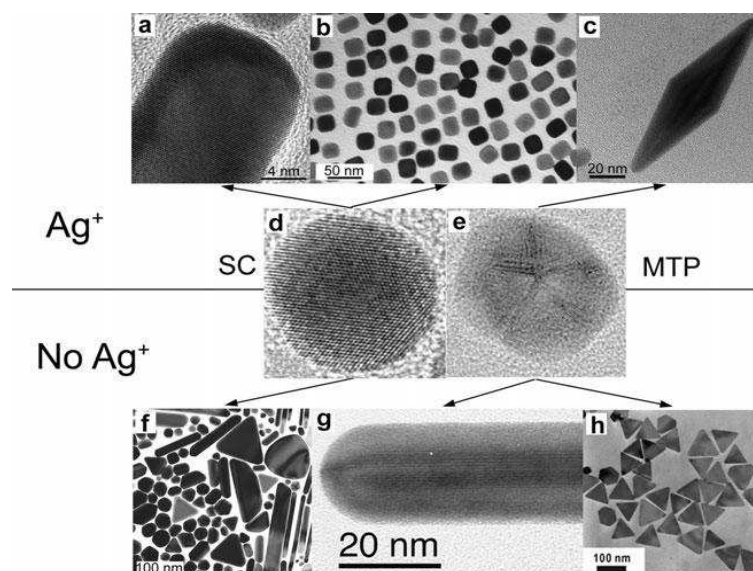


Figure 1-2 : Différentes morphologies de nanoparticules d'or formées à partir de germes (d) monocristallins (SC) ou (e) polycristallins (MTP), en (a-c) présence ou (f-h) absence de nitrate d'argent ²⁴.

Une synthèse classique de Au NRs à base de germes stabilisés par du citrate a été reportée par N.R. Jana et al. ²⁵, l'acide ascorbique, jouant le rôle d'agent réducteur doux, est ajouté à une solution aqueuse de CTAB et d' HAuCl_4 permettant de réduire les ions Au^{III} en ions Au^{I} . L'addition de la solution de germes polycristallins, catalyse ensuite la réduction des ions Au^{I} . Des Au NRs présentant des rapports d'aspect, allant de 4,6 à 18 ont pu être obtenus, mais avec un faible rendement ($\leq 4\%$), la majorité des particules étant sphériques.

Par la suite, J. Pérez-Juste et al. ²⁶ ont démontré qu'en diminuant la température et la concentration en CTAB, des Au NRs de rapport d'aspect inférieur (1 à 6) pouvaient être synthétisés avec un rendement de 50%. La diminution de la vitesse de réaction, au travers de la température, favorise une croissance anisotrope, permettant ainsi d'augmenter le rendement

en NRs. Le rapport d'aspect quant à lui, peut être contrôlé avec précision par un ajustement de la quantité de germes utilisée. Il est intéressant de noter que les NRs préparés exhibent une section pentagonale et cinq facettes parfaitement cristallisées²⁷ (Figure 1-2 (g)). En l'absence d'ions argent, les germes décaédriques, présentant une symétrie 5 et un axe de déclinaison en leur sein, induiraient une croissance suivant cet axe²⁸. J. Pérez-Juste et al.²⁶ proposent un mécanisme de croissance différent qui repose sur une diffusion importante d'ions Au au niveau des extrémités, plus accessibles que les faces latérales stabilisées par les ligands. La rupture de symétrie initiale, nécessaire pour éviter une croissance isotrope, n'est en revanche pas évoquée. J. Gao et al.²⁹ vont plus loin en proposant un mécanisme « zip » reposant sur l'assemblage d'une bicouche de CTAB sur les faces latérales du bâtonnet. La première monocouche se lie avec le groupe de tête dirigée vers la surface, dû à la présence d'ions bromure chimisorbés. L'exposition des chaînes alkyles au solvant étant énergétiquement défavorable, une seconde couche avec des têtes polaires orientées vers le solvant s'adsorberait. La bicouche permettrait une stabilisation supplémentaire des faces latérales et l'inhibition de la croissance, expliquant l'allongement rapide des NRs une fois l'anisotropie de forme établie (Figure 1-3).

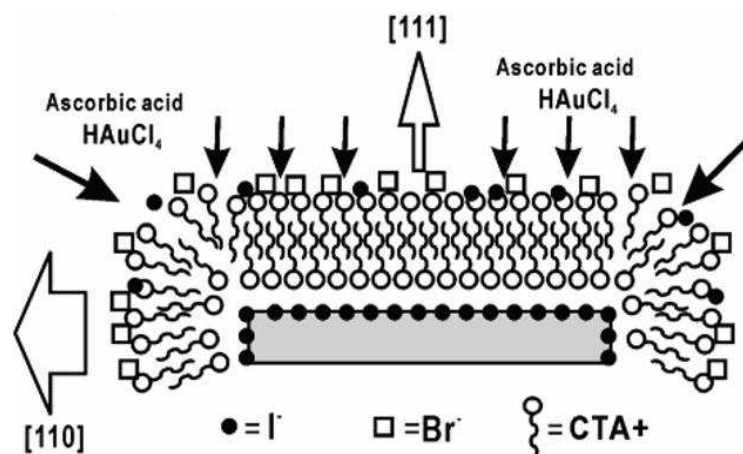


Figure 1-3 : Schéma décrivant l'influence de la matrice de CTAB, conjointement avec une couche additionnelle d'iodure servant de barrière passive pour la croissance cristalline au cours de la formation de nanoprismes. Les flèches blanches indiquent le taux de croissance selon des axes spécifiques²⁴.

La nature des germes dans ces expériences est importante, ainsi des germes polycristallins, proches des décaèdres ont été utilisés. Des germes monocristallins dans des conditions similaires conduisent principalement à des nanoparticules de formes variées (sphères, pyramides, bâtonnets, Figure 1-2 (f)).

La structure cristalline des germes, préparés lors d'une étape préalable de réduction du sel HAuCl_4 par des ions borohydrure, peut être contrôlée grâce à la nature des ligands utilisés. Liu et Guyot-Sionnest³⁰, ont ainsi montré qu'une stabilisation par des ions citrate conduisait à des germes polycristallins contrairement au cetyl triméthylammonium bromide (CTAB).

L'addition de nitrate d'argent permet cependant de s'affranchir de la nature des germes utilisés et conduit à une augmentation notable du rendement en NRs, pouvant même atteindre des valeurs de 99 %³¹. Le rapport d'aspect des NRs peut également être contrôlé en modifiant la

quantité de germes introduits ³². Liu et Guyot-Sionnest ³⁰ explique le rôle des ions Ag^+ par la réduction et le dépôt d'argent métallique sur certaines facettes cristallines d'or, conduisant à une rupture de symétrie et à la formation de NRs. Ainsi sur des faces $\{110\}$ une monocouche d'argent agit comme un agent de liaison solide, inhibant la croissance. Les faces $\{100\}$ ne sont en revanche que partiellement recouvertes d'argent, et par conséquent croissent plus rapidement. La différence de vitesse de croissance des différentes faces étant ajustable en faisant varier la concentration en Ag^+ , le rapport d'aspect des objets finaux peut être contrôlé par la concentration en Ag^+ .

2. Croissance de nanofils d'or (rapport d'aspect > 2000)

Récemment, des synthèses en milieu organique ont permis d'obtenir des particules présentant des diamètres inférieurs à 2 nm , ce, avec des rapports d'aspect sans précédent. La première synthèse de nanofils d'or d'un diamètre inférieur à 2 nm pour des longueurs micrométriques a été exposée en 2007 par A. Halder et N. Ravishankar ¹³. Depuis, d'autres équipes ont étudié la synthèse de nanofils d'or ayant un rapport d'aspect supérieur à 2000 (Figure 1-4), leurs approches pouvant être regroupées suivant deux méthodes principales que sont la croissance en milieu isotrope ou anisotrope. Les synthèses exposées dans un premier temps sont réalisées en milieu isotrope en présence d'un agent de murissement ou d'un agent réducteur. Dans un deuxième temps, nous présenterons les méthodes nécessitant la présence d'une phase lamellaire comme moule de croissance des nanoparticules. Ces synthèses s'effectuent alors en milieu anisotrope.

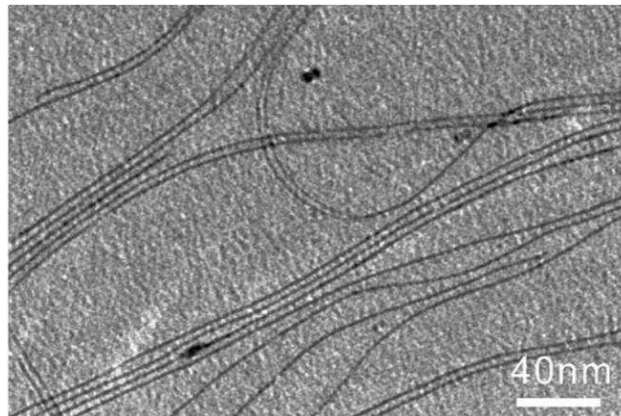


Figure 1-4 : Cliché TEM de nanofils d'or ultrafins ¹⁴.

2.1. Croissance en milieu isotrope

2.1.1. Agents réducteurs faibles et agents de murissement

La première synthèse de nanofils d'or proposée par N. Ravishankar et al. ¹³ est une réaction en deux étapes utilisant le sel d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (acide chloraurique, Au^{3+}). Dans un premier temps, l'acide chloraurique est mélangé à l'oleylamine (OY) et l'acide oléique (OA), dans un solvant, le toluène. La solution jaune obtenue est chauffée à reflux à 120°C jusqu'à disparition

de sa couleur. Le vieillissement de cette solution à température ambiante mène à la formation de nanoparticules de diamètre 2 nm , induisant une couleur rosée de la solution. Dans un deuxième temps, l'acide ascorbique est ajouté. La solution réagit alors quelques jours supplémentaires à température ambiante et présente une couleur rose foncée, caractérisée par une absorption à 560 nm et une inflexion évoluant, au cours de la réaction, vers les plus hautes longueurs d'onde ($700\text{ à }1100\text{ nm}$). Les observations en microscopie électronique à transmission (TEM) montrent des faisceaux de nanofils ultrafins de 2 nm de diamètre pour une longueur de $1\text{ }\mu\text{m}$, mais aussi des nanoparticules de diamètre $10 - 20\text{ nm}$ et des nanobâtonnets (Figure 1-5 (a)).

Une étude TEM haute résolution (HR-TEM) montre le caractère monocristallin des nanofils (Figure 1-5 (b)). Les franges observées sont espacées de $0,23\text{ nm}$ perpendiculairement à l'axe du fil. Cet espacement correspond à la distance réticulaire des plans $\{111\}$ de l'or cristallisé dans la structure cubique à faces centrées (cfc). Ces observations indiquent que la croissance des fils s'effectue suivant une direction $\langle 111 \rangle$ de la structure cfc.

Le diamètre des nanoparticules formées lors de la première étape étant similaire à celui des nanofils, les auteurs proposent que la croissance des fils résulte de l'attachement orienté des nanoparticules de 2 nm suivant les facettes denses $\{111\}$ (Figure 1-5 (c)). Cet attachement serait alors suivi d'un phénomène de réparation, appelé processus de lissage, pour lequel l'acide ascorbique jouerait un rôle majeur (Figure 1-5 (d)).

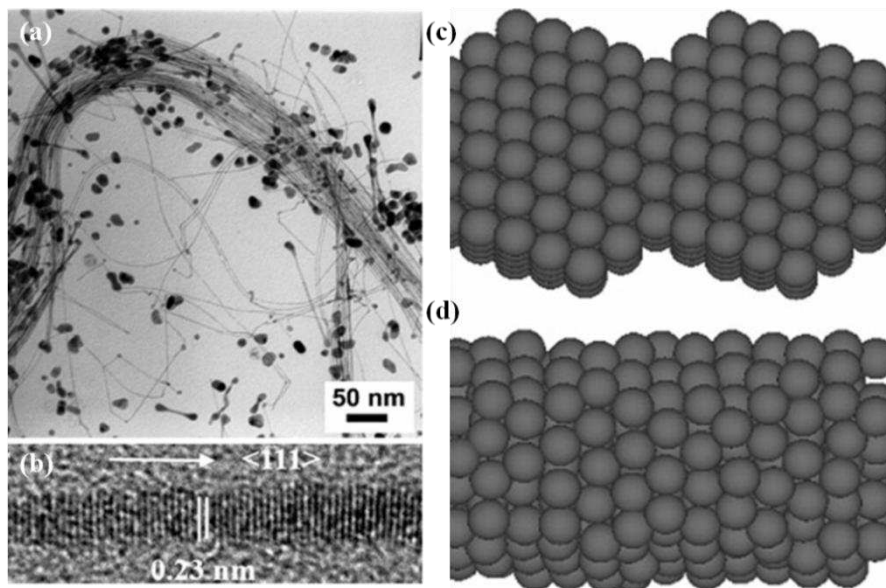


Figure 1-5 : (a) Cliché TEM de faisceaux de nanofils d'or ; (b) Cliché HR-TEM révélant l'axe de croissance du nanofils dans la direction $\langle 111 \rangle$. Illustration schématique du processus de lissage menant à une rupture de symétrie pour la formation des fils. (c) Alternance de régions concave et convexe représentant les régions de différents potentiels chimiques aplanis par diffusion en (d) ¹³.

Un an plus tard, C. Wang et al. ⁶ ont présenté une synthèse en une étape, toujours à base d' HAuCl_4 . Elle consiste à porter à 80°C pendant 5 h un mélange d' HAuCl_4 , d'OY et d'OA. Il est précisé que l'oleylamine joue ici trois rôles : celui de solvant, de stabilisant et d'agent

réducteur. Les nanofils obtenus sont de longueur micrométrique et peuvent présenter des diamètres variant de 3 à 9 nm en fonction du ratio OY/OA introduit (Figure 1-6 (a) et (b)). La caractérisation par HR-TEM et par diffraction des rayons X (DRX) montre que les fils sont monocristallins de structure cfc. Malgré une certaine variabilité des paramètres obtenus par HR-TEM, une croissance suivant la direction [111] est mise en évidence. Le mécanisme de croissance proposé, préalablement invoqué par les auteurs pour la croissance de fils de FePt³³, repose cette fois sur une croissance directe des fils au sein de structures micellaires anisotropes formées par l'OY ou OY/OA (Figure 1-6 (c)). Pour conforter cette hypothèse, l'effet de l'agitation magnétique a été étudié. Des sphères sont majoritairement obtenues en présence d'une agitation, à paramètres expérimentaux constants. Les auteurs invoquent la déstabilisation des structures micellaires sous agitation, limitant ainsi la formation des nanofils d'or.

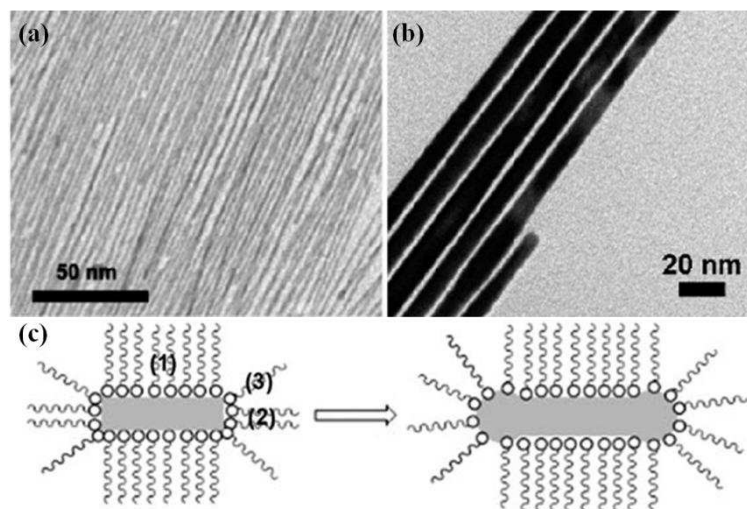


Figure 1-6 : Clichés TEM de nanofils d'or de diamètre (a) 3 nm et (b) 9 nm⁶ ; (c) schéma de croissance dans des structures micellaires³³.

La méthode présentée en 2008 par l'équipe de L.M. Liz-Marzán³⁴ s'effectue en 2 étapes. Dans un premier temps HAuCl₄ est dissout dans l'oleylamine et laissé à réagir pendant 24 h à température ambiante. Un précipité blanc se forme alors. Suite à un ajout de chloroforme, assurant la dissolution du précipité, la réaction est activée thermiquement (entre 35 et 50°C) pendant quelques jours. Un mélange hétérogène de fils, sphères et bâtonnets est obtenu. La proportion relative de fils pouvant être augmentée en préférant des températures basses (par exemple 5 jours à 35°C). Les nanofils ainsi synthétisés sont monocristallins et très flexibles grâce à leur faible diamètre ($1,6 \pm 0,16 \text{ nm}$) et leur grand rapport d'aspect (> 2500) (Figure 1-7).

Une étude cinétique a été menée, couplant microscopie TEM et spectrométrie UV-visible. Dès le début de la réaction, de petits bâtonnets sont observés puis les nanofils apparaissent. Cette formation des fils semble s'effectuer en parallèle de la réduction lente mais continue de l'ion Au⁺. Le sel d'or ne serait que partiellement réduit au début de la réaction, formant de petits clusters (agrégats d'atomes) sur lesquels l'ion Au⁺ est graduellement réduit jusqu'à la formation des nanofils. Le caractère monocristallin des fils ainsi que leur croissance suivant une direction [111] est une fois encore mis en évidence par HR-TEM. Le mécanisme de

croissance évoquée repose à nouveau sur la présence de micelles. Les auteurs proposent cependant une vision plus complète, où des petits clusters d'or sont initialement contenus dans ces micelles et servent alors de catalyseur de décomposition de Au^+ .

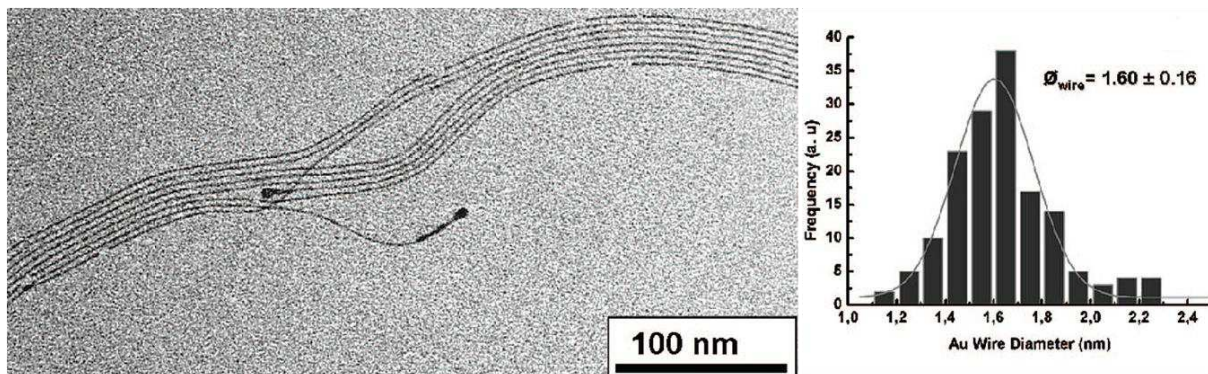


Figure 1-7 : Clichés TEM de nanofils d'or et l'histogramme montrant la faible distribution en taille du diamètre des nanofils ³⁴.

En 2010, H. Kura et al. ³⁵ réalise la synthèse de nanofils d'or à haute température suivant une réaction en deux étapes. Le sel d'or régite en présence d'OY sous vide à 60°C. La solution devient incolore formant un complexe intermédiaire $\text{R-NH}_2\text{ClAu(I)}$. Après retour à pression atmosphérique d'Ar, le mélange réactionnel est porté à 85°C sous reflux pendant 120 min. Des nanofils de diamètre 1,5 nm pour une longueur supérieure à 100 μm sont ainsi obtenus. Le rendement en nanofils de la réaction est tout d'abord étudié par mesure de masse. Il semblerait qu'un maximum soit atteint après 60-90 min autour de 20 wt. %. L'étude du mécanisme de croissance s'effectue ensuite par analyse ex-situ TEM. Les auteurs observent ainsi des agrégats de NPs aux extrémités des Au NWs, de plus le diamètre des fils est bien inférieur à celui des NPs présentent en solution. Il ne semblerait donc pas que la croissance des fils provienne d'une évolution anisotrope des NPs (Figure 1-8 (a)). Les auteurs proposent alors un mécanisme de croissance des NWs basé sur l'agrégation de NPs puis une diffusion atomique et une reconstruction au sein de l'agrégat (Figure 1-8 (b)).

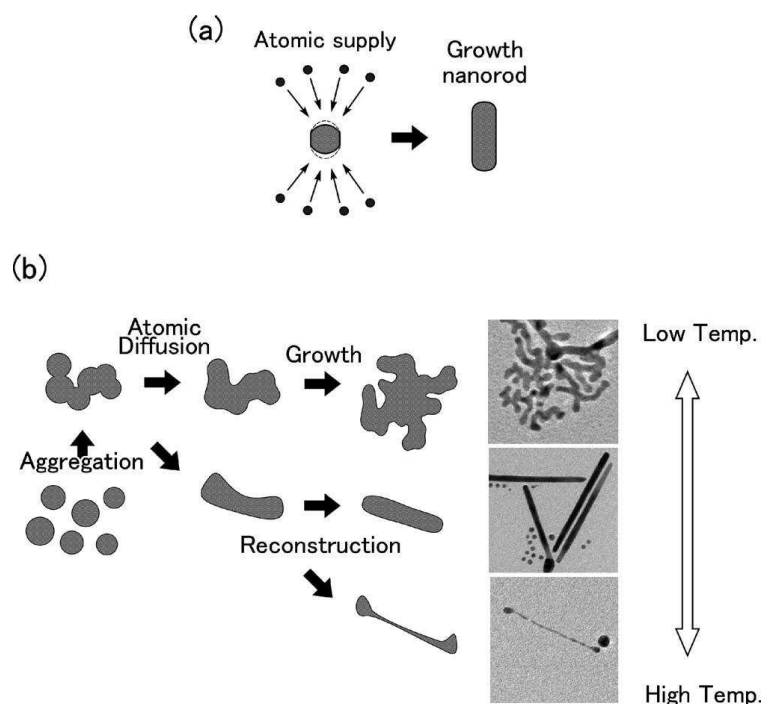


Figure 1-8 : Illustration schématique du mécanisme de croissance de nanostructures 1D. (a) Mécanisme de croissance conventionnel de NRs, où les ions Au sont introduits anisotropiquement à l'extrémité de la NP. (b) Mécanisme de croissance de nanostructure par agglomération de NPs.

2.1.2. Agents réducteurs forts

Dans les synthèses précédentes, la réduction de l'or de Au^{3+} vers Au^+ puis Au^0 était assurée par une amine à longue chaîne, l'oleylamine. L'utilisation de ce réducteur faible entraînait des temps de réaction importants (plusieurs jours), qui pouvaient être accélérés thermiquement, mais ce, au détriment du rendement en nanofils. Une alternative proposée a donc été d'utiliser des réducteurs forts comme le monoxyde de carbone (CO) ou le triisopropylsilane (TIPS).

Dans une étude générale sur l'utilisation de CO comme agent réducteur pour la synthèse de métaux nobles (Pt, Pd...), Y. Kang et al.³⁶ a démontré la réduction du sel AuCl (Au^+). Dans un mélange de chloroforme et d'oleylamine et sous flux constant de CO, le complexe AuCl-oleylamine est réduit en seulement 10 min à 60°C pour donner des nanofils de diamètre $2,5 \text{ nm}$ pour quelques micromètres de long (Figure 1-9). La manipulation de CO nécessite cependant des précautions particulières due notamment à sa toxicité.

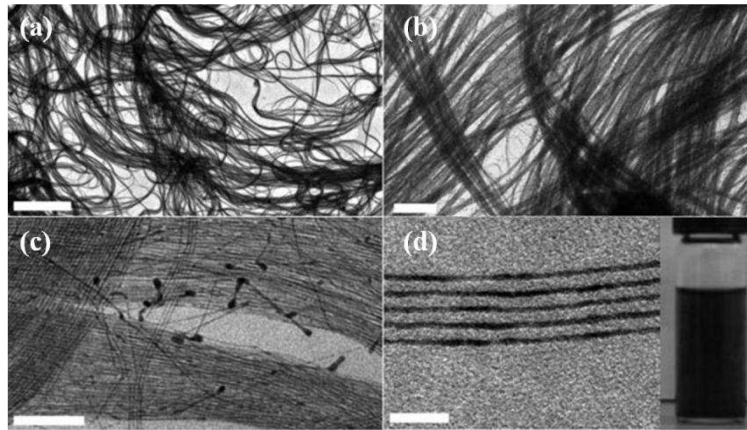


Figure 1-9 : Clichés TEM de nanofils d'or. Insert en (d) : photographie de nanofils d'or dispersés dans l'hexane. Echelles : (a) 5 μm ; (b) 0,5 μm ; (c) 100 nm ; (d) 20 nm³⁶.

En 2009, l'équipe de H. Feng¹⁵ a montré qu'il était possible de synthétiser en quelques heures (4-5 h) à température ambiante des nanofils d'or de diamètre 1,8 nm pour 2 μm de long en utilisant un silane (triisopropylsilane, TIPS) comme agent réducteur. HAuCl_4 est dissout dans un mélange d'hexane et d'oleylamine à température ambiante, l'ajout de TIPS activant la formation des nanofils d'or (Figure 1-10).

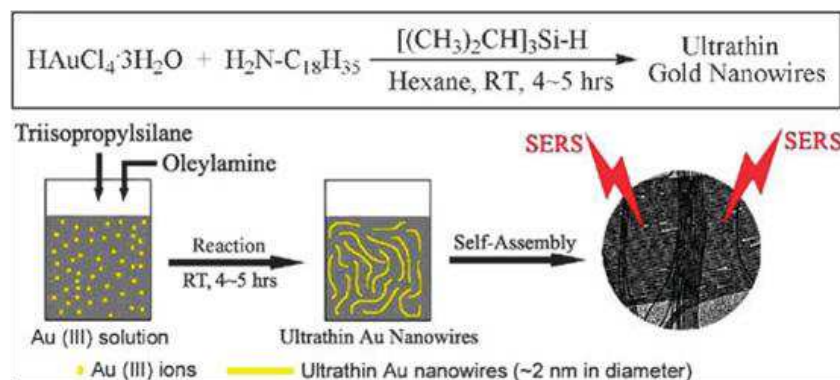


Figure 1-10 : Schéma de la synthèse de nanofils d'or en solution à base de triisopropylsilane (TIPS)¹⁵.

Les nanofils déposés sur la grille TEM présentent un espacement régulier de 2 nm. Ces fils sont caractérisés par DRX (Figure 1-11 (a)) et dévoilent une structure monocristalline. Aucune mention n'est faite de structures micellaires nécessaire à la synthèse, en revanche un suivi cinétique couplant TEM et spectroscopie infra rouge par transformée de Fourier (FTIR) (Figure 1-11 (b)) conduit les auteurs à évoquer un mécanisme d'attachement orienté / réparation, semblable à celui proposé par Halder et al.¹³.

Les prélèvements, après 30 min de réaction, montrent en effet la formation préalable de nanosphères de diamètre 3 à 8 nm. Ces particules semblent ensuite fusionner dans un processus d'auto-attachement orienté et former des chaînes irrégulières plus larges que les nanofils finaux. Après 3 h de réaction, ces chaînes s'affinent pour atteindre le diamètre des nanofils finalement synthétisés. N'intervenant pas dans la stabilisation des nanofils obtenus, le TIPS ne jouerait que le rôle de réducteur.

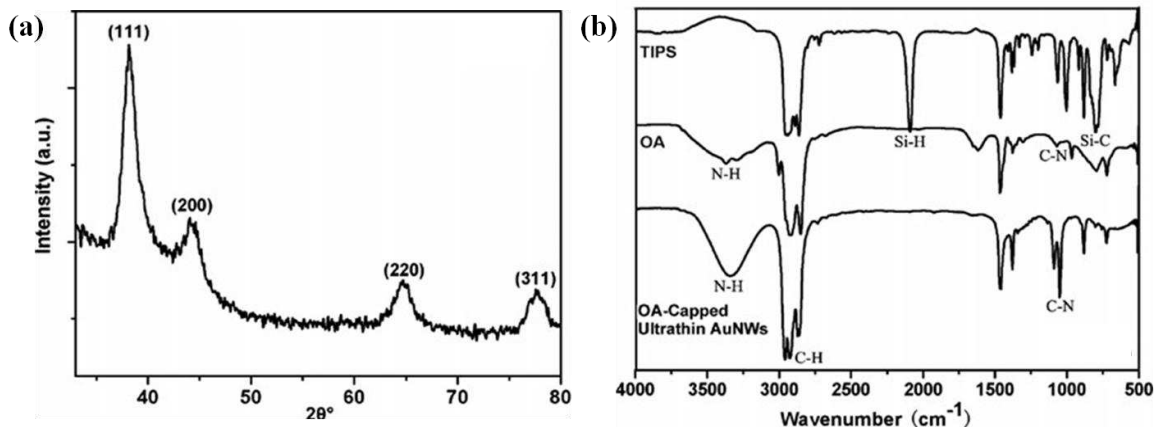


Figure 1-11 : (a) Diagramme de diffraction des rayons X des nanofils d'or ; (b) Spectres FTIR du TIPS, de l'oleylamine et des nanofils d'or stabilisés par l'oleylamine¹⁵.

Nous venons de voir que deux principaux mécanismes de croissance, attachement orienté ou croissance dirigée, ont été proposés suite à des études cinétiques couplant des caractérisations ex-situ (TEM, UV-visible ou FTIR). Le recours à des techniques analytiques permettant un suivi cinétique in-situ, pourrait permettre d'apporter de nouvelles informations et de conclure quant à ces deux mécanismes radicalement différents.

2.1.3. Agent oxydant

En 2011, A. Kisner et al.³⁷ ont mis en avant la formation de nanofils d'or de 2 nm de diamètre pour 8 μm de long (ratio égal à 4000) sous une atmosphère d' O_2 (Figure 1-12 (a-b)). La réaction s'effectue en deux étapes. Un sel d'or AuCl est dissout dans une solution d'OY et d'hexane selon une concentration en Au d'environ 3 mM. La solution est laissée à réagir 24 h à température ambiante durant lesquelles sa couleur évolue de jaune pâle à incolore. De plus, un gel blanc est observé au fond du récipient indiquant, selon les auteurs, la formation de chaînes polymériques formées par le complexe $[\text{OY-Au}^{\text{I}}\text{Cl}]$. Les nanofils sont ensuite formés en augmentant la température de réaction à 80°C pendant 6 h sous atmosphère oxydante (O_2). Les auteurs ont observé deux conséquences provenant de l'apport d' O_2 à la réaction que sont l'augmentation du rendement en nanofils (estimé à 80 %) ainsi que de leur longueur.

L'étude sur le mécanisme de croissance des nanofils a été menée grâce à des prélèvements au court de la réaction observés en TEM et en HR-TEM. Ils révèlent dans un premier temps la formation de Au NPs multi-facettées produites selon eux dans des micelles inverses d'oleylamine. La croissance des nanofils s'effectuerait par la suite à partir de ces NPs. La croissance anisotrope s'effectue sur les faces (111), de plus basse énergie, et serait activée grâce au retrait sélectif des molécules d'OY par oxydation. L'or serait alors oxydé de l'espèce Au^{I} à Au^{III} . Au long de la réaction, les ions Au^{III} , confinés par l'OY enrobée sur les NPs, peuvent être réduits et déposés sur les sites oxydés à une vitesse accrue comparée à la dissolution des atomes. A terme, l'oxydation et le dépôt continu remodelent et allongent les NPs en Au NWs ultrafins (Figure 1-12 (c)), qui seraient stables en raison de leur structure sans défaut dans la direction axiale. Le mécanisme de croissance des NWs semble donc basé

sur une oxydation sélective des facettes des Au NPs formées lors de la première étape de synthèse, au sein d'une structure micellaire formée par l'OY.

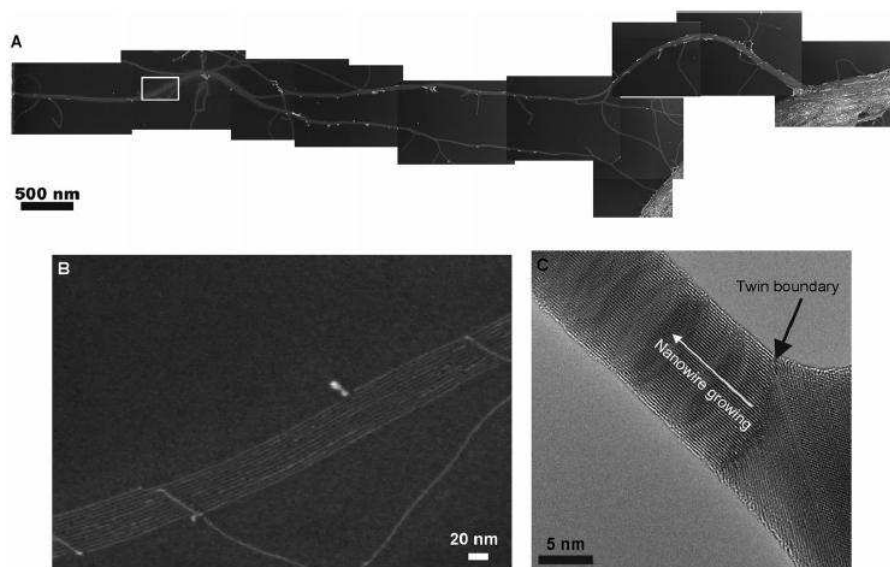


Figure 1-12 : Clichés MEB de Au NWs (a) 11 clichés successifs suivant un faisceau de NWs de 8 mm de long. (b) Zoom sur la carré blanc sélectionné en A. (c) Cliché HR-TEM montrant la croissance d'un NW à partir d'une NP.

2.2. Croissance en milieu anisotrope

2.2.1. Phase lamellaire à base d'oleylamine

En 2008, deux équipes ont simultanément montré qu'il était possible de synthétiser des nanofils d'or d'un diamètre inférieur à 2 nm au sein du précipité blanc décrit, et jusqu'alors redispersé, par le groupe de Liz-Marzan³⁴. Ce précipité a pu être caractérisé comme étant une phase intermédiaire résultant de la coordination de l'or et de l'oleylamine^{14,38}.

Partant directement d'ions Au^+ (AuCl), X. Lu et al.³⁸ ont obtenu des fils après 24 h de réaction à 60°C dans un mélange hexane / oleylamine, en présence de NPs d'argent. Si le rôle des nanoparticules d'argent reste mal compris, il a été mis en évidence que leur présence permettait d'augmenter le rendement de la réaction, de manière similaire aux études faites sur les nanobâtonnets d'or en milieu aqueux, passant ainsi de 20 à 70 %. Le mécanisme de croissance proposé s'appuie sur la structuration 1D d'un complexe $[\text{OY-Au}^{\text{I}}\text{Cl}]$. Ce complexe pourrait former un brin polymérique avec une colonne vertébrale constituée des ions Au^{I} entourés par les ligands alkyles, stabilisé par les forces de Van der Waals entre chaînes. La réduction progressive des ions Au^{I} en Au^0 au sein de ces structures 1D permettrait d'induire la croissance des nanofils.

En simplifiant le milieu réactionnel au seul sel d'or (Au^{3+}) et oleylamine, Z. Huo et al.¹⁴ ont mené de plus amples caractérisations de cette phase intermédiaire. Ainsi, la spectroscopie photo-électronique aux rayons X (XPS) a permis de suivre l'évolution du degré d'oxydation de l'or aux différentes étapes de la réaction (Figure 1-13 (a-c)). Le sel Au^{III} introduit (Figure

1-13 (a)) est majoritairement réduit en Au^{I} après 24 h de réaction, cohérent avec la décoloration de la solution (Figure 1-13 (b)). Après 96 h, la réaction est bien avancée, montrant majoritairement de l'or métallique, même si de l' Au^{I} est encore observé. Cette évolution est corrélée par la coloration rouge bordeaux de la solution (Figure 1-13 (c)). Des analyses DRX (Figure 1-13 (d)) de la phase intermédiaire obtenue après 24 h de réaction révèlent six pics de diffraction espacés régulièrement de $4,7 \text{ nm}$, attribués par les auteurs à une phase lamellaire formée d'une double couche d'oleylamine entourant des feuillets d' Au^{I} .

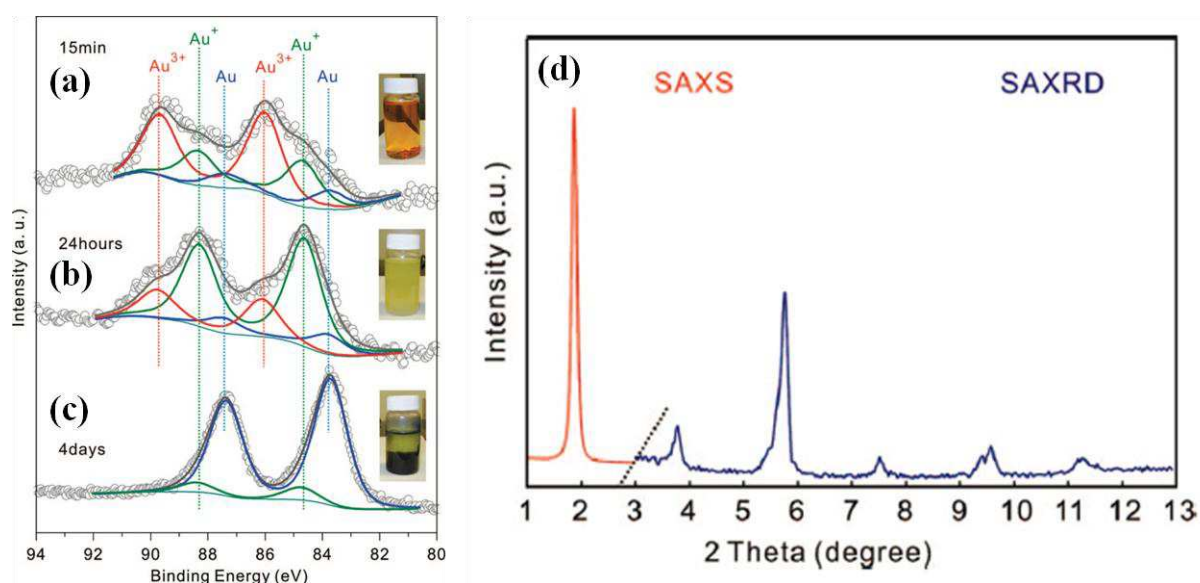


Figure 1-13 : (a-c) Analyses XPS des espèces d'or présentes à différents temps de réaction, en insert : photos de la solution pour chaque temps de réaction ; (b) Spectres combinés de SAXRD (bleu) et de SAXS (rouge) enregistrés sur le gel Au^{I} -oleylamine ($t = 24 \text{ h}$)¹⁴.

Le mécanisme de croissance proposé, résumé par la Figure 1-14, repose donc sur une croissance dirigée au sein d'une phase lamellaire, ou méso-structure, ordonnée. La réduction des ions Au^{I} ferait intervenir des liaisons aurophiles pour progressivement donner les nanofils d'or.

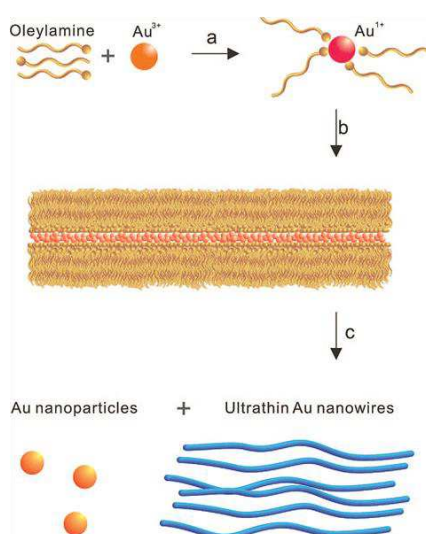


Figure 1-14 : Vue schématique des étapes de la réaction¹⁴.

2.2.2. Phase lamellaire à base d'amido-amines à longues chaînes

Toutes les synthèses de fils d'or présentées ont recours à l'oleylamine, qui est une amine primaire, l'équipe de T. Kawai au Japon a quant à elle développé entre 2011 et 2013³⁹⁻⁴² la synthèse de nanofils d'or à base de dérivés d'amidoamine à longue chaîne carbonée C18AA (Figure 1-15).

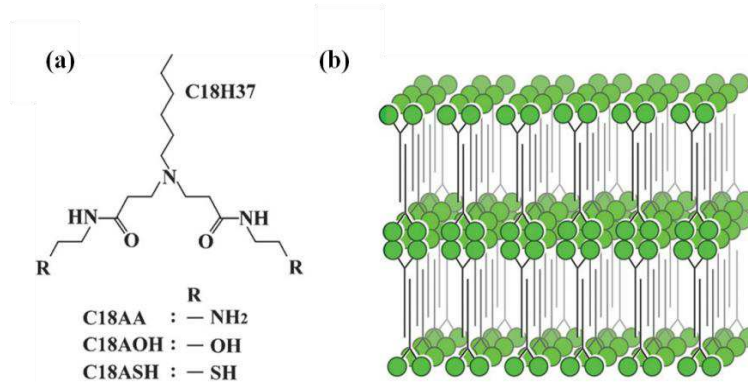


Figure 1-15 : (a) Structures moléculaires de C18AA, C18AOH et C18ASH ; (b) Organisation lamellaire de C18AA dans les solvants apolaires³⁹.

Des fils de 1,8 nm de diamètre sont obtenus après 2 étapes de réaction à 55°C. Dans un premier temps, la solution à base de C18AA et de sel d'or H₂AuCl₄ se pré-organise en phase lamellaire. Un agent réducteur fort (LiEt₃BH) est ensuite ajouté pour permettre la formation des fils au sein de ces phases pré-organisées, qui servent alors de moule. La croissance s'effectue, selon les auteurs, entre deux feuilletts d'amidoamine par adsorption sélective sur les faces cristallines {111} de la structure cubique à face centrée de l'or (Figure 1-16). L'importance du groupement amine pour la synthèse des fils est démontrée. Des amidoamine, C18A, ayant des groupements hydroxyle (OH) ou thiol (SH) conduisent à des phases lamellaires. Cependant seules des sphères de diamètre 4 nm et 13 nm respectivement sont obtenues. Cette différence est expliquée, selon les auteurs, par respectivement un manque d'affinité ou par une affinité non préférentielle. La versatilité des dérivés amidoamine permet de moduler l'espacement inter-fils en modifiant la longueur de leurs chaînes carbonées.

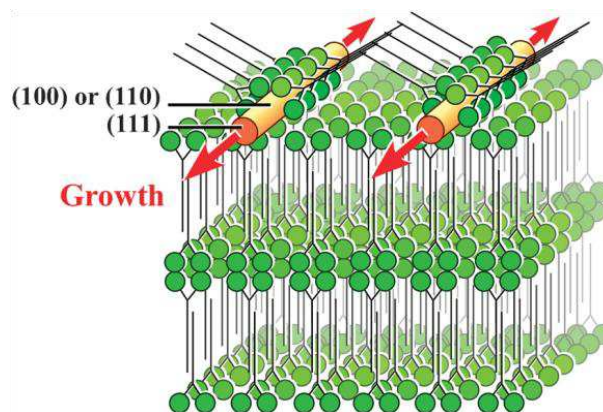


Figure 1-16 : Adsorption sélective de C18AA sur les nanofils d'or et croissance sur la face cristalline (111) dans le toluène³⁹.

3. Conclusion

Si la croissance de nanobâtonnets d'or semble bien comprise, celle des nanofils d'or de rapport d'aspect supérieur à 2000 semble plus énigmatique. Nous avons présenté une dizaine de méthodes de synthèse différentes nécessitant un milieu isotrope ou anisotrope, l'action d'un agent réducteur, de murissement ou d'oxydation (Tableau 1-1). Les mécanismes de croissance proposés vont de l'attachement orienté de NPs à la croissance dans une structure polymérique. L'absence de consensus sur les mécanismes réactionnels empiriques pourrait provenir de la difficulté expérimentale de leur étude. En effet les techniques de caractérisation classiques, telles que la microscopie électronique en transmission (TEM) ou la spectroscopie de rayons X par photoélectron (XPS) ne permettent que des analyses ex-situ. Afin d'étudier les mécanismes de croissance en solution, seules des techniques dynamiques, telles que la diffusion de la lumière (DLS) peuvent être utilisées. Nous présenterons, dans le chapitre suivant, la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (in-situ SAXS pour Small Angle X-ray Scattering) qui permet, grâce au suivi des profils de diffusion, de caractériser au cours du temps l'évolution de la taille et la forme des particules.

Ref.	#	Sel d'or	Surfactant	n°	Solvant	Agent réducteur	Agent de murissement	Agent oxydant	t	T°	Rq	Mécanisme de croissance proposé
[Halder] ¹³	2	HAuCl ₄	OY, OA	A	Toluène				CC	120°C	reflux	Attachement orienté de NPs
				B			AA		3 j	Tamb		
[Wang] ⁶	1	HAuCl ₄	OY, OA			OY			5 h	80°C		Structure micellaire
[Pazos] ³⁴	2	HAuCl ₄	OY	A		OY			24 h	Tamb		Auto-organisation au sein de micelles inversées
				B	CHCl ₃			5 j	35 °C			
[Huo] ¹⁴	1	HAuCl ₄	OY			OY			4 j	Tamb	PL	Croissance en structure polymérique
[Lu] ³⁸	1	AuCl	OY		Hexane	Ag NPs			24 h	60°C	PL	
[Feng] ¹⁵	1	HAuCl ₄	OY		Hexane	TIPS			5 h	Tamb		Auto-attachement orienté
[Kang] ³⁶	1	AuCl	OY		CHCl ₃	CO			10 min	60°C		?
[Kura] ³⁵	2	HAuCl ₄	OY	A		OY			?	60°C	SV	Agrégation, diffusion atomique et reconstruction
				B				120 min	85°C			
[Kisner] ³⁷	2	AuCl	OY	A	Hexane				24 h	Tamb		Structure micellaire
				B			O ₂	6 h	80°C			
[Kawai] ³⁹⁻⁴²	2	HAuCl ₄	C18AA	A	Toluène				CC	55°C	PL	Structure lamellaire
				B	THF	LiEt ₃ BH			8 h	55°C	PL	

: Nombre d'étapes de la réaction

t : Temps de réaction

T° : Température de réaction

Tamb : Température ambiante (20-25°C)

OY : Oleylamine

OA : Acide Oléique

AA : Acide Ascorbique

SV : sous vide

CC : Changement de couleur

PL : Phase Lamellaire

Tableau 1-1 : Résumé des différentes synthèses permettant la formation de Au NWs de rapport d'aspect > 2000.

Chapitre 2. Etude expérimentale des mécanismes de croissance : suivi in situ SAXS

Sommaire

1. Principes généraux de la diffusion de rayons X aux petits angles	32
2. Intensité diffusée par une assemblée de nano-objets isolés	33
2.1. Facteur de forme de nanosphères	34
2.2. Facteur de forme de nanofils	36
3. Diffusion des rayons X par des assemblées de nanosphères en interaction.....	38
4. Diffraction des rayons X par des super-cristaux	39
5. Diffraction des rayons X par une phase lamellaire	40
6. Régime de Porod	41
7. Intensité diffusée : présentation du modèle utilisé pour l'exploitation des études cinétiques sur la croissance des nanofils ultrafins.....	42

Le chapitre précédent a montré que plusieurs méthodes de synthèse de nanofils d'or ultrafins ont été décrites dans la littérature. Toutes ces synthèses mettent en jeu la réduction d'un sel d'or en phase liquide et une majorité nécessite la présence d'oleylamine dans le milieu. Cette amine à longue chaîne peut être un simple réactif ou le solvant lui-même. Dans le premier cas la réduction se produit dans un milieu isotrope, dans le second une phase lamellaire apparaît et est décrite comme primordiale même si son rôle dans la croissance des fils n'est pas clairement établi. Par ailleurs, des nanosphères se forment également dans le milieu de croissance, ce, dans une proportion qui n'est en général pas donnée et qu'il est difficile d'évaluer uniquement à partir des images de microscopie électronique à transmission (TEM). Par ailleurs, aucune étude mécanistique poussée n'a été vraiment menée. Seuls des suivis réactionnels par TEM ont été réalisés, cependant, les nanofils et les nanosphères formés sont alors isolés du milieu de croissance et déposés sur la membrane carbone d'une grille de microscopie pour pouvoir être observés. Un des objectifs de ce travail a donc été de mener une étude in situ de la formation des nanofils, ce, en utilisant la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Small Angle X-ray Scattering). Plusieurs études ont déjà montré l'intérêt du SAXS pour suivre la croissance et l'auto-organisation en solution de particules sphériques. B. Abécassis et al. ont pu réaliser un suivi in-situ de la nucléation et de la croissance de nanoparticules d'or sphériques de rayons 1 et 3,7 nm par SAXS. L'apparition de pics de corrélation durant la croissance des NPs a de plus permis de mettre en évidence leur auto-organisation en solution^{43,44}. Cette technique a aussi été particulièrement utile pour suivre la

formation en solution aqueuse de silices mésoporeuses qui résultent de la condensation de silicates autour de micelles de molécules tensioactives⁴⁵⁻⁴⁹.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les bases théoriques de la diffusion des rayons X aux petits angles et son utilisation pour l'étude de la croissance in situ de nanoparticules en phase liquide. Les résultats des études cinétiques in situ sur la croissance des nanofils ultrafins seront présentés dans les chapitres 3 et 4 suivants.

1. Principes généraux de la diffusion de rayons X aux petits angles

Le principe général d'une analyse d'un échantillon (matériau dense ou d'une dispersion colloïdale) par diffusion des rayons X consiste en la mesure de l'intensité diffusée par cet échantillon en fonction du vecteur de diffusion q . On utilise un rayonnement monochromatique, de longueur d'onde λ , et on s'intéresse essentiellement à la diffusion élastique caractérisée par un changement de direction du vecteur d'onde sans variation d'énergie. Si \vec{k}_i et \vec{k}_d sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé, alors $\|\vec{k}_i\| = \|\vec{k}_d\|$.

Le vecteur de diffusion, noté \vec{q} , est défini par $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$.

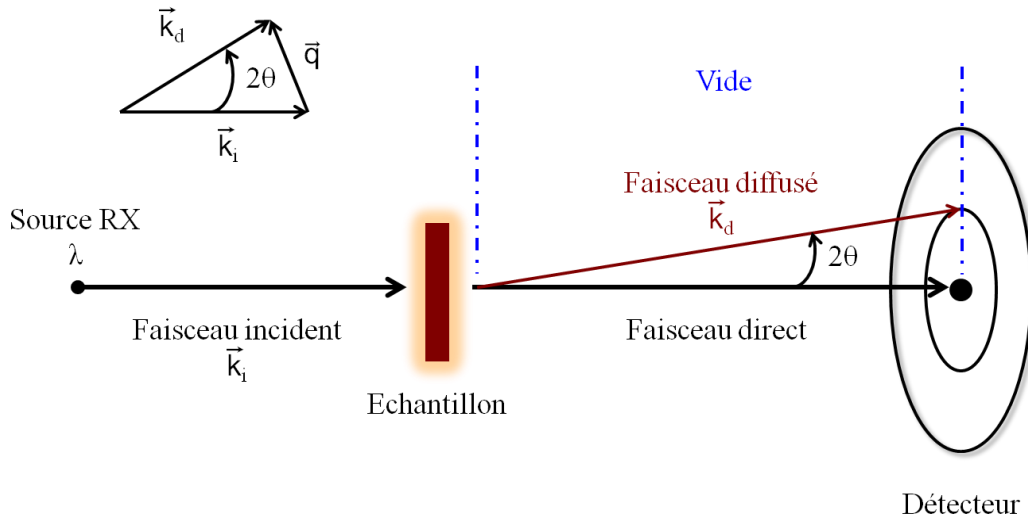


Figure 2-1 : Principe des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles.

Lorsqu'un faisceau de flux N_0 (coups/s) éclaire un échantillon de volume V et d'épaisseur e , une fraction ΔN du flux est élastiquement diffusée dans la direction \vec{k}_d dans l'angle solide $\Delta\Omega$ ⁵⁰ :

$$\Delta N = N_0 T \frac{e}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_d) \Delta\Omega \quad (2.1)$$

Où T est la transmission de l'échantillon, $(d\sigma/d\Omega)(\vec{k}_d)$ la section efficace de diffusion par unité d'angle solide. L'intensité absolue de diffusion par unité de volume est définie par :

$$I(m^{-1}) = \frac{1}{V} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{k}_d) = \frac{\Delta N}{N_0 T e \Delta\Omega} \quad (2.2)$$

Cette quantité est expérimentalement accessible si l'on connaît l'épaisseur e et que l'on mesure à la fois la transmission T et la quantité $(\Delta N/N_0)(1/\Delta\Omega)$. L'intensité absolue de diffusion ne dépendant pas de la longueur d'onde λ à laquelle l'expérience est effectuée, elle permet la comparaison directe entre expériences réalisées sur des montages différents.

Dans ce travail, les mesures ont toutes été converties en intensité absolue en mesurant un échantillon de référence (par exemple, le signal d'un capillaire d'eau d'épaisseur connue) pour chaque configuration expérimentale utilisée. Les mesures ont ainsi été calibrées par rapport au signal de l'échantillon de référence, dont la valeur en intensité absolue est connue.

La Figure 2-1 illustre le principe général que l'on vient de décrire. Expérimentalement, les données collectées forment donc un diagramme de diffusion traçant l'intensité en fonction de l'angle 2θ , ou encore en fonction de l'amplitude du vecteur de diffusion q . Cette dernière grandeur s'exprime comme suit ⁵¹ :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) = \frac{2\pi}{d} \quad (2.3)$$

avec θ le demi-angle de déviation. Pour un matériau présentant un ordre à longue distance (périodicité), la distance d correspond à une distance réticulaire ou distance entre deux plans cristallographiques, définie par la loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.4)$$

avec n l'ordre de diffraction. En mesurant l'intensité diffusée pour de petits angles de diffusion 2θ , c'est-à-dire proches de la direction du faisceau incident, les propriétés structurales de l'échantillon sont accessibles à une échelle de l'ordre de $2\pi/q$ ($= d$). Ainsi, une grande valeur de vecteur de diffusion q correspond à sonder la structure du matériau à des échelles d petites, et inversement, une faible valeur de q correspond aux échelles de tailles supérieures. Par conséquent, la gamme de vecteur de diffusion disponible comprise entre $0,06 \text{ nm}^{-1}$ et 6 nm^{-1} pour la ligne SWING du Synchrotron, correspond à des échelles dans l'espace direct comprises entre 100 nm et 1 nm . Dans le cas de nanoparticules en solution, la diffusion aux petits angles permet donc la détermination de leur forme et de leur taille dans la gamme accessible, *i.e.* entre 1 et 100 nm . On notera que la gamme de vecteur de diffusion disponible en laboratoire est plus étroite. Elle est resserrée autour de $0,15 \text{ nm}^{-1}$ et $0,2 \text{ nm}^{-1}$, donnant accès à une gamme de tailles comprises entre 42 nm et 3 nm .

De plus, une information supplémentaire portant sur l'état de dispersion des nanoparticules en solution peut être obtenue via l'apparition d'épaulements indicatifs de corrélations ou la présence de pics de diffraction, indiquant un ordre positionnel à longue distance.

2. Intensité diffusée par une assemblée de nano-objets isolés

Avant de décrire les phénomènes de diffraction, il faut s'attarder sur la diffusion des rayons X par des nano-objets isolés. La diffusion des rayons X avec la matière est essentiellement due à l'interaction des rayons X avec le nuage électronique des atomes. La section efficace de

diffusion sera donc d'autant plus importante que la densité électronique ρ^e (nombre d'électron par unité de volume) est élevée. L'existence d'un signal de diffusion aux petits angles résulte de la présence d'objets de taille nanométriques, dispersés dans un milieu.

Le signal SAXS sera d'autant plus important que ces objets ont une densité électronique différente de celle du milieu environnant. En effet, l'amplitude de l'onde diffusée est proportionnelle à la différence des densités de longueur de diffusion, définie comme le produit du rayon de l'électron $r_e = 2,81794 \times 10^{-15} \text{ m}$ et de la densité électronique, soit pour des particules d'or dispersées dans un solvant organique (hexane ou oleylamine) :

$$\rho_{Au} - \rho_{solvant} = r_e(\rho_{Au}^e - \rho_{solvant}^e) \quad (2.5)$$

avec $\rho_{Au}^e = 4650 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ et $\rho_{solvant}^e = 230 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$.

L'intensité diffusée étant proportionnelle à l'amplitude au carré, elle peut s'écrire pour une solution colloïdale de nano-objets d'or comme :

$$I(q) = n(\rho_{Au} - \rho_0)^2 P(q) \quad (2.6)$$

où n est la densité en nombre et $P(q)$ le facteur de forme des objets, qui dépend de la forme, du volume et de la polydispersité des objets.

Le cas de nanoparticules d'or en suspension dans un solvant organique (hexane ou oleylamine) est idéal pour une étude SAXS car le contraste des densités électroniques et donc des densités de longueur de diffusion entre l'or et la phase liquide est très élevé, conduisant ainsi à des intensités diffusées importantes.

2.1. Facteur de forme de nanosphères

Le facteur de forme de nanosphères en solution $P_{sphere}(q)$ intervenant dans l'expression de l'intensité diffusée présentée ci-dessus, résulte d'une moyenne des facteurs de forme $f_s(q, R)$, de sphères homogènes de rayon R définis par la fonction :

$$f_s(q, R) = \frac{3(\sin(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3} \quad (2.7)$$

Si on considère une assemblée de sphères polydisperses, le facteur de forme moyen est donné par la formule suivante :

$$P_{sphere}(q) = \langle F_s^2(q) \rangle = \langle V_s^2 f_s^2(q) \rangle \quad (2.8)$$

où $V_s = (4/3)\pi R^3$ est le volume d'une sphère de rayon R .

Dans le traitement des données SAXS des chapitres 3 et 4, nous avons utilisé une distribution de Schulz-Zimm f_{SZ} pour laquelle la polydispersité est décrite par le paramètre σ .

Dans ce cas, la grandeur moyenne $\langle F_s^2(q, R) \rangle$ s'écrit selon la formule :

$$\langle F_s^2(q, R) \rangle = \int p(r, R, \sigma) F_s^2(q, r) dr$$

avec $p(r, R, \sigma) = f_{SZ}(r, R, 1/\sigma^2 - 1)$

et
$$f_{SZ}(x, x_0, z) = \frac{x^z}{\Gamma(z+1)} \left(\frac{z+1}{x_0}\right)^{z+1} \exp\left(- (z+1) \frac{x}{x_0}\right) \quad (2.9)$$

La fraction volumique des sphères en solution (notée ϕ_s) peut être directement déduite de la densité en nombre de sphères n_s et du volume moyenné sur la polydispersité $\langle V_s \rangle$, selon l'équation suivante :

$$n = \phi_s / \langle V_s \rangle \quad (2.10)$$

L'expression de l'intensité diffusée d'une assemblée diluée de sphères de rayon moyen R s'écrit donc :

$$I_{sphere}(q) = (\rho_{Au} - \rho_0)^2 \phi_s \frac{\langle V_s^2 f_s^2(q, R) \rangle}{\langle V_s \rangle} \quad (2.11)$$

Nous avons tracé dans la Figure 2-2 les facteurs de forme théoriques d'assemblées de sphères de différents diamètres et avec des polydispersités variables.

L'intensité diffusée est indépendante de q sur un large domaine mais décroît aux grands angles. On retiendra que plus le rayon R des sphères est grand, plus la décroissance de l'intensité diffusée se produit à de faibles vecteurs de diffusion (Figure 2-2 (a)).

On notera que pour une même valeur de fraction volumique diffusante et un même rayon moyen de sphères, des différences notables dues à la polydispersité sont perceptibles dans les diagrammes de diffusion (Figure 2-2 (b)). La première oscillation du facteur de forme d'une sphère a lieu pour la valeur $qR = 4,5$. L'amplitude de ces oscillations est directement liée au degré de polydispersité de l'échantillon. Plus le paramètre σ est élevé, moins les oscillations sont marquées. Pour des grandes valeurs de la polydispersité, le phénomène d'oscillation n'est plus observé, et on obtient à la place le régime de Porod, caractérisé par un terme en q^{-4} . Ce terme de Porod sera détaillé au paragraphe 6.

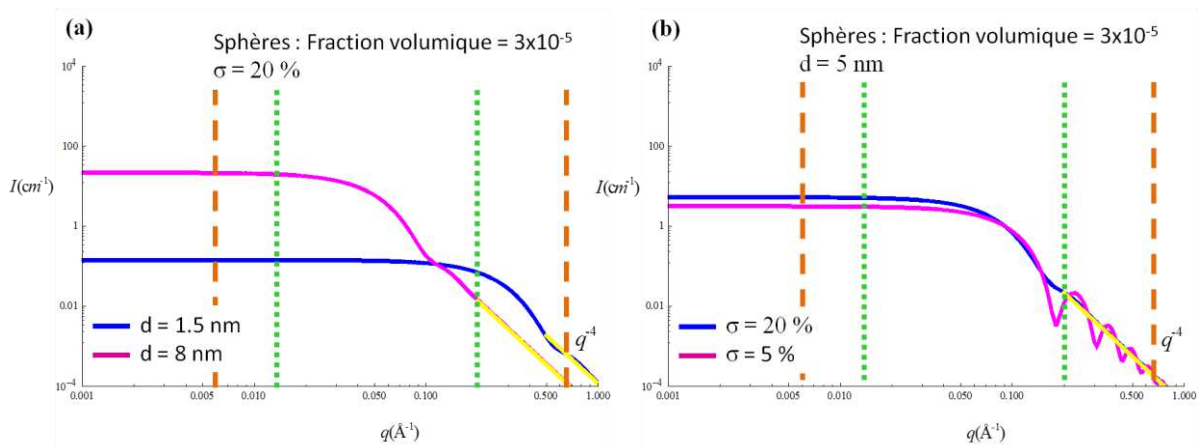


Figure 2-2 : Facteurs de forme théoriques de sphères d'or (a) diamètre variable et polydispersité constante ; (b) diamètre constant et polydispersité variable. Les pointillés verts et oranges délimitent la fenêtre d'acquisition SAXS en laboratoire et sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL, respectivement.

2.2. Facteur de forme de nanofils

De même que pour les sphères, l'intensité diffusée par une assemblée de nanofils d'or, $I_{NW}(q)$, dépend de la densité en nombre n_{NW} , du contraste entre les densités de longueurs de diffusion de l'or et du solvant, $(\rho_{Au} - \rho_0)^2$, et du facteur de forme des fils, $P_{NW}(q)$ selon l'équation :

$$I_{NW}(q) = n_{NW}(\rho_{Au} - \rho_0)^2 P_{NW}(q) \quad (2.12)$$

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe 1 la gamme de vecteur de diffusion accessible expérimentalement correspond à une longueur caractéristique comprise entre 100 nm et 1 nm. Or, les nanofils qui nous intéressent ont des longueurs bien supérieures à 100 nm, les études SAXS ne permettront pas d'accéder à la longueur des fils et à la polydispersité sur cette longueur. Par conséquent, seule la polydispersité sur le rayon sera prise en compte dans le modèle du facteur de forme des fils.

De plus, en raison de l'important rapport d'aspect des fils, le facteur de forme d'une assemblée de nanofils peut être factorisé en deux termes, selon l'expression :

$$P_{NW}(q) = P_{rod}(q) \langle F_{CS}^2(q) \rangle \quad (2.13)$$

où $P_{rod}(q)$ est le facteur de forme d'un cylindre de longueur L et $F_{CS}(q)$ est l'amplitude du facteur de forme d'une section transverse d'un fil de rayon R_{NW} . $\langle \dots \rangle$ indique la moyenne de ce facteur sur la distribution des rayons.

Le facteur de forme d'un cylindre de longueur L s'exprime selon l'équation :

$$P_{rod}(q) = L^2 \left(\frac{2 \sin I(qL)}{qL} - \frac{4 \sin^2\left(\frac{qL}{2}\right)}{(qL)^2} \right)$$

avec
$$\sin I(x) = \int_0^x \frac{\sin(u)}{u} du \quad (2.14)$$

Lorsque la longueur du fil L est très grande devant q^{-1} ou autrement dit dans le domaine de vecteur de diffusion $q \gg 1/L$, le terme $P_{rod}(q)$ se simplifie selon une loi en puissance q^{-1} :

$$P_{rod}(q) \cong \frac{\pi L}{q} \quad (2.15)$$

L'amplitude du facteur de forme $F_{CS}(q)$ pour une section de rayon R_{NW} s'écrit :

$$F_{CS}(q) = \pi R_{NW}^2 \frac{2J_1(qR_{NW})}{qR_{NW}} \quad (2.16)$$

avec J_1 la fonction de Bessel du premier ordre (cf. Annexes).

La moyenne sur la polydispersité est réalisée en utilisant une distribution de Schulz-Zimm, comme pour les sphères. Le paramètre σ caractérise cette fois la polydispersité sur le rayon des nanofils.

Comme précédemment, la fraction volumique des fils en solution (notée ϕ_{NW}) peut être directement déduite de la densité en nombre de fils, n_{NW} , et du volume moyenné sur la polydispersité $\langle V_{NW} \rangle$, selon l'équation suivante :

$$n_{NW} = \phi_{NW} / \langle V_{NW} \rangle \quad (2.17)$$

En conclusion, les fils sont définis par trois paramètres pour leur facteur de forme : une longueur (L), un rayon (R), et une polydispersité sur le diamètre des fils (σ). La fraction volumique (ϕ_{NW}) de ces objets pourra être déduite de l'équation (2.17). L'équation (2.18) résume la contribution des différents termes permettant de décrire l'intensité diffusée par des fils :

$$I_{NW}(q) = (\rho_{Au} - \rho_0)^2 \phi_{NW} \frac{P_{rod}(q) \langle F_{CS}^2(q) \rangle}{L \pi \langle R_{NW}^2 \rangle} \quad (2.18)$$

Dans le régime mesuré, $q \gg 1/L$, l'équation 2.18 devient :

$$I_{NW}(q) = (\rho_{Au} - \rho_0)^2 \phi_{NW} \frac{\langle F_{CS}^2(q) \rangle}{q \langle R_{NW}^2 \rangle} \quad (2.19)$$

Cette expression est indépendante de la longueur L des nanofils, mais est bien proportionnelle à la fraction de volume des nanofils. La Figure 2-3 présente les tracés théoriques des facteurs de forme d'assemblées de nanofils de longueurs et diamètres variables, pour des polydispersités sur le diamètre constantes. Comme dans le cas des sphères, un terme de Porod en q^{-4} est observé pour des grands vecteurs de diffusion lorsque la polydispersité est élevée. Il sera détaillé au paragraphe 6.

L'intensité diffusée présente une pente en q^{-1} laissant place à un plateau (indépendant de q) aux petits angles. Plus la longueur du fil sera importante, plus ce plateau sera déplacé vers les faibles q (Figure 2-3 (a)). On notera que pour des fils de longueur 100 nm ou plus, seule la pente en q^{-1} sera observée.

Le diamètre des fils est caractérisé par une inflexion de la courbe pour de grands vecteurs de diffusion q (Figure 2-3 (b)), de manière similaire aux sphères. Plus le diamètre du fil sera petit, plus l'inflexion aura lieu à de grandes valeurs de vecteur de diffusion q .

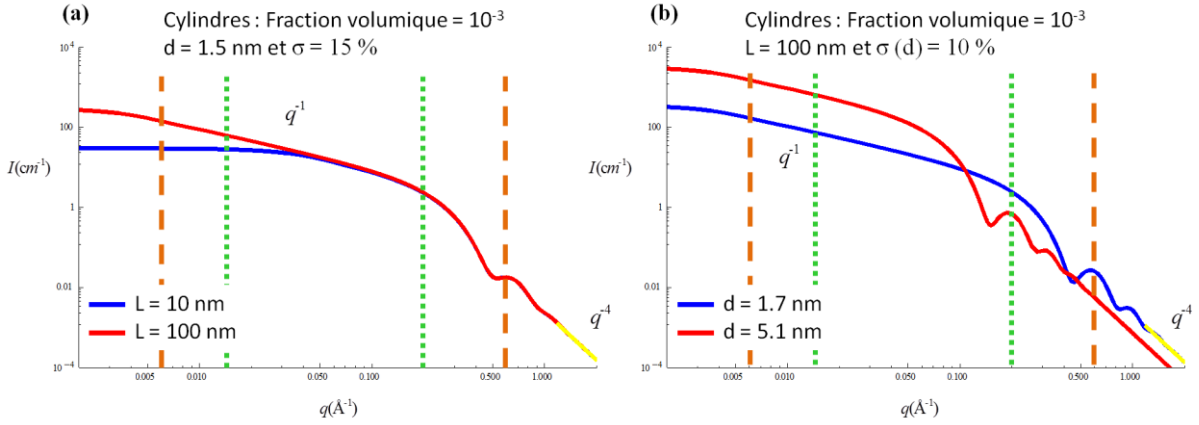


Figure 2-3 : Facteurs de forme théoriques de cylindres, assimilés aux fils d'or (a) diamètre et polydispersité constants pour deux longueurs, (b) longueur et polydispersité constantes pour deux diamètres. Les pointillés verts et oranges délimitent la fenêtre d'acquisition SAXS en laboratoire et sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL, respectivement.

3. Diffusion des rayons X par des assemblées de nanosphères en interaction

Dans le cas d'une dispersion colloïdale concentrée de particules sphériques, les particules sont en interactions et l'intensité diffusée devient :

$$I_{NS}(q) = n(\rho_{Au} - \rho_0)^2 P_S(q) S(q) \quad (2.20)$$

où $S(q)$ est le facteur de structure de l'assemblée qui traduit les corrélations inter-particules.

Lorsque les particules sont suffisamment diluées, correspondant au cas considéré au paragraphe 2.1, les corrélations inter-particules peuvent être négligées. Le facteur de structure tend alors vers 1.

Lorsque des interactions apparaissent entre particules, $S(q)$ est calculé en utilisant un modèle de sphères dures de type Percus-Yevick⁵². L'expression analytique de $S(q)$ décrite par les équations (2.21) contient deux paramètres principaux :

- le rayon de volume exclu autour d'une sphère, R_{HS} . On s'attend à ce que ce rayon soit au moins égal au rayon total des particules, en incluant les ligands.
- la fraction de volume exclu associée, ϕ_{HS} .

$$S(q, R_{HS}, \phi_{HS}) = \frac{1}{1 + 24\phi_{HS}A(x)/x^6}$$

avec

$$x = 2qR_{HS}$$

$$\text{et } A(x) = 24\gamma_{HS} - 2\beta_{HS}x^2 - \cos(x)(24\gamma_{HS} - 2(\beta_{HS} + 6\gamma_{HS})x^2 + (\alpha_{HS} + \beta_{HS} + \gamma_{HS})x^4) + x\sin(x)(-24\gamma_{HS} + (\alpha_{HS} + 2\beta_{HS} + 4\gamma_{HS})x^2)$$

où
$$\alpha_{HS} = \frac{(1+2\phi_{HS})^2}{(1-\phi_{HS})^4}; \beta_{HS} = -\phi_{HS} \frac{3(2+\phi_{HS})^2}{2(1-\phi_{HS})^4};$$

et
$$\gamma_{HS} = \frac{\alpha_{HS}\phi_{HS}}{2}$$

enfin :
$$\phi_{HS} = nV(R_{HS}) \quad (2.21)$$

avec n la densité en nombre de nanosphères en interaction.

Nous n'avons introduit ici que le facteur de structure pour les sphères, n'ayant pas observé expérimentalement de corrélation entre fils, sauf dans le cas très particulier de leur cristallisation en solution, dont le traitement est abordé ci-dessous.

4. Diffraction des rayons X par des super-cristaux

Le cas extrême de nanoparticules en interaction est le cas où celles-ci s'organisent en super-cristaux à la manière des atomes dans un cristal⁵³. De tels super-cristaux sont souvent obtenus avec des particules très monodisperses et à condition que les forces d'attraction des particules soient plus intenses que les forces de répulsion^{54,55}.

L'ordre à longue distance dans ces super-cristaux se traduit en SAXS par des pics de diffraction que l'on peut assimiler à des pics de Bragg (cf. équation 2.3). Les pics de Bragg sont observés pour les vecteurs de diffusion :

$$q_{hkl} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad (2.22)$$

avec d_{hkl} la distance réticulaire correspondant aux plans (hkl) du super-cristal.

Dans le cas de particules présentant un très grand rapport d'aspect comme les nanofils, les organisations à longue distance se présentent comme des réseaux de fils parallèles avec une symétrie hexagonale dans le plan perpendiculaire aux fils⁵⁶. Dans ce cas, une intensité diffractée est observée pour les vecteurs de diffusion correspondant aux distances réticulaires d_{hk} avec :

$$d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)}} \quad (2.23)$$

avec a le paramètre de la maille hexagonale dans le plan perpendiculaire au fils.

Nous verrons dans le chapitre 4 l'apparition de pics de Bragg dans le signal de diffusion de nanofils assemblés en phase hexagonale. L'indexation de ces pics, grâce au terme I_{Bragg} , permet la détermination du type d'organisation adoptée par les fils (structure cristalline et taille du domaine diffractant) ainsi que la proportion de nanofils impliqués dans ces organisations. Lorsque un grand nombre de super cristaux se forme dans le milieu et qu'ils sont orientés aléatoirement dans le faisceau de rayons X, l'intensité peut être modélisée selon l'expression :

$$I_{Bragg}(q) = n(\rho_{Au} - \rho_0)^2 P_{NW}(q) [1 - \beta(q)G(q) + \beta(q)G(q)Z_0(q)] \quad (2.24)$$

avec n la densité en nombre des fils dans les super cristaux et

$$Z_0(q) = \frac{1}{s_{cell}} \frac{2\pi}{q} \sum_{hk} m_{hk} L_{hk}(q, q_{hk}) \quad (2.25)$$

où s_{cell} est l'aire de la maille hexagonale 2D et m_{hk} est la multiplicité des pics de Bragg.

$P_{NW}(q)$ est le facteur de forme des fils d'or, qui est supposé identique à celui des nanofils en solution (intervenant dans I_{NW}). Ce facteur de forme module l'intensité des différents pics de Bragg.

Les pics de Bragg sont enregistrés à des positions discrètes de vecteur de diffusion q_{hk} et sont modélisés à l'aide des fonctions $L_{hk}(q, q_{hk})$ présentant un profil gaussien / lorentzien. La largeur à mi-hauteur des pics étant inversement proportionnelle à la taille moyenne des domaines diffractants, elle permet de déterminer l'extension latérale des super-cristaux. La longueur des super-cristaux est supposée ici très grande, car égale à celle des nanofils isolés en solution.

Au terme principal de facteur de forme, s'ajoutent deux contributions de désordre qui provoquent un élargissement des pics de Bragg.

Tout d'abord, la polydispersité sur le rayon des nanofils, σ , intervient dans le facteur de forme moyen de la section transverse des fils, notée $\beta(q)$.

$$\beta(q) = \frac{\langle F_{CS}(q) \rangle^2}{\langle F_{CS}^2(q) \rangle} \quad (2.26)$$

Ensuite, un désordre de position est introduit par le terme de Debye-Waller, noté $G(q)$:

$$G(q) = \exp(-q^2 \sigma_{DW}^2 a^2) \quad (2.27)$$

Des valeurs autour de $\sigma_{DW} = 0,08$ seront utilisées pour calculer le déplacement quadratique moyen dans le terme de Debye-Waller.

5. Diffraction des rayons X par une phase lamellaire

Les ions métalliques peuvent former avec les molécules tensio-actives (carboxylates, sulfonates, amines ... à longues chaînes) des composés métal-organique, parfois appelés savons métalliques, qui présentent une structure lamellaire comme sur le schéma ci-dessous. Les ions métalliques sont organisés sous forme de feuilletts et les chaînes alkyles des molécules occupent l'espace inter-feuilletts (Figure 2-4). Celles-ci pointent perpendiculairement ou avec un certain angle sur le feuillet selon les composés.

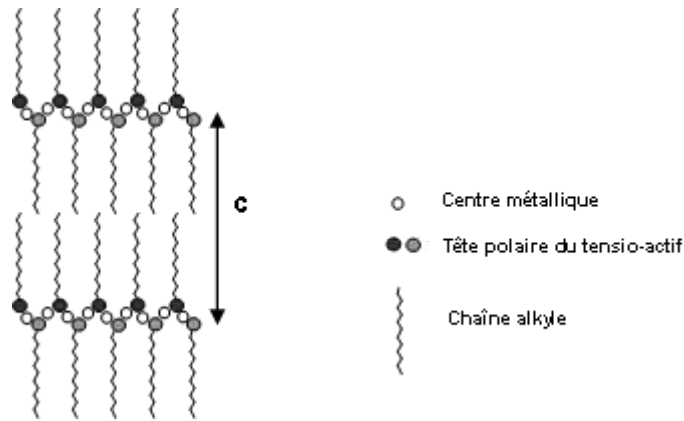


Figure 2-4 : Représentation schématique d'un savon métallique⁵⁷.

Ces phases métal-organique ont une signature caractéristique en diffraction des rayons X. Elles présentent de nombreux pics de Bragg indexés $(00l)$ avec :

$$d_{00l} = \frac{c}{l} \quad (2.28)$$

c étant la distance inter-feuillets (cf. Figure 2-4).

Les pics de diffraction correspondants en SAXS, sont ajustés avec une fonction pic de la façon suivante :

$$I_{lamellar}(q) = DG(q, q_0) \text{ avec } \int G(q, q_0) dq = 1 \quad (2.29)$$

où D est une constante.

Plusieurs informations peuvent être extraites de cette fonction, telles que la position du (des) pic(s) de la phase lamellaire, l'intensité et la largeur du pic.

6. Régime de Porod

La présence de phase métal-organique, caractérisée par des distances inter-feuillets grandes (plusieurs nm) à cause du grand nombre d'atomes dans la chaîne alkyle du tensio-actif, ajoute des pics de diffraction au signal SAXS. Il n'y a toutefois en général pas d'ambiguïté pour distinguer ces phases métal-organique des super-cristaux de nanoparticules car les distances mise en jeu sont différentes. La raie (001) des phases métal-organique est généralement observée pour des vecteurs de diffusion q compris entre 1 et 6 nm^{-1} alors qu'elle se situe souvent à $q < 1 \text{ nm}^{-1}$ pour des supercristaux de nanoparticules.

Aux termes de diffusion précédemment introduits, s'ajoute un terme de Porod, correspondant à la diffusion par une interface lisse entre deux milieux de densité électronique différente. L'intensité diffusée correspondante est notée $I_{Porod}(q)$ et est modélisée selon l'expression :

$$I_{Porod}(q) = \frac{K}{q^4}$$

avec
$$K = 2\pi \frac{\Sigma}{V} (\rho_L - \rho_0)^2 \quad (2.30)$$

où Σ/V est l'aire spécifique de l'interface, ρ_L est la densité de longueur de diffusion des objets diffusants (nanoparticules ou grains cristallisés) et ρ_0 celle du solvant.

La gamme en q où le régime de Porod est observé dépend de la taille des objets. Pour des objets de petites tailles, comme les nanosphères ou les nanofils, le terme de Porod est observé aux grands angles. En revanche, pour les grains cristallisés comme les phases métal-organique ou les super-cristaux, ce terme supplémentaire en q^{-4} n'est visible qu'aux très faibles vecteurs de diffusion car les grains ont des grandes tailles, de quelques microns ou plus.

7. Intensité diffusée : présentation du modèle utilisé pour l'exploitation des études cinétiques sur la croissance des nanofils ultrafins

Dans le cadre de notre étude portant sur la synthèse de nanofils d'or, l'intensité diffusée par un échantillon est interprétée grâce au modèle initialement développée pour les silices mésoporeuses⁴⁵⁻⁴⁹, permettant ainsi la description des différentes populations : NPs de forme sphérique et nanofils, présentant ou non des interactions, ainsi que la présence d'une phase cristallisée liée à l'auto-organisation des particules ou à la présence d'une phase lamellaire. L'intensité $I(q)$ du modèle est exprimée en fonction du vecteur de diffusion q et est décomposée en cinq contributions :

$$I(q) = I_{NS}(q) + I_{NW}(q) + I_{Bragg}(q) + I_{Porod}(q) + C \quad (2.31)$$

avec $I_{NS}(q)$ l'intensité diffusée par les sphères comprenant éventuellement un facteur de structure, $I_{NW}(q)$ l'intensité diffusée par les nanofils, $I_{Bragg}(q)$ l'intensité diffractée selon le cas par des super-cristaux ou par la phase lamellaire, $I_{Porod}(q)$ l'intensité diffusée par l'interface des grains de la phase lamellaire, et enfin C une constante du fond continu permettant d'ajuster les artéfacts récurrents dus aux montages expérimentaux.

Il est important de noter que le SAXS permet, grâce aux profils de diffusion de distinguer des morphologies de sphères et de fils mais aussi, notamment grâce à des mesures en intensité absolue, d'extraire des informations quantitatives telles que leur fraction volumique et le pourcentage relatif d'objets isolés ou en corrélation.

Chapitre 3. Synthèse de nanofils d'or en milieu anisotrope : étude du système HAuCl₄-Oleylamine

Sommaire

1. Synthèse de nanofils ultrafins en milieu anisotrope.....	44
1.1. Protocole expérimental.....	44
1.2. Etude des paramètres réactionnels	46
1.2.1. Température et temps de réaction	46
Température de la première étape	46
Durée de la première étape.....	47
Température de la deuxième étape.....	47
1.2.2. Concentration en or	48
1.2.3. Influence de l'amine utilisée	49
1.2.3.1. Amines primaires	49
1.2.3.2. Amines secondaires.....	50
1.2.4. Modification de l'anion stabilisant (contre ion).....	50
1.2.5. Conclusion sur le protocole de synthèse en milieu anisotrope.....	51
2. Caractérisation du milieu de croissance	51
2.1. Caractérisation structurale.....	51
2.2. Validation du modèle structural : variation de la chaîne alkyle de l'amine.....	52
2.3. Caractérisation chimique du précipité.....	54
2.3.1. Composition OY/Au du précipité	54
2.3.2. Composition Au/Cl du précipité	56
2.3.3. Simulation DFT (Traitement fonctionnel de la densité)	56
2.4. Conclusion sur la caractérisation du précipité.....	57
2.5. Stabilité de la phase lamellaire en température.....	59
2.5.1. Etat de la phase lamellaire pour $T < 47^{\circ}\text{C}$	60
2.5.2. Etat de la phase lamellaire pour $47^{\circ}\text{C} < T < 50^{\circ}\text{C}$	60
2.5.3. Etat de la phase lamellaire pour $T > 51^{\circ}\text{C}$	61
2.5.4. Balayage en températures en microscopie optique sous lumière polarisée ...	62
2.5.5. Conclusion sur la nature de la phase lamellaire en fonction de la température	63

3. Etude du mécanisme de croissance des fils : étude in-situ SAXS	63
3.1. Présentation de l'expérience.....	63
3.2. Présentation des cinq cinétiques.....	64
3.3. Traitement des données SAXS.....	66
3.3.1. Cinétique à 43°C	66
3.3.2. Cinétiques à 45°C et 48°C.....	67
3.3.3. Cinétiques à 53°C et 58°C.....	68
3.4. Conclusion sur l'étude in-situ SAXS	71
4. Conclusion.....	73

L'étude bibliographique présentée au chapitre 1 a montré la possibilité d'obtenir des nanofils d'or par croissance en un milieu anisotrope. Les mécanismes proposés insistent tous sur le rôle primordial joué par le milieu (ou « template ») sur la croissance unidirectionnelle. Cependant, ces mécanismes de croissance des fils restent encore à comprendre, pour permettre d'envisager un contrôle des objets, au travers notamment de leur diamètre.

Après avoir présenté le protocole de synthèse utilisé et l'étude des paramètres réactionnels, nous étudierons la phase lamellaire obtenue. Finalement, le mécanisme de croissance des fils sera étudié grâce à une étude in-situ de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

1. Synthèse de nanofils ultrafins en milieu anisotrope

1.1. Protocole expérimental

La méthode de synthèse des nanofils d'or, de diamètre 1,5 *nm* et de longueur micrométrique, est inspirée des travaux de Z. Huo et al. ¹⁴. Elle repose sur la réduction du sel $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en présence d'oleylamine (OY), cette dernière jouant les rôles de solvant, d'agent réducteur et de ligand.

Le protocole expérimental peut être divisé en deux étapes de réaction :

Etape 1 : Préparation du précipité blanc : complexation de HAuCl_4 par l'OY

Cette première étape consiste à préparer le précurseur or-oleylamine à partir d'un sel commercial à une concentration de 10 *mM*. Pour cela, 20 *mg* d' $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 5 *mL* d'OY ($\text{OY}/\text{Au} \sim 300$). La solution présente alors une couleur jaune-orangée caractéristique des ions Au^{3+} . En laissant la réaction évoluer à 25°C sans agitation, un précipité blanc apparaît progressivement, le surnageant restant jaune-orangé.

Etape 2 : Synthèse des nanoparticules : réduction du précipité

La séparation du précipité est réalisée par centrifugation. Ce précipité est ensuite chauffé à 45°C pendant 2 jours évoluant vers une solution rouge bordeaux contenant les nanoparticules d'or. Cette solution est composée des nanofils d'intérêt stabilisés par un large excès d'oleylamine, ainsi que de sphères et de bâtonnets.

Les nanoparticules synthétisées à l'issue de la deuxième étape sont stabilisées par un excès d'oleylamine qu'il est nécessaire d'éliminer pour permettre leur caractérisation ultérieure. Un procédé standard de précipitation par ajout d'un contre solvant (ici l'éthanol) accéléré par centrifugation est utilisé. Les particules sont ensuite redispersées dans un solvant apolaire tel que le toluène ou l'hexane, le choix du solvant dépendant des applications visées. Ce procédé est répété trois fois pour assurer l'élimination de l'oleylamine en excès. Une fois purifiés, les objets sont caractérisés par microscopie électronique en transmission (TEM). Trois populations peuvent être observées : des nanosphères de diamètre $10 \pm 5 \text{ nm}$ (Figure 3-1 (a)), des bâtonnets de 20 nm de diamètre et d'environ 400 nm de long (Figure 3-1 (b)) et des nanofils, de diamètre 1,5 nm pour une longueur de l'ordre du micromètre (Figure 3-1 (c)). Ces nanofils peuvent être isolés ou assemblés sous forme de faisceaux de quelques centaines de nanomètre de large (Figure 3-1 (d)). Ces organisations sont périodiques comme le montre la Figure 3-1 (e) et la transformée de Fourier (TF) associée. Une période de 4,2 nm, correspondant aux nanofils de 1,5 nm espacés de 2,7 nm, a pu être ainsi estimée.

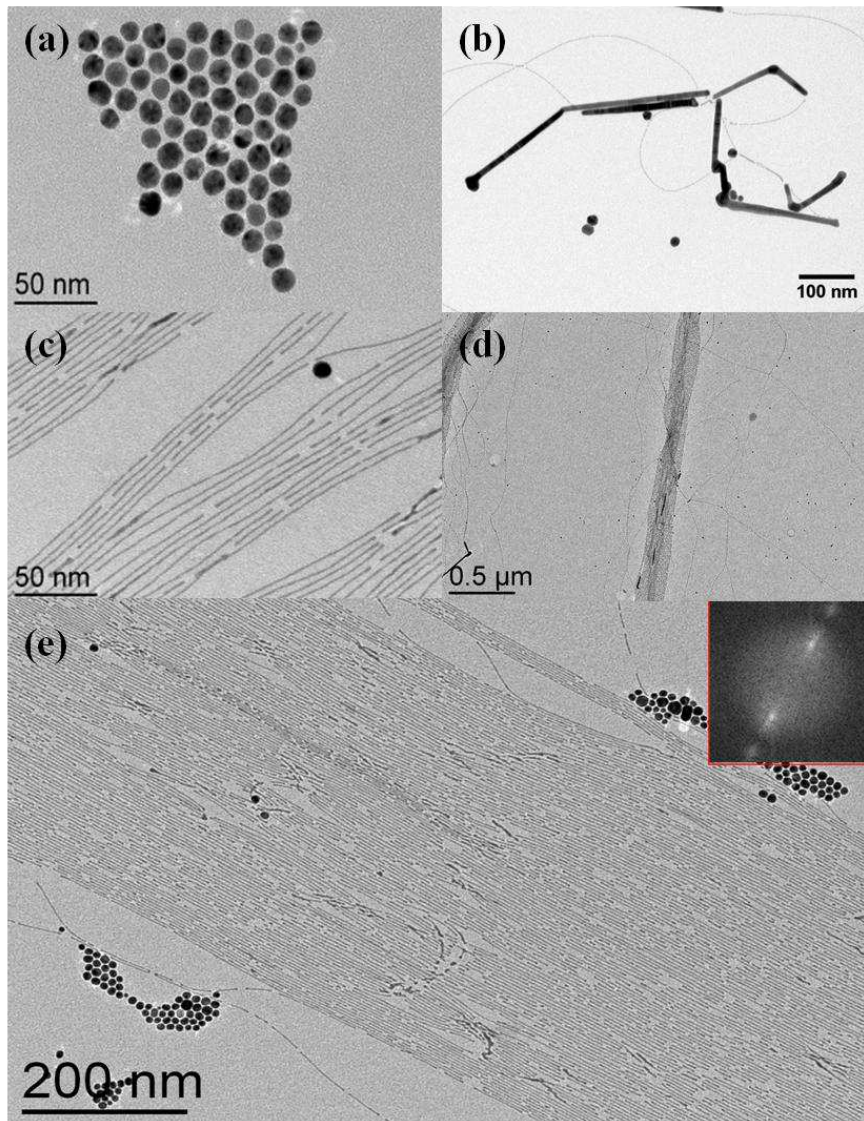


Figure 3-1 : Clichés TEM des différentes populations obtenues en portant le précipité à 45°C pendant 48 h de réaction (a) sphères (b) bâtonnets (c) fils, et de leur organisation en (d-e) faisceau. En insert la transformée de Fourier correspondante.

1.2. Etude des paramètres réactionnels

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres expérimentaux tels que la température et le temps de réaction, la concentration en or, l'amine ou encore l'anion stabilisant apporté par le précurseur d'or sur la synthèse de nanofils.

1.2.1. Température et temps de réaction

Température de la première étape

La formation du précipité blanc a pu être observée dans une gamme de température comprise de 25°C à 40°C. En dessous, la réaction de complexation de l'or est fortement ralentie, alors qu'au-delà, la réduction en Au(0) intervient au détriment de la stabilisation du précipité.

La quantité de précipité obtenu est maximale à 25°C. Cette température sera gardée constante pour la suite de notre étude.

Durée de la première étape

Le précipité blanc apparaît dès 24 h de réaction à 25°C, sa quantité augmentant jusqu'à atteindre en moyenne 400 mg au bout de 48 h. Laisser réagir la solution plus longtemps induit la réduction de l'or. Cette réduction est cependant lente (25 jours pour avoir une synthèse quantitative d'objets, Figure 3-2 (a)) et ne semble pas favoriser la croissance de fils, mais plutôt celle de bâtonnets et de sphères. Par conséquent, nous limiterons la réaction de la première étape à 48 h, afin d'optimiser la quantité de précipité tout en évitant la réduction de l'or.

Température de la deuxième étape

Afin d'accélérer la réduction de l'or, qui à 25°C requiert 25 jours, la température de réaction peut être augmentée. Ainsi, à 45°C, des sphères et quelques fils sont observés après 1 jour de réaction, mais la quantité totale de nanoparticule est faible. Après 2 jours, on observe sur les clichés TEM beaucoup de fils, isolés ou en faisceau, ainsi que quelques sphères (Figure 3-2 (b)). Etendre la durée de réaction conduit à l'apparition de bâtonnets, qui proviennent du mûrissement des nanofils.

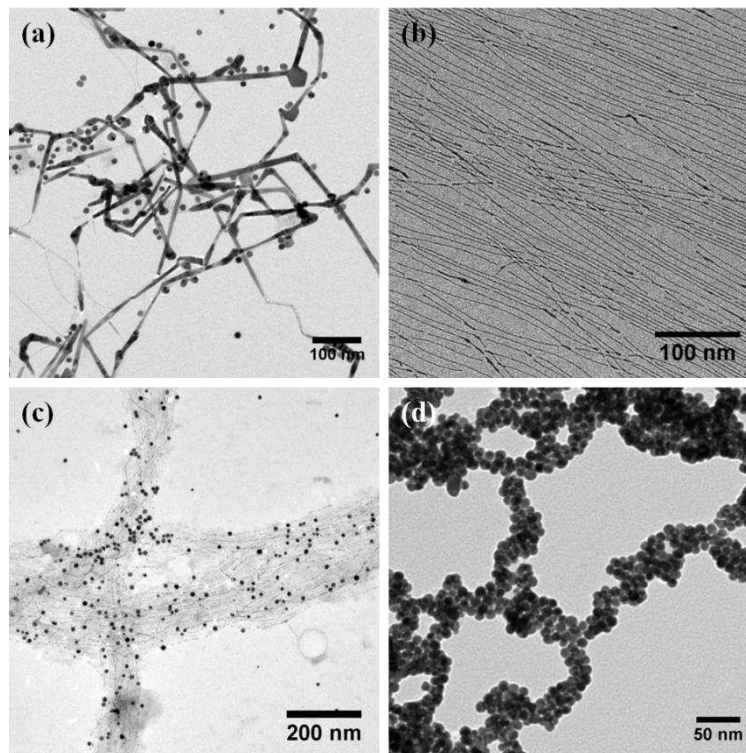


Figure 3-2: Synthèse de nanoparticules obtenues après réaction du précipité à 25°C pendant 25 jours (a) ; à 45°C pendant 2 jours (b) ; à 50°C pendant 1 jour (c) et à 60°C pendant 1 jour (d).

A 50°C, la synthèse est plus rapide. Ainsi, après 1 jour, de nombreuses sphères de diamètre $11 \pm 3 \text{ nm}$ et des fils de diamètre $1,5 \text{ nm}$ pour quelques micromètres de long sont observés (Figure 3-2 (c)). Les fils évoluent ensuite rapidement sous forme de bâtonnets.

Au delà de 55°C, le précipité fond conduisant à une synthèse en milieu isotrope. Seules des sphères de diamètre $10 \pm 2 \text{ nm}$ sont observées après 24 h à 60°C (Figure 3-2 (d)).

Pour notre système réactionnel, la croissance des fils requiert donc une température inférieure à la température de fusion de la phase intermédiaire, mais suffisante pour accélérer la réaction. Nous nous intéresserons donc à une gamme de température comprise entre 45 et 50°C, le temps de réaction devant être modulé entre 24 h et 48 h afin d'éviter le mûrissement des fils en bâtonnets.

1.2.2. Concentration en or

Dans les conditions optimales de temps et températures (25°C, 48 h) préalablement établies, nous avons étudié l'influence de la concentration d'or sur la formation du précipité. La concentration initiale étant de 10 mM, différentes concentrations ont été étudiées : 16, 20, 33 et 50 mM, concentration limite au delà de laquelle le sel d'or n'est plus que partiellement dissout dans l'oleylamine.

L'augmentation de la concentration en or s'accompagne d'une modification de la viscosité de la solution, au-delà de 20 mM la solution devient visqueuse rendant le précipité difficile à séparer par centrifugation.

La quantification du rendement en précipité étant complexe, nous avons choisi de poursuivre la réaction 2 jours à 45°C afin de caractériser la synthèse de nanofils. Pour les différentes concentrations, des sphères, des bâtonnets et des fils sont obtenus. Les clichés TEM (Figure 3-3) semblent indiquer qu'à plus forte concentration, les nanobâtonnets sont majoritairement obtenus.

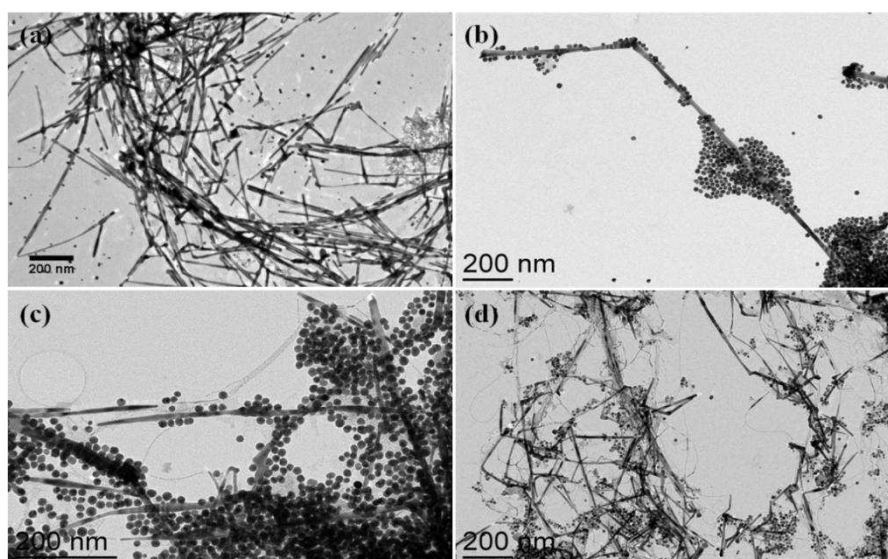


Figure 3-3 : Clichés TEM de nanoparticules d'or synthétisées avec des concentrations décroissantes d'or dans l'oleylamine (a) 50 mM (b) 33 mM (c) 20 mM (d) 16 mM.

1.2.3. Influence de l'amine utilisée

L'oleylamine est une amine primaire dont la chaîne carbonée est composée de 18 atomes de carbone et présente une insaturation⁵⁸. L'OY jouant le rôle de solvant, d'agent réducteur et de ligand dans cette réaction, nous nous proposons d'étudier l'impact de son remplacement par d'autres amines.

1.2.3.1. Amines primaires

La modification de la longueur de chaîne alkyle de l'amine s'accompagne d'un ralentissement notable de la vitesse de réduction du précipité. Après 48 h à 45°C, le précipité présente toujours une couleur blanche, nous avons donc augmenté la durée de l'étape de réduction de 6 à 16 jours en fonction des amines utilisées (Tableau 3-1).

	t (Etape 2)	NPs / NSs d (nm)	NRs		NWs	
			d (nm)	L (nm)	d (nm)	L (µm)
C4	16 j	190	-	-	-	-
C8	16 j	50	10-50	100-1000	-	-
C10	6 j	70	10	100	-	-
C12	10 j	20	20	200	3	> 1

Tableau 3-1 : Nanoparticules obtenues en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'amine.

La réduction de la chaîne alkyle entraîne des différences notables sur les nanoparticules obtenues (Tableau 3-1 et Figure 3-4), ainsi la taille des nanoparticules augmente jusqu'à ne laisser apparaître que des particules coalescées pour la butylamine. Une longueur de chaîne alkyle supérieure à 12 carbones est requise pour la stabilisation des nanofils.

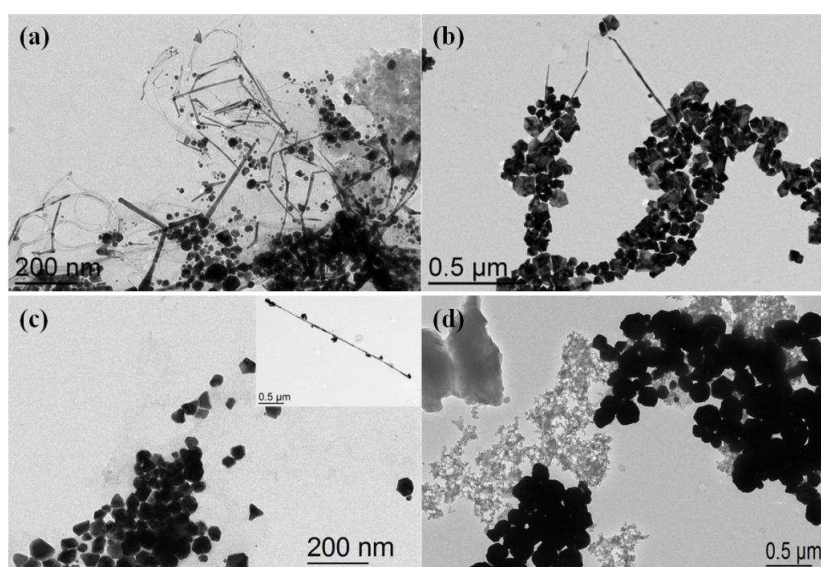


Figure 3-4 : Clichés TEM de nanoparticules d'or synthétisées en présence de différentes amines primaires (a) C12 (b) C10 (c) C8 (d) C4.

1.2.3.2. Amines secondaires

L'utilisation d'amines secondaires telles que la di-décylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NHCH}_3(\text{CH}_2)_9$) ne permet pas la stabilisation d'un précipité blanc. La solution évolue rapidement et conduit à des nanoparticules polymorphes et polydisperses (Figure 3-5). Alors que l'utilisation de décylamine avait conduit à la stabilisation d'un précipité, l'utilisation d'une amine secondaire présentant la même longueur de chaîne conduit à une synthèse en milieu isotrope.

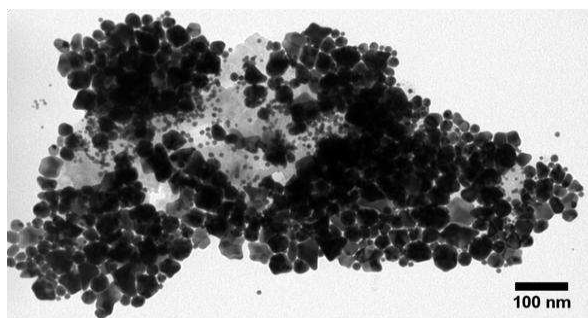


Figure 3-5 : Clichés TEM de nanoparticules d'or synthétisées en présence de di-décylamine.

1.2.4. Modification de l'anion stabilisant (contre ion)

Afin de confirmer l'importance de l'anion Cl^- comme stabilisant de la phase lamellaire, nous avons étudié l'influence d'un contre-anion tel que le brome en utilisant le sel $\text{HAuBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Contrairement à HAuCl_4 , HAuBr_4 ne conduit pas à la formation d'un précipité après 48 h à 25°C . Seule une solution rose est obtenue. Nous verrons plus loin que la liaison hydrogène entre le chlore et le groupe amine participe à la stabilisation du précipité blanc. L'anion Br^- étant moins électronégatif que l'anion Cl^- , on s'attend donc à des liaisons H plus faibles, probablement insuffisantes pour stabiliser la phase solide. Continuer la réaction à 45°C conduit uniquement à la synthèse de nanoparticules d'or polydisperses en taille comme le montre la Figure 3-6.

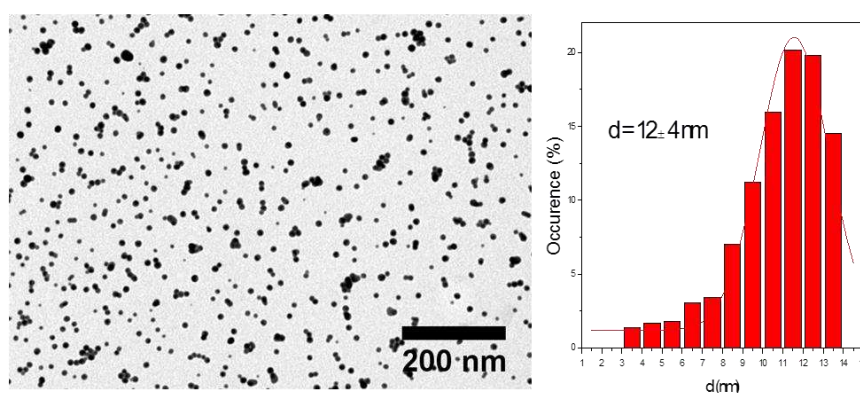


Figure 3-6 : Cliché TEM de sphères de diamètre 12 ± 4 nm synthétisées à partir du précurseur HAuBr_4 dans l'OY et distribution en taille correspondante.

1.2.5. Conclusion sur le protocole de synthèse en milieu anisotrope

Nous venons de voir l'influence des conditions expérimentales sur l'obtention puis la réduction d'un précipité. Nous conserverons donc les paramètres de l'étape 1 comme fixe pour les études suivantes (Figure 3-7). C'est-à-dire que pour une concentration d'or à 10 mM, la première étape aura lieu 48 h à 25°C menant à un précipité blanc. Afin d'optimiser les conditions de croissance des fils, les paramètres de l'étape 2 (temps et température) resteront variables. Ainsi, la température de réaction sera étudiée entre 45°C et 60°C, pour des temps de réactions allant de 24 h à 48 h.

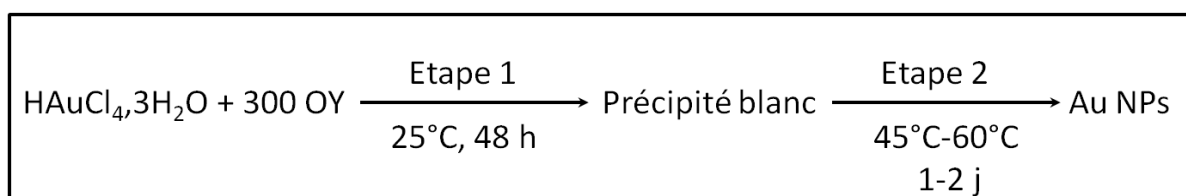


Figure 3-7 : Synthèse de Au NWs en milieu anisotrope.

2. Caractérisation du milieu de croissance

L'hypothèse principale des synthèses en milieu anisotrope reposant sur le rôle clé joué par la phase lamellaire dans la croissance unidirectionnelle, nous avons souhaité caractériser structurellement et chimiquement le précipité blanc obtenu.

2.1. Caractérisation structurale

La diffractométrie de rayons X (DRX ou, en anglais, XRD pour X-ray diffraction) permet de caractériser et d'analyser la matière cristallisée. Les diagrammes de diffraction représentent l'intensité I (cm^{-1}) diffractée par l'échantillon en fonction du vecteur de diffusion q (\AA^{-1}).

Le précipité blanc, correspondant à la réaction de HAuCl_4 avec l'oleylamine pendant 2 jours à 25°C, a été caractérisé par diffraction des rayons X et comparé à l'oleylamine pure (Figure 3-8). Il présente une série de pics de diffraction équidistants et indexables comme des pics (00ℓ) pour des valeurs de vecteur de diffusion allant de $0,13 \text{ \AA}^{-1}$ à 1 \AA^{-1} . Ces pics sont les signatures d'une structure lamellaire présentant une distance inter-feuillets d'environ 48 \AA correspondant au paramètre c de la structure cristalline. Le diffractogramme du précipité présente également une bande large autour de $q = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$, similaire à la bosse amorphe de l'oleylamine pure à 25°C, qui indique la présence de chaînes fondues. La présence d'une telle bosse amorphe montre donc la présence d'oleylamine en excès, présente entre les feuillets de la phase lamellaire ou sous forme libre. A celle-ci, viennent s'ajouter des pics de type ($hk0$) pour de plus grandes valeurs de vecteur de diffusion entre $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $2,5 \text{ \AA}^{-1}$. Ces pics ($hk0$) montrent que non seulement les feuillets sont régulièrement espacés suivant l'axe c mais qu'en plus il existe une cohérence cristallographique d'un feuillet à l'autre. Autrement dit

qu'il existe une organisation à longue distance des plans cristallographiques parallèles à l'axe c . Un tel ordre à longue distance au sein des feuillets 2D d'or indique que les chaînes oleylamine occupant l'espace inter-feuillets sont cristallisées.

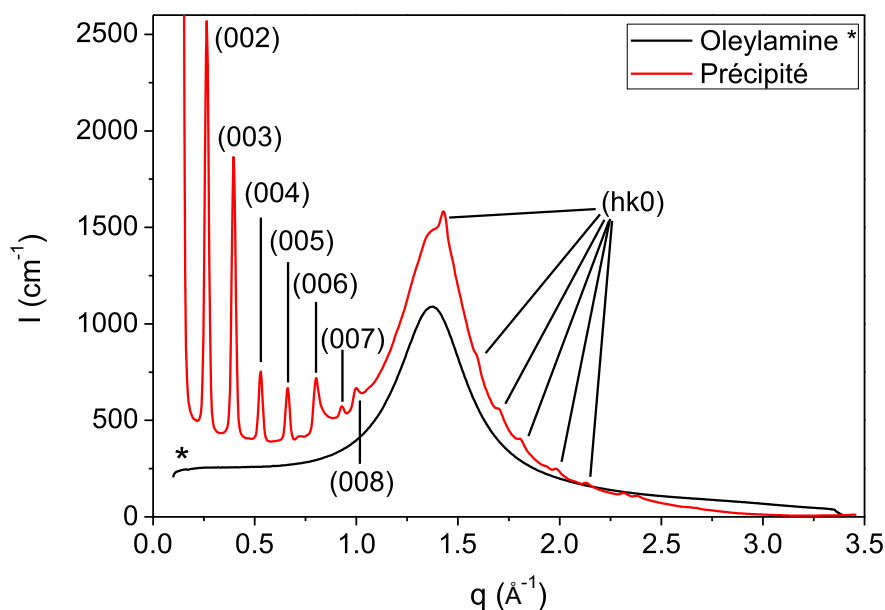


Figure 3-8 : Diagramme de diffraction de l'oleylamine (courbe noire) et du précipité après 48 h de réaction à 25°C.

L'oleylamine ayant une longueur admise de $20,5 \text{ \AA}$ ⁵⁸, nous pouvons proposer un modèle structural où l'espace inter-feuillets est occupé par deux molécules d'oleylamine faiblement interdigitées (Figure 3-9).

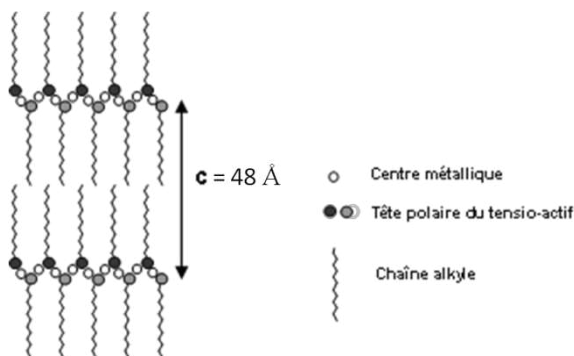


Figure 3-9 : Schéma 2D de la phase lamellaire caractérisée en DRX.

2.2. Validation du modèle structural : variation de la chaîne alkyle de l'amine

Les précipités obtenus en présence de différentes amines primaires présentant des chaînes alkyles saturées allant de 4 à 12 atomes de carbone, ont été étudiés.

La signature DRX des précipités est comparée à l'amine pure correspondante (Figure 3-10). Aux caractéristiques de l'amine pure s'ajoutent des pics de diffraction équidistants et indexables comme des pics (00 l), signe de la présence d'une structure lamellaire.

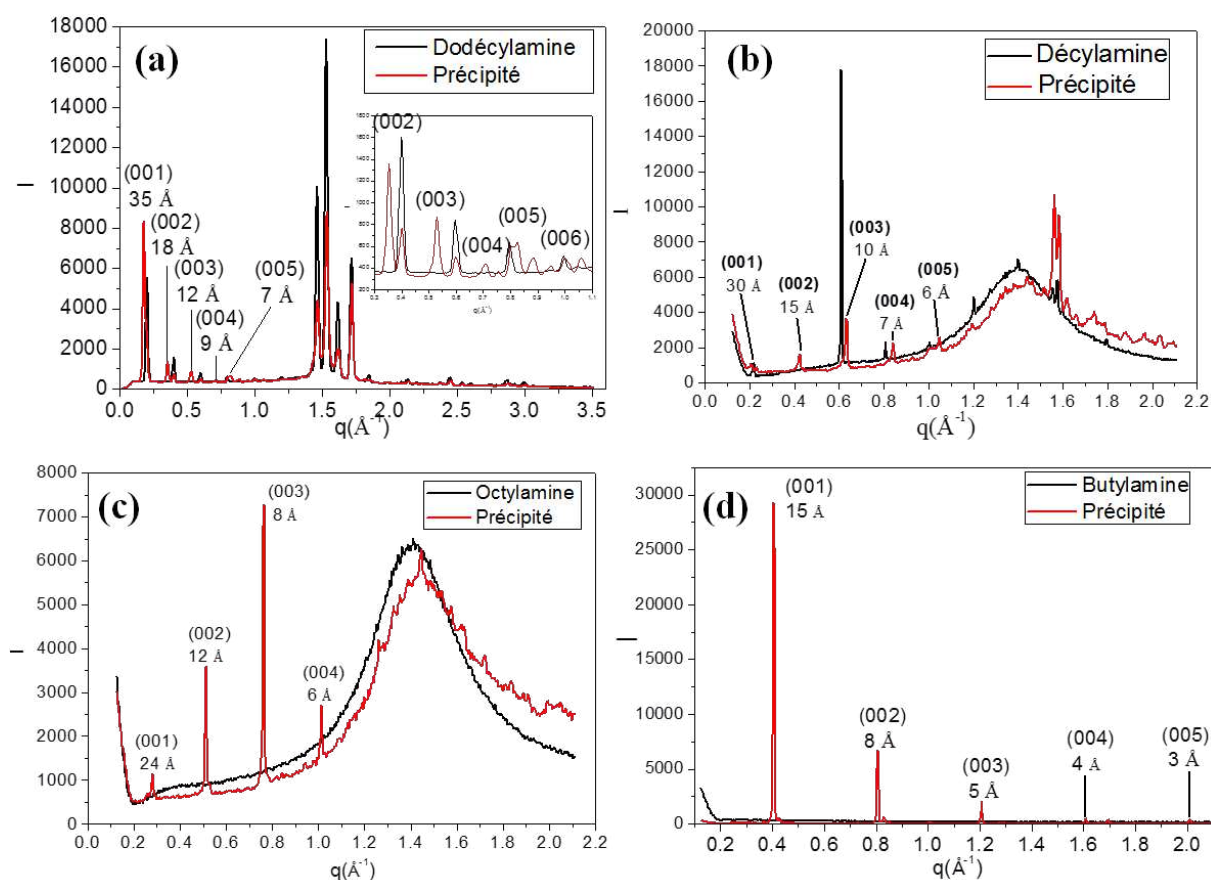


Figure 3-10 : Diagrammes de diffraction (a) Dodécylamine (courbe noire) et du précipité $C_{12}H_{27}N + HAuCl_4$ (courbe rouge) (b) Décylamine (courbe noire) et du précipité $C_{10}H_{23}N + HAuCl_4$ (courbe rouge) (c) Octylamine (courbe noire) et du précipité $C_8H_{19}N + HAuCl_4$ (courbe rouge) (d) Butylamine (courbe noire) et du précipité $C_4H_{10}N + HAuCl_4$ (courbe rouge).

Une distance inter-feuillets pour la phase lamellaire de 35 Å (Au-dodécylamine) ($C_{12}H_{27}N$), 30 Å (Au-décylamine) ($C_{10}H_{23}N$), 24 Å (Au-octylamine) ($C_8H_{19}N$) et 15 Å (Au-butylamine) ($C_4H_{10}N$) a pu être déduite. Cette distance inter-feuillets augmente linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle (Figure 3-11), suivant l'équation $y = 2x + 6$, où x est le nombre de carbones de l'amine et y la distance inter-feuillets. La distance de 6 Å (ordonnée à l'origine) est en bon accord avec l'épaisseur d'un feuillet constitué de l'enchaînement d'atomes -N-Au-N-. Le coefficient directeur de 2 conforte notre hypothèse sur la présence, dans l'espace inter-feuillets, de deux amines présentant des chaînes alkyles non interdigitées. Une telle observation avait déjà été reportée par Kawai et al.⁴¹ pour des structures lamellaires obtenues avec des dérivés amido-amines.

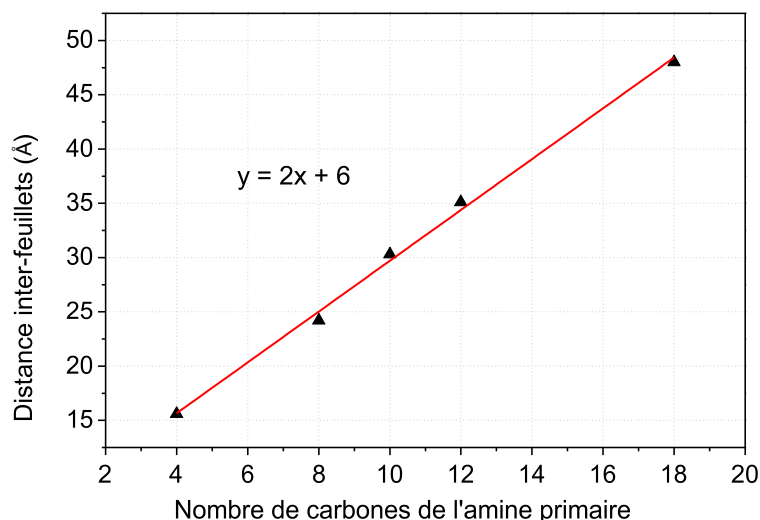


Figure 3-11 : Graphe représentant l'évolution de l'espace inter-feuillets dans le précipité en fonction de la longueur de la chaîne alkyle de l'amine (triangle noir). La droite d'ajustement est représentée en rouge.

2.3. Caractérisation chimique du précipité

Plusieurs techniques d'analyses (EDX, DRX) couplées à des simulations DFT ont été utilisées pour essayer de donner une image réaliste de la composition et de la nature chimique du précipité obtenu.

2.3.1. Composition OY/Au du précipité

L'étude DRX précédente a montré la coexistence, dans le précipité blanc, d'une phase lamellaire partiellement cristallisée et d'un excès d'oleylamine libre. Afin de déterminer la quantité respective d'Au et d'oleylamine de ce précipité (comprenant la phase [OY-Au¹Cl] et l'oleylamine libre), nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG). L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un profil de température donné. Nous avons réalisé cette mesure sous air, pour permettre l'élimination des matières organiques, entre 0°C et 1100°C. En effet, l'or n'étant pas oxydable, nous avons privilégié une atmosphère d'air à une atmosphère inerte pour éviter la formation d'une couche graphitique à partir des ligands organiques. Entre 200°C et 650°C, trois pertes de masse consécutives sont observées, ne laissant que 2,1 % de masse restante, que l'on peut attribuer à l'or (Figure 3-12). La perte de masse de 97,9 % est bien supérieure à la perte de masse de 60 % attendue pour une phase lamellaire [OY-Au¹Cl], décrite dans la littérature. Le précipité comprend donc une quantité important d'oleylamine libre.

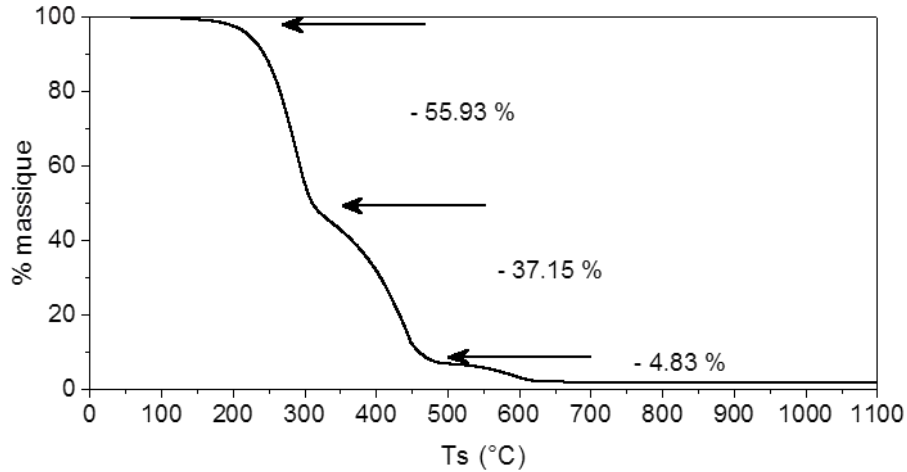


Figure 3-12 : Analyse ATG évaluant la perte de masse du précipité en fonction de la température.

Cette concentration massique a pu être confirmée par l'analyse DSC (calorimétrie différentielle à balayage) quantitative du pic de transformation de phase de l'or observé autour de sa température de fusion de 1064°C (Figure 3-13). Ce type d'analyse thermique permet de mesurer le flux de chaleur dégagé par un échantillon en fonction du temps et de la température de l'échantillon. Ainsi, l'intégrale du pic à 1064°C donne une perte d'énergie de $-38,28 \text{ mJ}$. Connaissant l'enthalpie de fusion de l'or ($-63,7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), il nous a été possible de déterminer une masse restante d'or de $6,0 \times 10^{-4} \text{ g}$ soit 1,9 % de la masse initiale.

Les valeurs de la quantité d'or métallique présent dans l'échantillon déduite de la perte de masse et des phénomènes thermiques sont donc remarquablement proches l'une de l'autre. Nous pouvons donc affirmer que l'échantillon de phase lamellaire analysée contient 2 % en masse d'or.

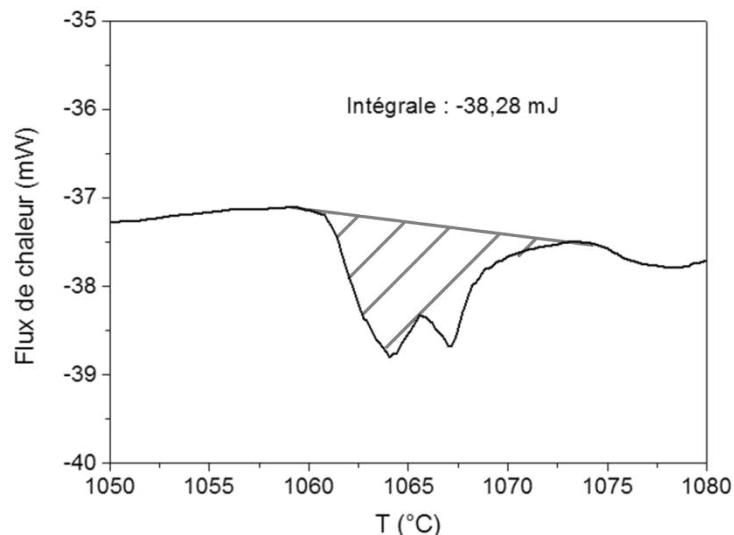


Figure 3-13 : Analyse DSC évaluant le flux de chaleur en fonction de la température.

2.3.2. Composition Au/Cl du précipité

Afin d'avoir une image plus fidèle de la composition du précipité nous nous sommes intéressés au rapport Au/Cl qui, indirectement, nous renseigne sur le degré d'oxydation de l'or. L'analyse dispersive en énergie de rayons X (EDX pour Energy Dispersive X-Ray Scattering) permet d'accéder assez facilement à la composition relative des éléments lourds d'un échantillon. En revanche l'analyse de la composition en C et N n'est pas fiable avec cette technique.

L'étude réalisée sur le précipité montre la présence d'or et de chlore. L'analyse quantitative conduit alors à un rapport molaire : $Au/Cl = 1$.

En supposant que toutes les charges positives sont amenées par les cations d'or, ce rapport molaire donne un degré d'oxydation moyen de l'or : Au^I . La phase lamellaire correspond donc à un degré d'oxydation intermédiaire entre les ions Au^{III} introduit initialement et les particules d' Au^0 finales. Ce résultat est concordant avec celui proposé par Z. Huo et al. ¹⁴, qui décrivent, grâce à une analyse XPS (Spectrométrie Photo-électronique X), le précipité comme une phase pure d' Au^I .

2.3.3. Simulation DFT (Traitement fonctionnel de la densité)

Fort de ces observations expérimentales, les calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) viennent nous renseigner sur la structuration des ions Au^I et Au^{III} au sein de la phase lamellaire. Contrairement à d'autres métaux, l'or sous forme cationique est capable de former des interactions métal-métal, sous forme de liaisons aurophiliques de courte distance entre atomes.

Deux calculs ont été effectués (Figure 3-14) :

- Réduction partielle du cation Au^{III} issu du sel d'or $HAuCl_4$: liaisons aurophiliques avec une alternance entre les ions Au^I et Au^{III} ;
- Réduction complète du cation Au^{III} issu du sel d'or $HAuCl_4$: liaisons aurophiliques entre ions Au^I .

Ces calculs ont été effectués par Laurent Maron au LPCNO.

Pour des raisons de limitation en temps de calcul, nous avons considéré des fragments contenant 8 atomes et les chaînes alkyles ont été limitées à 3 atomes de carbone. Dans les deux cas (Au^{III} - Au^I) et (Au^I - Au^I) les calculs prévoient une organisation 1D des atomes d'or (Figure 3-14). Les atomes d'or sont bien liés entre eux par une liaison aurophilique, qui explique le caractère unidimensionnel de l'organisation. Cet enchainement est aussi renforcé par la présence d'une liaison hydrogène entre le chlore lié à un atome d'or et le groupement NH_2 lié à un autre atome d'or adjacent. Cette liaison H explique la forme en créneau de l'enchainement observé dans les deux cas.

La formation de chaîne $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{I}}$ avait été prédite par Lu et al. ³⁸. Ces auteurs voyaient dans l'existence de la liaison aurophilique la pré-figuration à l'échelle moléculaire des fils d'or nanométrique.

Les calculs théoriques confirment bien la présence de cette liaison et la présence de chaînes d' Au^{I} . De plus, une telle liaison est également observée pour des états de réduction intermédiaire $\text{Au}^{\text{III}}-\text{Au}^{\text{I}}$ permettant une pré-structuration du milieu. En revanche, le calcul complet de la structure de la phase lamellaire et donc l'organisation au sein du feuillet n'a malheureusement pas pu être mené pour des raisons de temps de calcul limité.

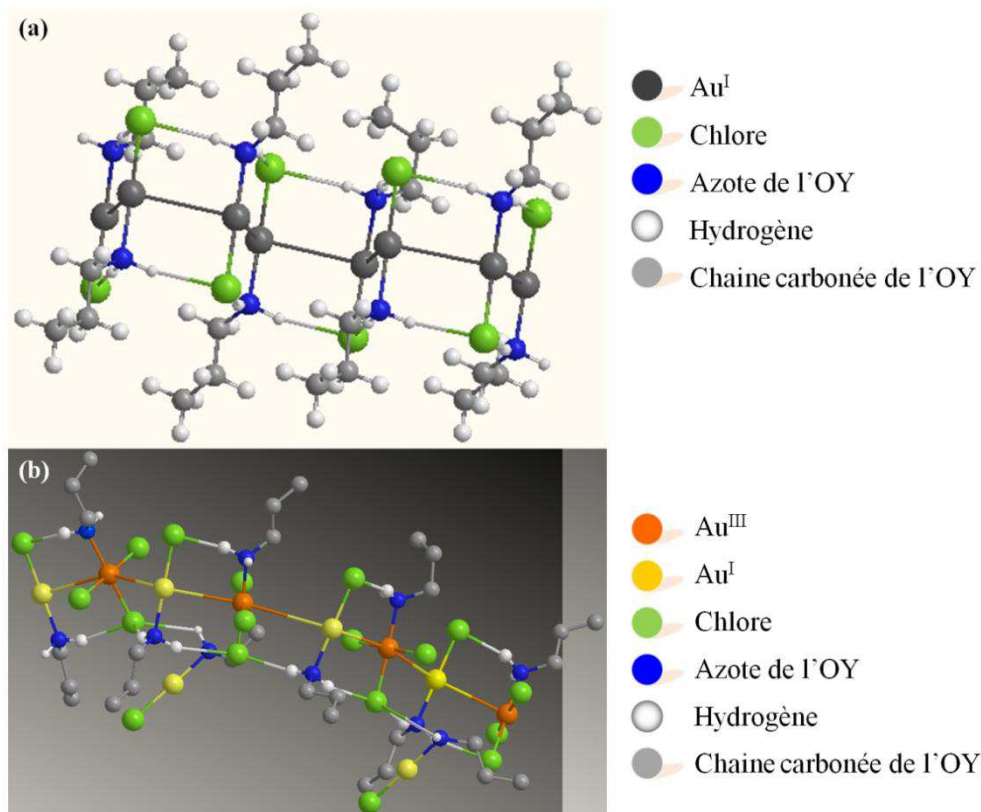


Figure 3-14 : Calculs DFT représentant l'arrangement entre les molécules issues d' HAuCl_4 et de l'oleylamine (a) un seul degré d'oxydation pour l'or $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{I}}$ (b) 2 degrés d'oxydation $\text{Au}^{\text{I}}-\text{Au}^{\text{III}}$.

2.4. Conclusion sur la caractérisation du précipité

Grâce aux analyses structurales et chimiques, nous avons une image plus fidèle de la nature du précipité obtenu, ainsi que de la phase lamellaire qui le compose en partie. Le précipité est un mélange d'oleylamine en excès, d'ions Au et d'une phase lamellaire en équilibre (Figure 3-15).

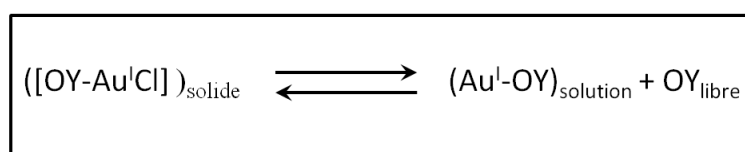


Figure 3-15 : Schéma de composition du précipité blanc.

La phase lamellaire [OY-Au^ICl] (Figure 3-16), contenue dans le précipité, présente une distance inter-feuillets de 48 Å et une organisation partielle dans le plan du feuillet à température ambiante. Ce feuillet se compose d'un agencement linéaire d'ions Au^I comme le montre les calculs DFT.

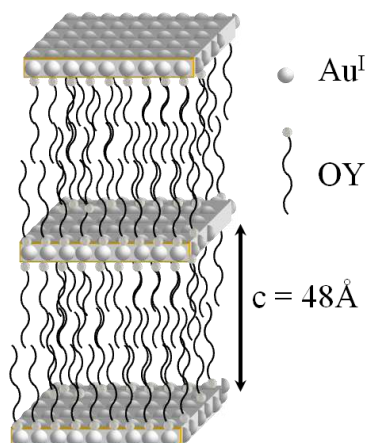


Figure 3-16: Schéma de la phase lamellaire : atomes d'or Au^I disposés en feuillets espacés de 48 Å, espace occupé par 2 chaînes d'oleylamine.

Les mesures ATG et DSC ont permis d'estimer une concentration massique d'or de 2 % dans le précipité. Récupérant en moyenne 300 mg de précipité au terme de la première étape de réaction, nous pouvons donc estimer que 6 mg d'or sur les 20 initialement introduits sont présents dans le précipité, conduisant à un rendement pour cette première étape de 60 % (Figure 3-17). Les 40 % manquant sont dans la solution jaune surnageante que nous éliminons par centrifugation.

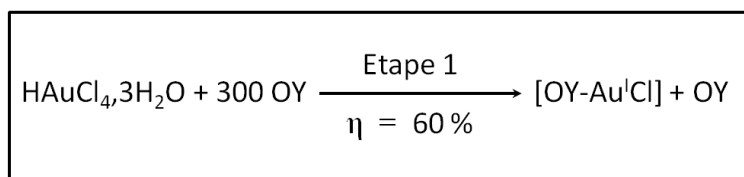


Figure 3-17 : Schéma présentant le rendement en phase lamellaire obtenu après la première étape de réaction.

Le rendement de la deuxième étape de synthèse sera quant à elle évaluée par mesures SAXS (cf. 3.). Pour ce faire, nous devons comparer les fractions volumiques de fils obtenus par ajustement des profils de diffusion à la fraction volumique maximale d'or. Les résultats EDX ayant montré que le rapport molaire Au/Cl était de 1, nous pouvons déduire la composition massique totale du précipité comme résumé dans le tableau ci-dessous. A partir de ces compositions massiques il nous est facile de calculer les fractions volumiques à partir des densités de chaque élément (Tableau 3-2).

	Au	Cl	Oleylamine
% massique	2	0,3	97,7
Fraction volumique	$8,5 \times 10^{-4}$	-	0,9991

Tableau 3-2 : Récapitulatif des fractions volumiques d'Au et d'OY dans la phase lamellaire, calculées à partir des % massiques respectifs.

2.5. Stabilité de la phase lamellaire en température

Le précipité étant un équilibre entre la phase lamellaire ($[OY-Au^I Cl]$) et un mélange d'ions Au et d'OY libre, nous avons étudié l'influence de la température sur cette équilibre (Figure 3-15).

L'évolution de la phase lamellaire a été caractérisée en température par DRX dans une gamme variant de 25°C à 65°C (Figure 3-18). Le premier pic de la phase lamellaire (001) disparaît à une température d'environ 55°C. Ainsi au-delà de 55°C, la phase lamellaire fond et l'équilibre $([OY - Au^I Cl])_{solide} \rightleftharpoons (Au^I - OY)_{solution} + OY_{libre}$ est totalement déplacé vers la droite.

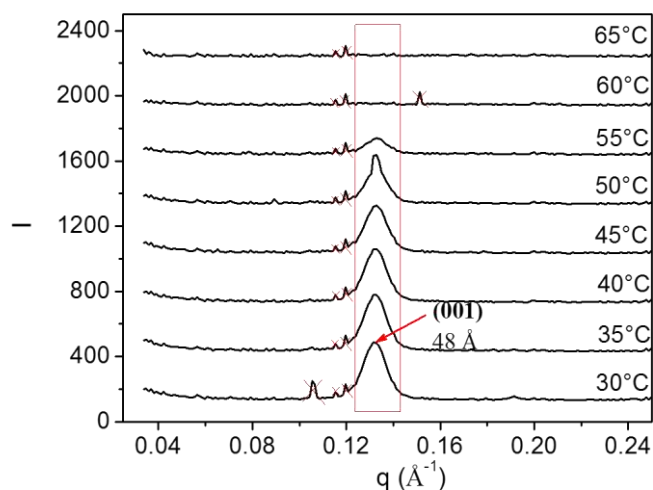


Figure 3-18 : Diffractogramme du précipité à différentes températures centré sur le premier pic (001) de la phase lamellaire (Acquisition au cours de la montée en température, chaque point prend 25minutes, 10 minutes pour la montée et stabilisation en température + 15minutes pour l'acquisition) (x : artefacts dus à la caméra CCD).

La phase lamellaire fondant au-delà de 55°C, nous pouvons nous poser la question de sa nature en fonction de la température : cristallisée ou mésophase, correspondant à des chaînes alkyles partiellement fondues. En effet, au sein d'une phase lamellaire, les chaînes alkyles présentent dans l'espace inter-feuillets peuvent être organisées en une structure cristalline, ou au contraire avoir une mobilité conduisant à une mésophase. Pour conclure sur la nature de la phase lamellaire, DRX et microscopie optique sous lumière polarisée ont été couplées, ce à différentes températures. Ces observations ont été divisées en 3 gammes de températures pour faciliter la compréhension des résultats. Chaque système de caractérisation (DRX, SAXS, lumière polarisée) possédant son propre système de régulation de température (four

thermostaté ou platine chauffante), nous verrons que les gammes de températures présentées comportent une incertitude, mais restent cohérentes et se recourent d'un montage à l'autre.

2.5.1. Etat de la phase lamellaire pour $T < 47^\circ\text{C}$

Lorsque l'on augmente la température jusqu'à $47 \pm 1^\circ\text{C}$, le diagramme DRX du précipité ne montre pas de modification d'un point de vue des pics (00ℓ) et $(hk0)$. Une partie de la phase lamellaire est donc sous forme cristallisée (Figure 3-19).

Après 48 h de réaction à 47°C , l'intensité du signal DRX diminue, probablement suite à une réorganisation ou à une diminution de la phase lamellaire au sein du capillaire. La formation de nanoparticules, suivi par SAXS, au cours de ces 48 h pourrait être responsable de la consommation de la phase lamellaire. Leur présence est mise en évidence aux petits angles, conduisant ainsi, en dessous de $0,5 \text{ \AA}^{-1}$, à une augmentation du signal de fond sous les pics de diffraction.

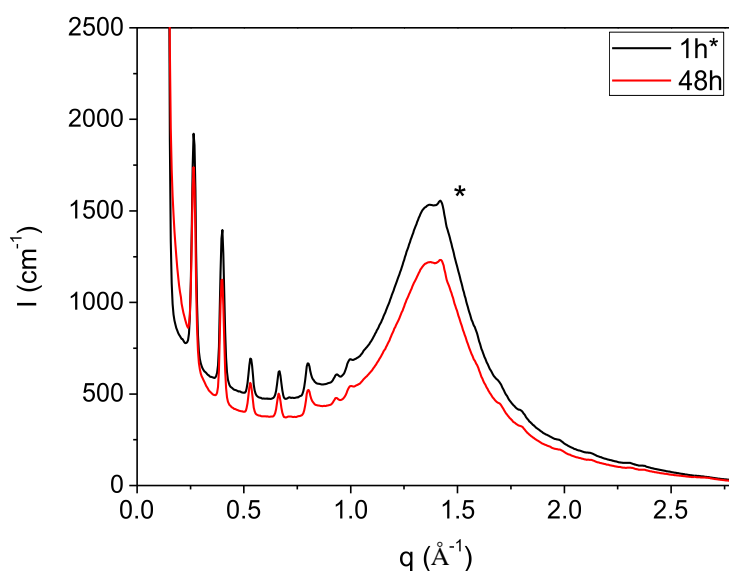


Figure 3-19 : Diagrammes DRX du précipité à 47°C .

2.5.2. Etat de la phase lamellaire pour $47^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C}$

Dans une plage de température comprise entre $47 \pm 1^\circ\text{C}$ et $50 \pm 1^\circ\text{C}$, la phase lamellaire fond passant ainsi d'un état partiellement cristallisé (présence des pics caractéristiques $(hk0)$) à un état mésophase, où seuls les pics (00ℓ) persistent. La fusion des chaînes dans l'espace inter-feuillets entraîne une perte de cohérence cristallographique d'un feuillet à l'autre sans modifier la distance inter-feuillets. Ce phénomène explique la disparition des réflexions $(hk0)$ sans pour autant que les réflexions (00ℓ) ne soient modifiées.

Après un temps de réaction variable en fonction de la température, l'état fondu est finalement atteint. Cet état est caractérisé par la disparition des pics (00ℓ) pour ne garder que le signal amorphe similaire à celui de l'oleylamine pure (Figure 3-19).

La coexistence de la phase lamellaire sous plusieurs états rend complexe la quantification relative phase cristallisée / mésophase. En effet, la mésophase n'étant caractérisée que par les

pics (00ℓ) , il nous est difficile de la distinguer de la phase cristallisée caractérisée par les pics $(hk0)$ et (00ℓ) .

Néanmoins, nos analyses confirment qualitativement le rôle de la température sur la cinétique de cette transition, on peut ainsi noter que la mésophase reste stable durant 32 h à 49°C (Figure 3-20), alors qu'après seulement 2 h à 50°C, les pics (00ℓ) ne sont plus détectés, indiquant une phase très majoritairement fondue.

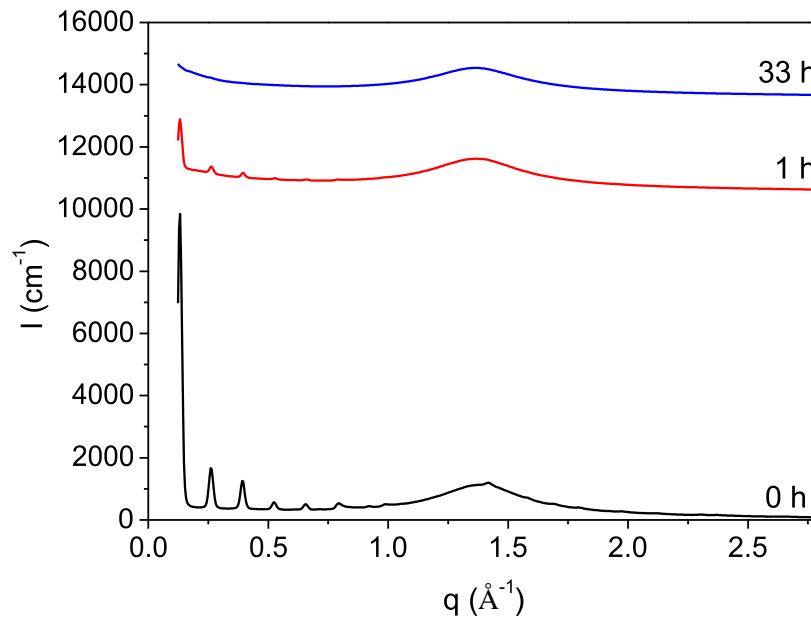


Figure 3-20 : Diagrammes DRX illustrant l'évolution lente de la phase lamellaire à 49°C.

2.5.3. Etat de la phase lamellaire pour $T > 51^\circ\text{C}$

Enfin, pour des températures supérieures à environ $51 \pm 1^\circ\text{C}$, la phase cristallisée fond très rapidement (Figure 3-21). Après seulement 10 min, le signal DRX ne dévoile plus que la seule bosse amorphe autour de $1,5 \text{ \AA}^{-1}$. On peut donc conclure que le milieu ne contient plus, de manière quantitative, que la phase lamellaire fondue et l'excès d'oleylamine.

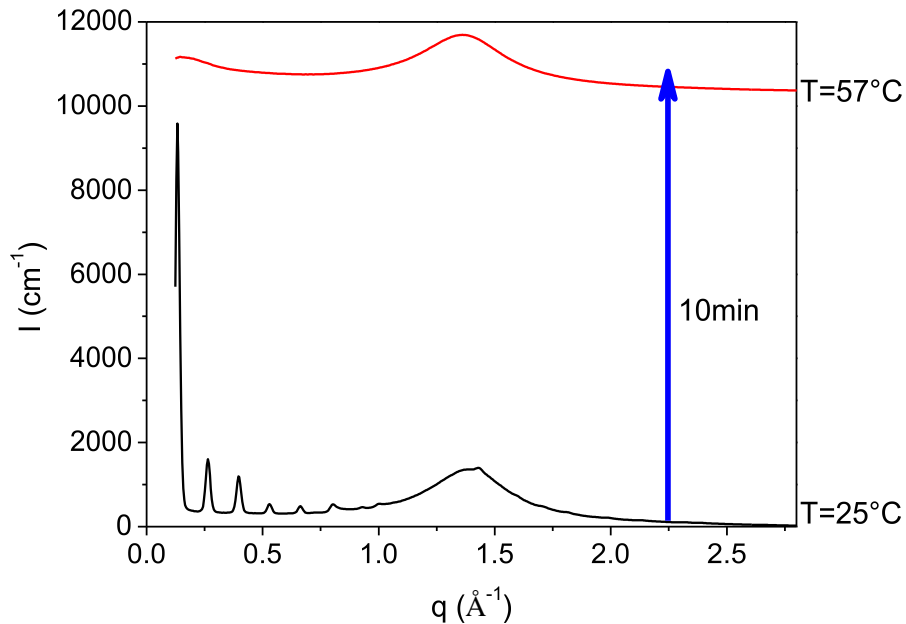


Figure 3-21 : Diagrammes DRX illustrant la fonte rapide de la phase lamellaire à 57°C.

2.5.4. Balayage en températures en microscopie optique sous lumière polarisée

La coexistence de deux types de phase est également mise en évidence par l'observation du précipité en microscopie optique sous lumière polarisée, où 3 contrastes sont observés (Figure 3-22) :

- Phase cristallisée (C) = aiguilles biréfringentes sous forme de granules sphéroïdales ;
- Mésophase (M) = petites aiguilles biréfringentes (orientées à 90°) ;
- Oleylamine (O) ou phase lamellaire fondue (L) = fond noir.

A température ambiante, il existe une coexistence des 3 contrastes (C), (M) et (O) sous lumière polarisée.



Figure 3-22 : Images sous lumière polarisée du précipité à Tamb.

Lorsque la température augmente jusqu'à des températures de 62°C, l'observation du précipité sous lumière polarisée indique toujours la présence de petites aiguilles biréfringentes (Figure 3-23). Il semblerait donc que, bien que très minoritaire, la mésophase persiste jusqu'à de relativement hautes températures.

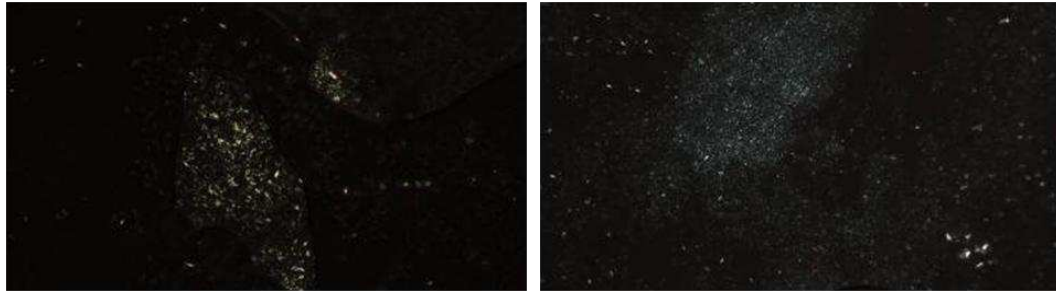


Figure 3-23 : Images sous lumière polarisée du précipité à 54°C.

2.5.5. Conclusion sur la nature de la phase lamellaire en fonction de la température

Trois gammes de température peuvent être distinguées concernant l'état de la phase [OY-Au^ICl] :

- $T_{amb} < T < 47 \pm 1^\circ\text{C}$: la phase lamellaire est partiellement cristallisée. Une faible évolution est observée au cours du temps, probablement due à la formation de nanoparticules ;
- $47 \pm 1^\circ\text{C} < T < 50 \pm 1^\circ\text{C}$: la phase lamellaire ne présente plus d'ordre cristallin d'un feuillet à l'autre. Les feuillets restent équidistants mais peuvent glisser les uns par rapport aux autres. L'état mésophase évolue progressivement vers un état fondu.
- $T > 50 \pm 1^\circ\text{C}$: la phase lamellaire est présente majoritairement sous forme fondue, un état mésophase perdue cependant très minoritairement. La synthèse des nanofils s'effectue alors dans un milieu quasi isotrope.

3. Etude du mécanisme de croissance des fils : étude in-situ SAXS

Afin de mieux comprendre le mécanisme mis en jeu pour la croissance des nanofils d'or, nous avons réalisé des études cinétiques in situ par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Nous avons étudié le signal de diffusion au cours de la réduction du précipité à différentes températures dans la gamme préalablement étudiée, soit entre 45°C et 60°C.

3.1. Présentation de l'expérience

Cette étude expérimentale a été réalisée sur un appareil du laboratoire de Physique des Solides d'Orsay (LPS, Unité Mixte de Recherche CNRS-Université Paris Sud n° 8502) grâce à l'expertise de Marianne Impérator-Clerc. Le faisceau monochromatique de rayons X est généré par une source à anode tournante de cuivre (50 kV, 50 mA). L'échantillon est conditionné en capillaire de verre (1,5 mm de diamètre) et l'intensité SAXS est enregistrée grâce à un détecteur bidimensionnel CCD placé à l'extrémité d'un tube sous vide (Figure 3-24 (a) et (c)). Les intensités SAXS sont normalisées expérimentalement en unités absolues (cm^{-1}) en utilisant un échantillon de référence déjà mesuré en absolu au synchrotron (suspension de NPs

d'or). Cela permet de quantifier les fractions volumiques de nanosphères (NSs) et de nanofils (NWs) dans la solution à partir des résultats de modélisation.

Un four rectangulaire chauffé grâce à une circulation d'eau thermostaté via un bain extérieur permet de balayer une gamme de températures allant de -10°C à 80°C (Figure 3-24 (b)). Cependant, un écart d'environ de -2°C entre la température du capillaire au niveau du faisceau de rayon X et la température de consigne a été mesurée par caméra infrarouge. Cet écart a été à chaque fois soustrait des valeurs de consigne pour rendre compte de la température réelle de l'échantillon.

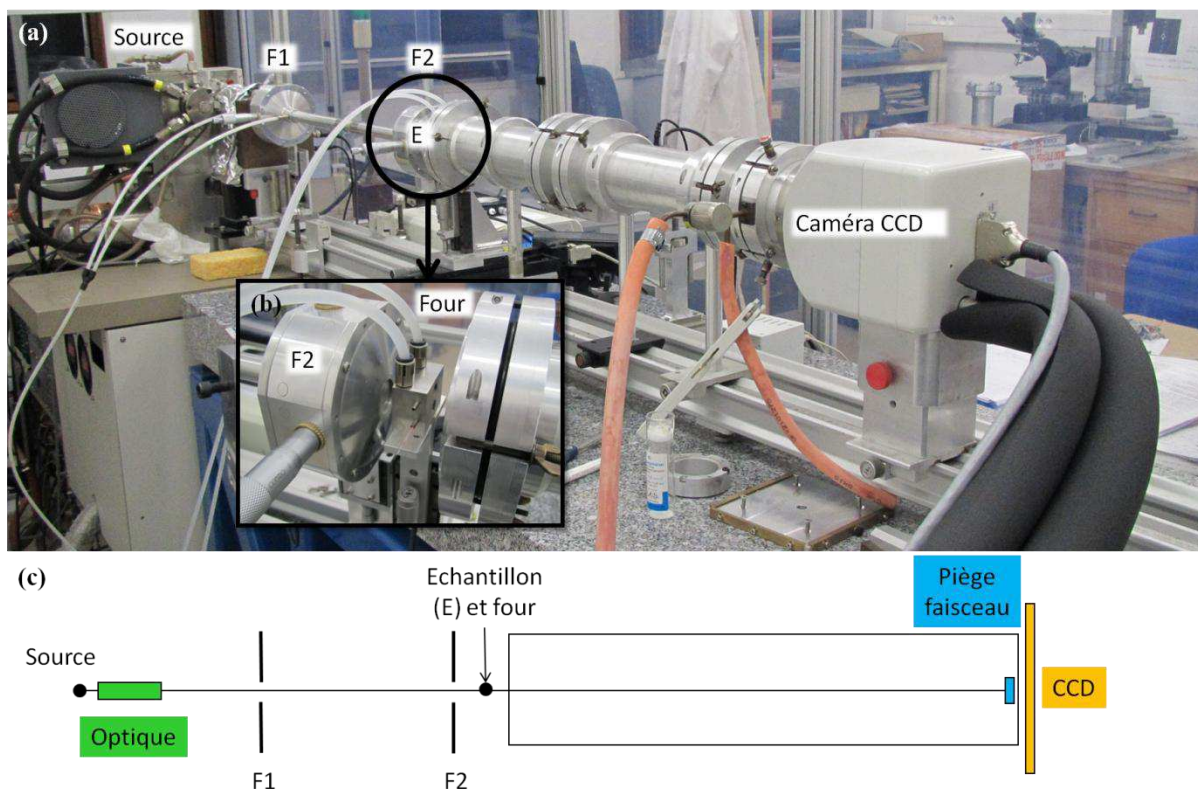


Figure 3-24 : (a) Photo du montage SAXS en laboratoire, (b) Zoom sur le four thermostaté (-10 à 80°C) contenant le capillaire, (c) Schéma du montage SAXS (F1 et F2 : Fentes d'alignement du faisceau).

3.2. Présentation des cinq cinétiques

Les cinétiques SAXS in situ ont été réalisées à partir de précipités préparés de manière similaire (cf. 1.2.5). Chaque précipité conditionné en capillaire est ensuite porté à la température de réaction voulue (43°C , 45°C , 48°C , 53°C et 58°C). Ces suivis en température nous permettent d'étudier au cours du temps la croissance de nano-objets (nanofils et nanosphères), ce pour différentes températures de réaction. Ces températures sont choisies selon les différents domaines déterminés précédemment pour la phase lamellaire (cf. 2.5.5). L'étude est donc réalisée pour une phase $[\text{OY-Au}^{\text{I}}\text{Cl}]$ partiellement cristallisée dans le cas des températures allant de 43°C à 48°C (milieu anisotrope) et pour une phase $[\text{OY-Au}^{\text{I}}\text{Cl}]$ amorphe ou majoritairement fondue entre 53°C et 68°C (milieu isotrope). Les diagrammes de diffusion ci-après (Figure 3-25) représentent l'intensité diffusée par l'échantillon en fonction

du vecteur de diffusion q , ce, suivant une échelle log-log pour une meilleure lisibilité des facteurs de forme et de structure.

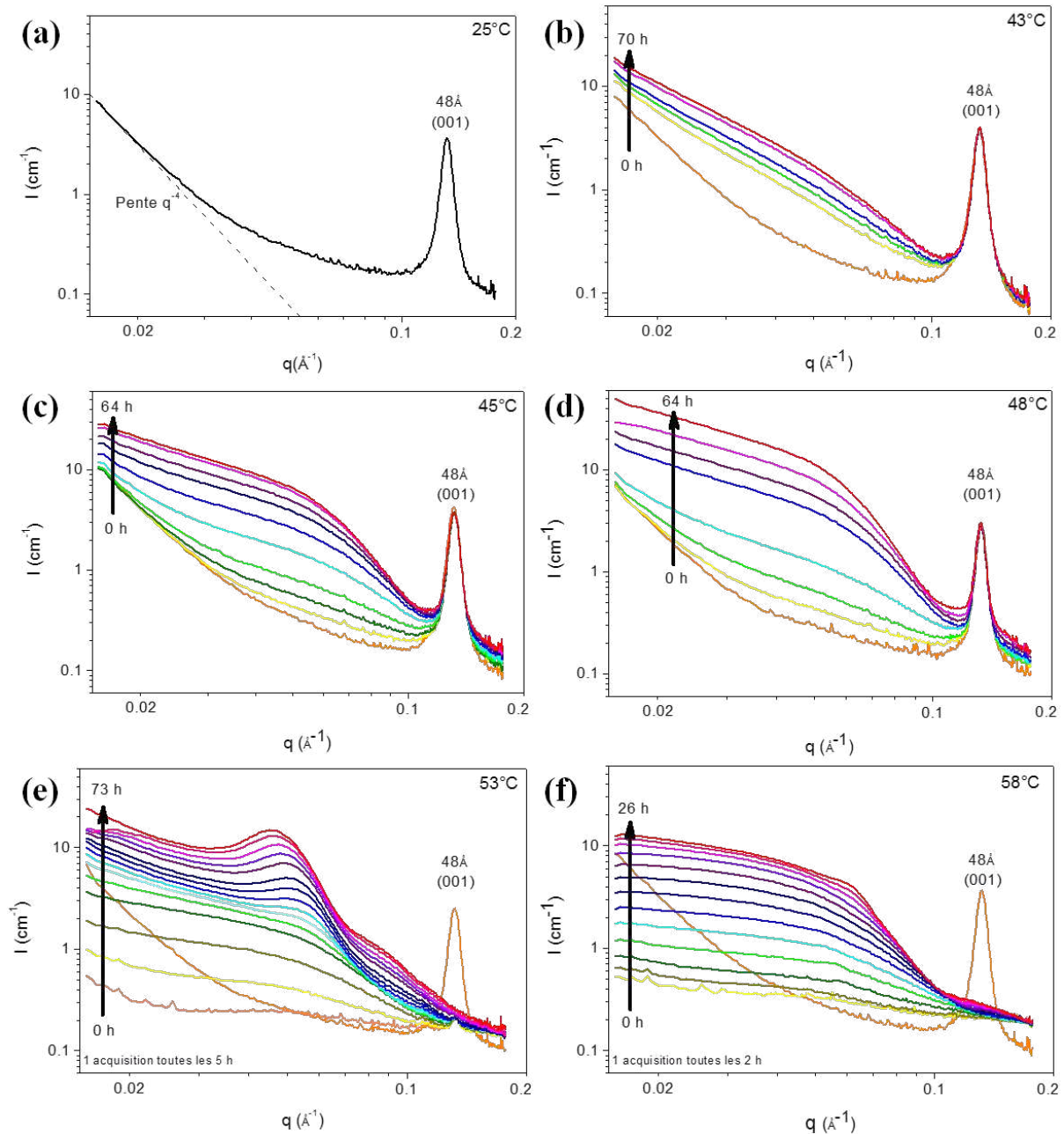


Figure 3-25 : Diagrammes de diffusion (a) précipité à 25°C ; et cinétiques à (b) 43°C, (c) 45°C, (d) 48°C, (e) 53°C et (f) 58°C.

Ces cinq cinétiques SAXS in situ présentent toutes le même profil de diffusion à 25°C en début de réaction (Figure 3-25 (a)) à savoir un pic de diffraction à $0,13 \text{ \AA}^{-1}$ qui correspond au pic de Bragg d'ordre 1 de la phase lamellaire, ainsi qu'un signal en q^{-4} aux faibles vecteurs de diffusion ($0,015 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,025 \text{ \AA}^{-1}$). Ce signal, connu sous le nom de facteur de Porod, provient de la diffusion par l'interface entre les grains de phase lamellaire et l'oléylamine libre. La présence de la phase lamellaire est donc caractérisée en SAXS par la présence combinée du signal de Porod, et du pic de Bragg. Un artéfact de diffusion dû à la

diffusion par les fenêtres du montage vient s'ajouter au signal pour des vecteurs de diffusion q intermédiaires ($0,015 \text{ \AA}^{-1} < q < 0,13 \text{ \AA}^{-1}$).

Deux comportements sont ensuite observés selon les différentes températures. Tout d'abord, les suivis cinétiques en milieu anisotrope réalisés à 43°C , 45°C et 48°C (Figure 3-25 (b-d)) montrent un signal de Porod et un pic de Bragg (001) attestant de la présence de la phase lamellaire tout au long de la réaction. Un signal de forme q^{-1} caractéristique de nanoparticules cylindriques (fils) est d'abord observé, auquel se rajoute ensuite une inflexion autour de $0,070 \text{ \AA}^{-1}$ que l'on peut attribuer à des sphères et/ou à un facteur de corrélation entre les cylindres. Les observations en microscopie électronique à transmission (TEM) en fin de réaction, montrant la coexistence de sphères et de fils, ne permettent pas d'exclure l'une ou l'autre des contributions envisagées pour cette inflexion. La diffusion inhérente aux fentes du montage aux vecteurs de diffusion q intermédiaires gêne l'analyse des premiers stades de réaction pour chacune de ces cinétiques ($t < 40 \text{ h}$ à 43°C , $t < 20 \text{ h}$ à 45°C et $t < 15 \text{ h}$ à 48°C).

Dans un deuxième temps, les cinétiques à 53°C et 58°C montrent la disparition progressive du signal de Porod et du pic de Bragg (001) indiquant la fonte de la phase lamellaire. Le milieu de croissance devient donc isotrope pour des températures $> 53^\circ\text{C}$. Comme pour les observations DRX (cf. 2.5.2 et 2.5.3), la vitesse de fonte de la phase [OY-Au^ICl] dépend de la température de réaction. A 53°C (Figure 3-25 (e)), la phase lamellaire semble fondre en deux temps. L'intensité du pic de Bragg (001) et celle du signal de Porod diminuent fortement les 5 premières heures. Cependant, un faible pic subsiste jusqu'à 40 h laissant ensuite totalement place au signal des nanoparticules. La cinétique à 58°C (Figure 3-25 (f)), quant à elle, présente une disparition totale du signal de Porod et du pic de Bragg (001) dès la première heure de réaction. La synthèse a donc lieu en milieu totalement isotrope. D'autre part, les profils de diffusion évoluent de manière similaire à 53°C et 58°C . Un plateau suivi d'une inflexion autour de $0,06 \text{ \AA}^{-1}$ caractéristiques de sphères est d'abord observé. En fin de cinétique, un pic supplémentaire autour de $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ à 53°C et $0,07 \text{ \AA}^{-1}$ à 58°C est observé, provenant d'une corrélation entre sphères. Nous avons pu nous affranchir de l'artéfact du à la diffusion à travers les fentes du montage en soustrayant le signal de diffusion de début de réaction (5 h à 53°C et 4 h à 58°C).

L'analyse quantitative des données SAXS pour chaque cinétique sera mise en relation avec la fraction volumique d'or attendue dans la phase [OY-Au^ICl]. Cette fraction volumique est estimée à $8,5 \times 10^{-4}$ grâce aux mesures ATG (cf. 2.3.1 et 2.4).

3.3. Traitement des données SAXS

3.3.1. Cinétique à 43°C

Dans le cas de la cinétique à 43°C , l'intensité diffusée est insuffisante pour permettre une quantification rigoureuse des résultats. L'ajustement des courbes SAXS ne permet malheureusement pas d'extraire des paramètres cohérents pour les sphères et les fils vis-à-vis

de l'artéfact dû à la diffusion par les fenêtres du montage. Avec une forte incertitude sur la mesure, la fraction volumique totale de nanoparticules synthétisées après 70 h de réaction peut être estimée à 5×10^{-6} . Comparer à la fraction volumique d'or attendue, le rendement de la deuxième étape n'excéderait pas 0,6 %. Combiné au rendement de 60 % de la première étape, seul 0,35 % de l'or initialement introduit serait présent dans les nanofils. Ce rendement excessivement faible est confirmé par le peu de NPs déposées et observées à la surface de la grille TEM en fin de réaction. La cinétique à une température inférieure à 43°C semble donc extrêmement lente.

3.3.2. Cinétiques à 45°C et 48°C

Les cinétiques à 45°C et 48°C présentent des profils de diffusion suffisamment intenses pour s'affranchir de la diffusion par les fenêtres du montage après $t > 20$ h et $t > 15$ h, respectivement (cf. Annexes). Pour chaque température, trois exemples d'ajustement des courbes expérimentales sont donnés après 30 h, 49 h et 64 h de réaction à 45°C (Figure 3-26 (a-c)) et après 23 h, 48 h et 64 h de réaction à 48°C (Figure 3-27 (a-c)). Dans les deux cas, les diagrammes présentent le premier pic de Bragg (001) de la phase lamellaire associé à un terme de Porod auquel viennent s'ajouter les signaux de fils puis de sphères.

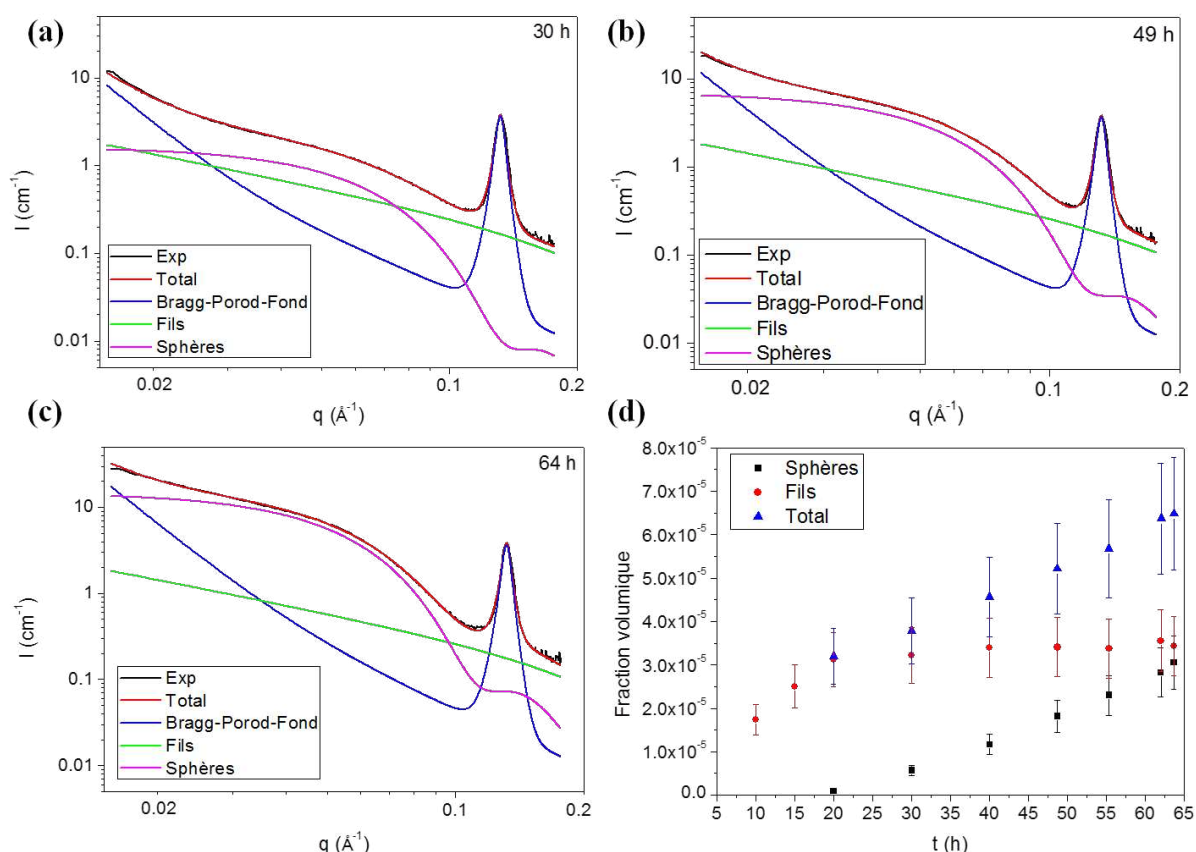


Figure 3-26 : Comparaison entre les données expérimentales à 45°C (noir) et la courbe d'ajustement (rouge) étant une somme des contributions des NWs (vert), des sphères (rose) et du signal de la phase lamellaire (bleu) à (a) 30 h, (b) 49 h, (c) 64 h. (d) Fractions volumiques calculées à partir du modèle SAXS en fonction du temps à 45°C.

Les fractions volumiques de chaque classe de nano-objets sont extraites de ces ajustements au cours du temps (Figure 3-26 (d) à 45°C et Figure 3-27 (d) à 48°C). Ainsi, les fractions volumiques en fils augmentent jusqu'à 30 heures de réaction pour atteindre ensuite un plateau autour de $(3,0 \pm 0,7) \times 10^{-5}$. Quant aux fractions volumiques des sphères, elles ne cessent d'augmenter au cours du temps. On notera qu'à 45°C, la fraction volumique des fils reste supérieure à celle des sphères jusqu'à la fin de la cinétique à 64 h. Tandis qu'à 48°C, la fraction volumique des sphères devient supérieure à celle des fils après 50 h de réaction.

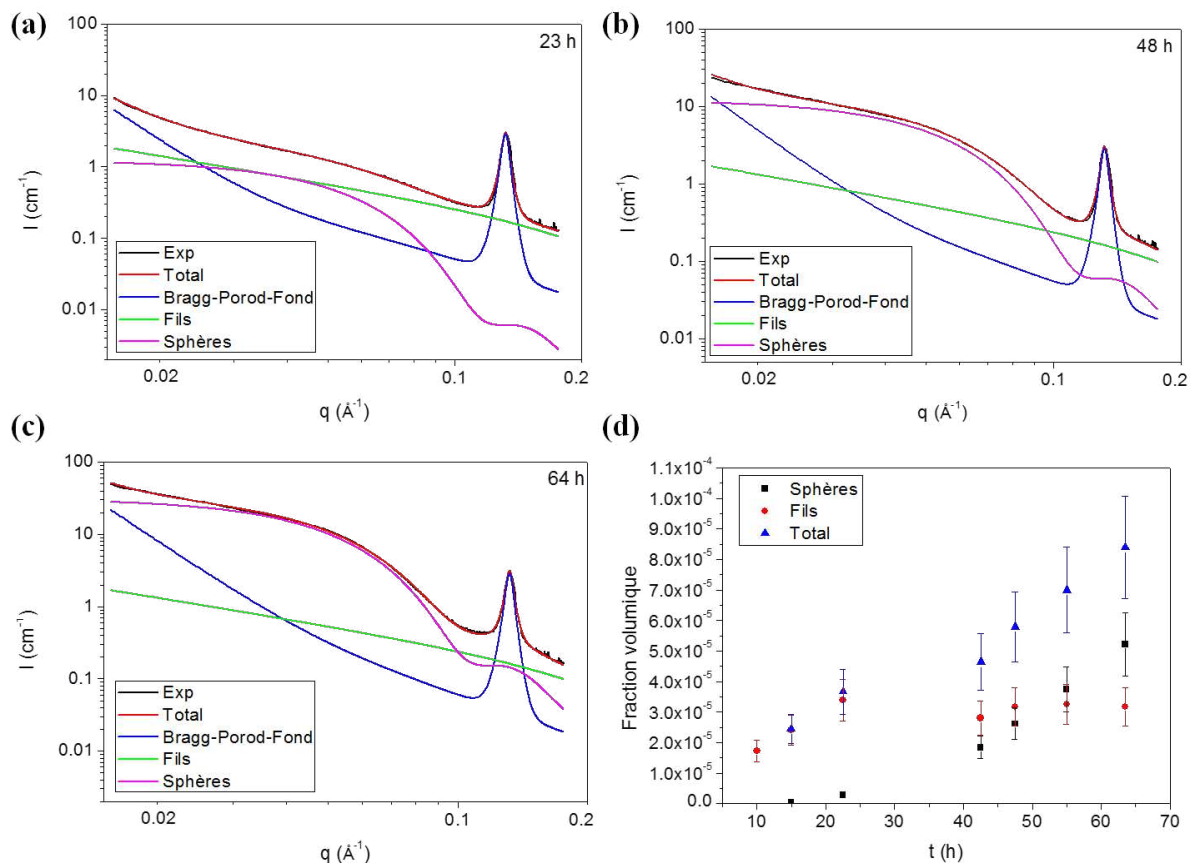


Figure 3-27 : Comparaison entre les données expérimentales à 48°C (noir) et la courbe d'ajustement (rouge) étant une somme des contributions des NWs (vert), des sphères (rose) et du signal de la phase lamellaire (bleu) à (a) 23 h, (b) 48 h, (c) 64 h. (d) Fractions volumiques calculées à partir du modèle SAXS en fonction du temps à 48°C.

3.3.3. Cinétiques à 53°C et 58°C

Les données expérimentales présentent des signaux de diffusion suffisamment intenses après 10 h à 53°C et après 5 h à 58°C permettant leur ajustement grâce au modèle SAXS, et ainsi une analyse quantitative cohérente (cf. Annexes). La Figure 3-28 présente des exemples d'ajustement pour des temps de réaction sélectionnés à 53°C et 58°C. Après 10 h à 53°C (Figure 3-28 (a)) et 58°C (Figure 3-28 (c)), les points expérimentaux (noirs) montrent un bon accord avec une simulation de sphères dispersées en solution (courbe rouge). Tandis que pour des temps de réaction plus avancés comme par exemple 50 h à 53°C (Figure 3-28 (b)) et 26 h

à 58°C (Figure 3-28 (d)), un pic de corrélation entre sphères vient s'ajouter au signal des NSs afin de conserver l'accord entre points expérimentaux (noirs) et simulation (rouge).

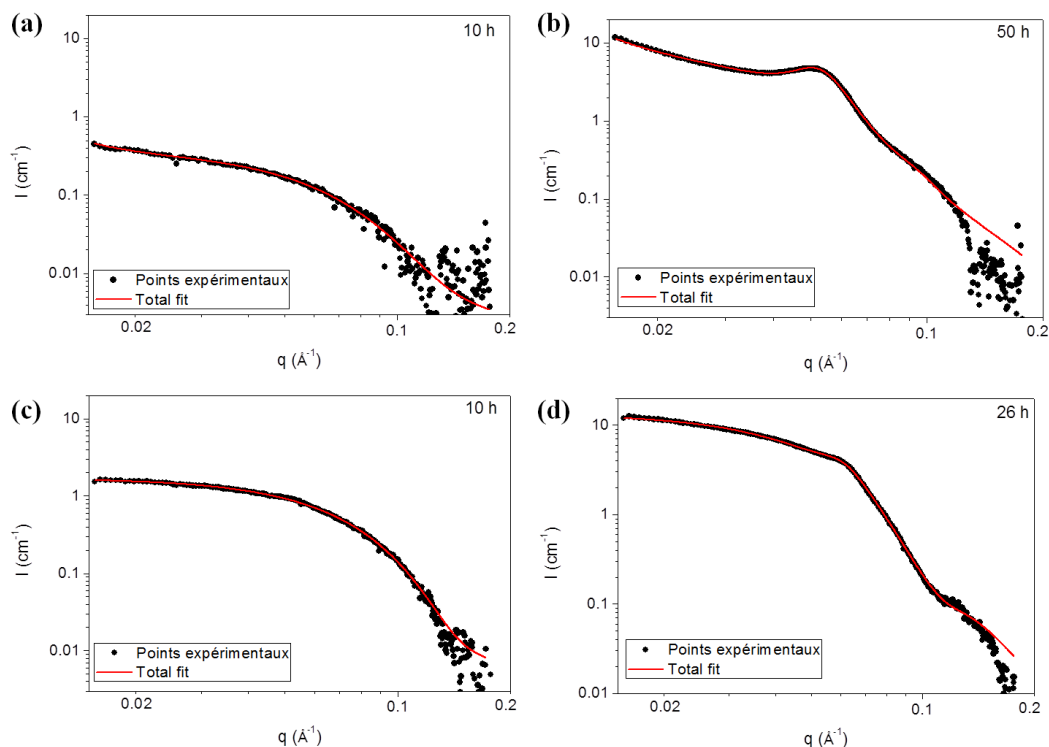


Figure 3-28 : Comparaison entre les données expérimentales (points noirs) et la courbe d'ajustement (rouge) à 53°C après (a) 10 h et (b) 50 h ; et à 58°C après (c) 10 h et (d) 26 h. La soustraction du signal de départ rend le signal de diffusion bruyant au-delà de $0,012 \text{ \AA}^{-1}$.

L'analyse SAXS est appuyée par des observations en microscopie électronique (TEM) réalisées sur le même échantillon en fin de cinétique (Figure 3-29 (a-b) : 73 h à 53°C et Figure 3-29 (c-d) : 26 h à 58°C). En effet, un diamètre d'environ 8 nm avec une polydispersité $\sigma = 54 - 55 \%$ est observé à 53°C et 58°C en TEM. Ces valeurs englobent les valeurs de $6,9 \pm 2,1 \text{ nm}$ ($\sigma = 30 \%$) à 53°C (Figure 3-29 (e)) et de $7,4 \pm 1,5 \text{ nm}$ ($\sigma = 20 \%$) à 58°C (Figure 3-29 (f)) extraites de la simulation SAXS. Il peut raisonnablement s'expliquer par la faible quantité de particules mesurées en TEM comparée à celle analysée en SAXS.

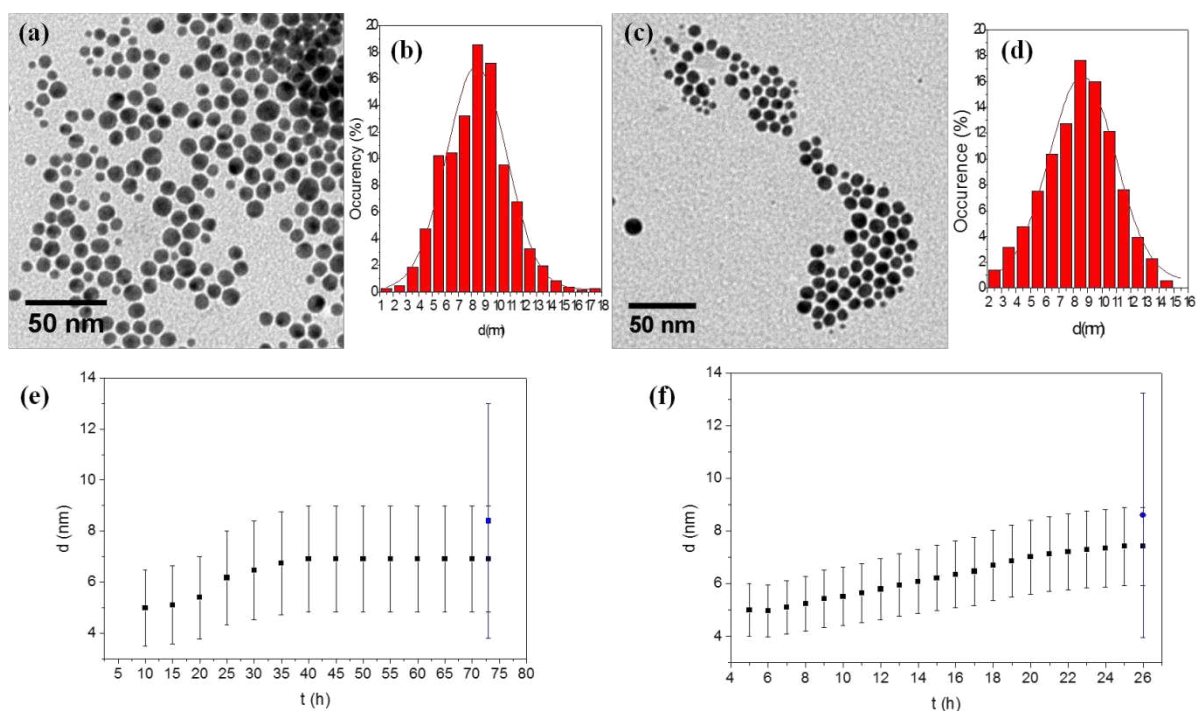


Figure 3-29 : Clichés TEM de Au NSs synthétisées à (a) 53°C après 73 h et (b) la distribution en taille associée $d = 8,4 \text{ nm}$ et $\sigma = 55 \%$; et (c) 58°C après 26 h et (d) la distribution en taille associée $d = 8,6 \text{ nm}$ et $\sigma = 54 \%$. Diamètres des NSs calculés à partir du modèle SAXS au cours du temps (carrés noirs) et à partir de clichés TEM (point bleu) à (e) 53°C et (f) 58°C.

Le suivi cinétique in-situ réalisé en SAXS permet également de quantifier la formation, exprimée sous forme de fraction volumique, et l'organisation, indiquée par l'apparition d'un pic de corrélation, des sphères en solution.

Les fractions volumiques des sphères (Figure 3-30 (a)) augmentent fortement tout au long de la réaction. Cette croissance s'accompagne de l'organisation progressive des sphères en agrégats au sein de la solution (Figure 3-30 (b)) après 25 h à 53°C et 18 h à 58°C, avec l'apparition d'un pic de corrélation plus ou moins prononcé. La totalité des sphères est contenue dans des agrégats après 45 h de réaction à 53°C, alors que la solution à 58°C contient un mélange de 70 % de sphères dispersées en solution et de 30 % de sphères piégées au sein d'agrégats organisés après 26 h. Une densification de ces agrégats au cours du temps est observée dans les deux cas mais semble plus rapide avec l'augmentation de la température (Figure 3-30 (c)). Cette organisation des sphères en agrégats est caractérisée par l'épaisseur de la couronne de ligands (OY) entre NSs au sein de ces organisations qui est déduite du diamètre des sphères et du diamètre de volume exclu autour des sphères (Figure 3-30 (d)). Elle est estimée à $3,4 \pm 1,7 \text{ nm}$ en fin de réaction à 53°C pour une fraction volumique de $(3,7 \pm 0,7) \times 10^{-5}$ et évaluée autour de $1,7 \text{ nm}$ à 60°C pour une fraction volumique de $(2,8 \pm 0,6) \times 10^{-5}$. L'oleylamine ayant une longueur admise de $2,05 \text{ nm}$ ⁵⁸, il est raisonnable de considérer que l'espace entre NSs au sein des agrégats est occupé par une simple couche de ligand.

Ces dernières informations sont toute fois à considérer avec précaution. En effet, la présence du pic de corrélation à 53°C gêne l'ajustement des courbes pour le paramètre de diamètre des

sphères. Après 40 h, sa valeur peut varier de 6,8 à 7,8 nm sans modifier visuellement l'ajustement entre les courbes expérimentales et simulées. Pour éviter une dérive excessive de ce paramètre, il est donc fixé à $6,9 \pm 2,1$ nm engendrant des incertitudes supplémentaires sur d'autres paramètres tels que la fraction volumique ou l'épaisseur de la couronne de ligands. Par contre, à 58°C, c'est la faible intensité du pic de corrélation qui rend difficile l'extraction d'une valeur quantitative fiable de l'épaisseur de la couronne de ligand (OY) entre sphères.

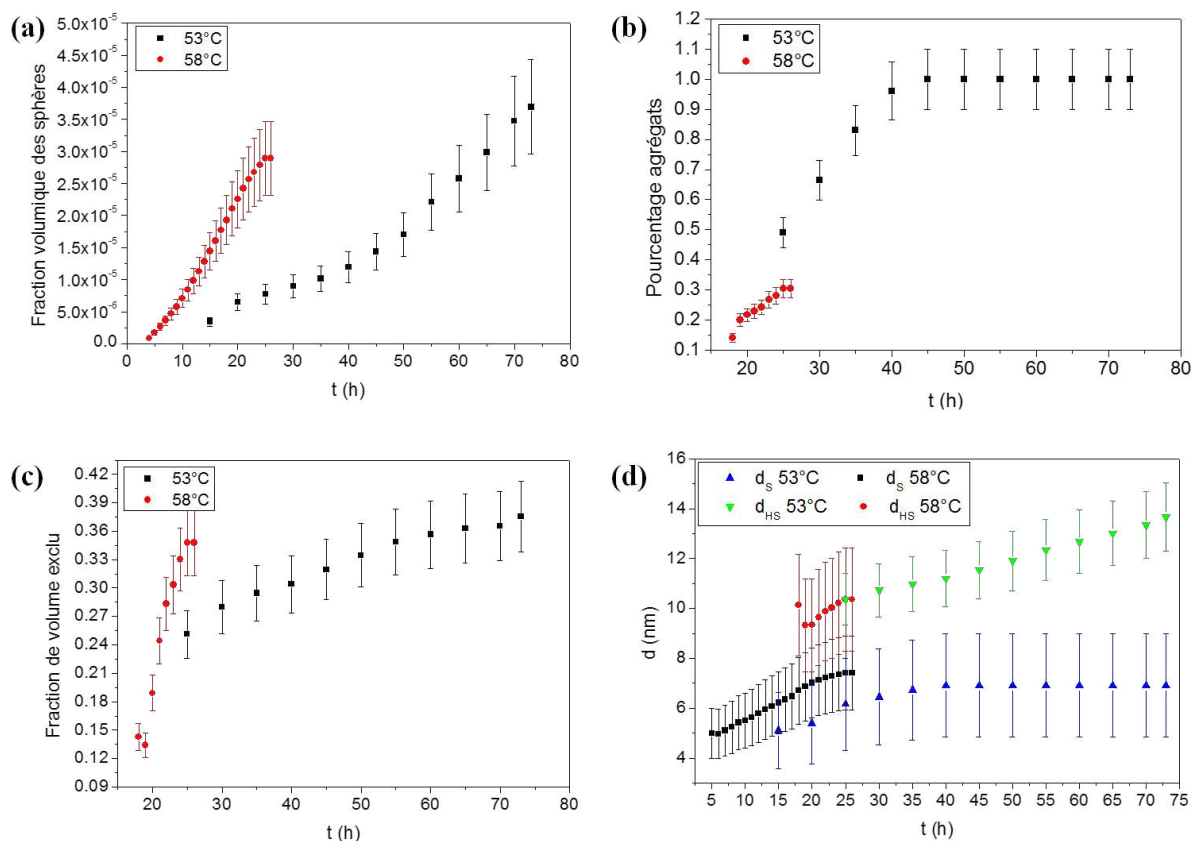


Figure 3-30 : Valeurs quantitatives extraites de l'ajustement des courbes SAXS au cours du temps à 53°C et 58°C: (a) fraction volumique des sphères, (b) pourcentage d'agrégat en solution, (c) fraction de volume exclu dans un agrégat et (d) diamètre des sphères (d_s) et diamètre exclu autour d'une sphère (d_{HS}).

3.4. Conclusion sur l'étude in-situ SAXS

Les cinétiques à 45°C et 48°C s'effectuent en présence de la phase lamellaire, en milieu anisotrope, et mènent à la synthèse d'un mélange fils/sphères. Alors qu'à plus haute température, 53°C et 58°C, la phase lamellaire fond, laissant place à milieu isotrope favorable uniquement à la formation de sphères. La croissance des fils nécessite donc la présence de la phase lamellaire (Tableau 3-3). De plus, augmenter la température avait pour objectif d'augmenter le rendement de la synthèse. Or, si l'on considère le rendement total en NPs (η_{f+s} à 45°C et 48°C, et η_s à 53°C et 58°C), c'est la cinétique à 48°C qui atteint le rendement maximal à 9,9 % après 64 h. Augmenter d'avantage la température ne permet donc pas d'améliorer le rendement de la synthèse en NPs (Figure 3-31).

Milieu de croissance	T (°C)	t (h)	NPs	NWs	NSs			
			η_{f+s} (%)	η_f (%)	η_s (%)	d (nm)	σ (%)	% agrégats
Anisotrope : Phase lamellaire	45	30	4,5	3,8	0,7	6,3	15	
		49	6,1	4	2,1	7		
		64	7,6	4	3,6	7,5		
	48	23	4,4	4	0,3	7,3		
		48	6,8	3,8	3,1	7,4		
		64	9,9	3,8	6,1	8,1		
Isotrope	53	10	0,1		0,1	5	30	0
		35	1,2		1,2	6,7		0,8
		73	4,4		4,4	6,9		1
	58	5	0,2		0,2	5	20	0
		26	3,4		3,4	7,4		0,3

Tableau 3-3 : Tableau récapitulatif des informations quantitatives extraites de l'analyse des cinétiques SAXS.

La comparaison entre les cinétiques à 45°C et 48°C nous permet de déterminer quelle température est la plus favorable à la formation des fils vis-à-vis des sphères (Tableau 3-3). Les fils semblent se former plus rapidement à 48°C qu'à 45°C, mais un plateau est vite atteint dans les deux cas. En effet, les rendements en fils après 25 h de réaction sont identiques pour les deux températures et n'excèdent pas 4 %. Au contraire, pour des temps équivalents, le rendement en sphères est plus important à 48°C qu'à 45°C. A 48°C, il devient même supérieur au rendement en fils au-delà de 50 h de réaction. Par conséquent, une température plus élevée en présence de la phase lamellaire semble favoriser la formation de sphères plutôt que de fils. Les conditions optimums sont donc atteintes pour une réaction de 48 h à 45°C, confirmant les observations TEM précédentes (cf. 1.2.1). En effet, le rendement en fils est alors maximum à 4 % et celui des sphères reste bien inférieur à 3 %.

Du point de vue des sphères, la température de réaction (45-48-53-58°C) n'influe que peu sur leur diamètre. Il varie autour de 7 – 8 nm avec des polydispersités allant de 15 % à 30 %. Au contraire, le rendement en sphères augmente clairement avec la température. Finalement, la formation d'agrégats quant à elle ne semble dépendre que du temps de réaction

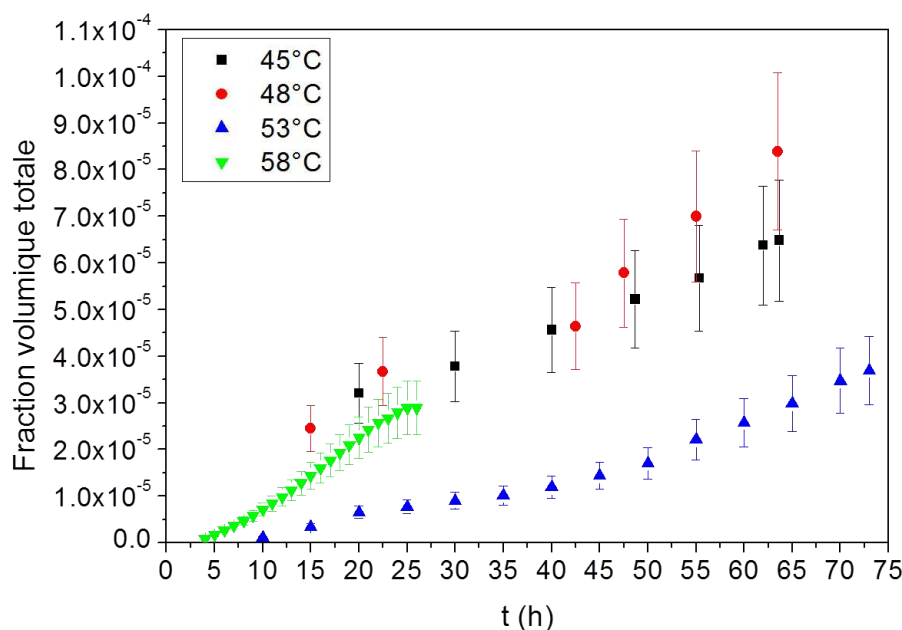


Figure 3-31 : Fractions volumiques totales pour 45°C, 48 °C (fils + sphères), 53°C et 58°C (sphères).

4. Conclusion

L'étude in-situ SAXS à 45°C nous révèle un rendement total de la synthèse en fils n'excédant pas 2,4 % (Figure 3-32).



Figure 3-32 : Schéma illustrant les rendements de chacune des étapes de réaction.

De plus, le postulat sur la nécessité de la phase lamellaire vis-à-vis de la formation des fils semble remis en question par notre étude. En effet, l'étude SAXS montre tout d'abord une position du pic de Bragg d'ordre 1 (001) constante au cours de la cinétique. La distance inter-feuillets au sein de la phase lamellaire n'évolue donc pas, laissant à penser que la croissance des fils s'effectuerait hors de cette phase. D'autre part, l'intensité du pic (001) ne diminue pas pendant la réaction. Par conséquent, la quantité de phase lamellaire dans le précipité ne paraît pas évoluer, indiquant que celle-ci n'est pas consommée pendant la formation des fils.

La présence de la phase lamellaire est préjudiciable à la formation des fils et engendre une réaction lente avec un rendement faible. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier une deuxième méthode de synthèse de nanofils d'or présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4. Synthèse de nanofils d'or en milieu isotrope : étude du système H₂AuCl₄-Oleylamine-TIPS

Sommaire

1. Résultats expérimentaux	76
1.1. Présentation de la synthèse des nanofils	76
1.2. Etudes des paramètres expérimentaux	77
1.2.1. Influence du solvant	77
1.2.2. Longueur de chaîne de l'amine	79
1.2.3. Concentration en or	80
1.2.4. Température de réaction	81
1.2.5. Concentration en oleylamine	82
1.2.6. Conclusion sur la synthèse de nanofils d'or	84
2. Caractérisation des fils	84
2.1. Analyse de spectroscopie photo-électronique X (XPS)	84
2.2. Analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	86
3. Etude du mécanisme de croissance	87
3.1. Suivi de réaction ex-situ par TEM	87
3.2. Suivi cinétique in-situ par SAXS	89
3.2.1. Comparaison qualitative des réactions à 25 et 40°C	89
3.2.2. Analyse quantitative des données SAXS	90
3.2.2.1. Temps courts : croissance des objets	90
3.2.2.2. Mécanisme de croissance des fils	92
3.2.2.3. Temps longs : auto-organisation des fils en solution	93
3.2.2.4. Discussion sur l'organisation des fils en phase liquide	97
4. Conclusion	98

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la synthèse en milieu anisotrope mène à un mélange de nanofils et de nanosphères. L'étude par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) in situ a permis de déterminer un rendement en fils n'excédant pas 2,4 %. Un tel

rendement est préjudiciable à un dépôt contrôlé des nanofils et, de ce fait, à leur connexion en vue de l'étude de leurs propriétés de transport électronique. Nous avons rapporté dans le chapitre 1 que la synthèse de fils est possible en milieu isotrope, ce, après des temps de réaction moindres. De par sa mise en œuvre relativement aisée, qui ne nécessite pas de haute température ou une atmosphère réductrice de CO, le protocole décrit par H. Feng et al.¹⁵ en 2009 nous a semblé intéressant à étudier. Les fils d'or sont obtenus en seulement quelques heures de réaction et semblent s'aligner lors des dépôts, sous forme de réseau bidimensionnel. Dans ce chapitre nous aborderons, dans un premier temps, l'étude des paramètres expérimentaux de la synthèse afin d'optimiser la formation de NWs. Puis, nous présenterons l'étude du mécanisme de croissance de ces NWs par mesures ex situ TEM et in situ SAXS.

1. Résultats expérimentaux

1.1. Présentation de la synthèse des nanofils

Le protocole expérimental décrit par H. Feng et al.¹⁵ permet la synthèse de Au NWs de diamètre $1,8 \text{ nm}$ pour une longueur de $2 \mu\text{m}$, en une seule étape de synthèse (Figure 4-1). Le protocole expérimental est le suivant. Une solution d'or est préparée par dissolution de 3 mg du sel commercial $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans une solution contenant $100 \mu\text{L}$ d'oleylamine (OY) dans $2,5 \text{ mL}$ d'hexane. $150 \mu\text{L}$ de triisopropylsilane (TIPS, Figure 4-2 (a)) sont ensuite ajoutés afin d'initier la réduction du sel d'or.

Ces valeurs correspondent aux concentrations dans la solution finale :

$$[\text{Au}] = 2,7 \text{ mM}, [\text{OY}] = 110 \text{ mM} \text{ et } [\text{TIPS}] = 270 \text{ mM}.$$

Et donc aux rapports molaires :

$$[\text{OY}]/[\text{Au}] = 40 \text{ et } [\text{TIPS}]/[\text{Au}] = 100.$$

On laisse ensuite réagir la solution à température ambiante (T_{amb}) pendant 5 heures, sans agitation. Lors de la réaction, on peut noter une évolution progressive de la couleur de la solution du jaune au rouge foncé.

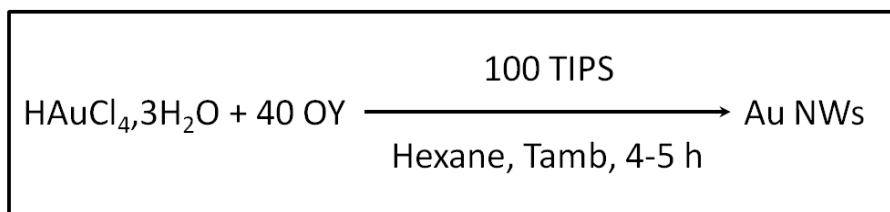


Figure 4-1 : Synthèse de Au NWs en solution à base de triisopropylsilane (TIPS).

Les observations en microscopie électronique à transmission (TEM) après réaction (Figure 4-2 (b)) révèlent deux morphologies de nanoparticules d'or (Au NPs) : des nanofils de diamètre inférieur à 2 nm pour quelques micromètres de long ainsi que deux populations de sphères d'un diamètre moyen de $1,5 \text{ nm}$ et 5 nm .

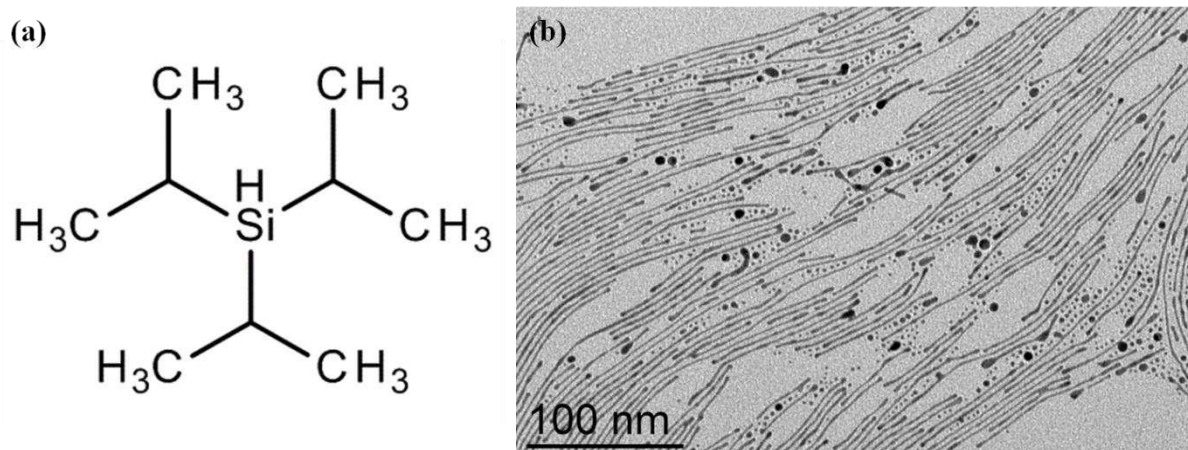


Figure 4-2 : (a) Formule chimique du triisopropylsilane (TIPS). (b) Cliché TEM de Au NPs synthétisées après 5 h à 25°C suivant la méthode décrite par H. Feng et al.¹⁵.

1.2. Etudes des paramètres expérimentaux

La publication de H. Feng et al.¹ ne donnant pas de détails sur l'influence des paramètres expérimentaux, nous présentons ici une étude de l'effet de quatre d'entre eux : la viscosité du solvant, la concentration en or, la température de réaction, ou encore l'influence de l'amine (concentration et longueur de chaîne).

Afin de s'affranchir d'éventuels artefacts, des prélèvements seront effectués au cours de la réaction et directement déposés sur les grilles de microscopie TEM sans aucune purification ou dilution, à l'exception des réactions à forte concentration d'or ou d'amine, pour lesquelles les prélèvements seront dilués dans du toluène pour permettre l'observation.

1.2.1. Influence du solvant

L'influence du solvant est étudiée sur la synthèse de Au NWs en conservant les autres paramètres expérimentaux inchangés. Ainsi, pour une concentration dans la solution finale de $[Au] = 2,7 \text{ mM}$, $[OY] = 110 \text{ mM}$ et $[TIPS] = 270 \text{ mM}$, l'hexane est remplacé par des solvants aux coefficients de viscosité croissants et de polarité variable (Tableau 4-1).

L'évolution des particules en fonction du temps a été comparée et résumée dans le tableau suivant. Dans le cas de l'octadécène (ODE), les conditions expérimentales (température et temps) ont du être ajustés pour permettre la réduction du sel d'or.

Solvant	Viscosité à 25°C (mPa·s)	t	NPs
Hexane	0,30	5 h 24h	Fils et sphères Fils, sphères et dégénérescence
Toluène	0,56	5 h 24 h	Fils et sphères Fils et sphères
Chloroforme	0,58	6 h 24 h	Bâtonnets et sphères Sphères
Octadécène	4,32	6 h 2 j à 25°C + 4 j à 50°C	- Fils et sphères

Tableau 4-1 : Nanoparticules obtenues en fonction du solvant.

Les réactions utilisant comme solvant le toluène ou le chloroforme, qui présentent des viscosités proches de celle de l'hexane, semblent se dérouler selon les mêmes conditions à 25°C. Cependant, si le toluène mène à des populations de particules similaires à celles de l'hexane (Figure 4-3 (a-b)), le chloroforme conduit à un mélange de petits bâtonnets et de sphères après 6 h (Figure 4-3 (c)). De plus, ces bâtonnets ne sont pas stables dans le temps, et après 24 h de réaction seules des sphères sont observées (Figure 4-3 (d)).

La synthèse dans l'ODE, solvant à la viscosité bien plus élevée, est fortement ralentie. Une phase lamellaire se forme après 2 jours de réaction à 25°C comme pour la synthèse or-oleylamine décrite dans le chapitre précédent. Afin d'accélérer la réaction, la température est ensuite élevée à 50°C. Après 4 jours, deux populations sont obtenues : des fils et des NPs, (Figure 4-3 (e)), de manière similaire aux résultats obtenus au chapitre 3.

Il semblerait donc qu'augmenter fortement la viscosité du milieu réactionnel conduirait à des conditions proches de la synthèse anisotrope H_{Au}Cl₄-Oleyleamine décrite au chapitre 3. Au contraire, pour des viscosités proches de celle de l'hexane la synthèse se déroule en milieu isotrope à 25°C. Cependant, les différences sur la forme des nanoparticules obtenues pourraient dépendre des polarités respectives des solvants utilisés. En effet, l'hexane (moment dipolaire $\mu \approx 0 D$) et le toluène ($\mu \approx 0,37 D$) sont apolaires contrairement au chloroforme ($\mu \approx 1,04 D$).

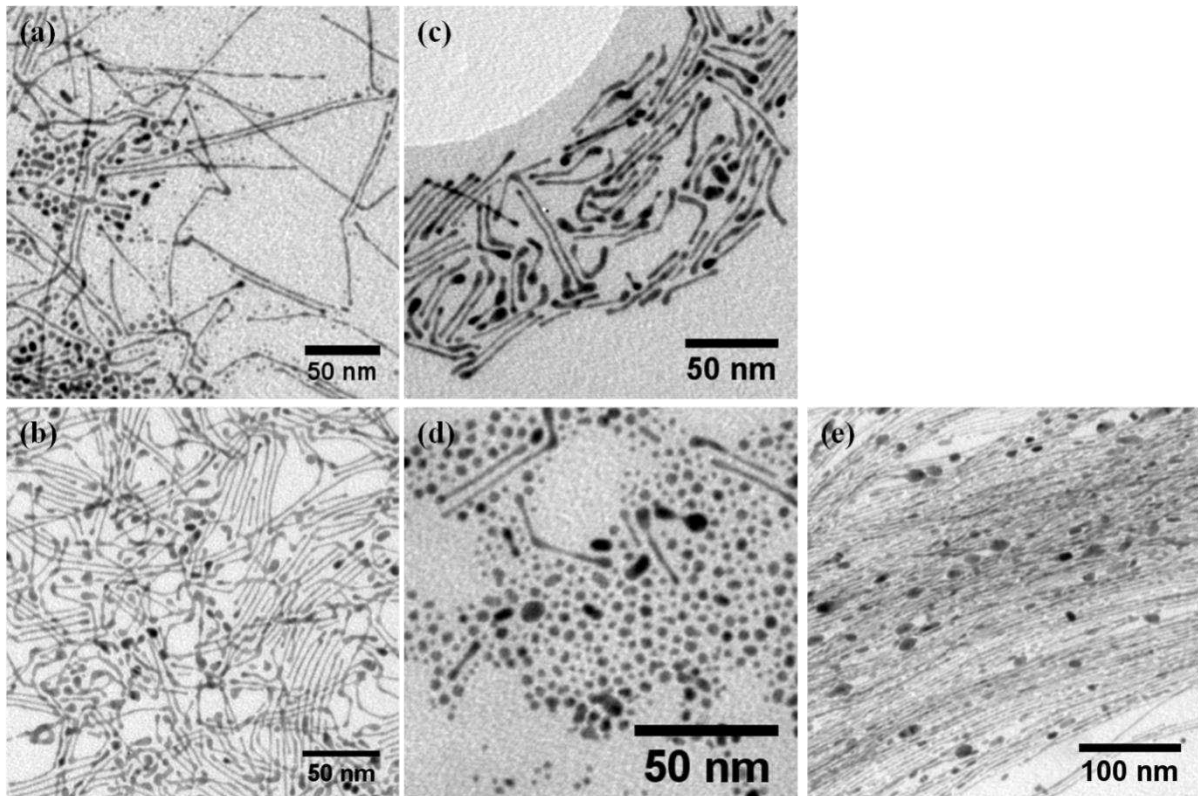


Figure 4-3 : Clichés TEM de Au NPs obtenues à 25°C dans différents solvants : Toluène 5 h (a) et 24 h (b) ; Chloroforme 6 h (c) et 24 h (d) ; ODE 2 jours à 25°C puis 4 jours à 50°C (e).

1.2.2. Longueur de chaîne de l'amine

L'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'amine sur la synthèse des Au NWs est étudiée. Pour cela, l'oleylamine (C18) est remplacée successivement par l'octylamine (C8), la décylamine (C10) ou l'hexadécylamine (C16). La concentration en Au est conservée à 2,7 mM et les rapports $[TIPS]/[Au]$ et $[Amine]/[Au]$ sont respectivement de 100 et 40.

Après 2 jours à 25°C, la formation d'une phase lamellaire est observée pour les réactions des trois amines C8, C10 et C16. Cette phase lamellaire rappelle la synthèse or-oleylamine décrite dans le chapitre 3. Cette phase est laissée à réagir 7 jours supplémentaires à 25°C. L'octylamine (C8) mène alors à la formation de NPs polydisperses (Figure 4-4 (a)). Alors qu'un mélange de NPs et de fils dégénérés (Figure 4-4 (b)) est observé pour la décylamine (C10). Enfin, la phase lamellaire reste blanche, sans formation de NPs, dans le cas de l'hexadécylamine (C16).

Une longueur de chaîne minimum semble donc nécessaire à la formation des fils. En effet, seules des NPs sont observées pour une chaîne C8, alors que des fils sont mis en évidence pour une chaîne C10, de manière analogue aux résultats présentés au chapitre 3. Augmenter la longueur de chaîne jusqu'à 16 carbones induit cependant la stabilisation de la phase lamellaire au détriment de la formation des fils. Un compromis doit donc être trouvé entre stabilisation des nanofils et formation d'une phase lamellaire.

Ce compromis semble finalement optimum pour l'oleylamine (C18) qui malgré sa longue chaîne ne présente pas de phase lamellaire à cette concentration. On peut supposer que cette différence provient de la présence d'une insaturation dans de la chaîne de l'oleylamine, lui conférant une rigidité moindre par rapport aux amines saturées que sont C8, C10 et C16. A concentration équivalente d'amine, l'apparition de la phase lamellaire dépendrait donc de la longueur et de la rigidité de la chaîne carbonée de l'amine.

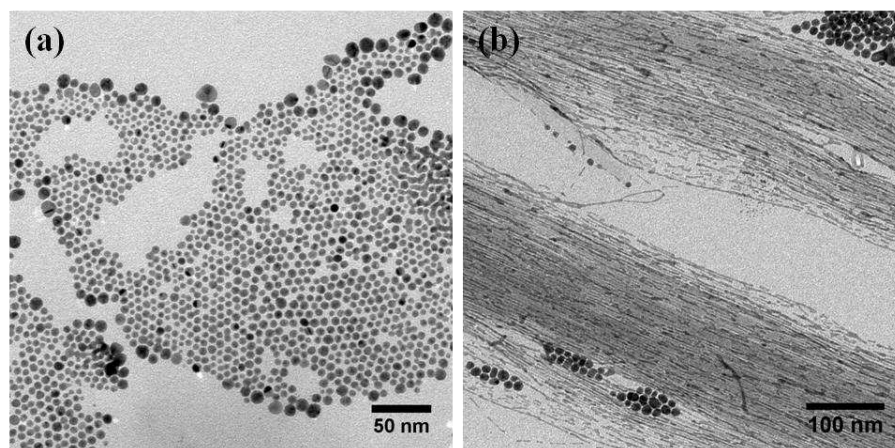


Figure 4-4 : Clichés TEM de Au NPs après 9 jours à 25°C pour des amines aux différentes longueurs de chaîne carbonée (a) C8 et (b) C10.

1.2.3. Concentration en or

L'influence de la concentration en Au sur la synthèse des nanofils est étudiée entre 1 mM et 20 mM ce, pour différents temps de réaction, les autres paramètres (solvant = hexane, $[OY]/[Au] = 40$ et $[TIPS]/[Au] = 100$) étant maintenus constants (Tableau 4-2).

[Au]	5 h	24 h
1 mM	NPs	Bâtonnets courts
2,7 mM	Fils et sphères	Début de la dégradation des fils
10 mM	Fils et sphères	Fils et sphères
20 mM	Fils et sphères	Fils et sphères

Tableau 4-2 : Nanoparticules synthétisées à 25°C en fonction de la concentration en or [Au] et du temps de réaction.

La réaction à 1 mM présente des NPs polymorphes après 5 h (Figure 4-5 (a)), qui évoluent en bâtonnets après 24 h (Figure 4-5 (b)). La synthèse classique à 2,7 mM présentée précédemment passe, quant à elle, par la formation de NPs avant l'apparition d'un mélange de sphères et de fils (Figure 4-5 (c)), qui dégèrent finalement sous forme de NPs après 24h de réaction (Figure 4-5 (d)). Pour une concentration en or de 10 mM ou plus (Figure 4-5 (e-f)), les fils obtenus sont stables dans le temps. A 20 mM, des problèmes d'homogénéités sont cependant observés dû à la forte viscosité du milieu réactionnel

Une concentration en or égale à 10 mM permet donc d'une part une formation plus rapide des nanofils, et d'autre part une stabilité accrue dans le temps. Cette concentration a donc été adoptée pour la suite des études.

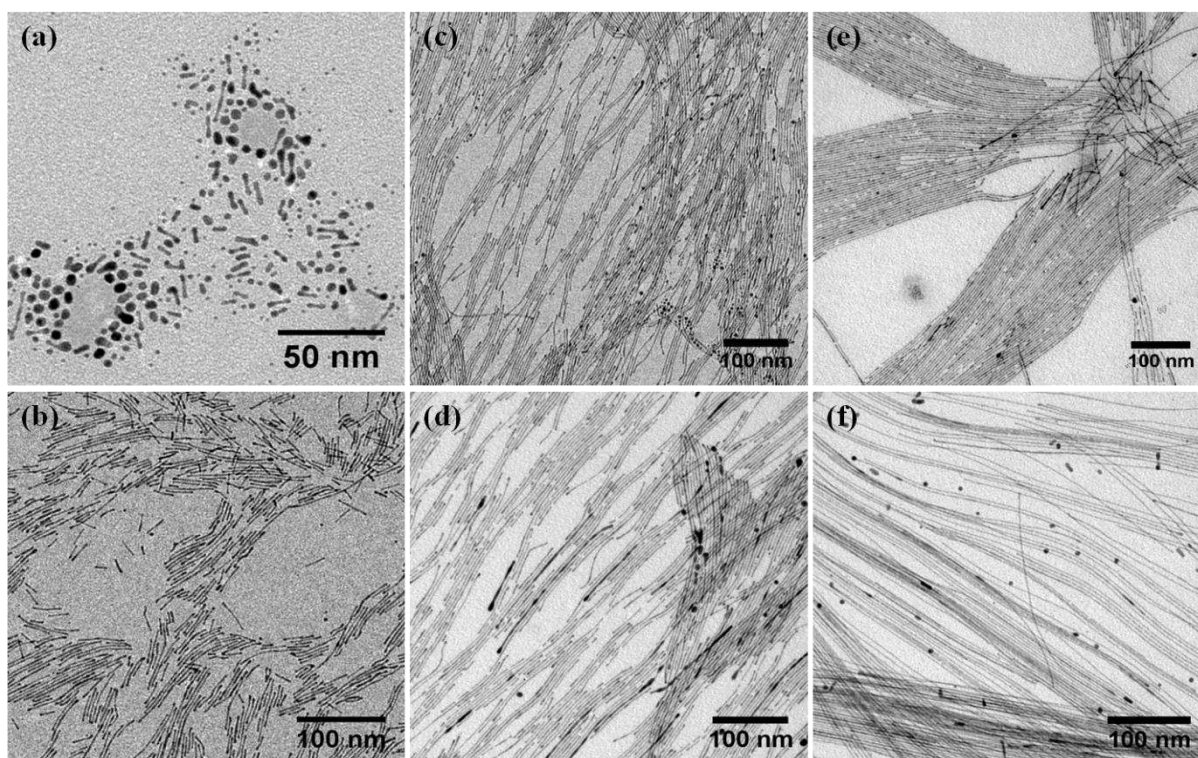


Figure 4-5 : Clichés TEM de Au NPs obtenues à 25°C pour [Au] = 1 mM après 5 h (a) et 24 h (b); 2,7 mM après 5 h (c) et 25 h (d); 10 mM après 5 h (e) et 24 h (f).

1.2.4. Température de réaction

Nous avons vu précédemment que les fils apparaissent après 5 h de réaction à 25°C. Augmenter la température de la réaction pourrait permettre de synthétiser les fils plus rapidement. Trois études cinétiques ont donc été menées, en parallèle, pour trois températures de réaction 25°C, 40°C et 50°C (Tableau 4-3), pour une concentration en or de 10 mM et des rapports [OY]/[Au] = 40 et [TIPS]/[Au] = 100.

T (°C)	Fils	Dégénérescence des fils
25	4 -5 h	> 32 h
40	30 min	> 32 h
50	15 min	> 2 h

Tableau 4-3 : Apparition et stabilité des Au NWs en fonction de la température de réaction pour [Au] = 10 mM.

A 25°C et pour un temps de réaction d'une heure, seules des sphères de 1.5nm et des NPs polymorphes sont observées (Figure 4-6 (a)). Ces NPs laissent place à des nanobâtonnets (NRs) présentant des excroissances aux extrémités arrondies après 2 h de réaction (Figure 4-6

(b)). Comme évoqué au paragraphe précédent, un mélange de sphères et de fils est observé en solution entre 4 et 32 h.

Lorsque l'on augmente la température à 40°C, un mélange de sphères et de bâtonnets est observé dès 15 min (Figure 4-6 (c)). Les bâtonnets laissent place aux fils après 30 min et restent stables dans le temps (Figure 4-6 (d)). A 50°C, la formation des fils est accélérée, ainsi des objets micrométriques sont observés dès 15 min (Figure 4-6 (e)). Cependant ces objets dégèrent en de petits bâtonnets après 2 h de réaction (Figure 4-6 (f)).

En conclusion, une température de 40°C permet d'accélérer la formation des fils en solution sans pour autant affecter leur stabilité.

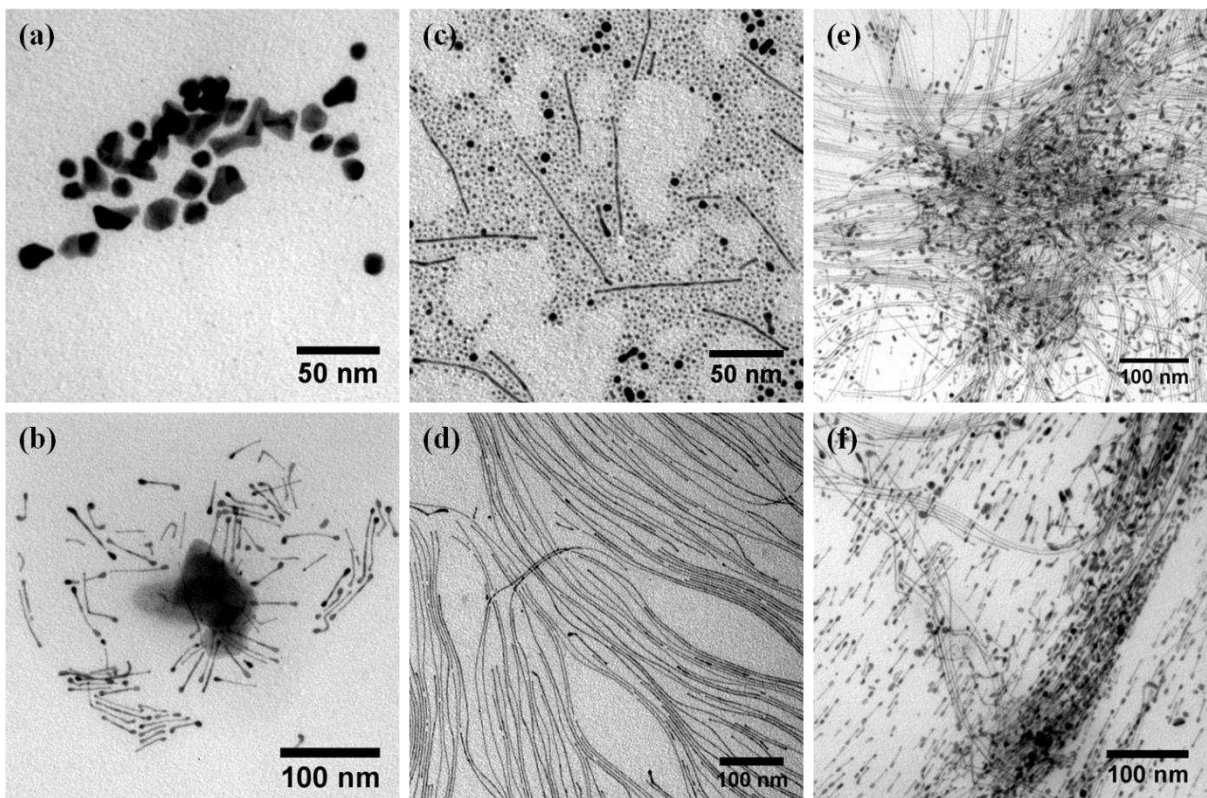


Figure 4-6 : Clichés TEM de Au NPs obtenues à 25°C après 1 h (a) et 2 h (b) ; à 40°C après 15 min (c) et 2 h (d) ; à 50°C après 15 min (e) et 2 h (f).

1.2.5. Concentration en oleylamine

Pour cette étude, les concentrations de la solution finale $[Au] = 10 \text{ mM}$ et $[TIPS] = 1 \text{ M}$ ($[TIPS]/[Au] = 100$) sont maintenues constantes. La concentration en oleylamine (OY) varie quant à elle de 20 à 2 000 mM ($[OY]/[Au] = 2$ à 200). Les solutions préparées selon le protocole décrit précédemment sont ensuite placées à 40°C pendant 24 h (Figure 4-7). L'évolution de la morphologie des particules au cours du temps est étudié par suivi ex-situ TEM.

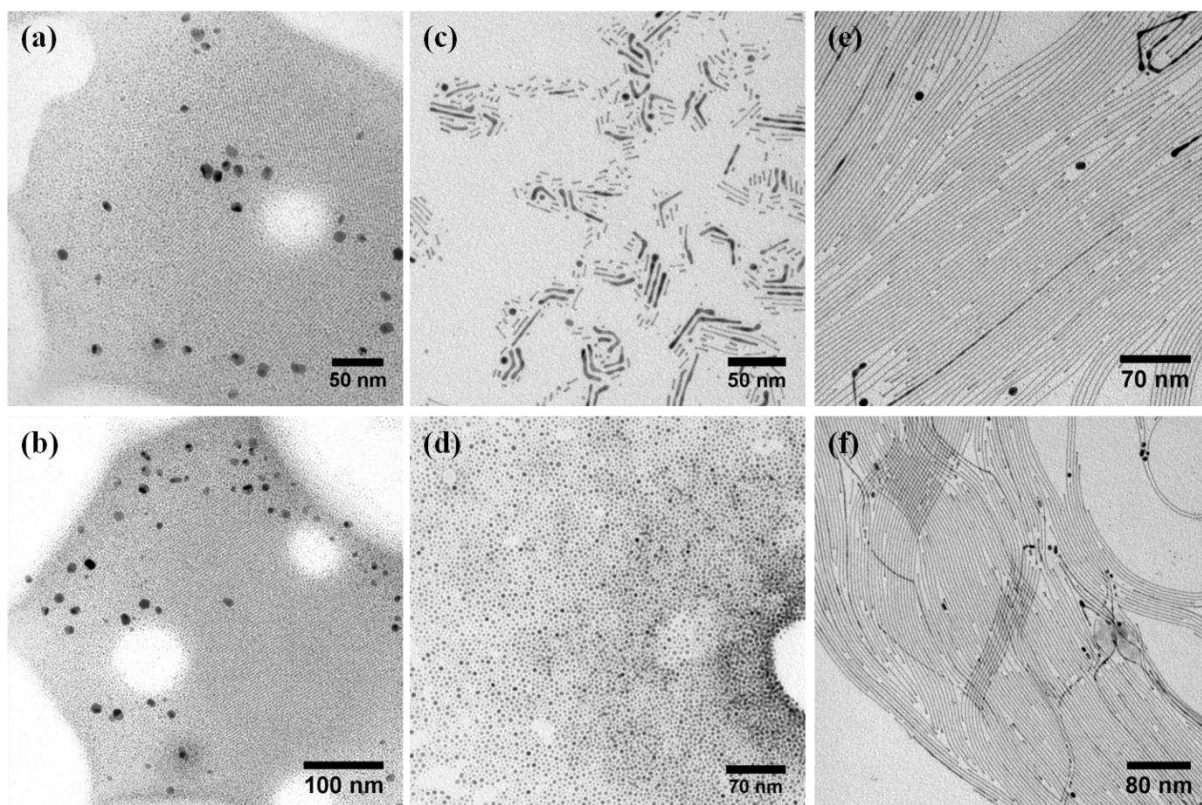


Figure 4-7 : Clichés TEM de NPs obtenues à 40°C pour une concentration finale en amine de (a-b) 20 mM, (c-d) 50 mM et (e-f) 100 mM après (a,c,e) 5 et (b,d,f) 24 h de réaction.

Pour une concentration d'OY faible de 20 mM ($[OY]/[Au] = 2$), seules des sphères sont observées (Figure 4-7 (a-b)). Les sphères de 1,5 nm, majoritaires, s'auto-organisent sur la grille TEM avec une distance inter-particulaire de ~ 2 nm.

Augmenter la concentration en OY à 50 mM ($[OY]/[Au] = 5$) permet de synthétiser de très courts bâtonnets après 5 h (Figure 4-7 (c)). Cependant, ces objets évoluent vers des sphères ensuite (Figure 4-7 (d)). Les fils sont obtenus et restent stables en solution pour des concentrations en OY allant de 100 à 1000 mM ($[OY]/[Au] = 10$ à 100) comme le montrent les Figure 4-7 (e-f) et Figure 4-8 (a).

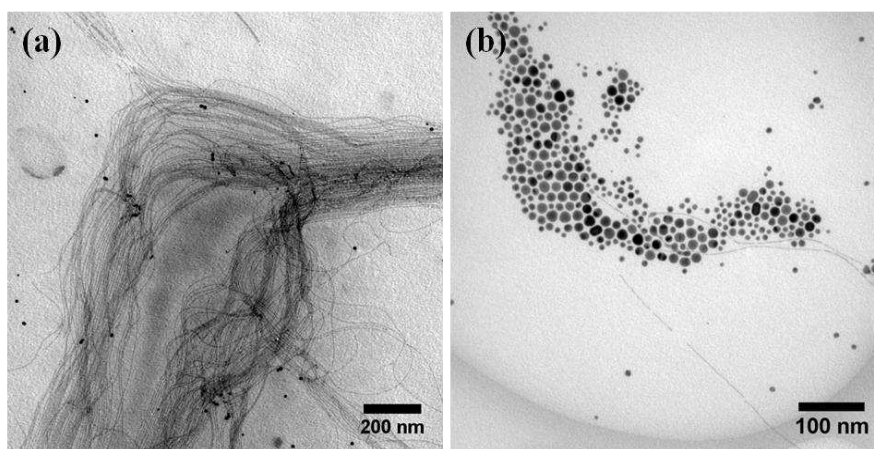


Figure 4-8 : Clichés TEM de Au NPs obtenues après 27 h à 40°C (a) $[OY] = 1000$ mM et (b) $[OY] = 2000$ mM.

A 2000 *mM* ($[OY]/[Au] = 200$), la réaction passe par une phase lamellaire semblable à celle précédemment décrite dans le chapitre 3, et conduit aux mêmes objets, à savoir des NWs et des sphères de diamètre ~ 8 *nm* (Figure 4-8 (b)).

Si la stabilisation des nanofils d'or requiert une concentration minimale en oleylamine (100 *mM*), un trop large excès ralentit la réaction, en conséquence, nous proposons de garder une concentration en OY moyenne à 400 *mM* ($[OY]/[Au] = 40$), analogue aux conditions précédemment reportées par H. Feng et al ¹⁵.

1.2.6. Conclusion sur la synthèse de nanofils d'or

L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux a permis de mettre en évidence des conditions favorables à la synthèse de nanofils. Pour la suite de notre étude, nous conserverons donc une solution dans l'hexane d' $H AuCl_4 \cdot 3H_2O$ ($[Au] = 10$ *mM*) en présence d'oleylamine ($[OY] = 400$ *mM*, $[OY]/[Au] = 40$) et de triisopropylsilane ($[TIPS] = 1$ *M*, $[TIPS]/[Au] = 100$) à 40°C.

2. Caractérisation des fils

Les nanofils ont été caractérisés par spectroscopie photo-électronique de rayons X (XPS) et résonance magnétique nucléaire (RMN). Les fils obtenus sont purifiés par un procédé classique de précipitation. 20 *mL* d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution colloïdale avant sa centrifugation à 4000 *tours/min* pendant 5 min. Les Au NWs sont ensuite redispersés dans 5 *mL* d'hexane. Le procédé de précipitation est répété deux fois.

2.1. Analyse de spectroscopie photo-électronique X (XPS)

La spectroscopie photo-électronique (XPS) permet de caractériser chimiquement la surface d'un matériau sur une profondeur de quelques nm, dans notre cas, nous pourrions ainsi sonder les fils d'or et les ligands présents à leur surface. Les analyses XPS ont été réalisées à l'Institute of Nanoscience of Aragon (INA) à Saragosse par Guillermo Antorrena.

Les spectres XPS ont été enregistrés en utilisant un équipement Kratos Analytical Limited Axe, équipé d'une source de rayons X micro-concentrée $K\alpha$ monochromatique d'aluminium ($h\nu = 1486,6$ *eV*, 12 *kV*, 120 *W*). La bande passante en énergie a été fixée à 160 *eV* (pas de 1 *eV*) et 20 *eV* (pas de 0,1 *eV*) respectivement pour le balayage global (Figure 4-9) et les scans haute résolution, centrés sur les éléments d'intérêt (Figure 4-10).

La spectroscopie XPS permet d'accéder aux énergies de liaison des niveaux de cœurs des atomes, qui sont sensibles à l'environnement chimique. La comparaison des énergies mesurées à une base de données ^{59,60} permet donc d'identifier les éléments présents en surface

de l'échantillon et d'obtenir des informations sur leur environnement. Le traitement des spectres à l'aide du logiciel CasaXPS a permis de déterminer les rapports molaires des éléments à partir du rapport de l'aire sous les pics et d'une constante de normalisation dépendante de la section efficace de l'élément d'intérêt (facteur de Scofield) et du montage expérimental utilisé.

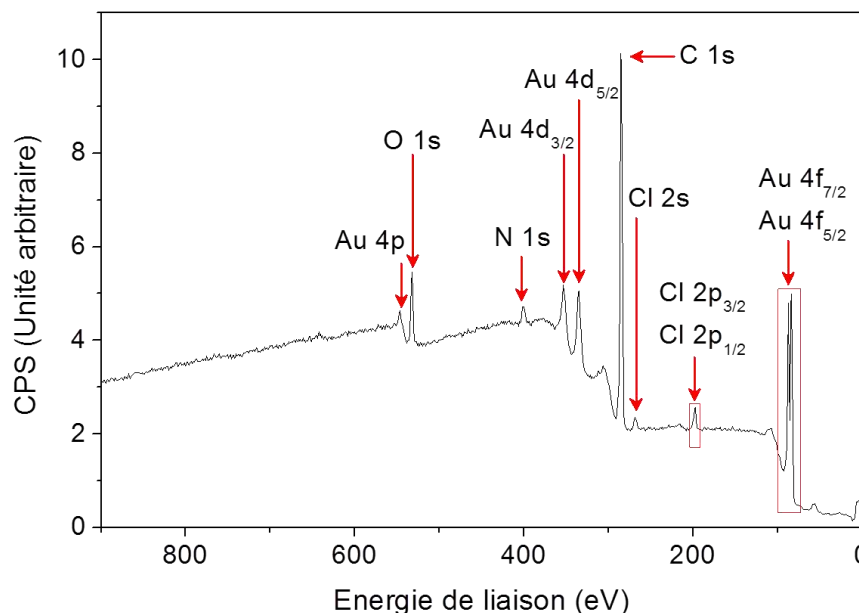


Figure 4-9 : Spectre XPS, balayage large, de Au NWs précipités par addition d'éthanol absolu (CPS = Count Per Second).

La calibration du spectre XPS est réalisée sur l'énergie de liaison 1s du C à 285 eV (Figure 4-10 (a)). Les principaux pics d'intérêts observés ensuite correspondent aux énergies de liaison Au 4f, N 1s, et Cl 2p respectivement centrés autour de 84, 400 et 198 eV (Figure 4-10). Le spectre au seuil de l'or révèle deux bandes correspondantes à Au $f_{7/2}$ et Au $f_{5/2}$ qui peuvent être attribuées à de l'or métallique Au(0) (Figure 4-10 (b)). Le spectre au seuil N 1s révèle deux pics centrés sur 398,3 eV et 400,4 eV (Figure 4-10 (c)) montrant deux types d'environnement. Ces deux pics correspondent respectivement à l'énergie de liaison de l'atome d'azote sous forme amine (NH_2) et ammonium (NH_3^+)⁶¹. Deux surfactants sont donc présents en surface des Au NWs : l'oleylamine (OY), et son cation l'oleylammonium (OY^+) qui provient probablement de la réaction de l'oleylamine avec le précurseur d'or HAuCl_4 . Cette présence d' OY^+ est confirmée par les spectres au seuil du chlore qui correspondent aux niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ de l'ion Cl^- (Figure 4-10 (d)). Le rapport molaire $\text{N}(\text{OY}^+)/\text{N}(\text{Cl})$, est voisin de 1, en accord avec la présence de chlorure d'ammonium.

La proportion d'OY et d' OY^+ en surface des nanofils d'or a pu être estimée à partir du rapport molaire $\text{N}(\text{OY})/\text{N}(\text{OY}^+)$. Ce rapport, proche de 1, indique que la stabilisation des Au NWs purifiés est assurée par un rapport équimolaire d'oleylamine et d'oleylammonium.

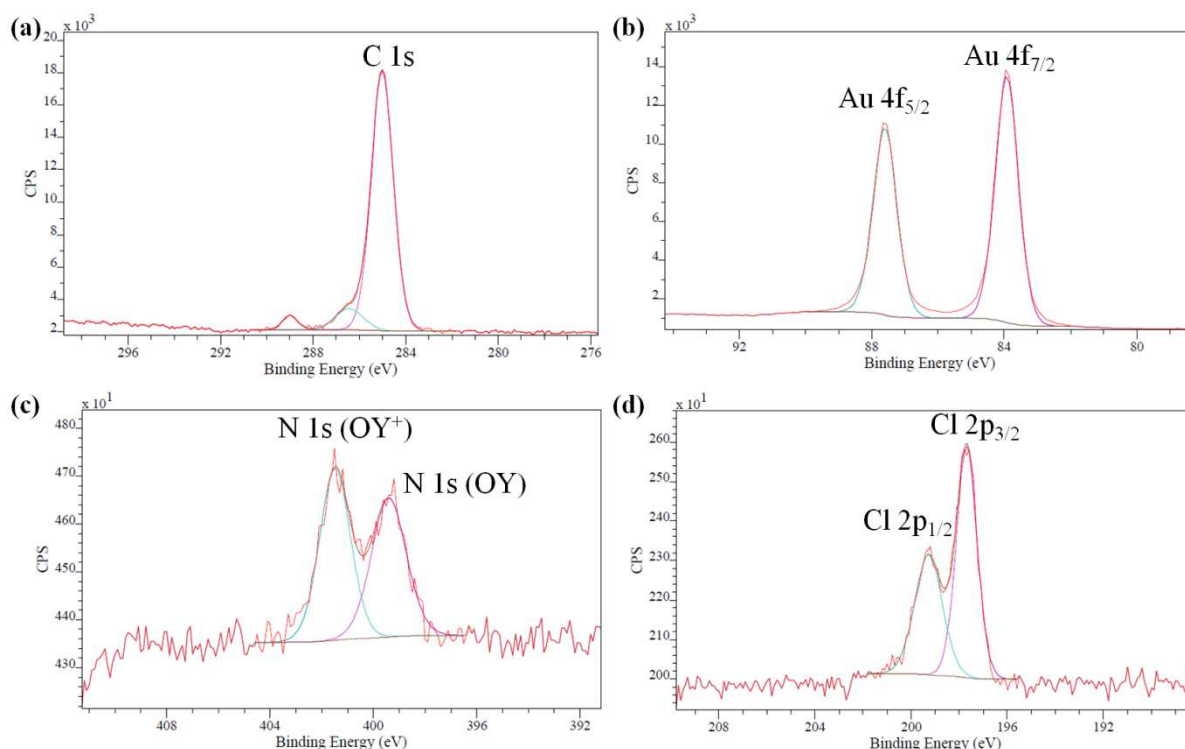


Figure 4-10 : Spectres XPS de Au NWs purifiés au seuil (a) 1s du carbone ; (b) 4f de l'or ; (c) 1s de l'azote et (d) 2p du chlore. Les courbes d'ajustement sont indiquées en cyan et magenta.

2.2. Analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide est une technique de caractérisation qui exploite les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Les mesures RMN du solide sur les Au NWs ont été réalisées par Yannick Coppel au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse.

L'analyse en RMN MAS (rotation à l'angle magique) ^1H du solide a été enregistrée sur un spectromètre Bruker Advance 400 équipé d'une sonde de 4 mm. L'échantillon a été conditionné dans un rotor de 2,5 mm en oxyde de zirconium (ZrO_2) et mis en rotation à une fréquence de 24 kHz à température ambiante. L'indexation des pics apparaissant sur le spectre RMN expérimental est alors réalisée grâce à des bases de données ⁶².

Trois pics principaux sont observés sur le spectre RMN (Figure 4-11). Un premier massif autour de 0,1 – 2,0 ppm correspond aux protons des chaînes alkyles (CH_2 , CH_3). Un deuxième pic à 5,4 ppm est caractéristique des protons de la double liaison, présente dans OY et OY^+ . Enfin, un signal à 7,7 ppm typique des protons du groupe NH_3^+ de l' OY^+ peut être observé. La présence significative à la surface des Au NWs d'ammonium (OY^+), caractérisé précédemment par XPS, est donc confirmée par le spectre RMN MAS ^1H .

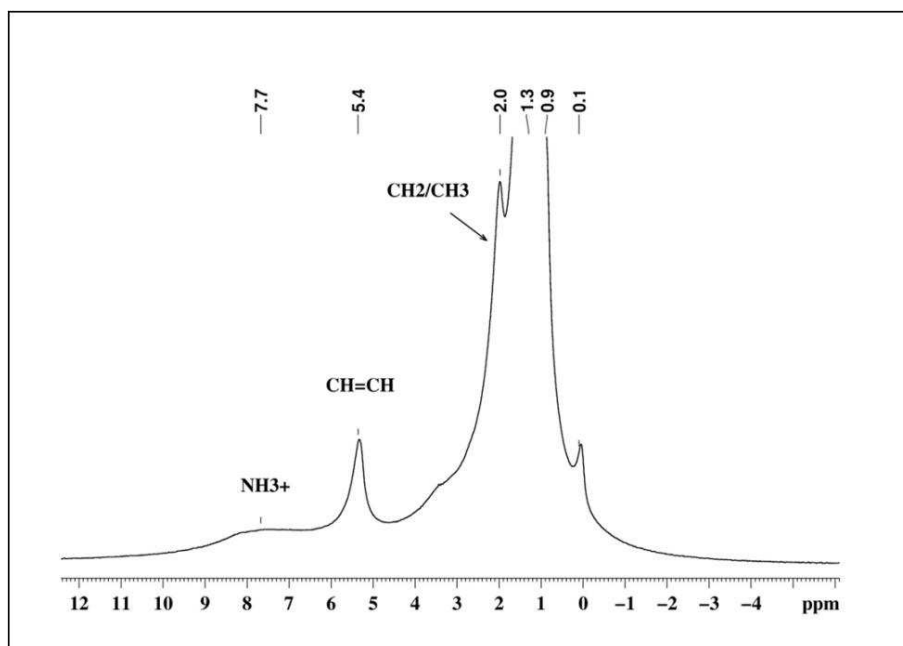


Figure 4-11 : Spectre RMN MAS ^1H de Au NWs après purification.

3. Etude du mécanisme de croissance

L'étude du mécanisme de croissance des Au NWs a été réalisée en couplant des observations cinétiques ex situ TEM et in situ SAXS. Une même solution de 10 mL, préparée avec les conditions optimales ($[\text{Au}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{OY}]/[\text{Au}] = 40$, $[\text{TIPS}]/[\text{Au}] = 100$), a été divisée pour permettre à la fois les analyses TEM et SAXS à deux températures de réaction (25 et 40°C).

3.1. Suivi de réaction ex-situ par TEM

L'étude TEM a permis de suivre l'évolution au cours du temps des particules grâce à des prélèvements réguliers. La solution ainsi extraite a été déposée directement sur les grilles TEM, sans dilution ou purification préalable afin de limiter les artefacts.

A 40°C, deux populations de sphères d'un diamètre moyen de 1,5 nm et 5 nm sont observées après 15 min de réaction. De courts bâtonnets présentant un diamètre moyen de $\sim 1,5 \text{ nm}$ et une longueur de $\sim 100 \text{ nm}$ sont aussi observés dans une moindre proportion (Figure 4-12 (a)). Après 45 min, les bâtonnets évoluent vers des nanofils de longueur $\sim 500 \text{ nm}$ et de diamètre constant à $\sim 1,5 \text{ nm}$ (Figure 4-12 (b)). Aucun signe d'évolution en taille n'est en revanche détecté pour les sphères. Après 3 h de réaction, des nanofils de longueur micrométrique ($L \geq 2 \mu\text{m}$) s'organisent en assemblées parallèles (Figure 4-12 (c)). Enfin, après 27 h (Figure 4-12 (d)), les nanofils micrométriques semblent stables, tout comme les deux populations de sphères (1,5 nm et 5 nm).

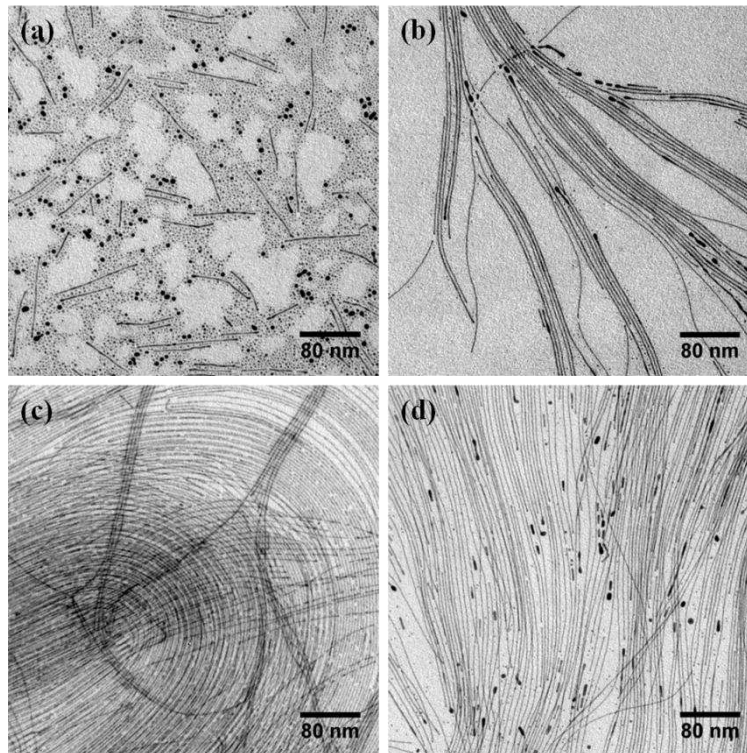


Figure 4-12 : Clichés TEM de NPs obtenues après (a) 15 min ; (b) 45 min ; (c) 3 h ; et (d) 27 h de réaction à 40°C.

L'étude menée à 25°C montre une évolution similaire, bien que plus lente, confirmant la tendance préalablement décrite sur l'effet de la température (cf. 1.2.4). Ainsi, après 1 h de réaction, de petites NPs et quelques NPs polymorphes sont observées (Figure 4-13 (a)). Des bâtonnets sont présents après 2 h (Figure 4-13 (b)) et évoluent vers des NWs (Figure 4-13 (c)). Entre 4 et 24 h (Figure 4-13 (d-f)), deux populations de NPs sont finalement observées, les NWs d'intérêts et des sphères.

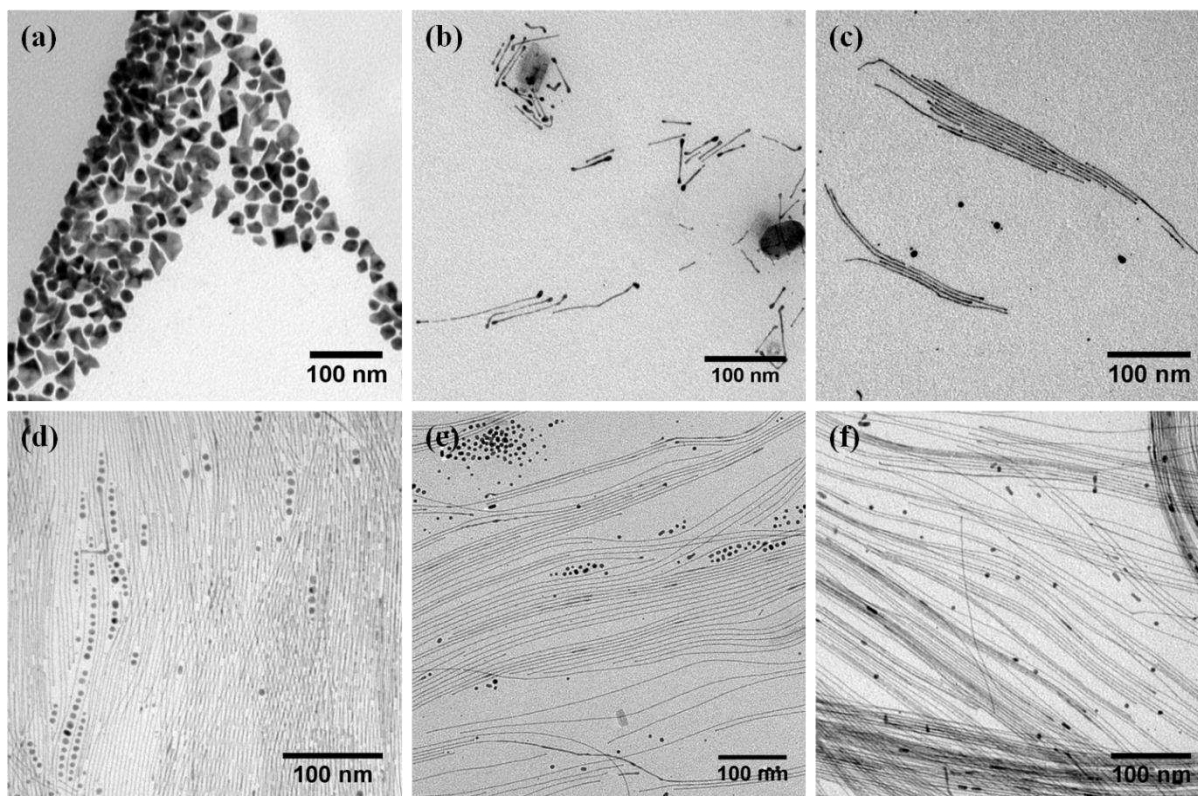


Figure 4-13 : Clichés TEM de NPs d'Or obtenues après (a) 1 h ; (b) 2 h ; (c) 3 h ; (d) 4 h ; (e) 8 h ; et (f) 24 h de réaction à 25°C.

3.2. Suivi cinétique in-situ par SAXS

3.2.1. Comparaison qualitative des réactions à 25 et 40°C

Les mesures in situ SAXS ont été menées sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL, utilisant un faisceau monochromatique de rayons X d'énergie 10 keV. La gamme de vecteur de diffusion q accessible se situe entre 6×10^{-3} et $0,6 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à des tailles de particules comprises entre 1 et 100 nm.

Tout comme pour l'étude TEM, l'évolution au cours du temps de réactions menées à 25°C et à 40°C a été étudiée. Les mesures in situ, réalisées directement sur le mélange réactionnel, ont été faites toutes les 5 min durant les trois premières heures et toutes les 30 min entre 3 et 30 h.

Les réactions à 25°C et 40°C présentent des caractéristiques similaires par SAXS, les profils de diffusions évoluant de manière semblable au cours du temps. On peut cependant noter que les intensités détectées sont plus faibles à basse température (Figure 4-14 et Annexes).

A 40°C, la variation de l'intensité SAXS durant les premières heures est reportée en Figure 4-14 (a). Les courbes de diffusion montrent l'évolution d'un signal caractéristique de particules sphériques (plateau) vers celui de fils (pente en q^{-1}). Au-delà de 5 h de réaction, des pics de Bragg viennent s'ajouter au signal de diffusion (Figure 4-14 (b)), indiquant une organisation en solution des nanofils.

L'évolution du signal de diffusion est plus lente pour la cinétique à 25°C, en accord avec les observations TEM précédentes. Ainsi, le signal de sphères laisse progressivement place à un

signal caractéristique de fils après 2 h de réaction (Figure 4-14 (c)). Des pics de Bragg, indiquant une organisation en solution, apparaissent après 7 h de réaction, soit 2 h après les premiers pics observés à 40°C (Figure 4-14 (d)).

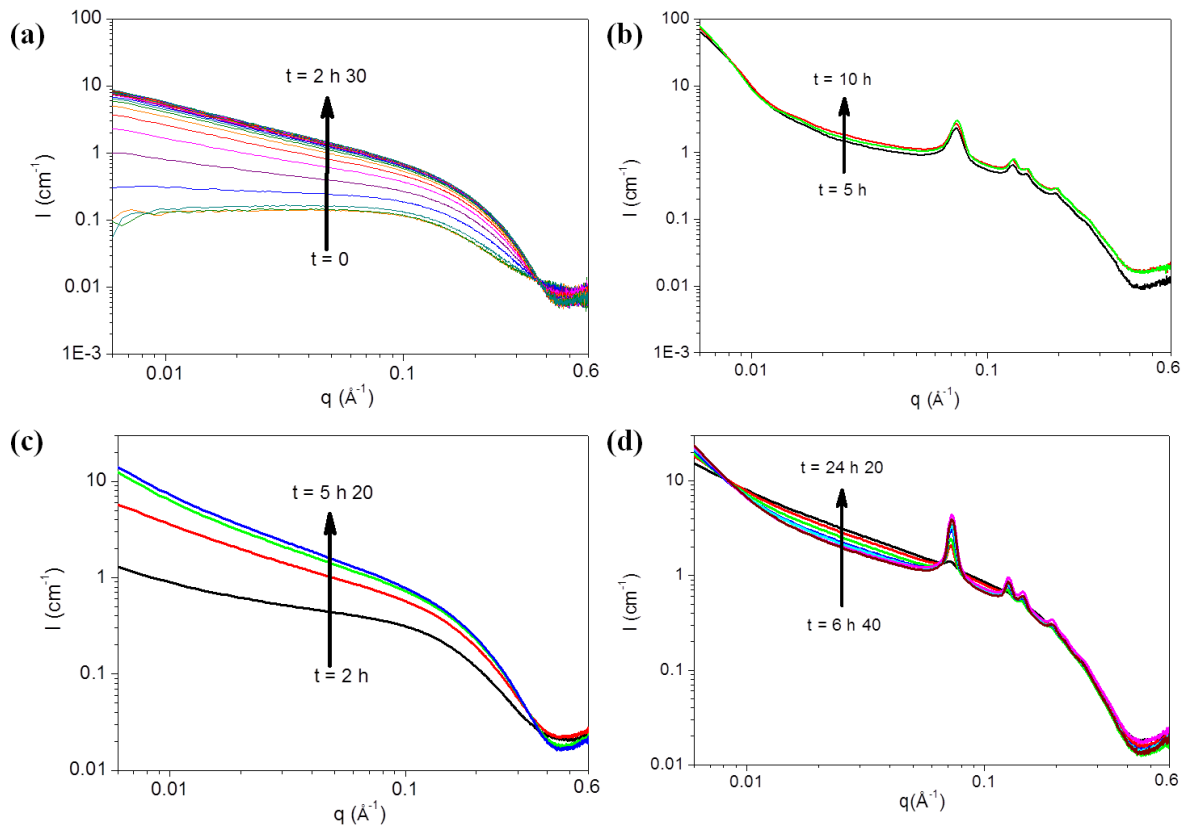


Figure 4-14 : Diagrammes de diffusion pour des temps de réaction compris entre (a) 0 à 2 h 30 et (b) 5 à 10 h à 40°C ; et entre (c) 2 et 5 h et (d) 7 et 24 h à 25°C.

3.2.2. Analyse quantitative des données SAXS

Le modèle utilisé pour le traitement des données expérimentales est celui présenté au chapitre 2, dont nous allons rappeler brièvement les principaux paramètres. L'intensité I est décomposée en quatre contributions :

$$I(q) = I_{NS}(q) + I_{NW}(q) + I_{Bragg}(q) + C \quad (4.1)$$

avec I_{NS} , I_{NW} , I_{Bragg} les intensités diffusées respectivement par les sphères, les fils et une phase organisée. C est une constante intrinsèque au montage.

3.2.2.1. Temps courts : croissance des objets

L'ajustement des diagrammes de diffusion à l'aide de ce modèle permet d'extraire des informations quantitatives sur les deux types d'objets présents (sphères et fils) : rayon, longueur, polydispersité et fraction volumique

Tout d'abord, dans le cas de la cinétique à 40°C, l'ajustement du profil de diffusion à $t = 0$ indique uniquement la présence de sphères ayant un diamètre de 1,7 nm et une large polydispersité (> 30 %). Les sphères plus larges (5 – 10 nm) apparaissant sur les grilles TEM (Figure 4-12 (a)) ne sont pas détectées par l'analyse SAXS, indiquant que leur fraction volumique en solution est très faible.

Dans la région des faibles q , un profil de diffusion supplémentaire suivant une loi en q^{-1} , est observé à partir de 20 min de réaction (Figure 4-15). Son intensité augmente jusqu'à 80 min, indiquant la présence de plus en plus de NWs en solution. Le diamètre des NWs, déduit des ajustements, est constant à 1,7 nm avec une polydispersité sur la distribution du diamètre de seulement 2 %, en bon accord avec les observations TEM. La longueur des NWs, supérieure à la gamme de taille accessible par SAXS (1 – 100 nm), a été fixée à une valeur effective de 100 nm pour tous les ajustements. Un exemple de l'ajustement des courbes SAXS est présenté dans la Figure 4-15 (a) pour un temps de réaction de 150 min.

De ces ajustements peuvent être déduites les fractions volumiques des sphères de diamètre 1,7 nm (Φ_S) et des NWs (Φ_{NW}). Leur évolution au cours du temps est représentée Figure 4-15 (b). Alors que la fraction volumique des sphères varie peu, celle des NWs n'augmente qu'après 20 min, en bon accord avec les observations TEM. Après 30 min, la fraction volumique des sphères atteint un maximum et de façon concomitante le taux de croissance des NWs est le plus élevé. Entre 80 et 150 min, l'intensité SAXS varie peu et est toujours ajustée par un mélange de petites sphères et de NWs avec des fractions volumiques quasiment constantes. Après 2 h 30, ces fractions sont égales à $\Phi_{NW} = 5,3 \times 10^{-5}$ et $\Phi_S = 1,8 \times 10^{-5}$ respectivement pour les fils et les sphères. Au vu de la précision de calibration des intensités SAXS, la fraction volumique totale $\Phi_{NW} + \Phi_S = 7,1 \times 10^{-5}$ est en bon accord avec la valeur de 10^{-4} attendue pour une solution de concentration $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Nous pouvons conclure que le rendement de la réaction est total dès 80 min. De plus, le rendement en fils est très élevé et correspond à environ 75 % de l'or introduit.

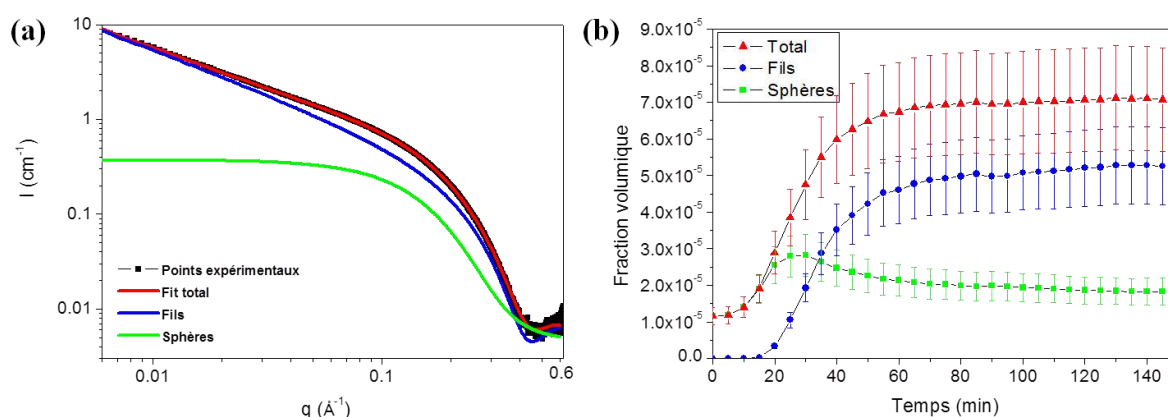


Figure 4-15 : (a) Comparaison entre le profil de diffusion observé après 150 min à 40°C (noir) et la courbe d'ajustement (rouge), sommant les contributions des NWs (bleu) et des sphères (vert). (b) Evolution des fractions volumiques des 2 populations.

L'analyse des courbes expérimentales s'effectue de la même manière pour la réaction à 25°C (Figure 4-16 (a)). L'ajustement du signal de diffusion après 2 h de réaction met en évidence la

seule présence de sphères de diamètre $2,1 \text{ nm}$ ayant une polydispersité de 20 %. Le profil de diffusion des fils s'ajoute ensuite au signal des sphères après 3 h 30 de réaction. Les fils présentent un diamètre de $1,7 \text{ nm}$ pour une polydispersité de 2 % comme à 40°C .

L'ajustement des courbes expérimentales permet également d'extraire les valeurs des fractions volumiques de sphères et de fils (Figure 4-16 (b)). La fraction volumique des sphères est globalement constante dans le temps autour de $\Phi_S = 2,5 \times 10^{-5}$. Cependant, la fraction volumique des fils ne cesse d'augmenter jusqu'à $\Phi_{NW} = 6,3 \times 10^{-5}$ après 5 h 20, conduisant à une fraction totale $\Phi_S + \Phi_{NW} = 8,2 \times 10^{-5}$, comparable à celle observée à 40°C .

La température de réaction n'altère donc ni le rendement final en nanofils (77 %), ni leur diamètre ($1,7 \text{ nm}$), seule la cinétique de croissance de ces objets est fortement ralentie.

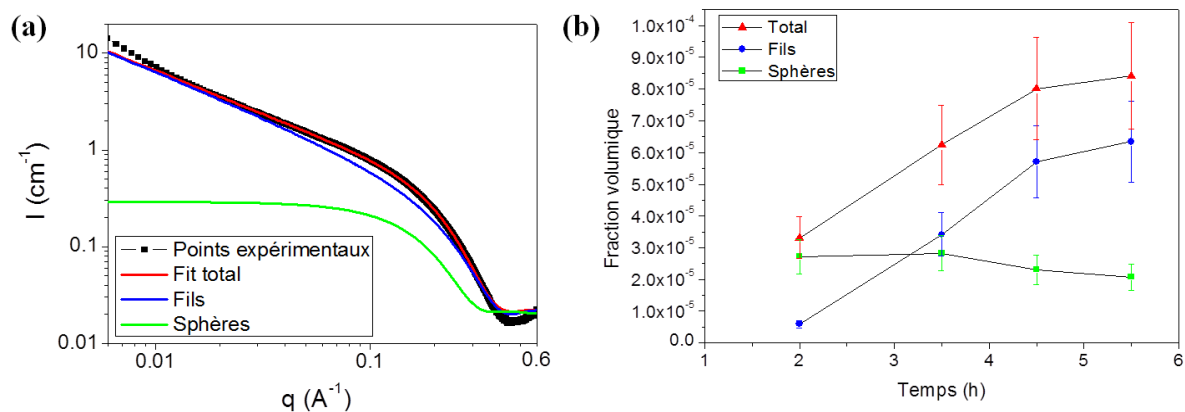


Figure 4-16 : (a) Comparaison entre le profil de diffusion observé après 5 h 20 à 25°C (noir) et la courbe d'ajustement (rouge) sommant les contributions des NWs (bleu) et des sphères (vert). (b) Evolution des fractions volumiques des 2 populations.

3.2.2.2. Mécanisme de croissance des fils

Considérant l'évolution des fractions volumiques (Figure 4-15 (b) et Figure 4-16 (b)), la croissance des fils observé en SAXS à 25°C et 40°C ne provient pas d'une consommation importante des sphères, leur fraction volumique restant quasi constante au cours du temps. De telles observations sont en contradiction avec un mécanisme de croissance par attachement orienté de sphères, proposé par H. Kura et al.³⁵ et N. Ravishankar et al.¹³ (cf. chapitre 1). En effet, la croissance des fils devrait alors s'accompagner d'une consommation des sphères de $1,7 \text{ nm}$ (Figure 4-17 (a)).

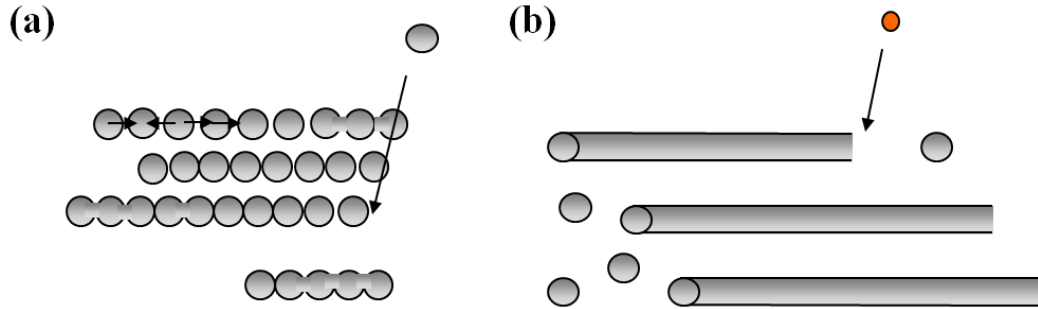


Figure 4-17 : Vue schématique de la croissance de fils (a) par attachement orienté de sphères, (b) par addition d'atomes (en rouge) sur des germes sphériques.

La légère diminution de la fraction volumique des sphères parallèlement à un taux de croissance des fils plus important, observé après 30 min (respectivement 3 h 30) à 40°C (25°C), peut indiquer que quelques sphères jouent le rôle de germes de croissance pour les fils (Figure 4-17 (b))⁶³. Cette hypothèse est appuyée par les diamètres identiques de 1,7 nm observés pour les sphères et les fils

3.2.2.3. Temps longs : auto-organisation des fils en solution

Alors qu'aucune différence significative n'est détectée sur les clichés TEM entre 3 et 28 h (Figure 4-12), quatre pics de Bragg supplémentaires sont observés sur les profils SAXS, indiquant la présence d'une organisation à grande échelle entre les nano-objets après quelques heures (Figure 4-14 (b) à 40°C et Figure 4-14 (d) à 25°C). La position de pics permet leur indexation et la détermination des paramètres de maille comme rappelé au Chapitre 2. 4.

Si on considère une phase dans laquelle les fils s'organisent parallèlement les uns aux autres et qu'ils adoptent une organisation hexagonale dans le plan perpendiculaire à leur longueur, le réseau peut être décrit comme une phase hexagonale 2D. Deux indices de Miller, h et k, suffisent alors à indexer les plans de cette phase.

Les distances réticulaires des plans (hk) sont données par la formule :

$$d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk)}} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \times \frac{1}{\sqrt{(h^2+k^2+hk)}} \quad (4.2)$$

où a est le paramètre de maille de la phase hexagonale, c'est-à-dire la distance centre à centre de deux fils adjacents (Figure 4-18).

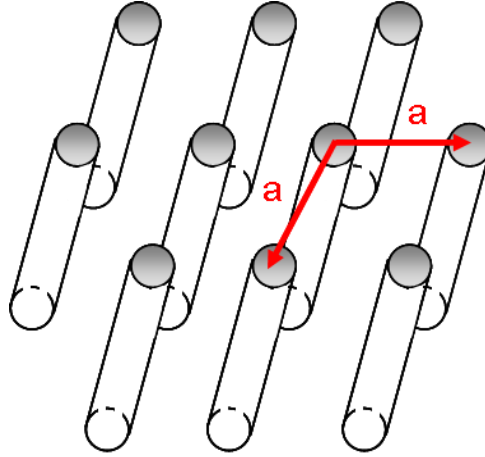


Figure 4-18 : Schéma d'une phase hexagonale 2D d'objets anisotropes. a est le paramètre de maille.

Pour cette phase on s'attend donc à des pics de Bragg pour les distances réticulaires suivantes :

$$d_{10} = \frac{\sqrt{3}a}{2} ; d_{11} = \frac{a}{2} ; d_{20} = \frac{\sqrt{3}a}{4} ; d_{21} = \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{7}} \quad (4.3)$$

Que l'on peut réécrire sous la forme :

$$d_{10} = \frac{\sqrt{3}a}{2} ; d_{11} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right) ; d_{20} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right) ; d_{21} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{7}} \right) \quad (4.4)$$

Soit après normalisation par la première distance d_{10} , on trouve une suite de distance réticulaire de la forme :

$$1 ; \frac{1}{\sqrt{3}} ; \frac{1}{\sqrt{4}} ; \frac{1}{\sqrt{7}} \quad (4.5)$$

Les valeurs des vecteurs de diffusion correspondant aux pics de Bragg suivront donc, après normalisation par q_{10} , la série $1 ; \sqrt{3} ; \sqrt{4} ; \sqrt{7}$.

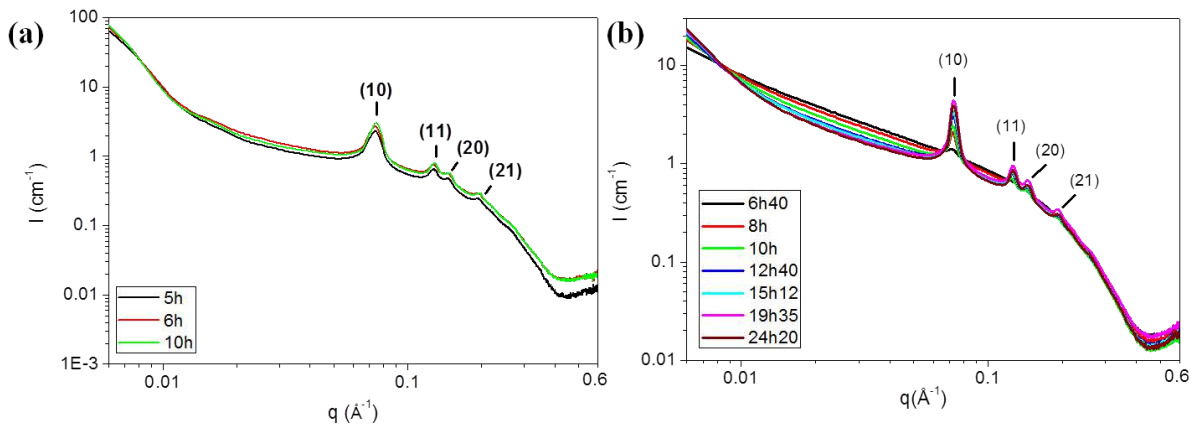


Figure 4-19 : Profils SAXS de la phase hexagonale des Au NWs à différents temps de réaction à (a) 40°C et (b) 25°C.

Expérimentalement, pour les deux températures de réaction, les positions des pics normalisés vérifient bien cette relation, caractérisant ainsi un ordre de position hexagonale bidimensionnelle dans le plan normal aux NWs (Figure 4-19). Le paramètre de maille de cette phase hexagonale est déterminé à $a = 9,7 \pm 0,1 \text{ nm}$ (respectivement $a = 9,9 \pm 0,1 \text{ nm}$) pour la réaction à 40°C (25°C).

La largeur des pics de Bragg nous permet d'estimer l'extension de ces phases hexagonales. Cette taille est de 64 nm après 5 h et de 73 nm au bout de 10 h. Ajoutée à l'augmentation de l'intensité aux petits angles (caractérisée par une faible oscillation proche de $q = 0,0015 \text{ \AA}^{-1}$) dû au phénomène de diffusion par les interfaces lisses (facteur de Porod présenté au Chapitre 2. 6), cela indique que ces phases hexagonales peuvent croître dans une morphologie de fibres allongées, avec un diamètre typique de 70 nm. Le signal SAXS obtenu sur le détecteur 2D étant isotrope, ces fibres sont orientées aléatoirement dans le capillaire, et ne résultent donc pas d'un processus d'agrégation sur les parois.

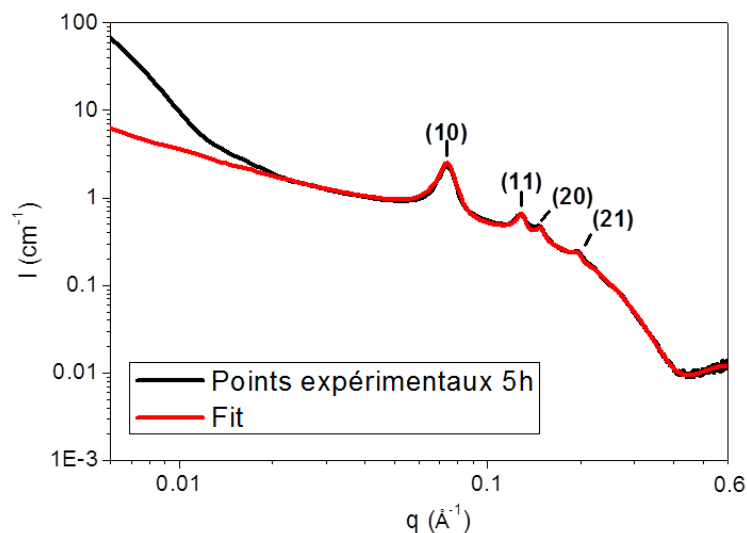


Figure 4-20 : Comparaison entre le profil de diffusion observé après 5h à 40°C (noir) et la courbe d'ajustement (rouge), sommant le signal de la phase hexagonale (I_{Bragg}) et de nanofils libres restant en solution (I_{NW}).

Un exemple d'ajustement du signal de diffusion présentant des pics de Bragg est présenté en Figure 4-22. Les courbes peuvent être ajustées par un modèle incluant la phase hexagonale des NWs (I_{Bragg}) en coexistence avec les NWs libres en solution (I_{NW}). On peut ainsi noter que le facteur de forme des NWs est identique pour les deux contributions, avec un diamètre de $d = 1,7 \pm 0,05 \text{ nm}$ constant au cours du temps, indiquant que le même type de NWs est présent en solution et à l'intérieur de la phase hexagonale. Quantitativement, la fraction volumique des NWs libres est trouvée égale à $3,0 \times 10^{-5}$ après 10 h, correspondant à une proportion de 60 % des NWs, les autres 40 % étant organisés à l'intérieur de la phase hexagonale.

Etant donné que le diamètre d des NWs dans la phase hexagonale et que le paramètre a de la phase hexagonale ont été caractérisés respectivement à $d = 1,7 \pm 0,05 \text{ nm}$ et $a = 9,7 \pm$

0,1 nm, la distance inter-fil dans le plan normal aux fils peut être calculée par $(a - d) = 8 \text{ nm}$ (Figure 4-21). L'oleylamine ayant une longueur de 2,05 nm⁵⁸, la distance inter-fil correspondrait donc à environ quatre molécules d'oleylamine (OY) ou de sa forme cationique (OY⁺). La phase hexagonale pourrait ainsi être décrite comme une assemblée parallèle de Au NWs de diamètre 1,7 nm enrobés d'une double couche oleylamine / oleylammonium (Figure 4-21).

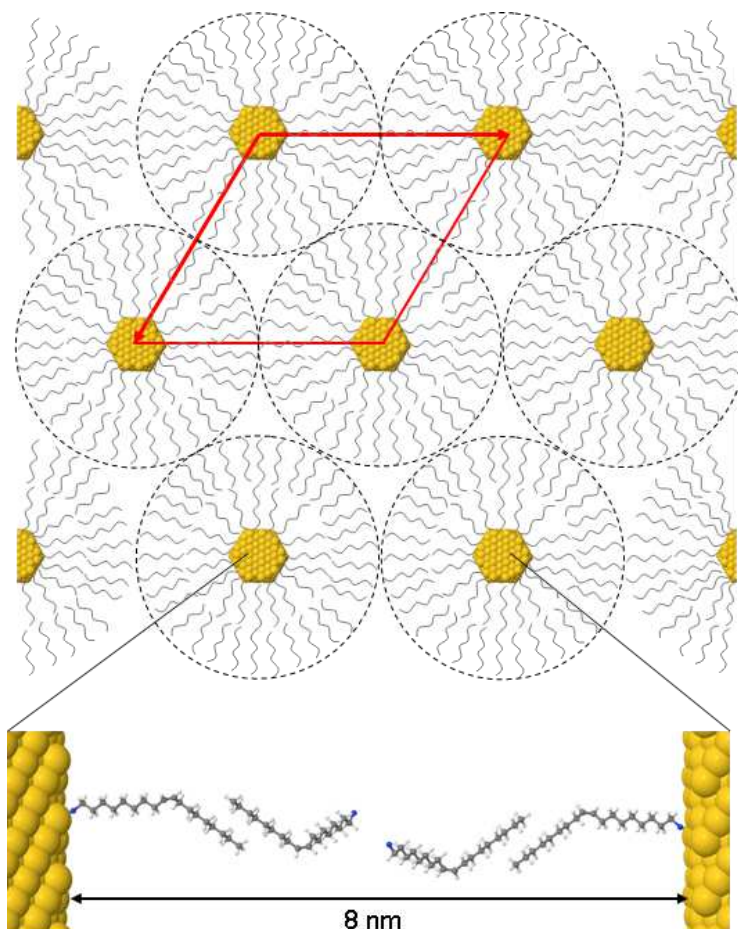


Figure 4-21 : Vue schématique de la phase hexagonale dont une maille élémentaire est représenté par les flèches. Nous avons considéré des NWs de 1,7nm avec une section hexagonale, suivant les travaux de A. Roy et al.⁶⁴. La double couche autour de chaque nanofil est représentée par les cercles pointillés. Un arrangement possible des 4 molécules OY et/ou OY⁺ est représenté en insert. Seul un type d'isomère, correspondant aux molécules complètement étirées, est représenté.

L'autre hypothèse permettant d'expliquer une si grande distance inter-fils, consistant en une simple couche de ligands à la surface des NWs et des espaces vides remplis par le solvant, a été écartée en raison de l'importante distance inter-fils observée en TEM. Ainsi des distances comprises entre 5 et 6 nm sont observées sur des assemblées de NWs parallèles (Figure 4-22). Or, le dépôt des fils sur la grille de microscopie s'accompagne de l'évaporation du solvant. Ainsi, pour des NWs enrobés d'une seule couche de ligands, des distances inter-fils comprises entre 2 et 4 nm seraient attendues en fonction du degré d'inter-digitation des chaînes alkyles⁶⁵.

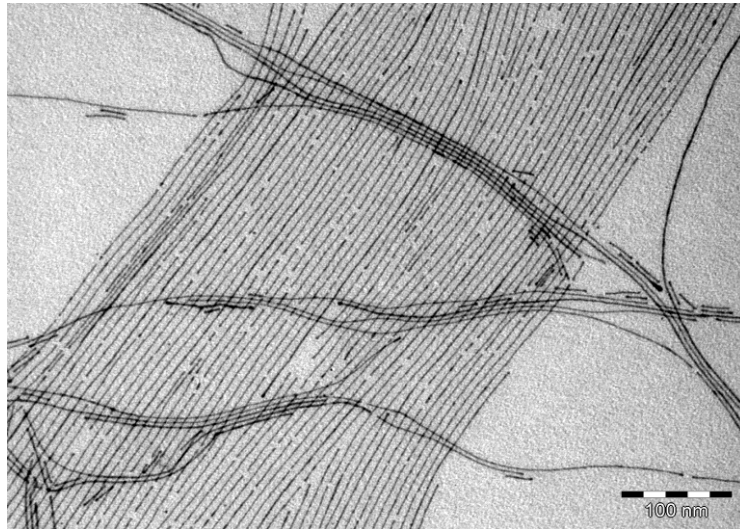


Figure 4-22 : Cliché TEM d'assemblée de NWs obtenue après évaporation du solvant.

3.2.2.4. Discussion sur l'organisation des fils en phase liquide

Les phases hexagonales de nano-objets anisotropes en solution comme l'ADN ⁶⁶, les nanotubes de carbone ⁶⁷ ou les virus ⁶⁸, ainsi que des auto-organisations de bâtonnets et de fils inorganiques ont déjà été caractérisées par SAXS ⁶⁹ ou par TEM ³⁶. Cependant, la caractérisation d'une phase hexagonale de nanofils métalliques en solution est, à notre connaissance, une première.

Notre étude in-situ révèle que la nucléation de la phase hexagonale requiert une durée d'incubation de presque 3 h après la formation des NWs. Or, B. Abécassis et al. ⁷⁰ ont montré que, pour une fraction volumique similaire, quelques secondes seulement étaient nécessaires à l'auto-organisation de NPs sphériques d'or de 11,6 nm. Une telle différence peut être expliquée par la nécessité, en plus de la diffusion des fils vers les germes cristallisés, d'une orientation préalable de ces fils. Cette étape supplémentaire par rapport à la cristallisation d'objets isotropes tels que les sphères pourrait expliquer la dynamique plus lente de nucléation / croissance en solution des super cristaux.

Face à des phénomènes de cristallisation en solution, il est important de s'interroger sur les forces responsables afin de pouvoir éventuellement moduler les super-cristaux obtenus. La formation de réseaux de NPs résulte d'un délicat équilibre entre les forces attractives et répulsives ^{54,55}. Dans la plus part des cas, une forte attraction entre NPs, de type force de Van der Waals, joue un rôle moteur dans l'auto-organisation. Cette force croît avec la polarisabilité et le diamètre des NPs. Dans de tels réseaux, l'inter-digitation des ligands mène généralement à de courtes distances inter-particulaires ^{71,72}. D'autres effets peuvent cependant être responsables d'organisation de NPs. Ainsi, dans le cas de solutions aqueuses de nanoparticules anisotropes chargées avec une forte répulsion électrostatique, les effets entropiques entraînent des organisations parallèles avec un comportement de type cristal

liquide ⁷³. Récemment, des organisations de polyèdres d'argent ont été obtenues en jouant sur les phénomènes de déplétion ⁵⁴.

Dans notre cas, les ordres de grandeur du diamètre et de la distance inter-fils, qui est assurée par la double couche de ligand autour de chaque nanofil, soulèvent la question de la force motrice de cette auto-organisation. En considérant que le rayon d'un fil ($R = 0,85 \text{ nm}$) est plus petit que la distance inter-axiale ($a = 9,7 \text{ nm}$) et est négligeable comparé à la longueur d'un fil ($L = 1000 \text{ nm}$), *i.e.* $R \ll a \ll L$, l'énergie de Van der Waals entre deux NWs parallèles peut être approximée par l'équation ^{74,75} :

$$E_{vdW} = -\frac{3A}{8\pi} \frac{(\pi R)^4}{a^5} L \quad (4.6)$$

Où A est la constante de Hamaker égale à $75k_B T$ pour une interaction Au-Hexane-Au ^{76,77}, menant à $E_{vdW} = -5,3k_B T$. Cette valeur, qui pourrait sembler faible, est cependant du même ordre de grandeur que pour des réseaux de NPs sphériques ⁵⁵.

Si le résultat précédent était attendu, à savoir que les forces de Van der Waals étaient probablement responsables de l'attraction des NWs, la distance inter-fils de 8 nm n'en reste pas moins surprenante. En effet, sous l'effet de cette attraction, des distances plus courtes auraient pu être attendues. Or, pour des distances inter-fils inférieure à deux doubles couches d'oleylamine/oleylammonium pleinement étendue, correspondant à $4 \times 2,05 \text{ nm} = 8,2 \text{ nm}$, les forces de répulsion stérique apparaissent. Dans notre cas, cette répulsion stérique pourrait être responsable de la stabilisation de la phase hexagonale.

4. Conclusion

Après une rapide étude paramétrée de la synthèse de nanofils dans l'hexane en présence d'oleylamine et de triisopropylsilane comme agent réducteur, une étude mécanistique couplant un suivi ex-situ TEM et in-situ SAXS a été menée. Cette étude a permis de suivre la croissance des NPs (fils et sphères) en solution. Contrairement aux précédentes études reportées dans la littérature, un rendement en fils a pu être quantifié par mesure SAXS. Ce rendement est très supérieur au rendement de 2,4% obtenu dans le cadre d'une croissance de fils en présence de phase lamellaire (reportée au chapitre 3).

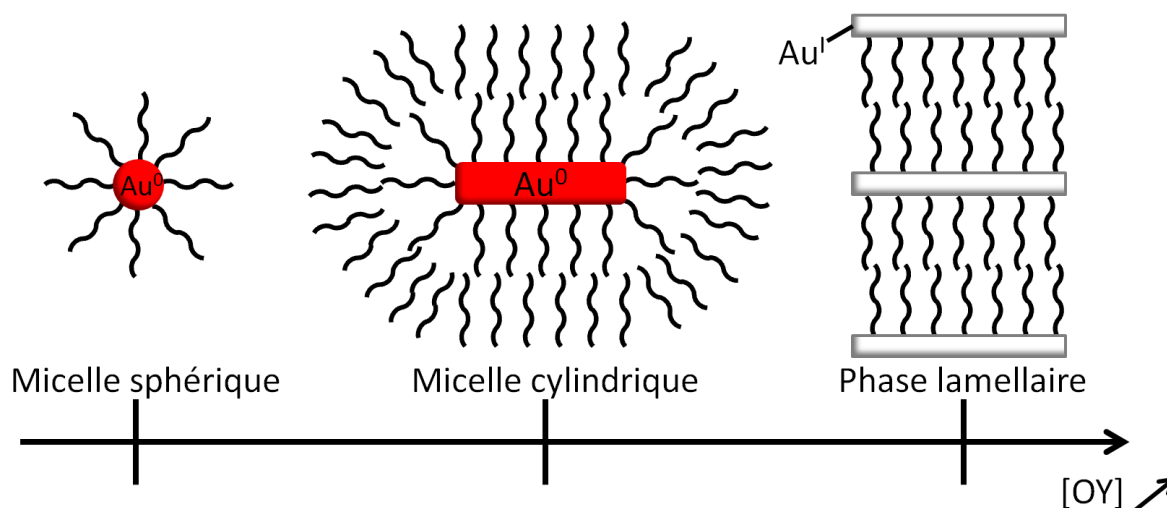
Concernant le mécanisme de croissance de ces objets ultrafins, l'hypothèse d'une croissance par attachement orienté de sphères préformés peut être écartée. Les sphères apparaissent plutôt comme un sous produit de la synthèse, pouvant jouer le rôle de germes de croissance. D'autre part, l'analyse SAXS a mis en avant une organisation des Au NWs en phase hexagonale, dans laquelle l'importante distance inter-fils suggère une stabilisation des NWs par une double couche oleylamine / oleylammonium.

Chapitre 5. Conclusion de la partie A

Dans cette partie du manuscrit, nous avons étudié deux mécanismes de croissance de nanofils d'or grâce à des études couplées ex-situ TEM et in-situ SAXS. Ces études ont permis de mettre en avant une croissance dépendante de la concentration en oleylamine initialement introduite (OY).

La première étude (chapitre 3) a montré que dans l'OY pure se forme une phase lamellaire [OY-Au^ICl]. Contrairement à ce qui avait été proposé dans certains articles, cette phase ne semble pas jouer de rôle dans le contrôle morphologique. Elle serait même, au contraire, défavorable à leur formation en ralentissant fortement la croissance de l'or. Dans la deuxième étude nous avons fait varier la concentration d'OY en utilisant l'hexane comme solvant (chapitre 4). Nous avons montré qu'une faible concentration d'OY mène à la formation de sphères, une concentration intermédiaire à celle de fils et finalement une forte concentration rejoint les conditions du chapitre 3 avec la formation d'une phase lamellaire (cf. schéma ci-dessous).

L'étude SAXS a montré sans ambiguïté une double couche stabilisante autour des fils qui cristallisent en phase hexagonale. Les analyses XPS et RMN du solide montrent que la stabilisation des Au NWs purifiés est assurée de façon égale par l'oleylamine et le chlorure d'ammonium. Cette double couche stabilisante est très probablement présente aussi à la surface des fils dispersés en solution. Ce type de stabilisation chargée rappelle la double couche de CTAB, récemment caractérisée par SANS ⁷⁸, à la surface de nanobâtonnets d'or dans l'eau.



La dépendance de la forme des nanoparticules avec la concentration en oleylamine initialement introduite rappelle le diagramme de phase de tensio-actifs tels que le CTAB dans des milieux aqueux ⁷⁹ et la concentration micellaire critique associée à la transition de micelles sphériques à cylindriques. Toutes ces observations suggèrent donc que la croissance unidimensionnelle doit être interprétée par un mécanisme de croissance au sein de micelles dont la nature peut changer en fonction des conditions expérimentales.

Partie B : Caractérisation, Dépôt, Connexion et Propriétés de
transport électronique de nanofils d'or

Chapitre 1. Propriétés de transport électronique de nano-objet(s) métallique(s)

Sommaire

1. Généralités sur le transport électronique quasi-1D	104
1.1. Etats électroniques d'un système 1D	104
1.1.1. Gaz d'électrons libres dans un système 1D.....	104
1.1.2. Application au confinement cylindrique	105
1.2. Différents régimes de transport dans les systèmes quasi 1D	107
1.2.1. Longueurs caractéristiques	107
1.2.2. Régime balistique : conductance dans un système parfait	107
Remarque : Introduction de centres diffuseurs	108
1.2.3. Régime diffusif dans les systèmes (quasi)-1D	109
Remarque : Effets de cohérence de phase	111
1.2.4. Régime de conduction par saut d'électrons.....	111
1.2.5. Effet des interactions électroniques.....	112
1.2.5.1. Transport dans un nano-objet isolé : Blocage de Coulomb	112
1.2.5.2. Transport dans un système métallique 1D couplé à des électrodes	113
2. Transport électronique dans des assemblées de nano-objets faiblement couplés	114
2.1. Transport électronique sous faible tension de polarisation	114
2.2. Transport électronique sous forte tension de polarisation.....	116
3. Le transport électronique dans les nanofils d'or ultrafins	117
3.1. Mise en évidence d'un transport électrique de type Liquide de Tomonaga-Luttinger	118
3.2. Manifestation du blocage de Coulomb dans le transport électronique	119
3.3. Rôle des fluctuations thermiques aux interfaces nanofils-électrodes.....	120
4. Conclusion.....	120

L'étude du transport électronique est un sujet vaste et complexe. Il s'agit de décrire la réponse de particules chargées susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un champ électrique, d'un gradient thermique, ou encore d'un champ magnétique et interagissant à la fois avec le réseau

crystallin et avec elles-mêmes. Différents régimes de transport de charges peuvent être énumérés en fonction de leur densité, de leur répartition en énergie, de la nature et la densité de défauts, des dimensions du matériau ou bien encore des écrantages électrostatiques. Parmi les régimes les plus communément observés, il est possible de citer les régimes balistiques pour les systèmes (quasi)-parfaits souvent de dimensions réduites, les régimes diffusifs avec ou sans correction quantique due au caractère ondulatoire des électrons, les régimes thermiquement activés, ou bien des régimes combinant l'activation thermique et l'effet tunnel tels que la conduction par sauts d'électrons entre sites localisés. Lorsque l'on réduit les dimensions du matériau, il convient de considérer également les effets de confinement quantique et les effets de corrélations électroniques naturellement renforcées aux faibles dimensions. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons succinctement les différents régimes de transports utiles à la compréhension du transport électronique dans les systèmes (quasi)-unidimensionnels. Une seconde section abordera les mécanismes de transport de charges dans des nano-objets métalliques isolés ou assemblés, stabilisés par des barrières organiques isolantes. Enfin, seront exposées dans une dernière partie les propriétés de transport électronique des nanofils d'or recensées dans la littérature.

1. Généralités sur le transport électronique quasi-1D

En premier lieu, nous présenterons, dans cette partie, la distribution en énergie des électrons confinés dans une structure 1D. Nous proposons, ensuite, une description rapide des différents régimes de transport observables dans les systèmes quasi-unidimensionnels (1D), pour lesquels les longueurs caractéristiques du transport sont grandes par rapport aux dimensions latérales de l'objet. Ce paragraphe est, pour partie, inspiré des livres « Electronic transport in mesoscopic system »⁸⁰, « Transport in Nanostructures »⁸¹ et « Current at the nanoscale »⁸².

1.1. Etats électroniques d'un système 1D

1.1.1. Gaz d'électrons libres dans un système 1D

Un système à une dimension (1D) confine les électrons selon deux directions de l'espace, suivant la relation $L_x, L_y \ll L_z$. Les électrons sont alors libres de se propager uniquement suivant la direction z , et ils sont confinés par des potentiels $U_x(x)$ et $U_y(y)$. L'équation de Schrödinger indépendante du temps peut alors s'écrire :

$$\left[\frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U_x(x) + U_y(y) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.1)$$

De laquelle découle la fonction d'onde électronique :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L_z}} e^{ik_z z} \chi_{n_x}(x) \varphi_{n_y}(y) \quad (1.2)$$

où le vecteur d'onde vaut $\vec{k} = 2\pi(0, 0, \frac{n_z}{L_z})$.

De ces équations, il est possible de déterminer l'expression de l'énergie de dispersion, également appelée énergie de bande, $E(k)$ à 1D :

$$E(k) = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (1.3)$$

où ε_{n_x} et ε_{n_y} sont les niveaux d'énergies définis respectivement par les potentiels de confinement $U_x(x)$ et $U_y(y)$. Le confinement des électrons selon deux directions de l'espace entraîne donc une quantification des niveaux d'énergie correspondants.

La densité d'états (DOS), $n(E)$, pour une sous-bande est déduite de l'énergie de bande à 1D en considérant que $n(E)dE = 2n(k)dk$. On déduit :

$$n(E') \propto 1/\sqrt{E'} \quad (1.4)$$

où $E' = E(k) - \varepsilon_{n_x} - \varepsilon_{n_y}$. La Figure 1-1 montre que la DOS pour une somme de sous-bandes 1D présente une divergence à chaque bas de sous-bande, appelée singularité de van Hove. Cette divergence est une particularité forte des systèmes 1D qui conditionne leurs propriétés électroniques.

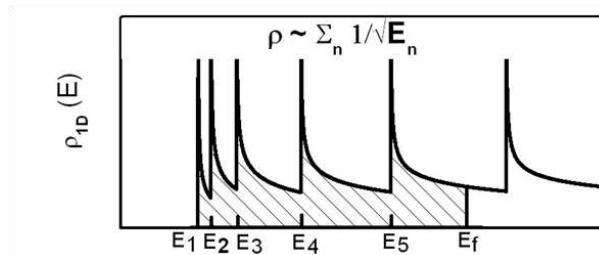


Figure 1-1 : DOS en fonction de l'énergie pour un gaz d'électrons à 1D (section carrée) avec des conditions aux limites infinies. L'aire achurée correspond aux états électroniques occupés en dessous l'énergie de Fermi (E_F).

Les niveaux d'énergie ε_{n_x} , ε_{n_y} et les fonctions d'onde $\chi_{n_x}(x)$, $\varphi_{n_y}(y)$ des états électroniques, respectivement dans les directions x et y , sont des valeurs et des fonctions propres de l'équation de Schrödinger selon les potentiels de confinement $U_x(x)$ et $U_y(y)$. Dans le cas général présentant des potentiels de confinement arbitraires, il n'existe pas de solution analytique. C'est pourquoi nous présentons dans la partie suivante un exemple de solution dans le cas particulier d'un potentiel de confinement cylindrique.

1.1.2. Application au confinement cylindrique

La solution analytique de l'équation de Schrödinger pour un potentiel de confinement cylindrique peut aisément être reliée aux nanofils métalliques. On pose alors :

$$U(x, y) = \begin{cases} +\infty, & x^2 + y^2 > R^2 \\ 0, & x^2 + y^2 \leq R^2 \end{cases} \quad (1.5)$$

où R est le rayon du cylindre.

La résolution de l'équation de Schrödinger dans le système de coordonnées cylindrique (ρ, ϕ, z) permet de déterminer les expressions de la fonction d'onde totale et les niveaux d'énergie de bande correspondants^{83,84} :

$$\psi(\rho, \phi, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi L_z}} e^{ik_z z} e^{im\phi} J_m(j_{m,p} \frac{\rho}{R}) \quad (1.6)$$

$$E_{m,p} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{j_{m,p}^2}{R^2} + k_z^2 \right) \quad (1.7)$$

Les solutions dépendent des fonctions de Bessel $J_m(k_{m,p}, \rho)$ (cf. Annexes) telle que $k_{m,p}R = j_{m,p}$, où $j_{m,p}$ est le $p^{\text{ième}}$ zéro de la fonction de Bessel de première espèce d'ordre m . La Figure 1-2 présente les énergies des sous-bandes pour les 10 premiers zéros de la fonction de Bessel dans le cas d'un gaz d'électrons confiné dans un cylindre infini de 1,5 nm de diamètre, par analogie avec les NWs d'or étudiés par la suite. Nous représentons également le niveau de Fermi de l'or massif, à titre indicatif, pour indiquer le nombre de sous-bandes approximativement peuplées, ici ~ 20 . En toute rigueur, notons que ces sous-bandes, à l'exception de la première sous-bande, présentent une dégénérescence orbitale de degré 2, imposée par la géométrie cylindrique. Le nombre total de sous-bandes 1D peuplées (N) sous le niveau de Fermi peut aussi simplement être approché en comparant la section du fil, S le diamètre, à λ_f la longueur d'onde au niveau de Fermi. Ici, on déduit :

$$N \approx \text{int} \left(\pi \frac{S}{\lambda_f^2} \right) \quad (1.8)$$

Un transport de charge est qualifié de strictement 1D lorsqu'il est uniquement défini par une seule sous bande peuplée, sans composante du vecteur d'onde transverse. Dans le cas d'un NW métallique, même pour des diamètres extrêmes de 1,5 nm, notre régime de transport sera qualifié de quasi-1D, puisqu'un petit nombre de sous-bandes sont impliquées avec des écarts en énergie entre sous-bande autour de 150 meV.

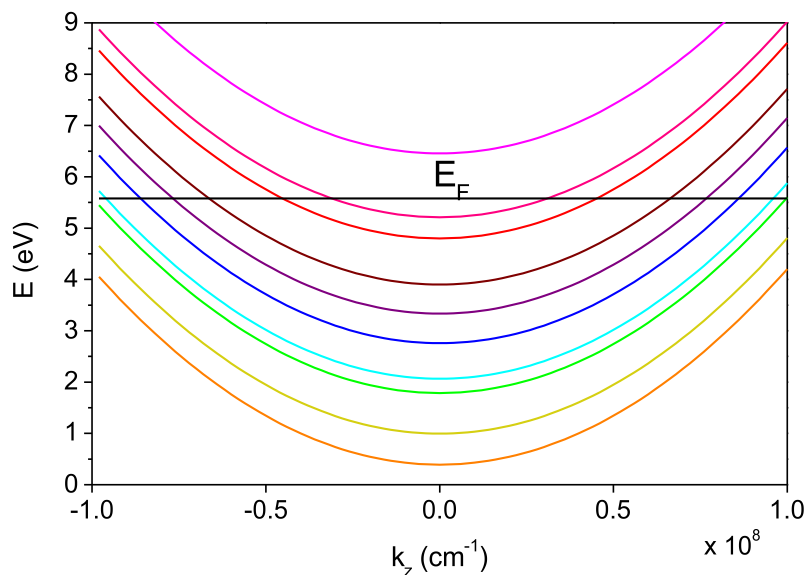


Figure 1-2 : Structure des bandes d'énergie pour un cylindre métallique de 1,5 nm de diamètre. $E_F \approx 5,5$ eV est l'énergie au niveau de Fermi pour l'or massif.

1.2. Différents régimes de transport dans les systèmes quasi 1D

1.2.1. Longueurs caractéristiques

Les relations entre les dimensions du système et les longueurs caractéristiques du transport permettent de définir le régime de conduction. Ces longueurs caractéristiques sont principalement le libre parcours moyen élastique L_e et la longueur de cohérence de phase L_φ . Ces longueurs dépendent du type de collisions élastique ou inélastique pouvant affecter la trajectoire de l'électron. Une collision élastique affecte seulement le sens et/ou la direction de l'impulsion de l'électron, et laisse son énergie inchangée. Tandis qu'une collision inélastique affecte également la phase de l'électron ainsi que la norme de l'impulsion.

Le libre parcours moyen élastique est relié au temps de relaxation de l'impulsion τ_e sous l'effet de collisions élastiques. Il est défini par $L_e = v_F \tau_e$ où v_F est la vitesse de Fermi. En première approximation, c'est la distance entre deux collisions élastiques.

La longueur de cohérence de phase L_φ est définie à partir du temps de relaxation de phase τ_φ , temps entre deux collisions inélastiques, impliquant une modification de l'énergie et donc de la norme du vecteur d'onde de l'électron. En régime diffusif, quand $\tau_\varphi > \tau_e$, L_φ est définie par $L_\varphi = \sqrt{D\tau_\varphi}$ où D est le coefficient de diffusion égal à $D = v_F^2 \tau_e / d$, où d est la dimensionnalité du système. Lorsque la longueur de cohérence de phase est grande devant le libre parcours moyen élastique, généralement à basse température et pour des systèmes faiblement ou modérément diffusif, la cohérence de phase est responsable de mécanismes d'interférences quantiques entre trajectoires électroniques qui affectent le transport de charge.

1.2.2. Régime balistique : conductance dans un système parfait

Un conducteur balistique est un conducteur dans lequel aucun phénomène de diffusion ne se produit. Cela requière des systèmes sans défaut, souvent de dimension réduite, sondés à basse température. Malgré l'absence de dissipation d'énergie, nous allons rappeler, sur la base du formalisme de Landauer, que la résistance d'un conducteur balistique est non nulle et localisée aux contacts. En effet, dans les contacts de taille macroscopique, le courant est porté par une infinité de modes transverses, mais au sein du conducteur mésoscopique seulement un nombre limité de sous bandes portent ce courant. Cela entraîne une redistribution du courant à l'interface et induit une résistance au contact.

Considérons un système balistique quasi-1D caractérisé par N canaux de conduction (N sous-bandes 1D) et de longueur L relié à deux réservoirs (contacts) portés à des potentiels chimiques μ_1 et μ_2 tels que $\mu_1 - \mu_2 = eV$, V étant la tension de polarisation (Figure 1-3). Les contacts sont supposés « parfaits », avec un coefficient de transmission égal à 1. Par conséquent, tous les électrons de vecteur d'onde $+k$ ($-k$) proviennent uniquement du réservoir de gauche (droite) et ces états se dépeuplent uniquement dans le réservoir de droite (gauche). L'application d'un potentiel μ_1 (μ_2) sur l'électrode de gauche (droite) va donc induire une modification du quasi niveau de Fermi des électrons de vecteur d'onde positif

(négatif). Le courant en résultant n'est alors porté que par les états de vecteurs d'onde positifs compris entre μ_1 et μ_2 et s'écrit :

$$I = \frac{e}{L} \int_{\mu_2}^{\mu_1} v(E) n(E) dE \quad (1.9)$$

où $n(E)$ est la densité d'état en énergie à une dimension définie par $n(E) = \frac{N \partial k_{\alpha} L}{\pi \partial E}$ (en tenant compte du spin), comme :

$$v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \Rightarrow I = \frac{2eN}{h} (\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e^2 N}{h} V \quad (1.10)$$

Nous déduisons l'expression quantifiée de la conductance :

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2 N}{h} = N G_0 \quad (1.11)$$

avec $G_0 = \frac{2e^2}{h} = 7,75 \times 10^{-5} S$, le quantum de conductance. La conductance d'un nanofil d'or de diamètre $1,5 \text{ nm}$ en régime balistique serait donc égale à $\sim 2 \times 10^{-3} S$, soit $R \approx 0,5 \text{ k}\Omega$, avec $N \sim 20$. On notera que la conductance est indépendante de la longueur du système, rompant la loi d'Ohm.

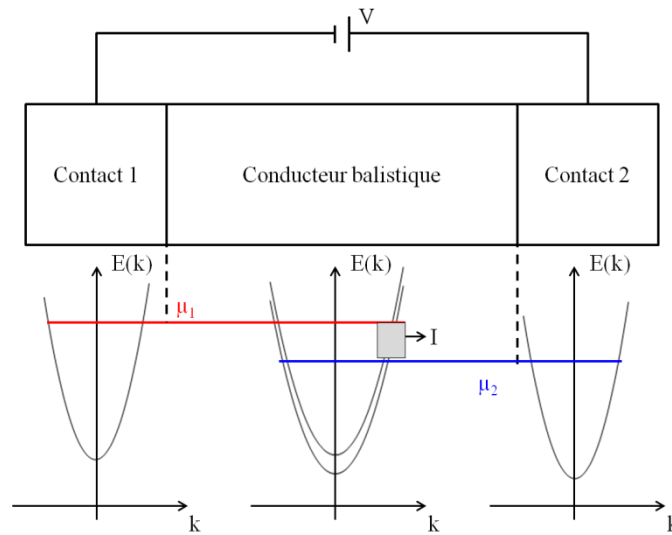


Figure 1-3 : Schéma d'un conducteur balistique connecté à deux contacts : Structure de bande électronique : la densité d'états est à 3D pour les contacts. L'exemple montre un système possédant deux sous-bandes 1D de conduction peuplées au niveau de Fermi.

Remarque : Introduction de centres diffuseurs

Le formalisme de Landauer peut être adapté à la description du transport électronique dans un système non parfait. En présence d'un défaut (Figure 1-4), caractérisé par un coefficient de transmission T , le courant peut s'écrire :

$$I = T I_1 - T I_2 = eT \int_{\mu_2}^{\mu_1} v(E) D(E) dE = \frac{2eN}{h} T (\mu_2 - \mu_1) \quad (1.12)$$

D'où :

$$G = \frac{2e^2}{h} NT = G_0 NT \quad (1.13)$$

La résistance R s'écrit alors :

$$R = \frac{h}{2e^2 NT} = \frac{h}{2e^2 N} + \frac{h}{2e^2 N} \frac{1-T}{T} \quad (1.14)$$

Le premier terme représente la résistance de contact dû au changement brusque du nombre de canaux. Le deuxième terme est la résistance intrinsèque du système.

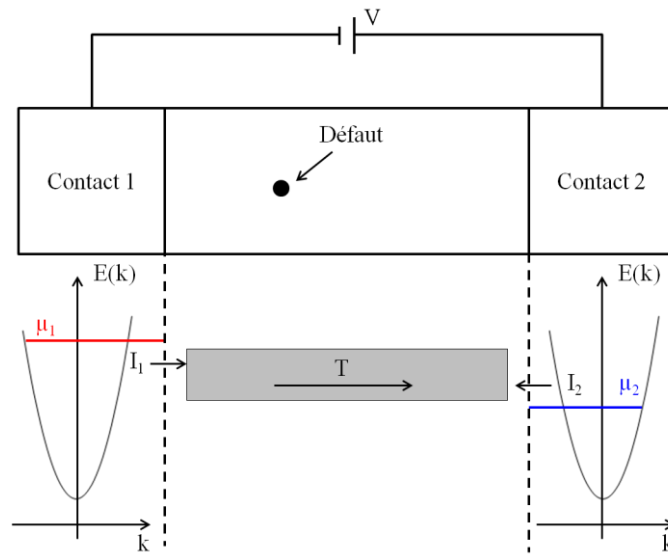


Figure 1-4 : Schéma de principe d'un système non parfait présentant un défaut entre deux contacts.

En présence de plusieurs défauts, de coefficient de transmission T , en série le long du conducteur, il est possible de montrer que le rapport $\frac{1-T}{T}$ est additif pour des électrons incohérents, cela conduit à une nouvelle expression de la conductance :

$$G \cong G_0 N \frac{l_e}{L+l_e} \quad (1.15)$$

Où l_e est la distance moyenne entre 2 défauts.

1.2.3. Régime diffusif dans les systèmes (quasi)-1D

Le régime diffusif, dit semi-classique, de conduction électronique s'applique lorsque trois conditions sont respectées. Le temps de relaxation de la phase τ_φ doit être inférieur au temps de relaxation de l'impulsion τ_e , $\tau_\varphi < \tau_e$. Les électrons sont alors incohérents et les processus d'interférences entre les différentes trajectoires électroniques n'ont pas à être pris en compte. Ensuite, il est nécessaire que $L_e \ll L$, c'est-à-dire que le libre parcours moyen des électrons soit bien inférieur à la longueur du système. Enfin, le critère de Ioffel-Reggel doit être respecté, c'est-à-dire $L_e k_F \gg 1$. Cette condition signifie que le libre parcours moyen est plus grand que la longueur d'onde de Fermi. Dans le cas contraire, des phénomènes

importants de localisation électronique apparaissent et une description quantique devient alors nécessaire.

L'approche semi-classique combine la description classique des forces en présence ($\sum \vec{F} = m\vec{a}$) et la description quantique de l'électron assimilé à un paquet d'onde caractérisé par une vitesse de groupe :

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m} \quad (1.16)$$

Le taux d'occupation des électrons d'un niveau d'énergie E est défini par une distribution de Fermi-Dirac :

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (1.17)$$

Sous l'effet d'un champ électrique, il s'établit une nouvelle distribution en énergie des électrons $f(E)$ définie par l'équation de Boltzmann :

$$\left. \frac{df}{dt} \right|_{col} = \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\vec{F}}{\hbar} \quad (1.18)$$

Le gain en énergie cinétique est « stabilisé » par les collisions subies par les électrons caractérisés par un temps de relaxation τ . On déduit une distribution de Fermi-Dirac à l'équilibre décalée en énergie et dans l'espace des phases selon la direction d'application du champ électrique (Figure 1-5) :

$$f(k) = f_0(k - k_d) \quad (1.19)$$

avec $k_d = -eE\tau/\hbar$.

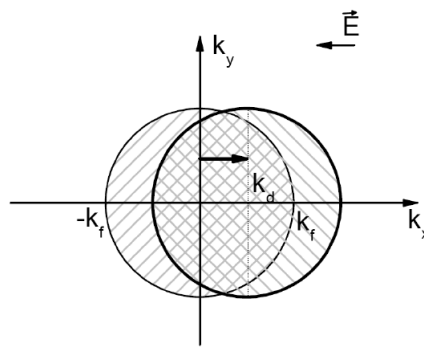


Figure 1-5 : Evolution de la distribution de Fermi-Dirac sous l'influence d'un champ électrique \vec{E} (d'après ⁸⁰).

La densité de courant s'écrit alors :

$$\vec{j} = -e \int_{E(-k_f+k_d)}^{E(k_f+k_d)} f(E) \vec{v}(E) n(E) d^3k = -\frac{e^2}{\Omega} \vec{E} \int (v_{k_x})^2 \tau(\vec{k}) \frac{df_0}{dE} n(k) d^3k \quad (1.20)$$

A 1D, on déduit :

$$G = \frac{2e^2}{h} \times \frac{l_e}{L} \quad (1.21)$$

avec $l_e = v_F \times \tau$.

Remarque : Effets de cohérence de phase

Lorsque l'électron conserve sa phase sur des distances grandes par rapport à la distance entre deux collisions élastiques, il convient de prendre en compte la cohérence de phase de l'électron sur le transport électronique.

Celle-ci se manifeste différemment en fonction du taux de désordre dans le matériau. Pour un système faiblement diffusif, lorsque $L_\varphi > L_e$, il apparaît des trajectoires électroniques fermées le long desquelles les électrons interfèrent constructivement. Cela « localise » faiblement les électrons à leur position initiale et conduit à une augmentation de la résistance, généralement à basse température. Ce régime de localisation faible se décrit en ajoutant un terme quantique à la conduction classique du système. A 1D, défini par $L_\varphi > d$, on a :

$$G = G_{classique} - \frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi}{L} \quad (1.22)$$

Avec $L_\varphi < L$ et $G_{classique}$ est définie par l'équation 1.18 (Boltzmann).

Les mécanismes d'interférences quantiques peuvent aussi se produire entre trajectoires reliant deux contacts. Auquel cas, le spectre d'interférences dépend précisément de la configuration de désordre dans le système. Dans les conducteurs mésoscopiques, cela explique les fluctuations de la valeur de la conductance en fonction du désordre. On parle alors de fluctuations universelles de conductance dont l'écart type à 1D est défini par :

$$\delta G \approx C \frac{e^2}{h} \left(\frac{L_\varphi}{L}\right)^{3/2} \text{ si } L_\varphi < L \quad (1.23)$$

$$\delta G \approx \frac{e^2}{h} \text{ si } L_\varphi > L \quad (1.24)$$

Où C est un paramètre dépendant de la géométrie du système.

En présence d'un désordre fort, la longueur de localisation de la fonction d'onde électronique l_c dévient inférieure à la distance entre contact. Pour un système quasi-1D, on peut montrer que $l_c \approx NL_e$, où N est le nombre de canaux de conduction disponibles. Ce régime, dit de localisation forte, se traduit par une variation exponentielle de la résistance de la forme e^{L/l_c} .

1.2.4. Régime de conduction par saut d'électrons

Lorsque la fonction d'onde associée aux électrons susceptibles de participer au transport électronique est localisée sur des sites atomiques, sous l'effet de fortes fluctuations de potentiel induit par le désordre, la conductance peut être thermiquement activée et résulte en sauts d'électrons entre sites localisés. La distance optimale de saut à une température donnée

est un compromis entre l'écart en énergie ΔE thermiquement accessible et la distance tunnel entre sites. Ce modèle de conduction par saut variable (Variable Range Hopping) a été introduit par Sir Nevill Mott en 1968 pour décrire le transport électronique dans les semi-conducteurs dopés. La conductance du système s'exprime alors en fonction de sa température et de sa dimensionnalité d :

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/1+d} \quad (1.25)$$

où G_0 et T_0 sont des constantes de conductance et de température liées à l'échantillon. Pour un système 1D, le comportement asymptotique du modèle de Mott conduit à :

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/2} = G_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \quad (1.26)$$

Des études théoriques⁸⁵ ont ensuite montré que dans le cas de chaînes d'atomes purement 1D, la conduction le long de la chaîne peut être pilotée par un défaut associé à une barrière de potentiel à franchir grande par rapport à kT ; au quel cas, on retrouve un régime thermiquement activé simple de la forme $e^{-T_0/T}$.

Lorsque l'on prend en compte les interactions coulombiennes dans une conduction par saut, cela se traduit par une déplétion des états accessibles au niveau de Fermi. Ce comportement décrit par Efros et Shklovskii (1975)^{86,87} conduit à nouveau à une conductance, indépendante de la dimensionnalité du système, de la forme :

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \quad (1.27)$$

1.2.5. Effet des interactions électroniques

Dans les systèmes de dimension réduite, nous allons montrer que les corrélations électroniques, c'est-à-dire la répulsion coulombienne entre électrons, peuvent sensiblement affecter le transport de charge. Lorsque l'objet est de petite dimension et isolé cela se traduit par une énergie de Coulomb à franchir pour établir un courant non nul. Par ailleurs, aux faibles dimensions, la capacité d'écrantage du gaz d'électron en présence d'une perturbation électrostatique est réduite. Dans les systèmes à 1D, cela conduit à un comportement collectif des électrons et de leur déplacement décrit par le formalisme de Luttinger-Tomonaga.

1.2.5.1. Transport dans un nano-objet isolé : Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb est un phénomène purement électrostatique apparaissant lors de mesures de transport sur un nano-objet électriquement isolé des contacts. L'isolant peut être formé de ligands organiques ou inorganiques constituant des barrières tunnel comme illustré par la Figure 1-6.

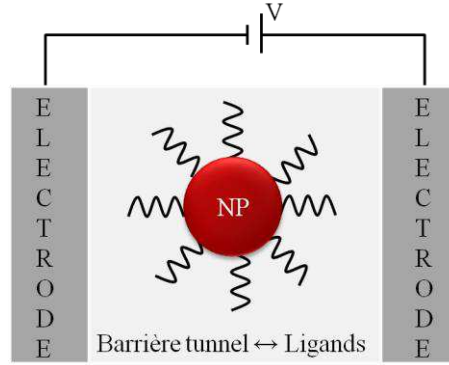


Figure 1-6 : Représentation schématique d'un système simple pouvant présenter un phénomène de blocage de Coulomb pour une NP électriquement isolée des électrodes de contacts.

Pour qu'un courant s'établisse, l'électron doit franchir par effet tunnel les couches isolantes. Ajouter un électron sur la particule coûte alors une énergie de charge E_C :

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \quad (1.28)$$

Où C est la capacité du nano-objet étudié, pour une sphère $C = 4\pi\epsilon_0 r$, avec ϵ_0 la permittivité du vide et r le rayon de la sphère.

La première condition pour que se manifeste le phénomène de blocage de Coulomb est une énergie thermique $k_B T$ inférieure à E_C . La deuxième condition est relative à la durée de vie Δt des électrons sur un état quantique du nano-objet. D'après la relation d'incertitude d'Heisenberg, nous déduisons :

$$\Delta t \cdot \Delta E > h \Rightarrow (R_{Tunnel} C) \frac{e^2}{C} > h \Rightarrow R_{Tunnel} > \frac{h}{e^2} \approx 25,9 \text{ k}\Omega$$

Lorsque les conditions expérimentales sont réunies (basse température, faible capacité intrinsèque et résistance tunnel), le blocage de Coulomb peut être mis en évidence au travers des caractéristiques courant-tension ($I(V)$). Le passage d'un électron, dans le régime de blocage de Coulomb, s'établit si et seulement si $eV \geq E_C$. On définit une tension seuil V_{th} entre le régime dit « bloqué » (régime de blocage de Coulomb) et le régime de conduction :

$$V_{th} = \frac{E_C}{e} = \frac{e}{[\max(C_1, C_2)]} \quad (1.29)$$

1.2.5.2. Transport dans un système métallique 1D couplé à des électrodes

Il a été prédit en 1963 que le transport électronique dans un conducteur métallique sans défaut et à 1D est nécessairement dominé par les interactions coulombiennes et ne peut plus être décrit par le formalisme standard de la « mer » d'électron 2D ou 3D. A 1D, l'écrantage électrostatique, largement diminué, ne permet pas de considérer le nuage électronique dans l'approximation des électrons indépendants. En conséquence, les charges libres sont décrites par des excitations collectives de charge et spin, dépendant explicitement des interactions

électroniques. Cet état de la matière, appelé liquide de Luttinger, se manifeste notamment par une anomalie de la conductance en température et en fonction de la tension de polarisation, $I \propto V^\alpha$ et $G(T) \propto T^\alpha$ qui reflète la difficulté d'injecter des charges fortement couplées dans un liquide de Luttinger. L'exposant α dépend de la géométrie des contacts et de l'intensité des interactions coulombiennes. Ce comportement a pu être mis en évidence sur des fils quantiques métalliques, comme les nanotubes de carbone⁸⁸.

2. Transport électronique dans des assemblées de nano-objets faiblement couplés

Ces dernières années, les nanomatériaux sont apparus comme des objets d'intérêt du point de vue de l'exploration des propriétés électroniques en fonction de leur taille et de leur forme. En effet, les nano-objets synthétisés par voie chimique ouvrent de nombreuses perspectives pour l'intégration de nano-objets au cœur des dispositifs électroniques suivant une approche bottom-up. Certaines applications, telles que la conception, par exemple de capteurs, nécessitent la connexion d'une assemblée de nano-objets. Le transport à travers une assemblée de nano-objets fait alors apparaître des propriétés remarquables qui découlent, pour partie, des propriétés intrinsèques des nano-objets et d'effets collectifs au sein du réseau. Des études récentes montrent que la conduction à travers un réseau de nanoparticules (NPs) métalliques dépend fortement du degré de couplage entre NPs⁸⁹, de la dimension 1D, 2D, ou 3D du réseau⁹⁰, de la présence de désordre d'arrangement ou de charge de NPs^{91,92} et également de la taille des NPs⁹³. Dans ce qui suit, nous allons rappeler les modes de conduction dans des réseaux de nano-objets métalliques faiblement couplés en distinguant les caractérisations sous faibles et fortes tension de polarisation appliquées à l'assemblée de nano-objets.

2.1. Transport électronique sous faible tension de polarisation

Lorsque l'on considère une assemblée de nano-objets compacte mais faiblement couplée, nous comprenons que le transport électronique à travers ce système implique une transmission tunnel inter-nano-objets et une activation du gap de Coulomb lorsque le nano-objet perd sa neutralité.

Il y a maintenant un demi-siècle, ces mêmes phénomènes de transport électronique étaient rencontrés dans les systèmes granulaires en dessous du seuil de la percolation. Le comportement isolant suit alors des lois en températures évoluant en fonction des caractéristiques dues systèmes et de la température, de $\ln G \propto T^{-1}$ à $\ln G \propto T^{-p}$, avec $1/4 \leq p < 1$, généralement rencontré dans les systèmes désordonnés.

En particulier dans le régime des basses températures, un grand nombre de systèmes granulaires en dessous de la percolation et ensuite des nano-objets auto-organisés et faiblement couplés, présente des dépendances en température de la forme :

$$G = G_0 \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \quad (1.30)$$

Une même dépendance en température, décrivant des systèmes physiques très différents, défini également par des niveaux de désordre très variables a conduit à de nombreux débats dans la communauté. De façon schématisée et sans reprendre tous les modèles théoriques et leur dérivés qui ont été proposés, nous rappelons que Sheng et al. ^{94,95} ont expliqué la dépendance en $\exp(-\sqrt{T_0/T})$ dans les systèmes granulaires en invoquant une distribution à la fois d'épaisseur de barrière tunnel couplée à celle de taille des grains isolés, conduisant à un optimum de conduction à travers des grains privilégiés à une température donnée. Les plus gros grains souvent plus espacés entre eux sont davantage sollicités à basse température, de part une énergie de charge moindre. A cette distribution physique peut aussi s'ajouter un désordre électrostatique reflétant une fluctuation du degré de charges entre les grains ^{96,97}. Müller et al. ⁹⁸ ont récemment montré que le modèle de percolation impliquant une taille de NP ainsi qu'une inter-distance optimale à une température donnée, rend compte du transport dans un réseau de NP (Figure 1-7).

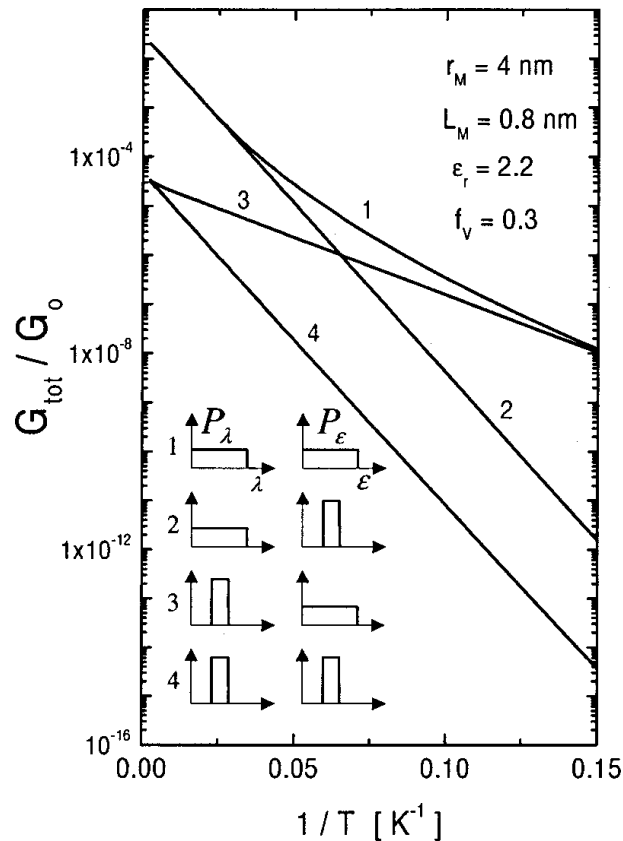


Figure 1-7 : Effet des distributions de taille de NPs ($\Delta\lambda$) et de distances inter-particules ($\Delta\epsilon$) sur la dépendance en température de la conductance dans un réseau de NPs ⁹⁸.

L'autre approche, très distincte mais aussi largement utilisée, a consisté à considérer le transport d'électrons comme une conduction par saut, de taille variable en fonction de la température et en présence d'interaction coulombienne. Le transport en régime de blocage de Coulomb est donc rendu possible par une optimisation de la longueur tunnel de façon à ce que

le coût en énergie coulombienne reste inférieur à kT . Le modèle VRH de type E-S, en présence d'un gap de Coulomb a ainsi été utilisé avec un certain succès dans des assemblées de nano-objets faiblement couplés^{93,99,100}. Selon cette approche, la température T_0 permet de déduire la longueur de localisation de la fonction d'onde électronique. Celle-ci est généralement trouvée de l'ordre de la taille de la NP, ce qui donne de la cohérence à ce modèle. Par contre, la longueur de saut déduite à une température donnée est souvent de l'ordre de la centaine de nm, soit un grand nombre de fois supérieure à la distance inter-NP, ce qui est difficilement conciliable avec un effet tunnel séquentiel¹⁰¹.

Récemment, un nouveau mécanisme a été proposé par Beloborodov et al.^{90,102} pour rendre compte d'une transmission tunnel en un saut mais impliquant plusieurs NPs. Il s'agit du cotunneling qui, contrairement à l'effet tunnel séquentiel, implique de multiples transmissions tunnel coopératives (synchrones) permettant en un déplacement (un saut) sur plusieurs distances inter particules. Ce modèle a été appliqué, avec succès, au transport dans des réseaux 2D ou 3D de NPs sphériques d'or en régime de blocage de Coulomb. Dans le chapitre 3, nous proposerons une adaptation de ce modèle à des nano-objets 1D pour décrire nos résultats expérimentaux obtenus sur des fagots de Au NWs.

Dans un régime des hautes températures, ou bien pour des tensions de polarisation suffisamment importantes pour vaincre le coût local en énergie de Coulomb, nous observons généralement que l'effet tunnel séquentiel est restauré entre nano-objets plus proches voisins le long de chemins conducteurs optimums^{103,104}. Cela se traduit par une dépendance en température de la conductance de type Arrhénius :

$$G \approx G_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (1.31)$$

La valeur de l'énergie d'activation thermique E_a est souvent une fonction de l'énergie de charge d'une NP, traduisant l'optimum de chemin de conduction dépendant des fluctuations de potentiel, de taille de NP et de distance inter-particules.

2.2. Transport électronique sous forte tension de polarisation

Il existe une tension seuil globale, au-delà de laquelle, même à température nulle, le coût local en énergie de Coulomb est surmonté par les chutes de potentiel entre deux NPs consécutives, le long d'un chemin optimum de conduction¹⁰³. Cette tension, à 0 K, est approchée par $V_{th} \approx \alpha N E_C$, où N est le nombre de NP entre les contacts et α un pré-facteur de l'ordre de 0,2-0,5 dépendant de la géométrie et de la dimensionnalité du réseau de NPs.

Pour $V > V_{th}$, les caractéristiques $I(V)$ sur un grand nombre de réseau de NPs, en présence de désordre structural ou bien d'une distribution de potentiel s'écrivent simplement de la forme :

$$I \propto \left(\frac{V-V_{th}}{V_{th}}\right)^\xi \quad (1.32)$$

$\xi = 1$ et $\xi = 5/3$ ont été calculés et confirmés expérimentalement pour des assemblées de nano-objets désordonnées, respectivement en une ou deux dimensions (1D et 2D)¹⁰⁵. Dans le

cas d'assemblées en 3D, seules des estimations expérimentales ont été rapportées avec des valeurs plus grandes que pour le cas 2D^{91,106}.

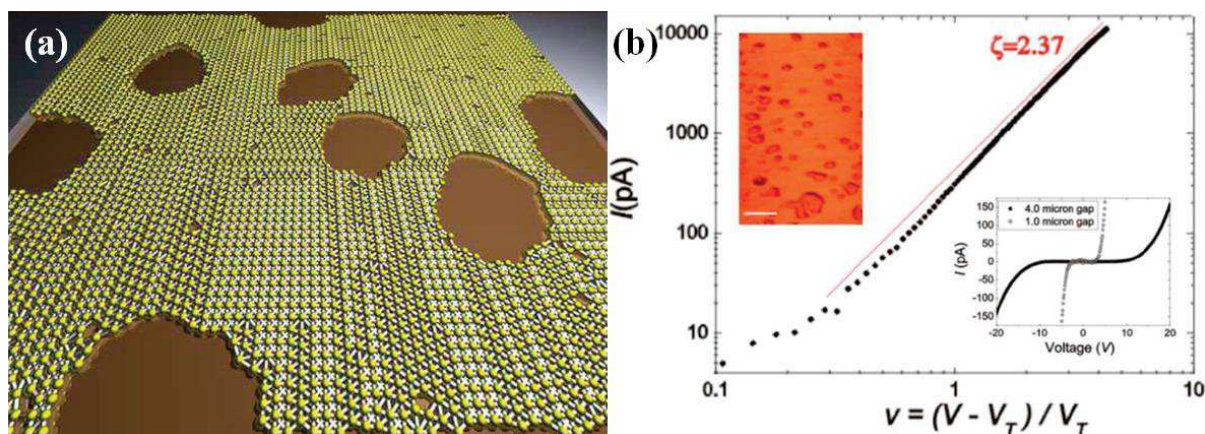


Figure 1-8 : (a) Simulation 3D d'un réseau de NPs utilisé pour les calculs en (b) Courbe logarithmique $I(V)$ (distance entre les électrodes = $1 \mu\text{m}$) pour un réseau de NPs condensé. En insert en haut à gauche, l'image AFM de l'échantillon (échelle $1 \mu\text{m}$). En insert en bas à droite, courbe $I(V)$ pour des distances entre électrodes de $4,0$ et $1,0 \mu\text{m}$ ⁹¹.

3. Le transport électronique dans les nanofils d'or ultrafins

Les nanostructures à une dimension (1D) comme les nanofils métalliques sont des objets prometteurs d'un point de vue de leurs propriétés physiques et principalement électroniques^{4,5}. En effet, ils ont déjà été largement étudiés comme éléments connecteurs à l'échelle moléculaire⁶, bio-capteurs⁷, ou bien comme guides d'onde⁸. Nous rappelons que les métaux nobles, comme l'or, sont également attractifs car chimiquement inertes, faiblement résistifs, hautement cristallisés en structure simple cubique à faces centrées, avec un point de fusion modeste et une nature propice à l'auto-assemblage.

Durant la dernière décennie, de nombreux efforts ont été développés pour la fabrication de nanofils d'or de haute qualité. Quelques exemples parmi d'autres sont les approches standards type top-down basées sur la lithographie électronique avec une réduction de la section post-fabrication par voie électrochimique ou gravure sèche⁹. Il existe aussi l'écriture directe par faisceau d'électrons sur des films de nano-cristaux d'or¹⁰, ou bien encore, la réduction ou le dépôt électrochimique à l'intérieur de matériaux poreux^{11,12}. Ces techniques produisent habituellement des fils de diamètre assez large ($> 10 \text{ nm}$) et polycristallins avec des surfaces diffusives⁹. La longueur d'onde de Fermi de l'or étant de l'ordre de quelques Ångströms, les phénomènes de confinement quantique dans de tels fils sont évidemment absents même à basses températures. Récemment, des nanofils d'or monocristallins de diamètre inférieur à 2 nm ayant un rapport longueur / diamètre supérieur à $2\,000$ ont pu être synthétisés dans des solvants organiques (ex : oleylamine) (voir partie A). Ces nanostructures métalliques uniques à 1D sont à la frontière entre les fils mésoscopiques et les contacts atomiques réduits à quelques atomes de section et produit par tractions mécaniques^{16,107}. Leurs propriétés optiques^{108,109,110,111}, mécaniques^{112,113} et électroniques^{114,115} attirent l'attention des chimistes et des physiciens.

Dans ce qui suit, nous allons résumer les premières études expérimentales de transport électronique dans des Au NWs de diamètre inférieur à 2 nm , connectés soit en fagot, soit individuellement. Ces mesures ont commencé en 2011. Nous noterons une diversité des phénomènes physiques invoqués dans le transport de charges, certainement inhérente à la difficulté de contrôler la qualité du NW connecté ainsi que la transmission aux interfaces NW-électrodes. La plupart des articles commente la fragilité des Au NWs pouvant être sectionnés lors des étapes de connections, ou bien détruits lors des mesures électriques.

3.1. Mise en évidence d'un transport électrique de type Liquide de Tomonaga-Luttinger

En 2011, U. Chandni et al. ¹¹⁶ expose, pour la première fois, des mesures de transport électronique sur des faisceaux de nanofils d'or monocristallins. Les dispositifs consistent en des rubans contenant une trentaine de NWs connectés par des électrodes distantes de 200 nm . Les mesures $I(V, T)$ mettent en évidence un régime isolant inhabituel, signature d'un comportement « non-liquide » de Fermi. Elles ont révélé une loi d'échelle de $I/T^{\alpha+1}$ en fonction de $eV/k_B T$, décrivant l'ensemble des résultats expérimentaux sur une large gamme de température et de tension appliquée (Figure 1-9). Les auteurs ont ainsi démontré la présence de forte corrélation électron-électron dans ces nano-objets à fort confinement, responsable d'un transport de charge de type liquide de Tomonaga-Luttinger.

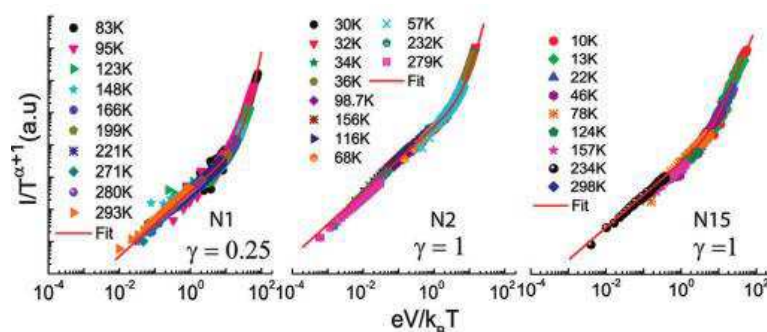


Figure 1-9 : Caractéristiques $I(V)$ obtenues sur un ruban de Au NWs pour différentes températures : le comportement unique de $I/T^{\alpha+1} = f(eV/k_B T)$ est la signature d'un comportement de type liquide de Tomonaga-Luttinger ¹¹⁶.

En 2013, cette même équipe ¹¹⁵ publie une nouvelle étude sur le transport dans les nanofils d'or à basse température en intégrant un paramètre supplémentaire qu'est l'épaisseur de la couche de ligands séparant le nanofil du substrat et l'arrangement des NWs. En utilisant une couche de liaison soigneusement structurée qui permet une adhérence du nanofil sur le substrat, les auteurs ont obtenu un contrôle sur la mise en ordre des NWs. Un changement de régime de l'état de non liquide de Fermi vers un transport dominé par du VRH (« Variable Range Hopping ») a été mis en évidence. Il accompagne une augmentation des épaisseurs des ligands et de désordre dans l'arrangement inter-NWs.

3.2. Manifestation du blocage de Coulomb dans le transport électronique

En 2012, H. Guerin et al. ^{114,117} publie une étude de transport sur des faisceaux de Au NWs de diamètre 2 nm pour des longueurs de plus de 100 μm . Les dispositifs fabriqués présentent des caractéristiques courant-tension non linéaires démontrant, selon les auteurs, un phénomène de blocage de Coulomb incohérent, provenant d'une multitude de boîtes quantiques en série entre les électrodes (Figure 1-10).

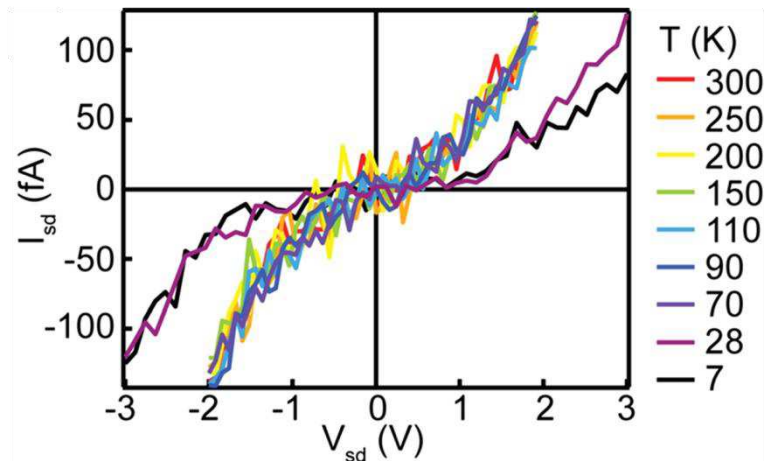


Figure 1-10 : Caractéristiques $I_{sd}(V_{sd})$ pour une gamme de température de 7 K à 300 K obtenues sur des fagots de Au NWs de longueur supérieure à 100 nm ¹¹⁴.

Cette équipe a à nouveau publié sur le transport électronique dans les nanofils d'or en 2013 ¹¹⁸. La synthèse utilisée pour la production de nanofils d'or a été modifiée et le processus de connexion a évolué de sorte à éviter les dommages causés sur les nanofils. Ainsi, les électrodes de connexion de largeur 600 nm et espacées de 250 nm sont fabriquées sur le substrat Si/SiO_2 avant le dépôt par goutte des nanofils. Le transport électronique sur un NW unique en fonction d'une tension de grille et à basse température (230 mK) révèle des diamants de Coulomb périodiques démontrant que le Au NW est continu et cohérent sur la distance drain-source et se comporte comme une boîte quantique unique (Figure 1-11).

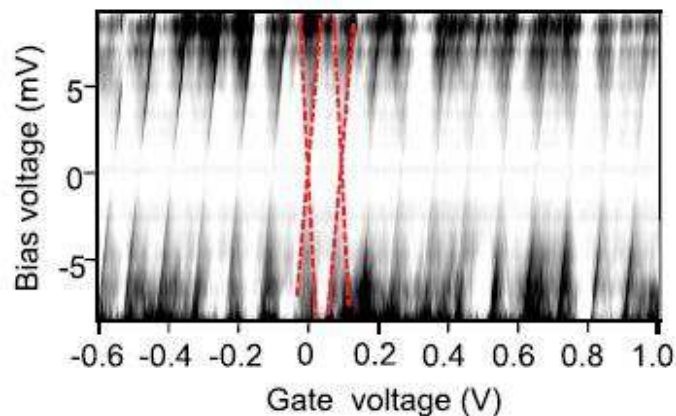


Figure 1-11 : Nuances de gris de conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation et de la tension de grille à 230 mK. Les lignes pointillées rouges indiquent les limites de diamants de Coulomb ¹¹⁸.

3.3. Rôle des fluctuations thermiques aux interfaces nanofils-électrodes

Nous mentionnons une dernière étude du transport électronique récemment réalisée sur des fagots de Au NWs connectés par lithographie électronique à des électrodes distantes de 340 nm ¹¹⁹. Les auteurs observent une chute de la conductance à faible tension de polarisation aux basses températures suivant la loi (Figure 1-12) :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_1}{T_0+T}\right) \quad (1.33)$$

Ce comportement en température est attribué à la transmission tunnel aux contacts, assisté par les fluctuations thermiques de tension dans les électrodes (Fluctuation-induced tunneling, FIT). Les paramètres T_0 et T_1 caractérisent la hauteur de barrière d'énergie et les géométries des interfaces NW-contacts.

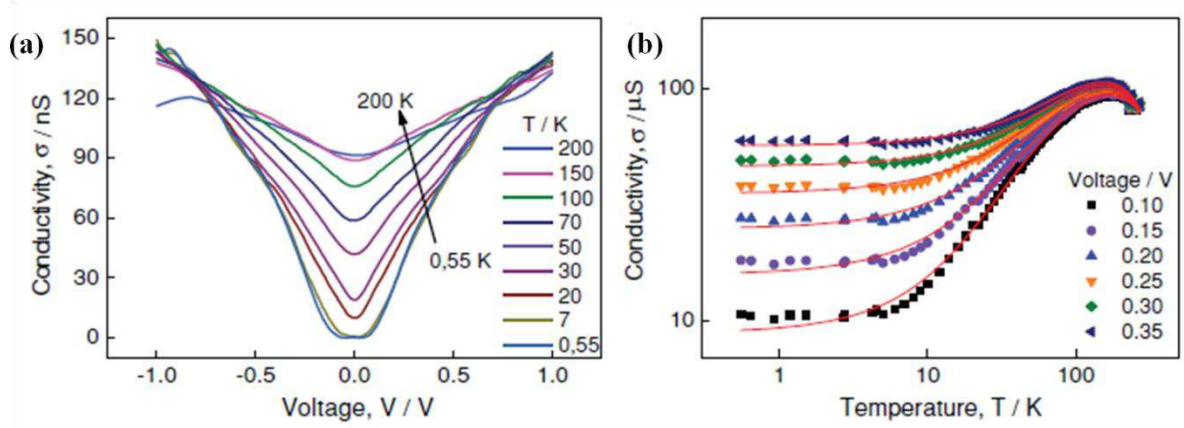


Figure 1-12 : (a) Conductivité en fonction de la tension de polarisation pour différentes températures. (b) Conductivité en fonction de la température pour différentes tensions de polarisation. Les points correspondent aux résultats expérimentaux, et les lignes à la simulation correspondante ¹¹⁹.

A haute température, les contacts deviennent transparents et les NWs montrent un comportement métallique. La conductance du fagot est alors simulée sur une large gamme de température par une loi phénoménologique de la forme :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_1}{T_0+T}\right) - \beta T \quad (1.34)$$

4. Conclusion

Les nanofils d'or étant des systèmes quasi-1D encore méconnus, il était important de présenter les différents phénomènes et régimes de transport attendus dans les systèmes de basse dimensionnalité, qu'ils soient isolés ou bien auto-organisés. Dans les chapitres suivants, nous décrirons les techniques proposées pour la nano-connexion et les premières mesures de

transport réalisées sur des fagots incorporant un petit nombre de nanofils d'or de diamètre inférieur à 2 *nm*.

Chapitre 2. Caractérisation, dépôt, nano-connexion et techniques expérimentales de mesure de transport

Sommaire

1. Stabilité et caractérisation des nanofils d'or	124
1.1. Stabilité des fils	124
1.2. Caractérisation structurale des fils	125
2. Dépôt de nanofils d'or.....	127
2.1. Dépôt par goutte	127
2.2. Dépôt par dip-coating.....	129
2.3. Dépôt par microcontact printing (μ CP).....	131
2.4. Conclusions sur le dépôt de nanofils d'or	134
3. Techniques de nano-connexion.....	134
3.1. Préparation des wafers par photolithographie.....	135
3.2. Connexion via le processus de lithographie électronique.....	137
4. Techniques expérimentales de mesure de transport.....	139
4.1. Testeur sous pointe.....	140
4.2. Connexion à la canne de mesure	140
4.3. Production de champs magnétiques pulsés	141
4.4. Mesures de transport électronique.....	142
4.4.1. Mesures à champ magnétique nul	142
4.4.2. Mesures sous champ magnétique pulsé	143

L'étude du transport électronique dans des nano-objets individuels synthétisés par voie chimique nécessite une succession d'étapes expérimentales préalables telles que le dépôt de ces nano-objets sur un substrat approprié, leur caractérisation et leur localisation à la surface du substrat, puis leur connexion pour finalement permettre les mesures expérimentales de transport. Chacune de ces étapes requiert une étude adaptée au type de nano-objet manipulé. La synthèse en présence d'agent réducteur fort (Partie A :Chapitre 4.), qui permet d'obtenir un rendement en nanofils de 75 %, n'ayant été mis en place qu'en toute fin de thèse, les études de dépôt, connexions et mesures de transport ont été réalisées à partir de la synthèse en milieu anisotrope HAuCl_4 -Oleylamine (Partie A :Chapitre 3.). Il est important de rappeler les difficultés de purification des échantillons ainsi obtenus. En effet, les solutions colloïdales

utilisées contiennent outre les nanofils, dont le rendement faible (2,4 %), des nanosphères et des nanobâtonnets. Ce mélange de nanoparticules tend à s'agglomérer en solution lors des étapes de purification conduisant à l'apparition d'amas macroscopiques en suspension dans la solution. Malgré l'utilisation d'ultra-sons pour redisperser ces agrégats, deux types d'agglomérats micro- ou nanoscopiques sont observés lors du dépôt : de gros amas contenant les trois sortes de nanoparticules (fils, sphères et bâtonnets), ou bien de longs filaments constitués majoritairement de nanofils d'or assemblés.

La compréhension et la maîtrise des synthèses de nanofils d'or, étapes préalables au transport électronique, furent chronophages et ne nous laissèrent pas suffisamment de temps pour développer et approfondir davantage ces étapes expérimentales de dépôt, connexion et mesures des nanofils d'or. C'est pourquoi, cette partie expérimentale est assez succincte et ne représente qu'une étude préliminaire, ouvrant cependant de nombreuses perspectives à venir, notamment en s'appuyant sur la synthèse en milieu isotrope H₂AuCl₄-Oleylamine-TIPS (Partie A :Chapitre 4.).

1. Stabilité et caractérisation des nanofils d'or

Les chapitres de la partie A se sont focalisés sur les mécanismes de croissance de nanofils d'or ultrafins. Pour l'objectif de mesure de transport électronique, la stabilité des nanofils avant et après dépôt ainsi que leur caractérisation structurale sont des informations importantes que nous détaillerons dans cette partie.

1.1. Stabilité des fils

De par leur faible diamètre, les nanofils sont des objets fragiles ¹²⁰ qui évoluent sous le faisceau électronique (Figure 2-1). Cette fragmentation des objets est ainsi visible sur la Figure 2-1 (b) où seuls des ilots de quelques centaines de nanomètre sont observés après 5 minutes d'irradiation par le faisceau d'électrons accélérés à 120 kV. Cette fragilité sous faisceau pourra se révéler un frein pour les études de propriétés de transport qui requièrent des étapes technologiques telles que la lithographie électronique.

De plus, la dégénérescence des fils en des bâtonnets est également observée en solution à température ambiante, ce, même sans apport d'énergie extérieure. Ainsi, des nanofils purifiés évoluent vers des bâtonnets après seulement 2 jours en solution. Pour palier à cette maturation des objets, des solutions fraîches de nanofils ont été préparées avant chaque dépôt.

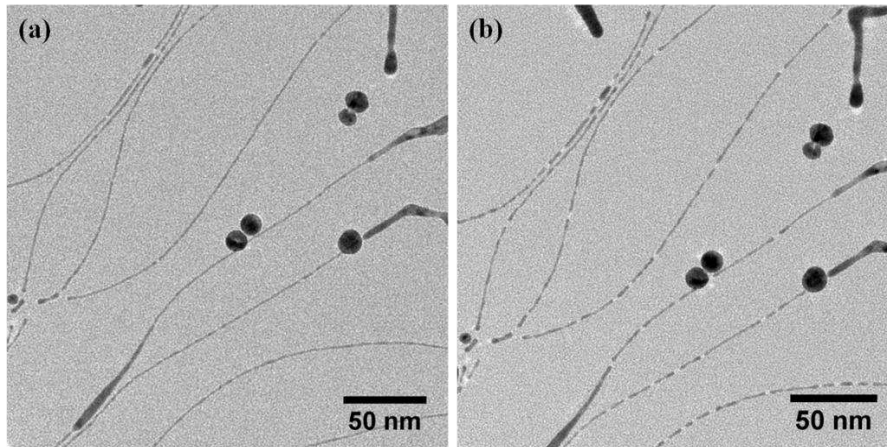


Figure 2-1 : Clichés TEM de nanofils d'or évoluant sous le faisceau d'électrons (a) $t = 0$ et (b) $t = 2 \text{ min}$.

1.2. Caractérisation structurale des fils

La microscopie électronique à haute résolution (HR-TEM) permet de sonder la structure de matériaux cristallisés peu épais (couches minces ou nanoparticules). Dans le cas des nanofils, cette technique nous permet à la fois une étude structurale, permettant ainsi d'accéder au réseau cristallin et à l'axe de croissance des fils, et microstructurale, révélant l'organisation des domaines diffractant, ou cristallites. Les observations HR-TEM des nanofils d'or ont été réalisées par Bénédicte Warrot-Fonrose au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) de Toulouse.

Des nanofils d'or de diamètre de $1,5 \text{ nm}$ préparés dans l'oleylamine ont été caractérisés. Ces nanofils sont cristallisés mais, comme mentionné ci-dessus, ils évoluent rapidement sous le faisceau électronique (200 kV), se fractionnant et recristallisant en partie (Figure 2-2).

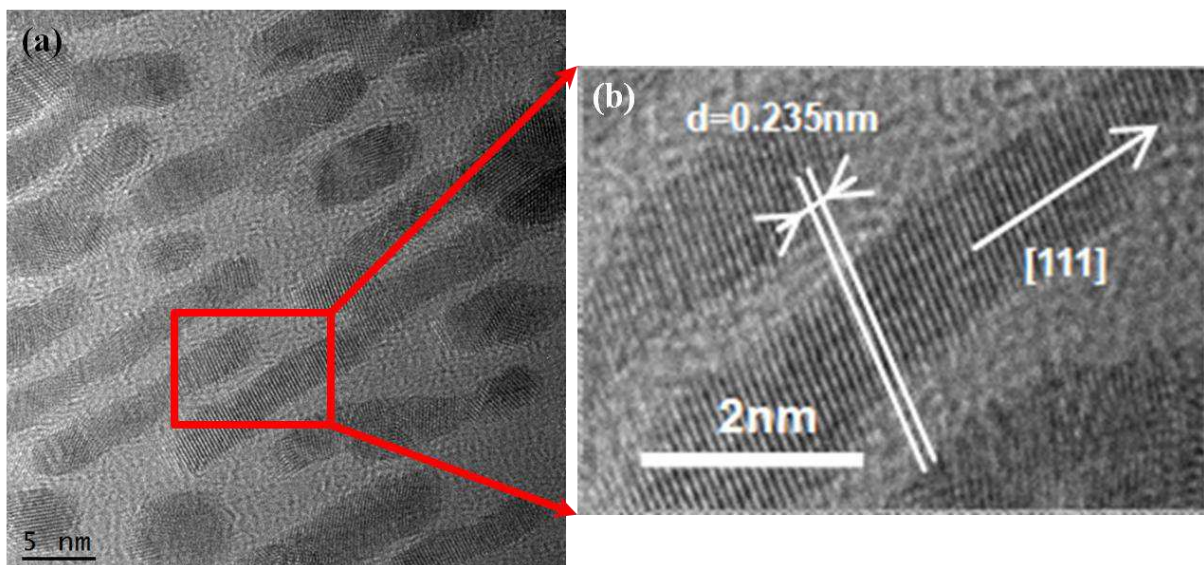


Figure 2-2 : Cliché HR-TEM : faisceaux de nanofils d'or après irradiation par le faisceau électronique¹²¹.

Pour éviter de fausses conclusions, les mesures ont été réalisées sur un nanofil de diamètre $3,2 \text{ nm}$, issu de la synthèse avec la dodécylamine, qui est stable sous le faisceau (Figure 2-3). La caractérisation HRTEM révèle un fil monocristallin, ne présentant pas de discontinuité dans l'arrangement des plans réticulaires diffractants. Ces plans réticulaires sont espacés de $2,35 \text{ \AA}$, correspondant à la distance inter-réticulaire des plans $\{111\}$ de l'or dans la structure cubique à faces centrées (cfc : Fiche Au JCPDS 004-0784). L'axe de croissance du fil est donc selon la direction $[111]$, en accord avec les observations précédemment reportées par Z. Huo et al.¹⁴.

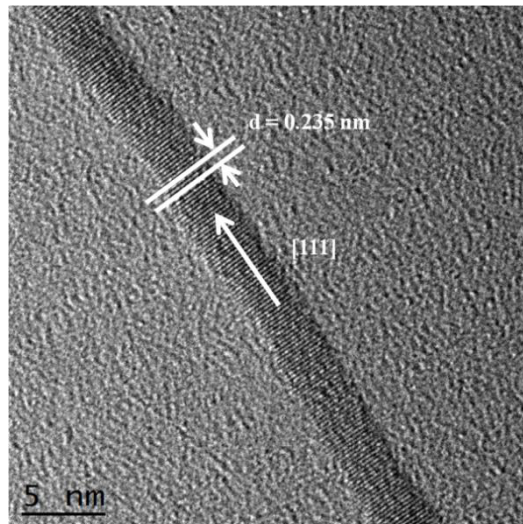


Figure 2-3 : Cliché HR-TEM : nanofil d'or synthétisé en présence de dodécylamine

Connaissant la structure cristallographique d'un fil, la question vient à se poser du nombre d'atomes présents dans sa section transversale. Des études théoriques récentes, basées sur des calculs DFT, ont été réalisées pour connaître la structure de l'or à l'échelle nanométrique sur des nanofils monocristallins^{64,122,123}. Ces études montrent que la section transversale évolue d'une structure hexagonale à une structure circulaire avec l'augmentation du diamètre de $1,3$ à $2,3 \text{ nm}$ (Figure 2-4). La modification de structure ayant lieu pour des diamètres de $2,2 \text{ nm}$, nous pouvons déduire que nos nanofils de diamètre $\sim 1,7 \text{ nm}$ présentent une section hexagonale de diamètre $1,54 \text{ nm}$. Ce qui, d'après les auteurs, correspond à 30 atomes d'or dans la section d'un fil.

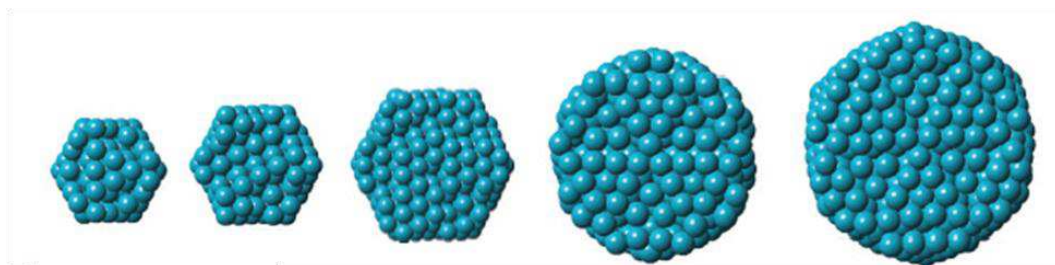


Figure 2-4 : Géométries des nanofils, illustrant la transformation de la section d'un arrangement hexagonal à circulaire pour des diamètres croissants (de gauche à droite $1,3$, $1,5$, $1,9$, $2,2$ et $2,3 \text{ nm}$)⁶⁴.

2. Dépôt de nanofils d'or

L'enjeu de cette première partie est le dépôt des nanofils d'or, contenus en solution colloïdale, sur un substrat Si/SiO_2 . Il existe, à ce jour, de nombreuses techniques de dépôts (Figure 2-5)¹²⁴ permettant l'auto-assemblage et/ou l'auto-organisation de nano-objets à partir de suspensions colloïdales. Trois de ces techniques, le dépôt par goutte, par dip-coating et par microcontact printing, ont pu être testées pour le dépôt de nanofils d'or grâce à des collaborations avec Julien Dugay du LPCNO¹²⁵ et Jean-Christophe Cau de la société Innopsys.¹²⁶

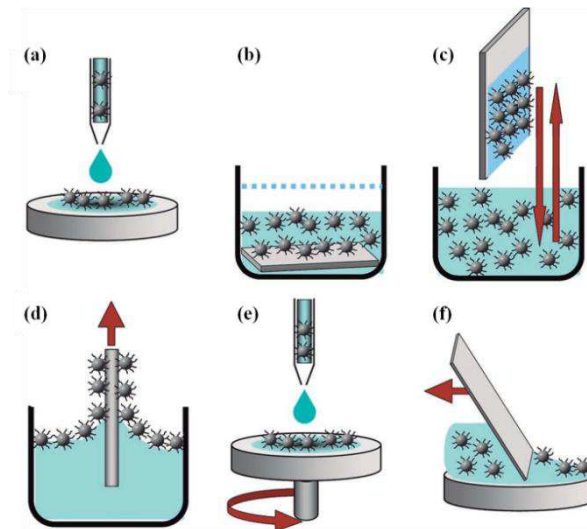


Figure 2-5 : Représentation schématique des approches expérimentales utilisées pour le dépôt de mono- et multicouches de nano-objets (a) Dépôt par goutte (drop casting) ; (b) Dépôt in-situ ; (c) Dépôt par assemblage convectif/capillaire par retrait vertical (dip-coating) ; (d) Technique de Langmuir-Blodgett ; (e) Dépôt par centrifugation (spincoating) ; (f) Dépôt par assemblage convectif/capillaire par retrait horizontal (CSA)¹²⁴.

2.1. Dépôt par goutte

Le dépôt par goutte est certainement la plus simple et la plus utilisée des techniques expérimentales de dépôt. Elle consiste à déposer une goutte d'une suspension colloïdale sur la surface d'un substrat^{127,128}. Dans notre cas, les nanofils d'or sont en suspension dans le toluène, solvant organique volatil permettant la solubilisation des objets. Le dépôt par goutte sur un substrat Si/SiO_2 s'effectue en 3 étapes :

- quelques gouttes sont déposées sur le substrat, leurs nombres étant ajustés en fonction de la concentration de la solution.
- le substrat est rincé au toluène afin d'éliminer les molécules d'oleylamine et les plus gros agrégats physisorbées à la surface.
- le substrat est finalement séché sous flux d'azote afin d'éliminer toute trace de solvant résiduelle.

Les substrats Si/SiO_2 utilisés présentent des macroélectrodes prédéfinies par photolithographie (cf. 3.1) afin de limiter les étapes de lithographie électronique ultérieures (cf. 3.2). Neufs zones d'observation et de connexion sont ainsi délimitées (Figure 2-6 (a)). L'observation par microscopie optique au centre d'une zone (Figure 2-6 (b)) révèle des faisceaux de nanofils d'or dispersés aléatoirement. Les observations AFM (Microscopie à Force Atomique) révèlent deux types de comportement lors du dépôt (Figure 2-7) : soit les nanofils se dispersent et forment un tapis entremêlé, soit ils s'agglomèrent en faisceaux pouvant atteindre des hauteurs de 10 à 30 nm (échelle en Z) formant de longs filaments non rectilignes. Cette méthode de dépôt ne semble pas être optimale pour l'auto-assemblage et/ou l'auto-organisation des nanofils. Afin de bénéficier à la fois de la longueur micrométrique des fils, i.e. pour des fils en configuration étirée comme dans les faisceaux, tout en les isolant, d'autres méthodes ont donc été testées.

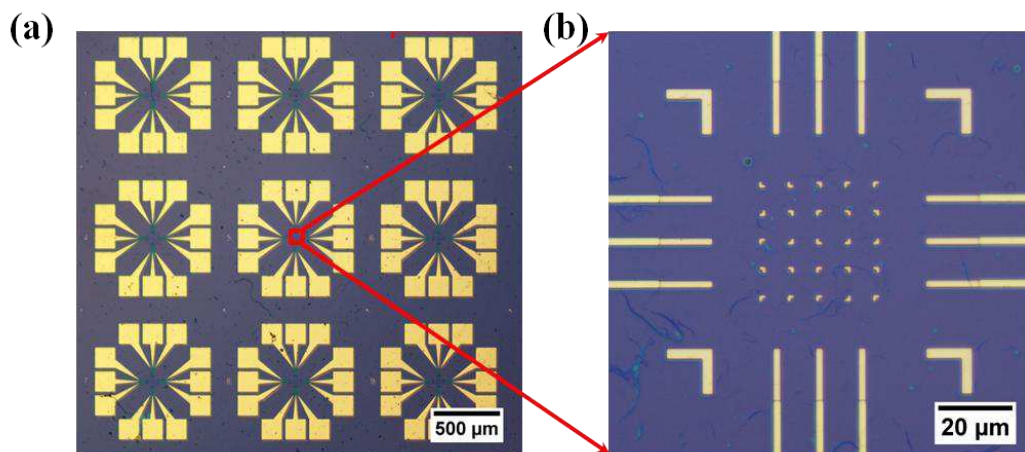


Figure 2-6 : Images de microscopie optique d'un dépôt par goutte de nanofils d'or sur un substrat Si/SiO_2 ayant des macro-électrodes d'or prédéfinies (a) Vue d'ensemble du substrat ; (b) Zoom sur une zone de connexion où l'on peut observer des faisceaux microscopiques de fils d'or.

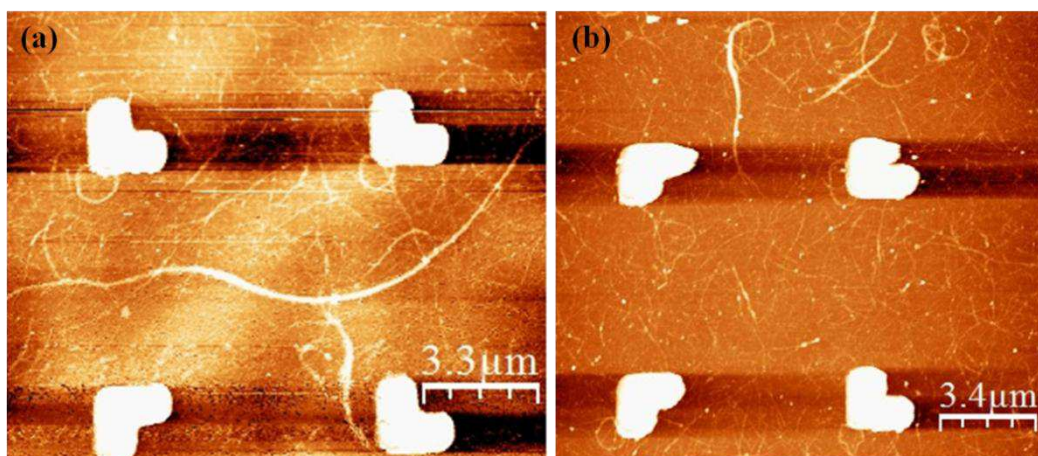


Figure 2-7 : Images AFM de nanofils d'or dispersés ou en faisceaux. Echelles en Z (a) 32 nm et (b) 48 nm.

2.2. Dépôt par dip-coating

Le dip-coating est une technique de dépôt convectif/capillaire par retrait de la ligne triple, appelée aussi ligne de contact, en configuration verticale. En 1996, K. Nagayama et A.S. Dimitrov¹²⁹ ont présenté cette technique de fabrication de réseau 2D pour laquelle la croissance du réseau est assistée mécaniquement. Dans leur approche, une surface d'accueil (substrat) positionnée verticalement est retirée lentement hors d'une suspension colloïdale (Figure 2-8 (a)). Les molécules de solvants organiques utilisées pour disperser les colloïdes ayant une affinité plus importante avec le substrat qu'entre elles, la suspension colloïdale remonte par ascension capillaire le long de cette surface. En contrôlant la vitesse de retrait, il est possible de moduler la valeur de l'angle de contact dynamique qui régit le taux d'évaporation et impose l'épaisseur du dépôt. Lorsque l'angle dynamique est relativement faible, une forte évaporation du milieu dispersif est générée au niveau de la ligne triple. Ce flux convectif entraîne les colloïdes en suspension dans la direction de la formation du réseau (Figure 2-8 (b)). Enfin, les forces de capillarité d'immersion attirent les colloïdes entre eux pour former un réseau de nanoparticules. La vitesse de retrait du substrat est donc choisie de façon à ce qu'elle soit équivalente à la vitesse de croissance du réseau et elle est maintenue constante. De cette manière, le réseau de colloïdes obtenu sur le substrat est continu (Figure 2-8 (c)). Cette technique présente donc l'avantage de pouvoir réguler l'épaisseur du réseau et sa géométrie (réseaux 2D ou lignes périodiques) en ajustant la concentration des colloïdes et/ou la vitesse de retrait.

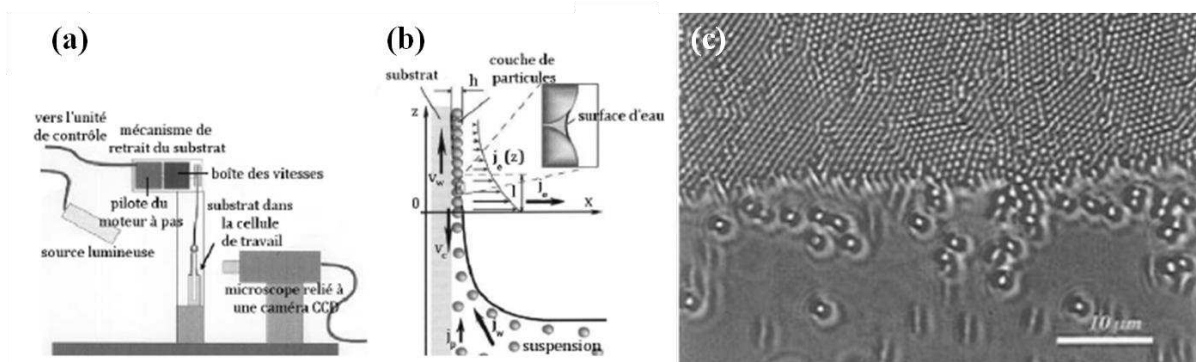


Figure 2-8 : (a) Schéma de la méthode de dépôt de colloïdes en solution par dip-coating ; (b) Schéma des flux de colloïdes et de solvant à l'origine de la formation de la monocouche. V_w est la vitesse de retrait de la surface d'accueil et v_c est le taux de croissance de réseau de colloïdes. j_w est le flux du solvant (eau dans cette expérience), j_p est le flux de particules (colloïdes) et j_e est le flux d'évaporation. Enfin, h est l'épaisseur du réseau après formation. ; (c) Cliché de microscopie optique pris lors d'un dépôt par dip-coating de sphères de polystyrène de 814 nm de diamètre. (Adapté de¹²⁹)

La vitesse de retrait étant un paramètre important, un dispositif de dip-coating permettant d'atteindre des vitesses comprises entre $13,2 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $660 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ a été élaboré au LPCNO (Figure 2-9) dans le cadre de la thèse de Julien Dugay¹²⁵. Au bout de la tige filetée, les substrats peuvent être maintenus de deux manières : soit par une pince, soit par l'intermédiaire d'une lame de verre. L'utilisation de la lame de verre présente l'avantage de ne pas perturber la géométrie de la ligne triple, assurant ainsi l'homogénéité du dépôt. De

plus, aucun dépôt ne se forme sur la face arrière du substrat. Cependant, elle nécessite l'application d'un point de graisse à vide pour maintenir le substrat. Cette graisse, inerte, se dissout dans certains solvants organiques comme le toluène et l'hexane, que nous avons jusqu'à présent utilisé pour redisperser les fils d'or. En revanche d'autres solvants organiques, comme le tétrahydrofurane (THF), sont compatibles avec la graisse. Le THF ne permettant pas de solubiliser les nanofils, nous avons donc choisi d'utiliser le maintien par pince, pour ces premiers tests,. Il sera néanmoins intéressant pour de futures études de trouver le solvant adéquat, compatible avec la graisse à vide tout en assurant la dispersion des objets.

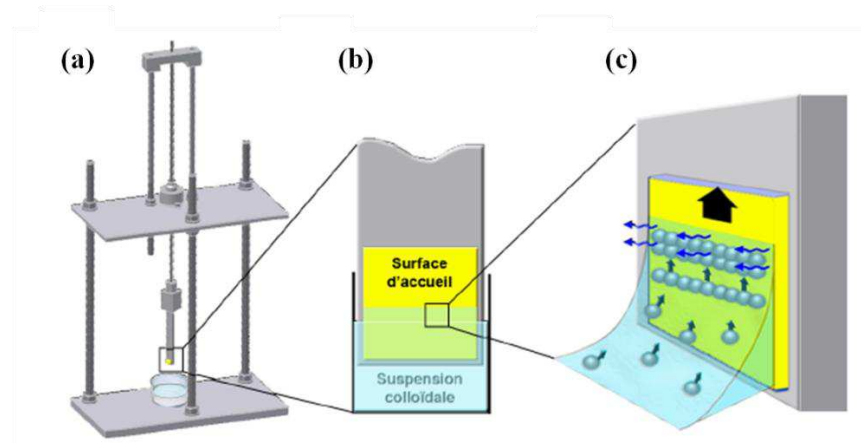


Figure 2-9 : (a) Dispositif mécanique de dip-coating ; (b) Substrat collé à la lame verre. Lors du retrait se forme un ménisque qui s'accroche et s'étire ; (c) Un faible angle de contact génère une forte évaporation, attirant les nano-objets au niveau de la ligne triple. Les forces d'immersions obligent les nano-objets à s'auto-organiser en monocouche pour minimiser l'énergie globale du système. (Extrait de la thèse de J. Dugay¹²⁵)

Le protocole suivi pour les tests de dépôt de nanofils par dip-coating consiste à immerger le substrat en incidence normale par rapport à la surface de la suspension colloïdale (Figure 2-9 (a)). Le substrat est ensuite retiré à vitesse constante.

La solution colloïdale, au travers du solvant et de la concentration, doit être optimisée pour permettre un dépôt contrôlé. Le choix du solvant sera guidé par sa vitesse d'évaporation (ou sa pression de vapeur saturante), trop rapide, la concentration de la solution évoluera au cours du dépôt, trop lente, la vitesse de retrait ne pourra pas être adaptée. L'hexane avec une valeur de pression saturante de $P_{sat} = 16,5 \times 10^3 Pa$ ($20^\circ C$) est un solvant très volatil et peu adapté au dépôt $10 - 15 min$, en revanche le toluène, $P_{sat} = 2,9 \times 10^3 Pa$ ($20^\circ C$) est plus approprié. $P_{sat} = 2,9 \times 10^3 Pa$ ($20^\circ C$) La vitesse de retrait optimale peut être estimée à partir des paramètres physico-chimique du solvant utilisé⁷. Le toluène ayant un point d'ébullition élevé ($T_{eb} = 110,6^\circ C$) et une faible tension de surface ($\gamma = 28,5 \times 10^{-3} N \cdot m^{-1}$), une vitesse de retrait faible doit être utilisée. Nous nous placerons donc à la vitesse minimale accessible, soit $13,2 \mu m \cdot s^{-1}$.

Les observations de microscopie optique en champ sombre (Figure 2-10 (a)) montrent des lignes de dépôts d'or bien distinctes sur la surface d'accueil. Il y a donc bien eu un dépôt organisé de nanoparticules d'or à la surface du substrat. Les observations MEB (Figure 2-10 (b)) révèlent un dépôt constitué de trois populations de particules : sphères, bâtonnets et fils.

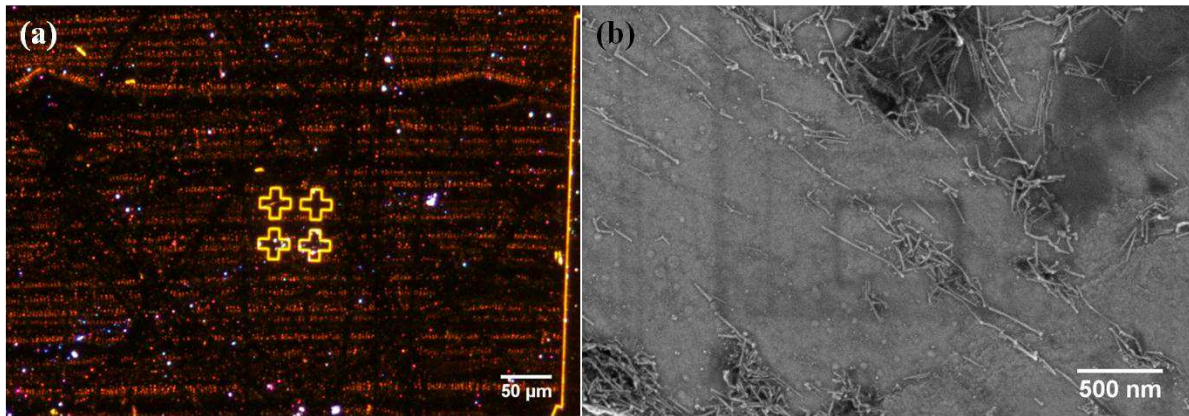


Figure 2-10 : Dépôt de nanoparticules d'or par dip-coating (a) Image de microscopie optique en champ sombre ; (b) Cliché MEB.

Ces premières expériences, effectuées sur des solutions présentant un faible rendement en fils, sont encourageantes. Une étude plus approfondie sera prochainement menée à partir des fils synthétisés en milieu isotrope HAuCl_4 -Oleylamine-TIPS (Partie A :Chapitre 4.), afin d'optimiser le peignage des fils en jouant sur les paramètres expérimentaux (concentration en nanofils, solvant, vitesse de retrait, nature et l'état de surface du substrat).

2.3. Dépôt par microcontact printing (μCP)

La technique de tamponnage moléculaire (microcontact printing) consiste à encreur un timbre de PDMS en l'immergeant dans la solution de molécules cibles, puis à l'appliquer sur le substrat. Les molécules ainsi déposées à la surface du substrat suivent le motif préalablement défini sur le timbre, permettant ainsi d'obtenir une fonctionnalisation de surface localisée (Figure 2-11)¹³⁰.

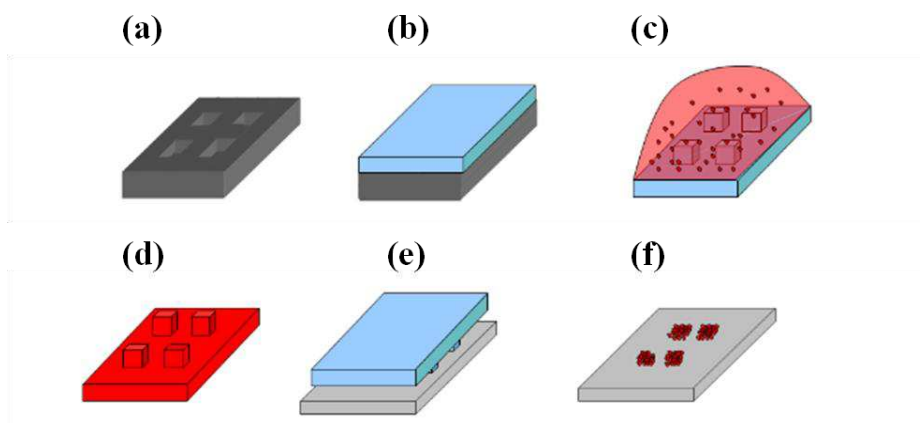


Figure 2-11 : Schéma représentant les différentes étapes de la technique de microcontact printing (a) Fabrication d'un moule en silicium ; (b) Moulage du timbre en élastomère (PDMS) ; (c) Encreur du timbre avec une goutte de solution ; (d) Séchage du timbre ; (e) Impression du timbre sur le substrat ; (f) Motifs moléculaires imprimés sur le substrat. (Extrait de la thèse de J.-C. Cau¹²⁶)

En adaptant les molécules utilisées pour permettre une interaction préférentielle avec des nanoparticules d'or, des dépôts localisés peuvent être obtenus. H. Li et al.¹³¹ ont ainsi pu obtenir un dépôt contrôlé de nanoparticules d'or sur des substrats (SiO_2 ou verre) fonctionnalisés préalablement avec la 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES, Figure 2-12 (a)). Les dépôts dirigés obtenus présentent des tailles caractéristiques comprises entre 1 et $5 \mu m$ (Figure 2-12 (b)). Le groupement fonctionnel libre NH_2 de l'APTES a permis une adsorption sélective de nanoparticules d'or.

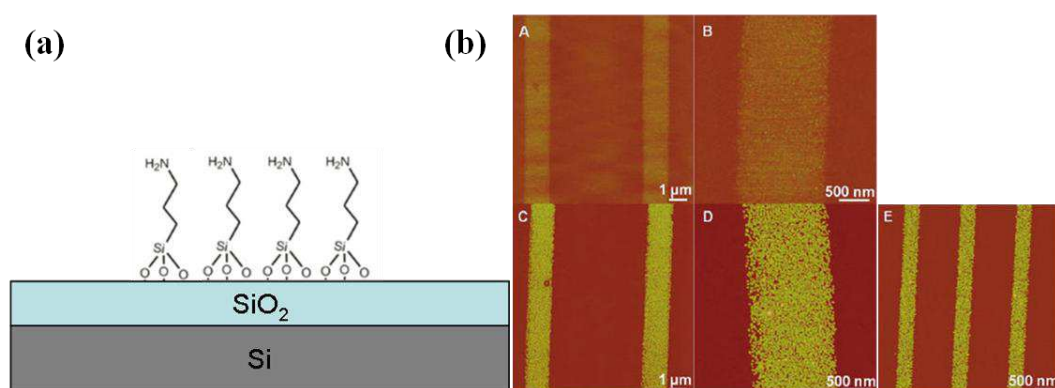


Figure 2-12 : (a) Schéma d'un substrat Si/SiO₂ fonctionnalisé avec de l'APTES, (b) Images AFM (A-B) de lignes d'APTES de 1,5 μm de largeur générées par μCP sur un substrat de mica ; (C-D) Adsorption sélective de nanoparticules d'or sur les motifs d'APTES exposés en (A-B) ; (E) Adsorption sélective de nanoparticules d'or sur un motif plus petit d'APTES (400 nm) sur du mica. Echelle en Z : (A-B) 10 nm et (C-E) 50 nm¹³¹.

Au LPCNO, les essais de dépôt de nanofils d'or via la technique de μCP ont été réalisés avec l'aide de J-C. Cau¹²⁶. Le protocole d'impression des motifs moléculaires sur les substrats est inspiré de ses travaux de thèse. Le timbre en élastomère (PDMS) est fabriqué grâce à un moule en silicium fabriqué préalablement par photolithographie (Figure 2-11 (a) et (b)). Le timbre est ensuite encré par dépôt d'une goutte de solution contenant les molécules chimiques d'intérêt (Figure 2-11 (c)) et séché pour éviter une surimpression des motifs (Figure 2-11 (d)).

Nous avons essayé de déterminer les molécules présentant une bonne affinité avec nos nanofils d'intérêt à partir de motifs d'environ $100 \mu m$ de formes variables. Tout comme H. Li et al.¹³¹ nous avons testé des molécules présentant des groupements NH_2 libres, dont nous avons fait varier la longueur de chaîne alkyle : Aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) et APTES possèdent ainsi 3 carbones, alors que l'aminoéthylaminopropyltriméthoxysilane (AEAPTMS) présente une chaîne azotée avec 5 carbones ($Si-C_3H_6-NH-C_2H_4-NH_2$). Une solution dans l'éthanol à une concentration de 1 % volumique a été utilisée pour encrer le timbre¹³². Contrairement aux résultats de H. Li et al.¹³¹, nous n'avons pas observé d'affinité préférentielle des particules avec l'APTES, en revanche, un dépôt localisé sur les motifs traités AEAPTMS a été obtenu comme le montre le cliché de microscopie optique en champ sombre (Figure 2-13 (a-b)).

L'affinité avec d'autres groupements chimiques (méthyl CH_3 et thiol SH) a également été testée. Si les résultats sont négatifs pour le groupement thiol, une affinité a été observée pour les chaînes hydrophobes présentant un groupement CH_3 . Cependant, une longueur de chaîne

alkyle supérieure à 12 carbones est requise. L'octadecyltrichlorosilane (OTS), CH_3SH , permet ainsi d'observer un dépôt localisé de nanoparticules (Figure 2-13 (c-d)).

Une étude par microscopie électronique à balayage (MEB) montre que les nanoparticules localisées sur les motifs moléculaires sont principalement des nanosphères (Figure 2-13 (e)), qui composent majoritairement la solution colloïdale de départ.

Cette étude préliminaire a permis de montrer que les molécules possédant un groupement fonctionnel NH_2 ou CH_3 présentaient une affinité avec les NPs d'or stabilisées par de l'oleylamine. Cette étude sera prochainement reprise avec des nanofils issus de la synthèse en milieu isotrope $H AuCl_4$ -Oleylamine-TIPS (Partie A :Chapitre 4.) pour confirmer l'intérêt du μCP pour le dépôt localisé de nanofils.

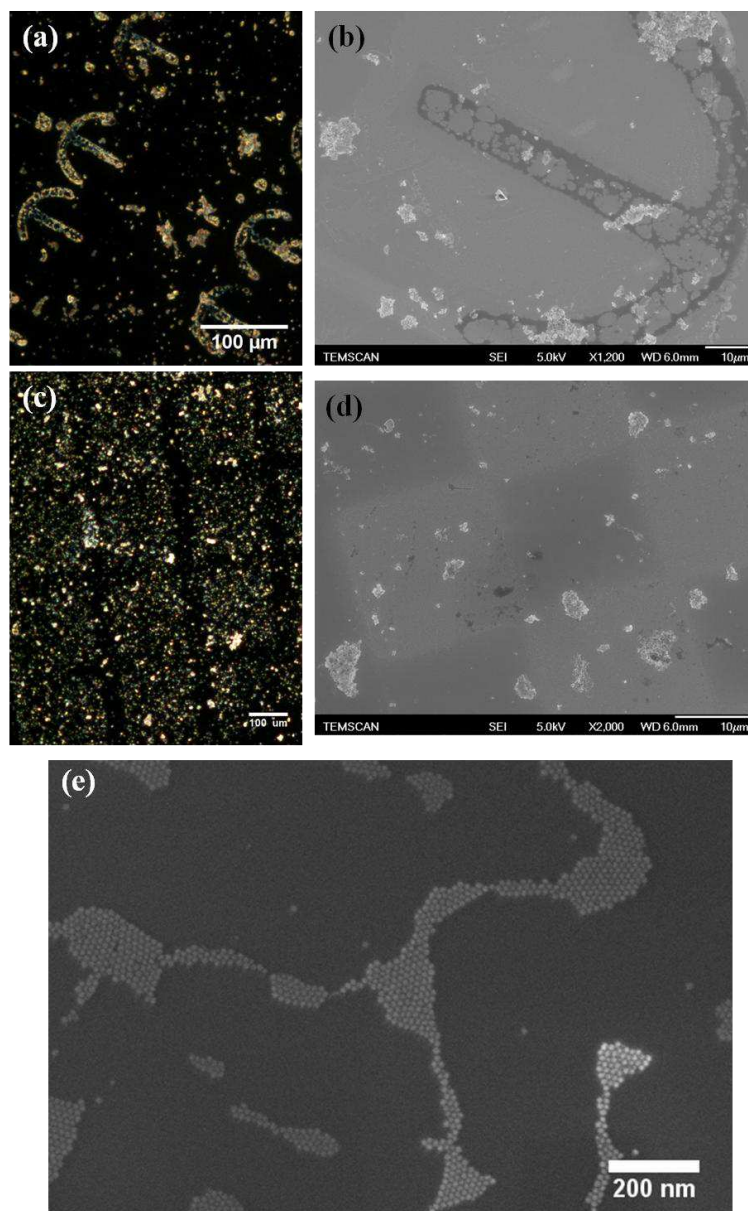


Figure 2-13 : Images optiques en champ sombre de dépôts de nanoparticules d'or sur un substrat Si pré-fonctionnalisé par μCP via une molécule de (a) AEAPTMS (encres) et (c) OTS (carrés). (b) et (d) Clichés MEB correspondants aux dépôts observés respectivement en (a) et (c) ; (e) Grandissement MEB des zones noires de (b) et (d) montrant les nanosphères déposées préférentiellement sur les motifs moléculaires.

2.4. Conclusions sur le dépôt de nanofils d'or

Les dépôts de nanofils d'or synthétisés via la synthèse HAuCl_4 -Oleylamine (Partie A :Chapitre 3.) présentent des résultats encourageants. Tout d'abord, le dépôt par goutte a permis le dépôt de fagots micrométriques de nanofils, ainsi que celui de nanofils isolés et entremêlés. Ensuite, un dépôt organisé a été réalisé par dip-coating. S'il est prématuré de parler de peignage des fils par cette méthode, il est toutefois intéressant de noter les lignes de dépôt de particules d'or observées en microscopie optique. Enfin, des nanosphères d'or ont pu être déposées sur des substrats préalablement fonctionnalisés par μCP avec des groupements CH_3 et NH_2 .

Ces résultats nous encourage à poursuivre notre étude sur l'optimisation des méthodes de dépôts mais cette fois ci en utilisant les nanofils d'or synthétisés quantitativement en milieu isotrope HAuCl_4 -Oleylamine-TIPS (Partie A :Chapitre 4.).

3. Techniques de nano-connexion

Dès lors que les nanofils sont déposés sur la surface d'accueil, leur caractérisation ainsi que leur localisation, étapes préalables à la connexion, peuvent être réalisées grâce à deux techniques d'observations à notre disposition que sont la microscopie électronique à balayage (MEB) ou par force atomique (AFM). Outre les problèmes de contraste induits par l'accumulation de charge sur un substrat Si/SiO_2 isolant lors de l'observation MEB (tension d'accélération réglée à 5 kV), le faisceau d'électron sectionne les fils (Figure 2-14), comme observé précédemment dans le cas de la microscopie électronique en transmission (TEM, tensions d'accélération comprises entre 100 et 200 kV). Diminuer la tension d'accélération des électrons à quelques kilovolts ne semble pas suffire à protéger l'intégrité des NWs. La localisation par AFM, bien que nécessitant des temps d'observation beaucoup plus longs, en temps, a donc été préférée aux techniques de microscopie électronique, permettant ainsi une caractérisation non destructive des objets.

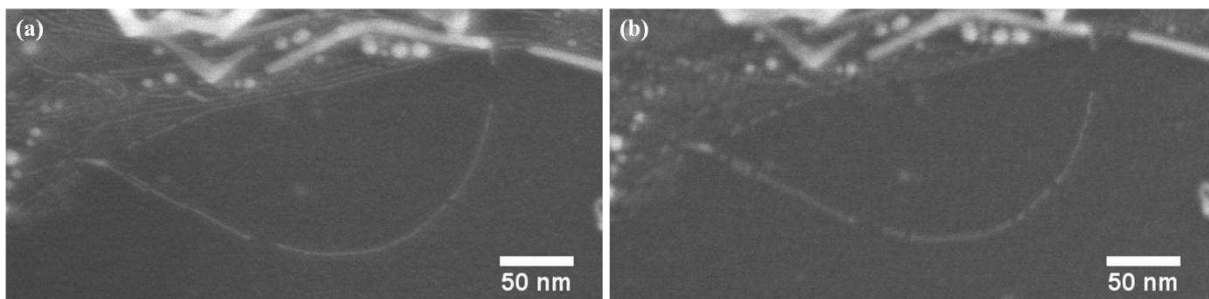


Figure 2-14 : Clichés MEB de nanofils d'or évoluant sous le faisceau d'électrons (a) $t = 0$ et (b) $t = 5\text{ min}$.

Par la suite, les techniques de lithographie optique (ou photolithographie) et électronique accessibles au LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) ont permis l'élaboration de dispositifs de mesure comportant des électrodes en configuration coplanaire.

Les fils étant des objets fragiles, il nous a paru judicieux de limiter les étapes de connexion nécessaires après leur dépôt. C'est pourquoi, la technique de photolithographie a été utilisée dans un premier temps pour la fabrication, avant dépôt, de substrats de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ contenant des macro-électrodes *Ti/Au*. Dans un second temps, après dépôt des nanofils sur ces substrats, la connexion des objets repérés par AFM a été réalisée par lithographie électronique.

Les pré-requis indispensables liés à ces deux techniques sont tout d'abord l'obtention d'un wafer de silicium, qui sera le support de base pour la structuration d'électrodes. Dans notre cas, des wafers 6 pouces *Si* fortement dopés n^{++} ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) d'une épaisseur de $380 \mu\text{m}$ ont été choisis. Ce type de wafer présente une résistivité de l'ordre du $\text{m}\Omega/\text{cm}$ et reste conducteur à très basse température permettant leur utilisation comme électrode de grille en face arrière, si on le souhaite a posteriori. Un second pré-requis est l'oxydation thermique du wafer jusqu'à atteindre typiquement une couche de 300 nm de SiO_2 , toujours afin de réaliser une électrode de grille arrière.

3.1. Préparation des wafers par photolithographie

La photolithographie nous a permis de préparer rapidement un grand nombre de substrats de dimension $4 \times 4 \text{ mm}^2$ comportant des macroélectrodes *Ti/Au* et des zones de connexion prédéfinies. Ce procédé de microfabrication en parallèle utilise un rayonnement UV qui insole un masque formé de zones opaques et transparentes. Les zones opaques sont des motifs de chrome reproduits à partir de motifs modélisés numériquement sur un support transparent en quartz. Les étapes d'élaborations des macroélectrodes (insolation puis révélation de la résine, évaporation de métaux puis élimination de la résine restante) sont ensuite identiques au procédé par lithographie électronique, décrit plus longuement au paragraphe suivant).

Ces étapes ont été effectuées par Laurent Mazon dans la salle blanche du LAAS. Un wafer 6 pouce *Si/SiO₂* est enduit en totalité de résine optique (LOR + LOFT) par tournette (spin coating). L'insolation au travers du masque est réalisée par un photo-répéteur Canon (technique pas à pas, communément appelé « stepper »), FPA 3000i4. Après révélation les métaux sont déposés par évaporation Joule, *Ti/Au* ($10 \text{ nm}/40 \text{ nm}$) et un procédé de lift-off conventionnel à base d'acétone permet de finaliser ce premier dépôt. Un ré-épaissement (reprenant les 5 étapes précédentes) permet de déposer 100 nm d'au supplémentaire au niveau des macroélectrodes de sorte à les consolider en vue des connexions macroscopiques ultérieures.

Ainsi, chaque substrat (Figure 2-15) de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ contient 9 zones de connexion, comportant elles même 12 macro-électrodes *Ti/Au*. Les électrodes sont dessinées de telle sorte que l'une des extrémités est un plot de connexion vers l'environnement extérieur de $150 \times 150 \mu\text{m}$, tandis que l'autre extrémité vise le centre de la zone de connexion, et mesure $2 \mu\text{m}$ de large, permettant une connexion à l'échelle nanométrique. Enfin, chaque zone de connexion mesurant $100 \times 100 \mu\text{m}$ contient en son centre 25 marques de repérage en forme de L de dimension $2 \times 2 \mu\text{m}$, utiles à l'alignement des images AFM en vue du processus de lithographie électronique.

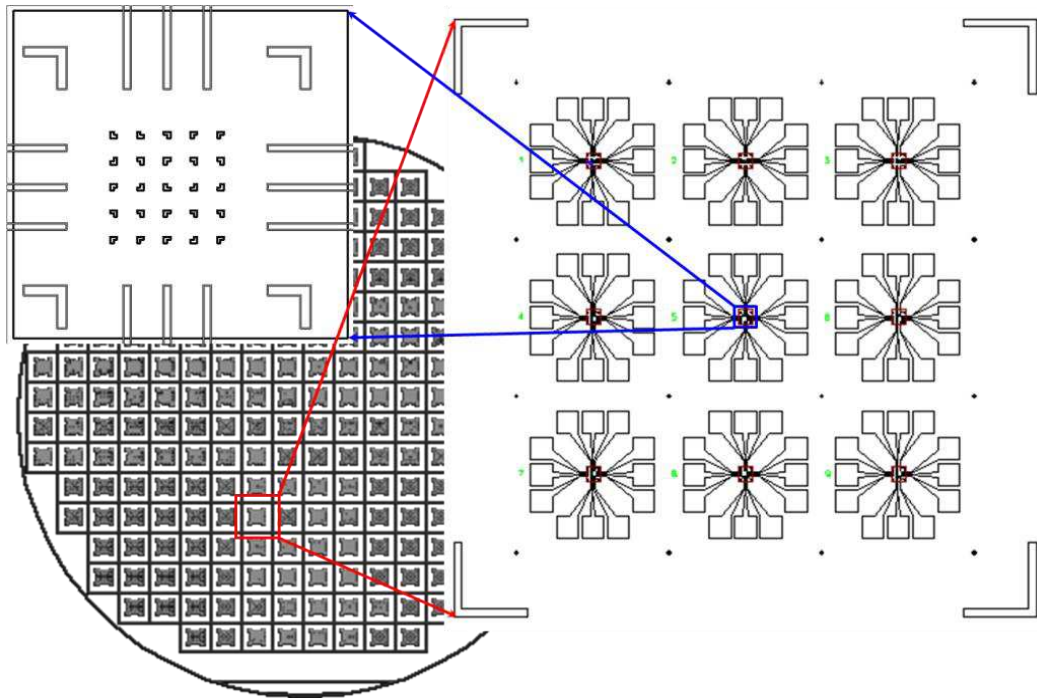


Figure 2-15 : Chaque wafer 6 pouces contient environ 280 aires de $4 \times 4 \text{ mm}^2$ contenant 9 zones de connexion. Chaque zone de connexion possède 12 macro-électrodes ayant en leur centre 25 marques d'alignement.

Les limites de la technique de photolithographie ont été atteintes pour les marques de repérages. En effet, en fonction de leur position sur le wafer, les substrats ne possèdent pas toujours les marques d'alignement prédéfinis sur le masque (Figure 2-16). Ces problèmes de transfert peuvent provenir d'un problème de résolution lors de l'insolation (limite de 500 nm par photolithographie), ou d'un mauvais alignement du wafer. Recourir à la lithographie électronique permettra de palier à ce problème de résolution, de nouveaux wafers sont donc en préparation couplant photolithographie, pour le dépôt des macroélectrodes, et lithographie électronique, pour les marques de repérage.

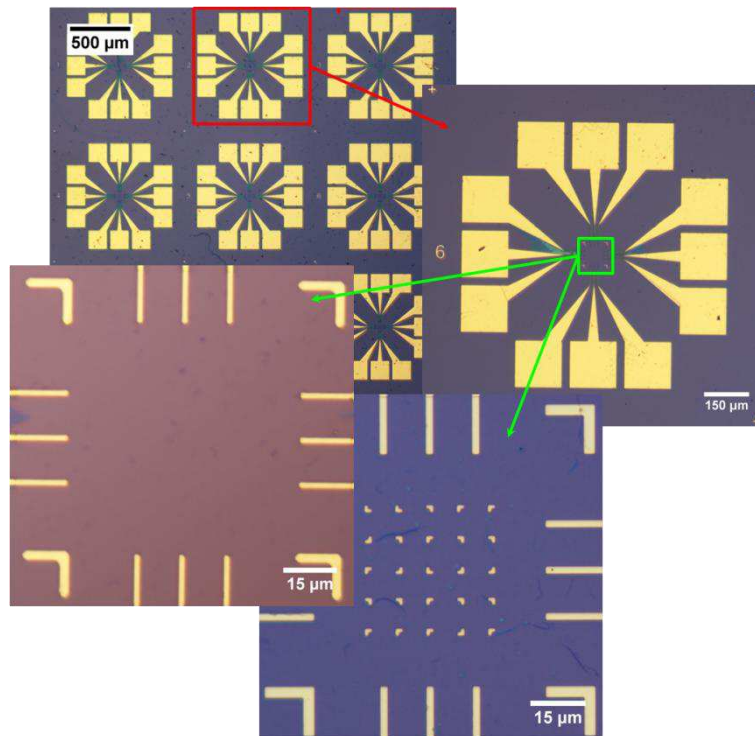


Figure 2-16 : Images de microscopie optique, avec zooms successifs, des substrats comportant 9 zones de connexion avec 12 macro-électrodes Ti/Au présentant ou non en leur centre les marques de repérage prédéfinies.

3.2. Connexion via le processus de lithographie électronique

La lithographie électronique est la méthode par excellence pour des motifs inférieurs à 700 nm. Cette technique utilise un faisceau d'électrons, de l'ordre de quelques nanomètres de diamètre, qui est balayé sur une couche polymérique électrosensible (résine positive, polyméthylméthacrylate - PMMA) afin de définir les motifs directement à partir de ceux modélisés numériquement (Figure 2-17). Il s'agit d'un procédé d'écriture séquentielle, nécessairement long comparativement à la photolithographie, cependant grâce à la faible longueur d'onde associée aux électrons, cette technique permet théoriquement d'atteindre des résolutions de quelques nanomètres. Néanmoins, si les motifs sont complexes et resserrés, des effets de proximités vont limiter la résolution. En effet, lorsque les électrons du faisceau pénètrent la résine, une bonne partie de leur énergie génère des électrons secondaires. Ces derniers, possédant des énergies comprises entre 2 et 50 eV, sont responsables de la majeure partie de l'exposition de la résine. L'une des conséquences de ces interactions est l'élargissement du diamètre du faisceau qui détermine la résolution du motif. C'est pourquoi, la taille des motifs obtenus est plus grande que la taille nominale prévue lors du dessin initial. Il est donc nécessaire d'ajuster les doses d'expositions, ainsi que la taille et l'espacement des motifs dessinés.

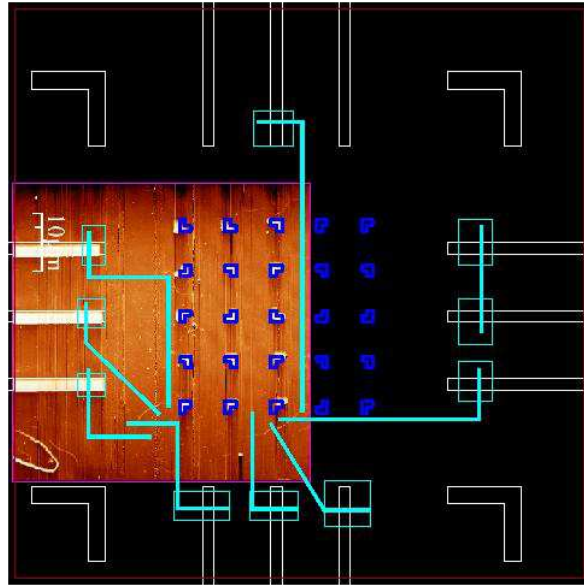


Figure 2-17 : Dessin AutoCAD comprenant une image AFM alignée dans la zone de connexion de $100 \times 100 \mu\text{m}$. Les électrodes en bleu-ciel (traits pleins et carrés vides) modélisent numériquement le passage du faisceau d'électron en lithographie électronique.

Le processus de lithographie électronique présente des étapes clés d'élaboration schématisées par ordre chronologique sur la Figure 2-18 :

- 1- L'enduction (ou enrésinement) d'une résine électro (PMMA) ou photosensible (LOR + LOFT) par spin coating sur la totalité de la surface du wafer. Cette étape est habituellement suivie d'un bref recuit du wafer permettant d'évacuer entièrement le solvant dans laquelle la résine est dissoute. De plus, cela permet de relaxer les contraintes accumulées dans le film, de diminuer la rugosité de la résine, et d'améliorer son adhésion au wafer.
- 2- L'insolation de la résine par faisceau d'électrons (ou rayonnement UV dans le cas de la photolithographie) entraîne des modifications chimiques au sein de celle-ci qui se traduisent par des différences de solubilité entre les parties insolées et les zones adjacentes. Dans le cas de la lithographie électronique, cette étape est réalisée par Franck Carcenac sur un insolateur électronique Raith 150 situé dans la salle blanche du LAAS.
- 3- La révélation (ou le développement) de la résine différencie les zones insolées des zones non-insolées grâce à leurs variations de masse moléculaire. En effet, la solubilité du polymère dans un solvant, c'est-à-dire la vitesse de dissolution, dépend de son poids moléculaire qui diffère lorsque la zone a été insolée et dépend de la nature positive ou négative de la résine. On parle de résine positive dans le cas où les zones insolées sont solubilisées, et de résine négative dans le cas où les zones insolées sont durcies et donc conservées.

- 4- La métallisation consiste à déposer sur la résine structurée une couche mince métallique soit par évaporation sous vide (méthode de dépôt directionnel), soit par pulvérisation cathodique (« sputtering »). Dans notre cas, 5 *nm* de titane constituant la couche d'accroche sur le substrat, suivit de 30 *nm* d'or, pour les électrodes déposées en lithographie électronique, sont déposés par évaporation sous vide. On notera que la couche métallique se dépose tant sur la résine que sur la surface du substrat.
- 5- Le lift-off désigne l'immersion du wafer dans un solvant fort, l'acétone, afin de dissoudre les zones de résine non révélées. Par conséquent, seules les parties métalliques directement en contact avec le substrat subsistent. On notera que le lift-off dans l'acétone est souvent accompagné d'un chauffage à 60°C et/ou de l'application d'ultrasons sur la solution. Dans le cas des nanofils d'or, une méthode plus douce et moins agressive pour les nanoparticules a été préférée en gardant un lift-off dans l'acétone à température ambiante sans agitation mécanique.

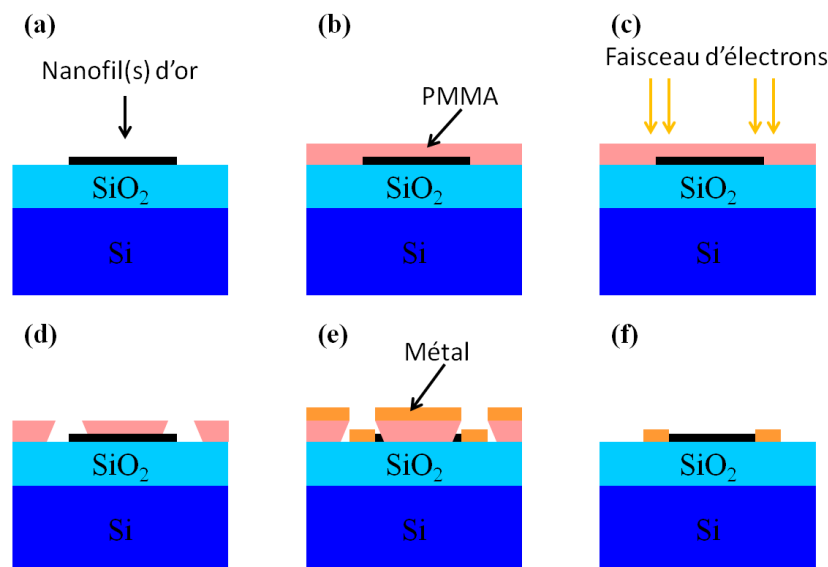


Figure 2-18 : Procédé de nano-lithographie électronique par lift-off : (a) Dépôt et localisation des nanofils d'or sur la surface d'accueil ; (b) Enduction de la résine positive (PMMA) par spin-coating ; (c) Insolation ; (d) Révélation ; (e) Métallisation (Ti/Au) par évaporation ; (f) Lift-off : retrait de la résine.

4. Techniques expérimentales de mesure de transport

Il est important de noter qu'à ce stade de la fabrication de l'échantillon celui-ci devient fortement sensible. Un dispositif particulier permettant de s'affranchir des éventuelles décharges électrostatiques doit donc accompagner l'échantillon à chaque étape : de la fabrication à la mesure. En effet, les décharges électrostatiques lors de la connexion sur la canne, par exemple, peuvent provoquer de forts courants transitoires, dangereux pour l'échantillon. Pour éviter toute différence de potentiel, l'échantillon et l'expérimentateur sont connectés à une masse commune. L'expérimentateur est relié à cette masse au travers d'une

forte résistance de décharge d'une valeur de $1 M\Omega$. Les instruments de mesure sont alimentés via un onduleur, en environnement champ pulsé, ou bien un transformateur d'isolement en statique. Des interrupteurs de mis à la masse, ainsi que des filtres haute fréquence sont également utilisés pour relier l'échantillon à la masse en l'absence de mesure et pour filtrer les tensions transitoires parfois présentes sur les lignes de mesure (voir 4.3).

4.1. Testeur sous pointe

Une fois les divers processus de fabrication et de connexion réalisés, tous les échantillons sont mesurés au testeur sous pointe avant leur connexion sur une canne de mesure adaptée aux basses températures et aux champs magnétiques intenses. Cette étape permet de réaliser une première caractérisation électrique à température ambiante de la résistance des échantillons.

4.2. Connexion à la canne de mesure

La connexion de l'échantillon sur la canne de mesure s'effectue en deux étapes. Tout d'abord, l'échantillon est collé à la laque d'argent sur un porte substrat en alumine comportant huit plots d'or sérigraphiés. Un de ces motifs servira d'électrode de connexion de la partie arrière de l'échantillon et constituera le contact de grille. Les plots de l'échantillon sont reliés aux motifs sérigraphiés par des fils d'or microscopiques à l'aide d'une micro soudeuse à ultrasons (Machine de « Wedge Bonding ») (Figure 2-19 (a)). Dans le cas des nanofils d'or, ce procédé a été adapté de sorte à le rendre moins agressif vis-à-vis de l'échantillon (peu d'ultrasons, pas de chauffage du substrat). Le porte échantillon est ensuite monté sur la canne de mesure (Figure 2-19 (b)). La reprise de contact entre le porte échantillon et les connecteurs de la canne est réalisée manuellement. Cette canne permet de placer l'échantillon au centre du champ magnétique, à des températures variant de $300 K$ à $2 K$.

Les échantillons de taille nanométrique présentent généralement une forte sensibilité à l'environnement de mesure. De par la forte proportion d'atomes de surface, les ligands de surface et l'éventuelle physisorption de molécules modifient la densité de charge dans le nano-objet, influent sur le travail de sortie au voisinage des électrodes et jouent également le rôle de diffuseur. Afin de sonder au mieux les propriétés intrinsèques des nano-objets, il convient d'éliminer les molécules adsorbées au voisinage de l'échantillon et de travailler ensuite sous atmosphère contrôlée (pression partielle de gaz inerte). Un système de recuit des échantillons a été mis en place permettant de maintenir l'échantillon sous un vide secondaire d'environ $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ ($1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) pendant un recuit thermique, pouvant atteindre $450 K$. L'échantillon peut être soumis à ce traitement durant plusieurs heures. Les températures atteintes lors de ce type de recuit permettent de désorber les molécules faiblement liées à l'échantillon, dues principalement à l'exposition de celui-ci à l'air ambiant, comme par exemple l'eau, les molécules de diazote ou de dioxygène. Ces recuits ne permettent pas de supprimer les défauts structuraux qui requièrent des énergies bien plus importantes. Une fois le recuit effectué, un gaz d'échange inerte, l'hélium, est introduit et

servira également de gaz d'échange. Il est ainsi possible de conserver un échantillon plusieurs semaines au sein de la canne de mesure sans que celui-ci ne se pollue.

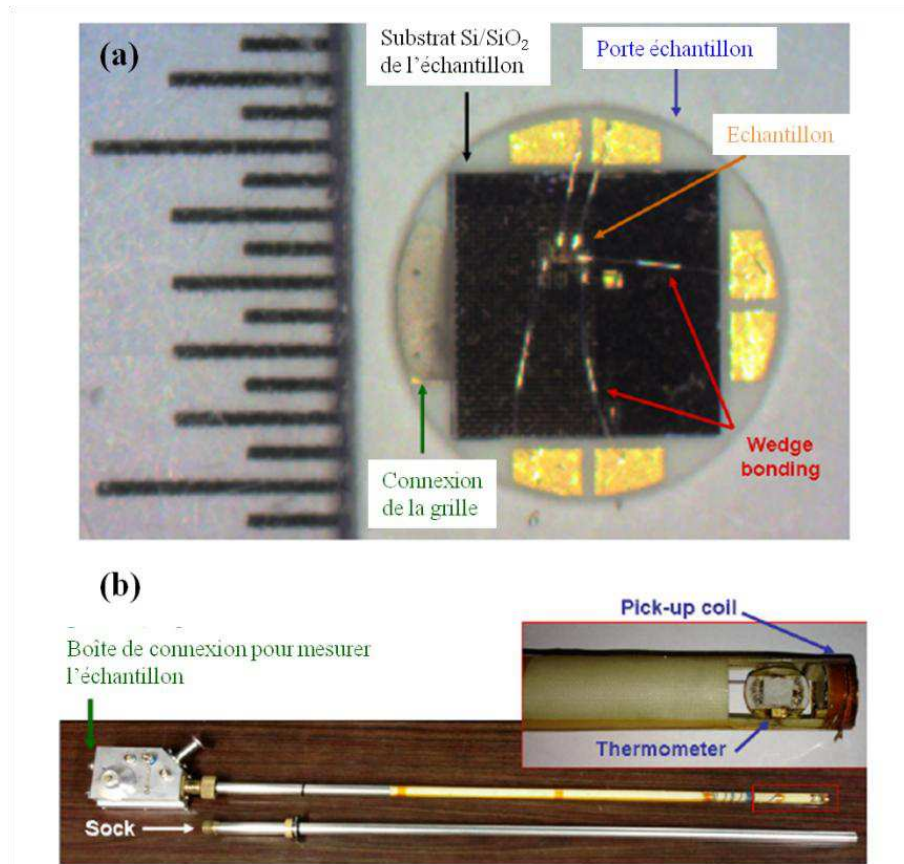


Figure 2-19 : (a) Echantillon connecté au porte échantillon en alumine via la méthode de « wedge bonding » ; (b) Canne de mesure.

4.3. Production de champs magnétiques pulsés

Afin de générer des champs magnétiques pouvant aller jusqu'à $80 T$, il est nécessaire de faire appel à un champ de type transitoire. Avant de présenter la technique utilisée dans le laboratoire, rappelons que le champ magnétique terrestre est d'environ $5 \times 10^5 T$ et que certaines étoiles (à neutrons) peuvent présenter des champs magnétiques allant jusqu'à $10^9 T$. Sur Terre, les outils disponibles pour produire du champ magnétique vont de l'aimant permanent de l'ordre du Tesla, aux champs destructifs utilisant la technique de compression de flux permettant d'atteindre quelques $1000 T$. Les plus forts champs statiques sont produits à l'aide de bobines supraconductrices ($22 T$), résistives ($35 T$) ou hybrides (combinant les deux techniques), le record actuel étant de $45 T$. Pour atteindre des champs plus intenses, il est nécessaire d'utiliser la décharge de condensateurs dans des bobines résistives renforcées mécaniquement. Cette technique permet d'atteindre jusqu'à $89 T$ pour des pulses très courts (quelques ms) de manière non destructive. Le site toulousain du LNCMI dispose d'un banc de condensateurs de $14 MJ$ (Figure 2-20 (a)) pouvant être chargés jusqu'à $24 kV$ directement à partir du secteur EDF. L'objectif est de maximiser la durée du champ et l'espace disponible pour les dispositifs de mesures.

Les bobines utilisées pour ces mesures sont en cuivre/zylon, à densité de renforts optimisés (Figure 2-20 (c) insert), refroidies dans un bain d'azote liquide. Elles présentent l'avantage de combiner une bonne conductivité électrique, une résistance mécanique importante et une forte chaleur spécifique. L'espace disponible pour insérer le cryostat hélium et la canne de mesure est de 27 mm de diamètre. Les champs magnétiques usuellement produits sont de 62 T (5 bancs de condensateurs à la tension maximale) pour une durée totale de pulse de 350 ms (Figure 2-20 (c)). L'échauffement après un tir nécessite une attente d'environ $30\text{ à }55\text{ min}$ avant de générer un autre champ magnétique intense avec la même bobine. Le principe complet de montage (avec les thyristors pour le déclenchement du champ, et les diodes crowbar pour empêcher l'inversion du champ) est représenté sur le schéma en Figure 2-20 (b).

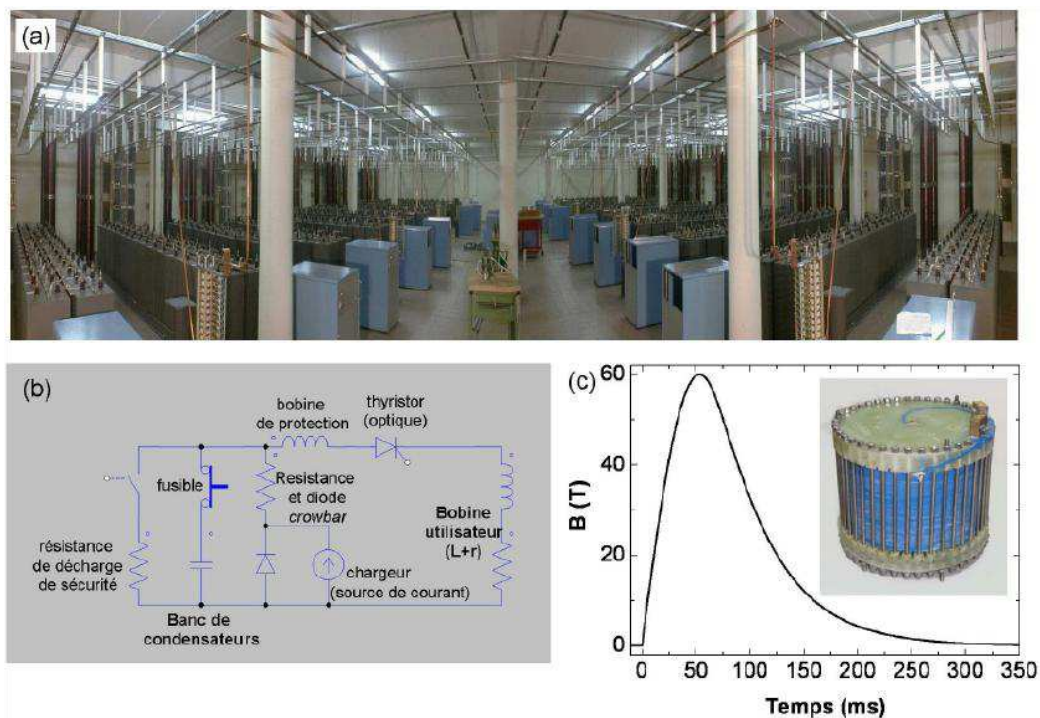


Figure 2-20 : (a) Bancs de condensateurs de 14 MJ au LNCMI-T ; (b) Schéma du principe de production de champs magnétiques pulsés ; (c) Courbe du champ magnétique pulsé en Tesla en fonction du temps, en insert : photo d'une bobine.

4.4. Mesures de transport électronique

4.4.1. Mesures à champ magnétique nul

Deux types de caractérisation à champ nul sont réalisés de manière systématique sur les échantillons.

Tout d'abord, la caractérisation du courant en fonction de la tension de polarisation, V_b , de l'échantillon, $I(V_b)$, est réalisée à différentes températures. Une tension alternative d'une fréquence allant de quelques mHz à la dizaine d'Herz, avec une amplitude allant de quelques mV à quelques V selon la conductivité de l'échantillon, est appliquée à l'aide d'un générateur de fonction. Le courant traversant l'échantillon est mesuré après avoir été amplifié par un préamplificateur bas bruit de type « SR570 ».

L'autre caractérisation est la mesure de la résistance de l'échantillon, à courant constant ou bien à tension de polarisation constante, en fonction de la tension de grille, $R(V_g)$, appliquée. La tension de grille, V_g , par couplage électrostatique, permet de moduler la densité de porteur de charge dans le nano-objet. Pour éviter d'appliquer les tensions V_g et V_b brusquement et d'induire des courants dynamiques importants susceptibles de détériorer l'échantillon, leur application est systématiquement contrôlée par un potentiomètre connecté à la masse, comme montré dans la Figure 2-21.

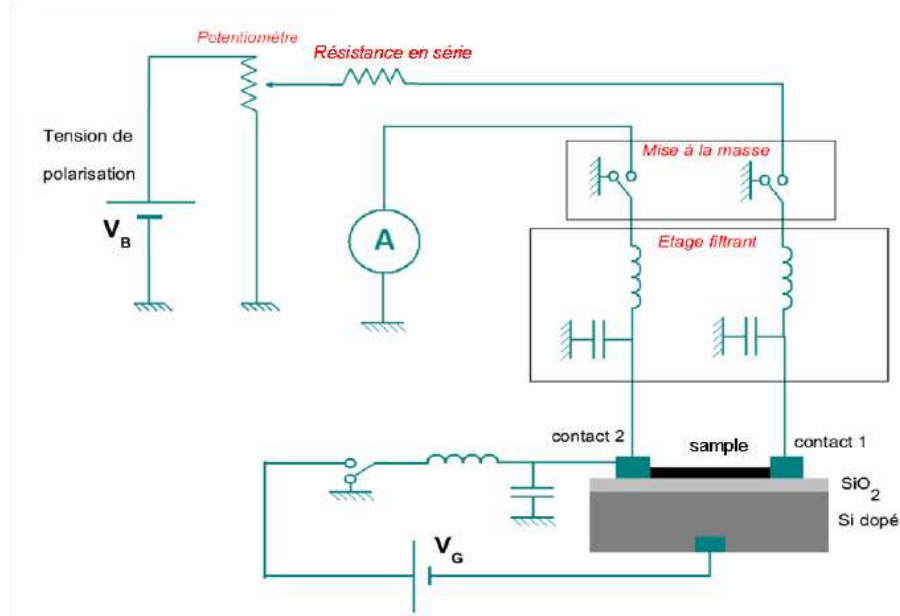


Figure 2-21 : Dispositif de mesure de résistance et élément de protection contre les chocs électrostatiques.

4.4.2. Mesures sous champ magnétique pulsé

La canne de mesure, sur laquelle est connecté l'échantillon, est introduite dans un cryostat hélium, lui-même inséré dans un cryostat azote contenant la bobine produisant les pulses de champ magnétique. Les plots de mesure de la canne sont reliés à des fils torsadés par paire remontant le long de la canne vers un connecteur « Jaeger ». Cette précaution permet de limiter l'intensité des tensions induites par la variation du champ magnétique au cours du temps. Les cannes de mesure possèdent un plateau tournant permettant d'effectuer des mesures en modifiant l'angle entre le champ magnétique et l'échantillon. Deux configurations de mesure sont possibles : la mesure continue DC et la mesure à haute fréquence modulée. Pour les mesures AC la fréquence d'excitation doit être telle que $f_{excitation} \gg f_{champ\ magnétique}$. La fréquence d'excitation minimale est donc de l'ordre de 2 kHz , ce qui pose des problèmes pour des échantillons très résistifs ou bien avec des effets capacitifs aux contacts. En configuration de mesure DC , les tensions induites par la dérivée du champ magnétique en fonction du temps s'ajoutent à la mesure. Il est donc nécessaire de les supprimer soit numériquement, soit en travaillant en champs magnétiques positif ou négatif, ou bien en courants positif ou négatif.

Chapitre 3. Mesures de transport dans des fagots de nanofils d'or ultrafins

Sommaire

1. Fabrication des échantillons	146
2. Mesures de transport électronique à température ambiante	147
3. Mesures de transport électronique en fonction de la température.....	148
3.1. Caractéristiques courant-tension en température	148
3.2. Etude dans le domaine des faibles tensions de polarisation.....	149
Longueur de localisation électronique	152
Longueur de pénétration tunnel.....	152
Nombre de jonctions tunnel impliquées dans un évènement de cotunneling	152
3.3. Etude dans le domaine des tensions de polarisation intermédiaires.....	153
Nombre de jonctions tunnel impliquées dans un évènement de cotunneling	154
3.4. Etude dans le domaine des fortes tensions de polarisation	154
3.5. Conclusion sur l'analyse en température	155
4. Mesures de transport en fonction de la tension de grille.....	156
5. Mesures de magnéto-transport sous champs magnétiques intenses.....	157
6. Conclusions	158

En dépit des difficultés exposées dans le chapitre précédant lors des étapes de dépôt et de connexion de nanofils d'or (Au NWs) synthétisés via la méthode HAuCl₄-Oleylamine (Partie A :Chapitre 3.), plusieurs faisceaux de nanofils ont pu être connectés et étudiés du point de vue de leurs propriétés de transport électronique. Dans ce chapitre, nous explorons principalement le transport de charge à différentes températures dans un fagot de nanofils ultrafins, hautement organisés et stabilisés par des ligands d'oleylamine, dans lequel, nous avons mis en évidence un régime de transport par cotunneling, observé pour la première fois dans des nano-objets 1D. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans le journal Nanoresearch en 2013 ¹²¹. Des mesures préliminaires en fonction d'une tension de grille V_g et sous champs magnétiques intenses (magnéto-transport) ont également été réalisées. Elles nécessiteront d'être poursuivies pour une étude plus exhaustive.

1. Fabrication des échantillons

De manière à optimiser la connexion, les nanofils d'or, synthétisés selon le protocole HAuCl_4 -Oleylamine (Partie A :Chapitre 3.), ont suivi préalablement trois cycles de lavage en fin de réaction de sorte à extraire l'excès d'oleylamine dans la solution colloïdale. Ils sont ensuite stockés en solution dans le toluène. Pour prévenir l'agglomération des fils en fagots, la solution colloïdale est mise dans un bain à ultra-sons pendant 5 min avant le dépôt. La synthèse utilisée en premier lieu a été caractérisée par microscopie électronique en transmission (TEM) et présente des nanofils monocristallins (Figure 3-1 (a) insert), de diamètre 1,5 nm, segmentés sous l'effet du faisceau d'électrons et organisés en faisceaux de 10 à 500 nm de largeur (Figure 3-1 (a)). Les faisceaux de nanofils observés correspondent à une assemblée auto-organisée de nanofils intéressante et permettant une première approche du transport dans ces nano-objets en nombre réduit.

Le dépôt des nanofils d'or sur un substrat Si/SiO_2 avec des macroélectrodes Ti/Au prédéfinies (cf. Chapitre 2. 3.1) est réalisé par la méthode de dépôt par goutte (cf. Chapitre 2. 2.1). Les molécules d'oleylamine physisorbées sur le substrat sont dissoutes par rinçage au toluène. Puis, l'échantillon est séché sous flux d'azote de manière à éviter toute trace de solvant à sa surface.

Malgré l'étape aux ultra-sons avant le dépôt, les observations en microscopie AFM montrent de nombreux fagots de nanofils d'or de hauteur 15 à 40 nm (Figure 3-1 (b)). La connexion de ces fagots est réalisée selon la technique détaillée au Chapitre 2. 3.2, avec deux microélectrodes Ti/Au espacées de 3 à 5 μm (Figure 3-1 (b) insert). Les mesures de résistance et les caractérisations $I(V)$ à deux contacts sont exécutées sous atmosphère inerte (He) dans une gamme de températures allant de 314 K à 1 K (cf. Chapitre 2. 4).

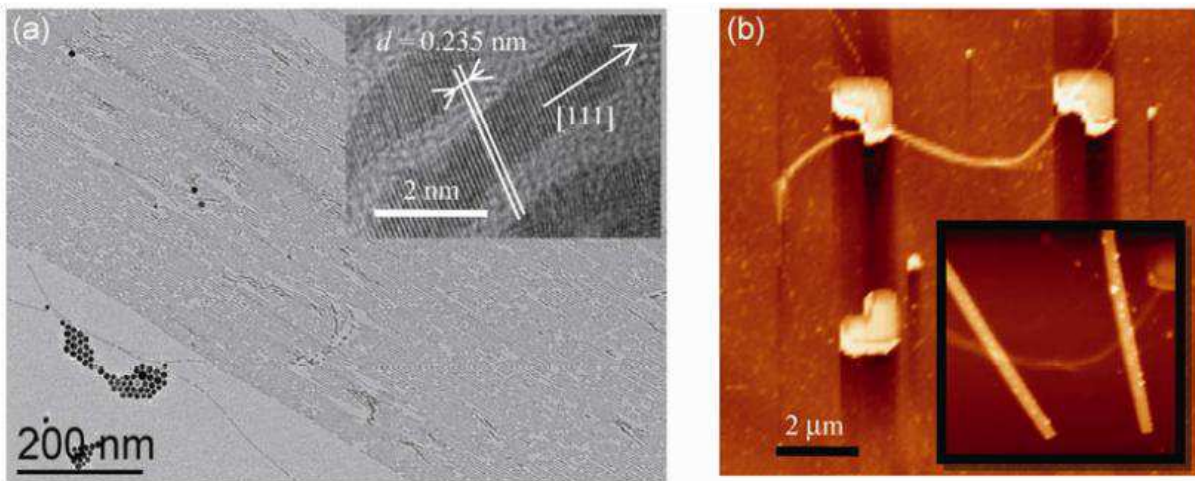


Figure 3-1 : (a) Cliché TEM d'un faisceau de nanofils d'or (noter la segmentation des fils sous le faisceau d'électron du microscope). En insert, cliché HR-TEM des nanofils d'or montrant les plans cristallins (111) de l'or perpendiculaires à l'axe du nanofil ; (b) Images AFM montrant un faisceau de nanofils d'or de hauteur 20 nm avant et après (insert) le dépôt des microélectrodes Ti/Au .

2. Mesures de transport électronique à température ambiante

Trois fagots d'Or NWs ont pu être mesurés à température ambiante. Leur caractérisation électrique révèle des courbes $I(V)$ relativement linéaires à température ambiante (Figure 3-2), et présentant des résistances de l'ordre de la centaine de $M\Omega$ (Tableau 3-1). De plus, chaque fagot peut être caractérisé selon sa hauteur, h , et sa longueur, ou distance entre les électrodes drain et source, L_{ds} , grâce à l'imagerie AFM. Les fagots semblent relativement homogènes avec des hauteurs allant de 15 à 25 nm environ. On notera une fonction croissante entre la résistance et la longueur du fagot connecté. Ce qui nous amène à trois résistances linéaires que l'on peut approximer à une résistance linéaire moyenne des fagots d'Or NWs autour de $40 M\Omega \cdot \mu m^{-1}$.

Référence échantillon	R ($M\Omega$)	L_{ds} (μm)	h (nm)	R linéaire ($M\Omega \cdot \mu m^{-1}$)
1	75	3	25 ± 5	25
2	240	4	20 ± 5	60
3	375	10	15 ± 10	37,5

Tableau 3-1 : Caractéristiques des échantillons à température ambiante.

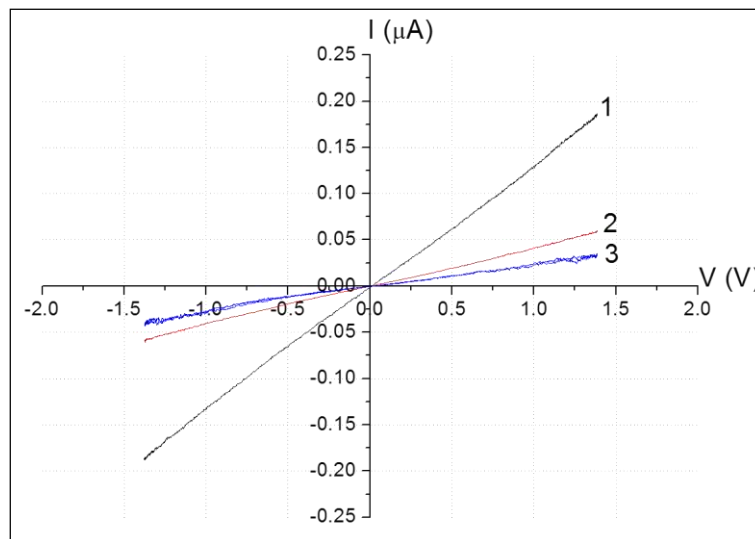


Figure 3-2 : Courbes $I(V)$ à température ambiante pour différents échantillons.

Avant l'étude sous atmosphère contrôlée, certains effets de vieillissement ont pu être détectés, avec une légère dérive positive de la résistance au cours du temps. C'est pourquoi, dans ce qui suit, nous nous concentrons sur les résultats obtenus sur le fagot 2 présenté en Figure 3-1 (b). Les mesures AFM nous permettent d'estimer une distance drain-source $L_{ds} = 4 \mu m$ et une hauteur d'environ $20 \pm 5 nm$. Si l'on considère la section d'un nanofil, nous observons un diamètre d'or d'une valeur de 1,5 nm entouré d'une couronne de ligands oleylamine dont la longueur de chaîne est estimée à 2,05 nm ⁵⁸. Considérant l'inter-digitation des chaînes d'oleylamine, l'encombrement autour d'un nanofil peut être évalué à 2,4 – 2,5 nm de diamètre. Ainsi, nous pouvons anticiper un nombre de 35 ± 5 nanofils d'or au sein du fagot.

3. Mesures de transport électronique en fonction de la température

3.1. Caractéristiques courant-tension en température

Les caractérisations courant-tension de polarisation, $I(V_b)$, réalisées sur le fagot de nanofils d'or ont été opérées pour de larges gammes de température et de tension de polarisation sous atmosphère contrôlée. Les courbes $I(V_b)$ sont tracées, pour une sélection de températures, dans la Figure 3-3 (échelle log) et son insert (échelle linéaire). Les premières observations montrent un régime ohmique à température ambiante. Pour des températures inférieures à 120 K, les courbes $I(V_b)$ deviennent fortement non linéaires.

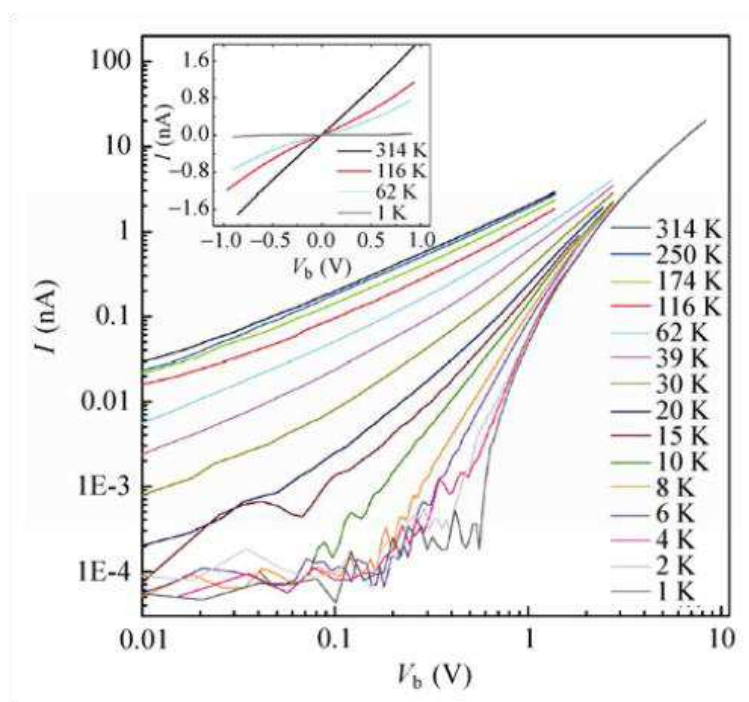


Figure 3-3 : Caractéristiques courant-tension ($I(V_b)$) suivant une échelle logarithmique, pour des températures sélectionnées, mesurées sur le faisceau de nanofils d'or présenté en Figure 3-1 (b). En insert, courbes $I(V_b)$ suivant une échelle linéaire pour une sélection de températures.

A partir des mesures $I(V_b)$, la résistance de l'échantillon à température ambiante est estimée à $480 M\Omega$. Cette valeur de résistance élevée amène à un questionnement vis-à-vis de la valeur de résistance théorique attendue pour un tel échantillon.

Pour fixer les ordres de grandeurs et anticiper sur le régime de transport possible dans le fagot, nous évaluons la résistance attendue dans le cas de nanofils balistiques ou bien diffusifs, où la surface du fil limiterait le libre par cours moyen.

A partir de l'expression (1.11) (Chapitre 1. 1.2.2) du régime balistique et du nombre $N \sim 20$ de canaux de conduction impliqués dans le transport pour un diamètre de $1,5 nm$, nous déduisons une résistance d'un nanofil d'or unique « parfait » de l'ordre de $0,5 k\Omega$.

Si l'on considère un régime diffusif fortement dominé par la diffusion en surface du nanofil (on rappelle que le HR-TEM met en évidence une structure monocristalline de l'or), à partir de l'expression (1.21) (Chapitre 1. 1.2.3), nous pouvons déduire :

$$G \approx \frac{2e^2}{h} N \frac{l_e}{L} \quad (3.1)$$

avec l_e , le libre parcours moyen que nous choisissons de l'ordre de grandeur du diamètre du nanofil. Nous estimons alors une résistance d'un nanofil, en régime diffusif, autour de $2 M\Omega$. En considérant le nombre de nanofils supposés conduire en parallèle dans le fagot, nous constatons que la forte résistance mesurée ne peut provenir de nanofils diffusifs et continus entre électrodes. Nous montrerons par la suite qu'une discontinuité des nanofils dans le fagot associée à des effets de charge, peut rendre compte de la résistance de l'échantillon. La résistance de contact fagot/électrodes doit contribuer également à la résistance totale de l'échantillon. Cependant, dans le régime à température ambiante, et pour des distances plutôt grandes entre contacts (de 3 à $10 \mu m$), nous constatons que la résistance des échantillons est une fonction croissante de la distance drain-source. Ainsi, en première approximation, il est raisonnable de penser que la résistance n'est pas dominée, au premier ordre, par la résistance de contact.

Dans la suite, nous allons montrer que les $I(V_b)$ non linéaires à basse température ainsi que le comportement de la conductance en régime de tensions de polarisation faible, intermédiaire et forte sont une conséquence du blocage de Coulomb sur des segments de nanofils.

3.2. Etude dans le domaine des faibles tensions de polarisation

Il est possible d'extraire des caractéristiques $I(V_b)$ une dépendance en température de la conductance dans le régime des faibles tensions de polarisation (Figure 3-4). Nous entendons par faibles tensions de polarisation le régime quasi-linéaire des $I(V_b)$. Nous avons choisi comme norme supérieure $200 mV$. Des résultats analogues à ceux de la Figure 3-4 ont été obtenus pour une tension de $V_b \sim 100 mV$. Deux comportements de conductance peuvent alors être mis en avant en fonction de la température.

D'une part, pour des températures allant de $120 K$ à $6 K$, la conductance suit une loi exponentielle en fonction de $1/\sqrt{T}$ (Figure 3-4, graphe principal) :

$$G(T) \propto \exp\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right) \quad (3.2)$$

D'où l'on peut déduire la valeur $T_0 = 610 \pm 10 K$. On notera que pour des températures inférieures à $6 K$, le courant mesuré ($< 0,1 pA$) ne peut être extrait du bruit de fond.

Pour des températures supérieures à 120 K, et jusqu'à 300 K, la conductance à faible tension de polarisation dévie du régime précédent (Figure 3-4 cercle rouge). Nous observons, en insert de la Figure 3-4, un changement progressif vers un comportement de type Arrhénius :

$$G(T) \propto \exp\left(\frac{-U_0}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

où U_0 est l'énergie d'activation estimée à $U_0/k_B = 110 \pm 10$ K.

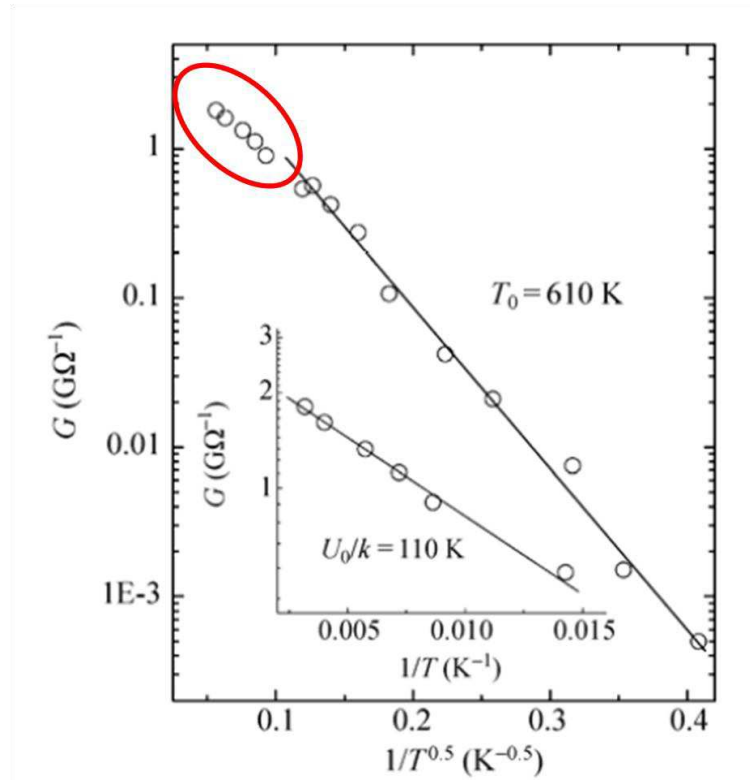


Figure 3-4 : Logarithme de la conductance pour de faibles tensions de polarisation (mesurée à 200 mV) en fonction de $1/\sqrt{T}$. En insert, dépendance à hautes températures, supérieures à 120 K, suivant une loi d'Arrhénius.

Nous avons vu dans le chapitre 1, qu'une fonction de type $\exp(-\sqrt{T_0/T})$ pour les basses températures peut s'interpréter en terme de conduction de type Variable Range Hopping (VRH) ^{133,87}, observés dans une grande variété de matériaux isolants ⁸⁶, et résulte d'un compromis entre les distances tunnel et le coût énergétique. Comme mentionné au chapitre 1, une telle interprétation suscite de nombreux débats du fait de l'existence de différents mécanismes pouvant mener au même type de dépendance en température. Nous pouvons citer notamment le VRH dans les semi-conducteurs désordonnés en présence d'interactions Coulombiennes (appelé modèle d'Efros-Shklovskii ou modèle E-S) ⁸⁷, le VRH quasi 1-D dans les polymères ¹³⁴ ou le régime de sauts d'électrons (communément appelé « hopping regime ») dans les systèmes granulaires associés à une distribution de la taille des grains et des barrières tunnel inter-grains ^{94,135}. L'application du modèle E-S a été étendue au transport par sauts d'électrons pour des nanoparticules auto-organisées ^{100,99,136}, où chaque nanoparticule joue potentiellement le rôle d'un site localisé. Toutefois, l'extension directe du modèle E-S aux systèmes granulaires conduit à des distances optimales de sauts largement

supérieures à la distance entre 2 nanoparticules voisines. Sur des distances aussi importantes, la force des interactions coulombiennes entre les états initiaux et finaux est fortement interrogée ¹⁰¹.

Récemment, un nouvel élément a été introduit avec succès dans les nano-objets faiblement couplés, il s'agit du cotunneling à taille variable ^{137,138} (aussi nommé « variable range cotunneling process »). Ce modèle réconcilie la conductivité de type E-S avec le saut d'électrons entre plus proches voisins. L'événement de cotunneling inélastique ¹³⁹ implique un mouvement coopératif de différents électrons à travers plusieurs jonctions tunnel au même instant (cotunneling). A une température donnée, la conductance par cotunneling implique un nombre optimisé de jonctions tunnel, résultant d'un compromis entre le coût en énergie de charge réduit et une chute de probabilité de transmission dans le cas d'un procédé de cotunneling d'ordre élevé. Cette approche n'a été jusqu'à présent considérée que pour des réseaux de nanoparticules sphériques. Nous apportons, par la suite, la preuve que ce concept, avec quelques raffinements, est suffisamment robuste pour décrire également le transport électronique à travers des nano-objets 1D faiblement couplés.

Deux paramètres importants de ce modèle, la température caractéristique, T_0 , et l'énergie de charge, E_C , ont été modifiés pour s'adapter au cas de fagots de nanofils d'or.

La température caractéristique T_0 de la conductance à faible tension de polarisation est définie par l'équation :

$$T_0 = C_{num} \frac{E_C \times (L/2)}{k_B \xi} \quad (3.4)$$

où $L/2$ correspond à la demi longueur d'un nanofil d'or, substituant au rayon des nanoparticules sphériques du modèle décrit précédemment ⁹⁰; ξ est la longueur de localisation de la fonction d'onde électronique; E_C est l'énergie de charge d'un nanofil et C_{num} est un facteur numérique égal à 2,8 ⁸⁷.

Nous approximations l'énergie de charge d'un nanofil faiblement couplé à partir de l'expression standard de la capacité géométrique (C) d'un cylindre métallique. Nous déduisons donc :

$$E_C = \frac{e^2}{C} = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_r\epsilon_0 L} \times \ln(2L/d) \quad (3.5)$$

avec ϵ_r , la constante diélectrique relative de l'oleylamine, ϵ_0 : la permittivité diélectrique du vide, L , la longueur du nanofil et d son diamètre.

Contrairement aux études précédentes sur les réseaux de nanoparticules sphériques ^{90,102}, la détermination expérimentale de T_0 à partir de $G(T) \propto \exp - \sqrt{(T_0/T)}$ ne permet pas une détermination directe de la longueur de localisation. Dans notre cas, la longueur du nanofil (L) à l'intérieur du fagot est inconnue.

Cependant, l'analyse du régime de conduction observée aux plus hautes températures apporte des informations complémentaires : la loi d'Arrhénius supplante le processus de cotunneling

et est caractéristique de sauts d'électrons entre nanofils plus proches voisins. Il est bien connu que dans un réseau de particules métalliques faiblement couplées en régime de blocage de Coulomb, un chemin électronique optimal se développe pour limiter le coût local en énergie de charge. Ceci donne lieu à une énergie d'activation U_0 qui est une fraction de l'énergie de charge E_C . L'énergie d'activation U_0 est alors de l'ordre de grandeur de $U_0 \approx 0,2 \times E_C$ ¹⁴⁰. A partir de la valeur mesurée de $U_0/k_B = 110 \pm 10 K$, nous déduisons une énergie de charge $E_C \approx 550 \pm 50 K$. Cette valeur implique, selon l'équation 3.8, une longueur de segment de nanofil égale à $L \approx 120 \pm 20 nm$.

Longueur de localisation électronique

A partir de l'expression de T_0 (équation 3.4), nous pouvons maintenant estimer la longueur de localisation électronique. Nous trouvons une longueur comparable au segment du nanofil : $\xi \approx 1,1 \times L$. Cela signifie que la fonction d'onde électronique reste localisée dans un segment de nanofil. C'est une condition nécessaire pour observer des effets de tunneling entre les nano-objets faiblement couplés.

Longueur de pénétration tunnel

De plus, l'estimation de la longueur de pénétration tunnel κ à partir de l'expression :

$$\kappa = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m_e\phi}} \quad (3.6)$$

à travers la barrière d'oleylamine conforte ce scénario. En considérant un travail de sortie $\phi \approx 1 eV$, nous déduisons $\kappa \approx 0,18 nm$, ce qui est bien plus petit que l'espacement inter-fils de $2,7 nm$.

Nombre de jonctions tunnel impliquées dans un évènement de cotunneling

Finalement, pour une température donnée, nous pouvons déterminer la taille du cotunneling r^* , qui correspond également à la distance de saut optimale⁹⁰ :

$$r^* = \left(\frac{E_C \xi L}{2k_B T}\right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Sur la Figure 3-5, nous avons tracé le nombre de jonctions tunnel défini par $j = r^*/L$ participant à un évènement de cotunneling en fonction de la température (courbe pointillée). Environ quatre jonctions tunnel sont impliquées dans le cotunneling à basse température. Tandis qu'une seule jonction est impliquée à plus hautes températures à la limite du régime en $\exp(-\sqrt{T_0/T})$, ce qui est cohérent avec un processus de saut d'électrons entre plus proches voisins se développant au-dessus de $120 K$.

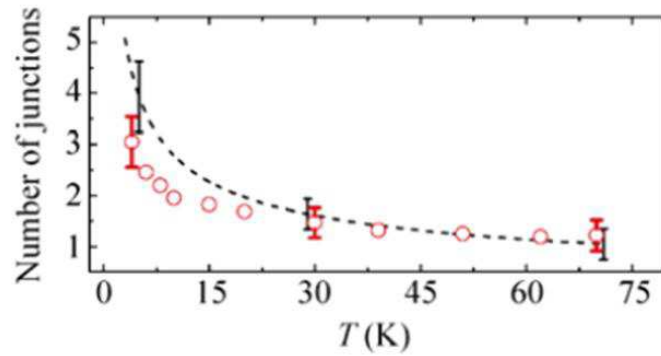


Figure 3-5 : Courbe pointillée : nombre de jonctions tunnel impliquées dans le cotunneling en fonction de la température, déduit de l'analyse de la conductance à faible tension de polarisation. Cercles rouges : Nombre de jonctions tunnel déduit des courbes $I(V_b)$ pour une gamme de tensions de polarisation intermédiaires.

3.3. Etude dans le domaine des tensions de polarisation intermédiaires

Une seconde approche de ce système vise à considérer la dépendance de la conductance en fonction de la tension de polarisation au dessus du régime ohmique. Pour des tensions de polarisation intermédiaires, lorsque eV_b est plus important que $k_B T$ mais que la chute de tension aux bornes de chaque segment reste plus petite que l'énergie de charge ($\frac{eV_b}{N} < E_C$), le régime de cotunneling conduit à une loi en puissance de la caractéristique courant-tension. N est le nombre de segments entre les électrodes égal à $L_{sd}/L \approx 33$. Ceci définit la limite supérieure de validité de la loi en puissance égale à $1,5 V$. Les courbes $I(V_b)$ sont alors de la forme $I \propto V^\alpha$, où l'exposant est directement relié au nombre de jonctions tunnel impliquées dans le cotunneling et est défini par $\alpha = 2j - 1$ ⁹⁰.

La Figure 3-6 représente les courbes expérimentales $I(V_b)$ (symboles) dans le régime des tensions de polarisation intermédiaires ainsi que les lois en puissance de la forme $I \propto V^{\alpha(T)}$ (lignes noires), où $\alpha(T)$ est ici un paramètre ajustable.

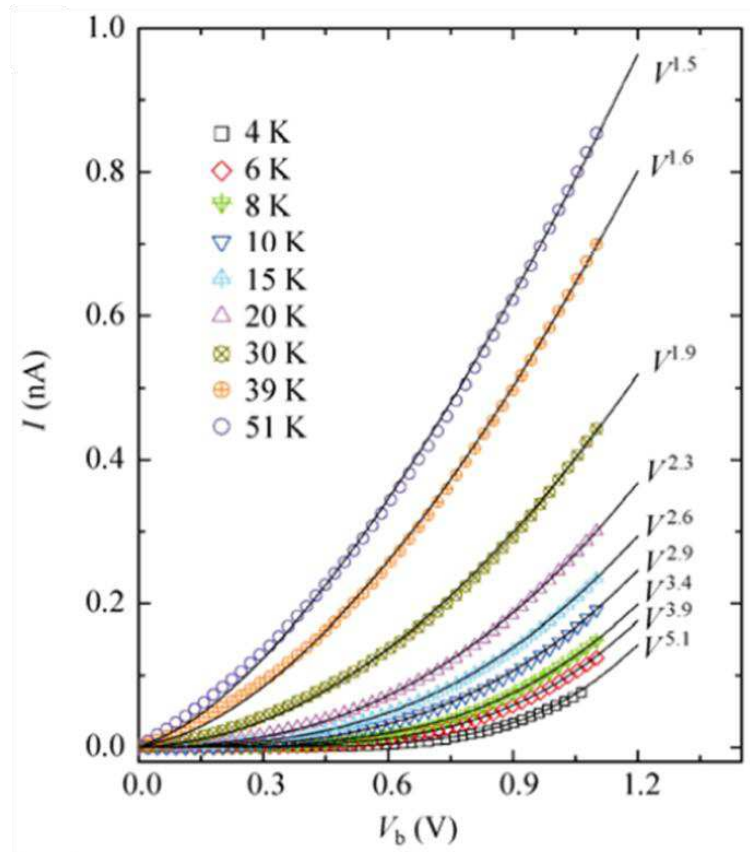


Figure 3-6 : Courbes $I(V_b)$ dans la plage de tensions de polarisation intermédiaires, à diverses températures. Les courbes ajustées en noir représentent la loi en puissance $V^{\alpha(T)}$.

Nombre de jonctions tunnel impliquées dans un évènement de cotunneling

De cet exposant α , nous déduisons le nombre de jonctions tunnel impliquées dans le procédé de cotunneling selon l'expression : $\alpha = 2j - 1$. Ces valeurs sont directement reportées sur la Figure 3-5 (cercles rouges) et sont comparables à celles déduites de l'analyse à faible tension de polarisation.

Cela renforce la validité d'un régime de cotunneling à basse température.

3.4. Etude dans le domaine des fortes tensions de polarisation

Finalement, nous abordons le comportement $I(V_b)$ pour de fortes tensions de polarisation (Figure 3-7). C'est-à-dire lorsque les effets de charge sont surmontés par la tension appliquée et que le procédé de cotunneling n'agit plus pour diminuer les coûts en énergie de charge. Comme rappelé au chapitre 1, d'après le modèle de Middleton et Wingreen (MW)¹⁰³, le courant dans les réseaux de nano-cristaux faiblement couplés, au-delà d'une tension seuil V_T suit une loi en puissance de la forme $I \propto (V - V_T)^\zeta$, où l'exposant ζ est indépendant de la température. La tension seuil est définie par $V_T = eV_T \approx \beta N E_c$ où β est un facteur numérique qui, comme ζ , dépend de la géométrie du système^{103,92}.

Dans notre cas, l'hypothèse de nanofils faiblement couplés est totalement justifiée par le fait que la capacité mutuelle entre nanofils est bien inférieure à la capacité unique d'un fil. En effet, la capacité mutuelle entre des nanofils parallèles est estimée à $0,8 \text{ aF}$, et est 5 fois plus petite que la capacité géométrique définie par l'équation 3.5.

Sur la courbe générale des $I(V_b)$ à différentes températures (Figure 3-3), nous remarquons que l'ensemble des courbes, au-delà de 1 V , tendent vers un régime unique indépendant de la température. Par contre, seule la caractéristique à 4 K a été sondée dans une gamme appréciable au dessus de 1 V . Sur la Figure 3-7 (symboles carrés), nous représentons la courbe expérimentale $I(V_b)$ à 4 K superposée à la loi en puissance $(V - V_T)^\zeta$. Un très bon accord entre simulation et expérience est trouvé pour $V_T = 1 \text{ V}$ et $\zeta = 1,63$. Considérant l'énergie de charge $E_C \approx 550 \text{ K}$ et le nombre de segments $N \approx 33$, une tension seuil de 1 V engendrerait une valeur du pré-facteur β de $0,6$. Cette valeur s'approche de la valeur simulée pour des réseaux faiblement couplés, où $\beta \approx 0,5$ pour une dimension $d = 1$ et $\beta \approx 0,338$ pour une dimension $d = 2$ ¹⁰³. De plus, l'exposant ζ , autour de $1,6$, tombe aussi dans la gamme des valeurs expérimentales, $1 < \zeta < 3$, et de celles simulées, $\zeta = 1$ pour $d = 1$ et $\zeta = 5/3$ pour $d = 2$ ⁹².

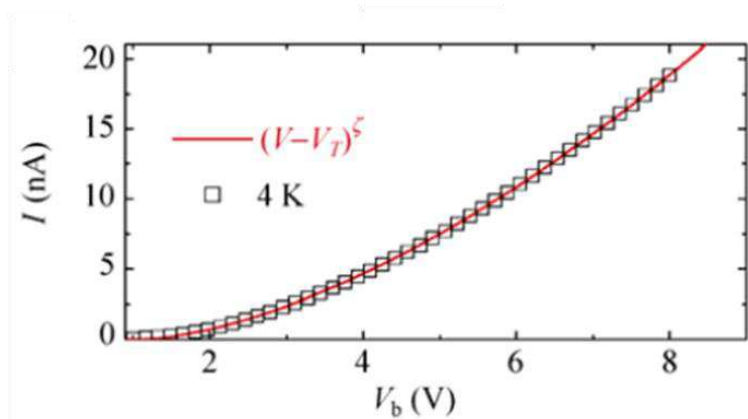


Figure 3-7 : Courbe $I(V_b)$ à 4 K , dans le régime des fortes tensions de polarisation (symboles carrés). La courbe rouge représente l'ajustement des données expérimentales.

3.5. Conclusion sur l'analyse en température

Notre analyse regroupe des régimes de faibles, de moyennes et de fortes tensions de polarisation sur une large gamme de température permettant une conclusive cohérente du transport électronique dans des faisceaux de nanofils d'or discontinus, étroitement empilés mais faiblement couplés.

A basse température, nous démontrons que la conduction en régime de blocage de Coulomb en dessous de sa tension seuil s'opère par processus de cotunneling. L'analyse permet d'extraire deux paramètres clés : la longueur de localisation électronique et la longueur des segments de nanofils d'or au sein du fagot. Ces deux dimensions sont comparables et de l'ordre de $120 \pm 10 \text{ nm}$.

La longueur des segments de Au NWs indique le sectionnement des nanofils durant le processus de fabrication et de connexion de l'échantillon. D'autre part, compte tenu du faible diamètre des fils ($1,5 \text{ nm}$), il est remarquable de mesurer une fonction d'onde électronique entièrement délocalisée sur la longueur d'un segment de nanofils (120 nm). Ce résultat appuie fortement la haute cristallinité des segments de nanofils, observée en HR-TEM, avec une assez faible contribution de la diffusion électronique à leur surface.

Pour conclure, nous rappelons que le cotunneling optimisé (dont la taille varie avec la température) a été développé théoriquement¹³⁹ et mis en évidence expérimentalement^{102,140} pour des assemblées de nanoparticules sphériques. Ici, ce formalisme a été adapté à un fagot de nanofils d'or. Néanmoins, la dimension du transport électronique dans notre système reste un concept ouvert à toute question. Les nano-objets étant quasi-1D, le saut d'électrons entre plus proches voisins est possible, mais la distance de saut optimisée via le processus de cotunneling est bien plus grande que le diamètre du fagot, ce qui implique des sauts d'électron multiples et simultanés le long du fagot. Une telle géométrie, de quelques nanofils 1D hautement ordonnés dans un fagot de petit diamètre, n'a pas encore été abordée d'un point de vue théorique et mériterait certainement des simulations sur les effets de charge.

4. Mesures de transport en fonction de la tension de grille

La connexion de nano-objets en configuration transistor, avec une tension de grille transverse, est généralement utilisée pour sonder la conductance en fonction du dopage électrostatique et donc de la position du niveau de Fermi dans la structure de bande. Les mesures de $G(V_g)$ peuvent révéler les niveaux électroniques des sous bandes 1D ou bien les fluctuations de conductance, signature de la cohérence de phase dans les nano-objets.

La Figure 3-8 présente les mesures de conductance à 2 K en fonction de V_g pour 3 tensions de polarisation distinctes. Nous ne constatons pas de variations monotones. Certaines fluctuations semblent reproductibles en balayant V_g , mais ce n'est pas le cas de toutes.

Nous ne sommes pas surpris que cette mesure ne donne pas de résultats, à priori, significatifs. En effet, nous sommes en présence de plusieurs nanofils métalliques connectés en parallèle, nous pouvons penser que la densité d'états totale au niveau de Fermi est relativement importante. En conséquence, la variation de V_g , associée à un couplage capacitif faible (inhérent au 300 nm de Si/SiO_2 et aux ligands enrobant les NWs), n'affecte que très faiblement la valeur du niveau de Fermi. Les fluctuations observées pourraient provenir d'un mécanisme de piégeages-dépiégeages de charges dans les ligands modifiant ainsi le couplage électrostatique inter-fil et l'énergie de charge des segments de fils.

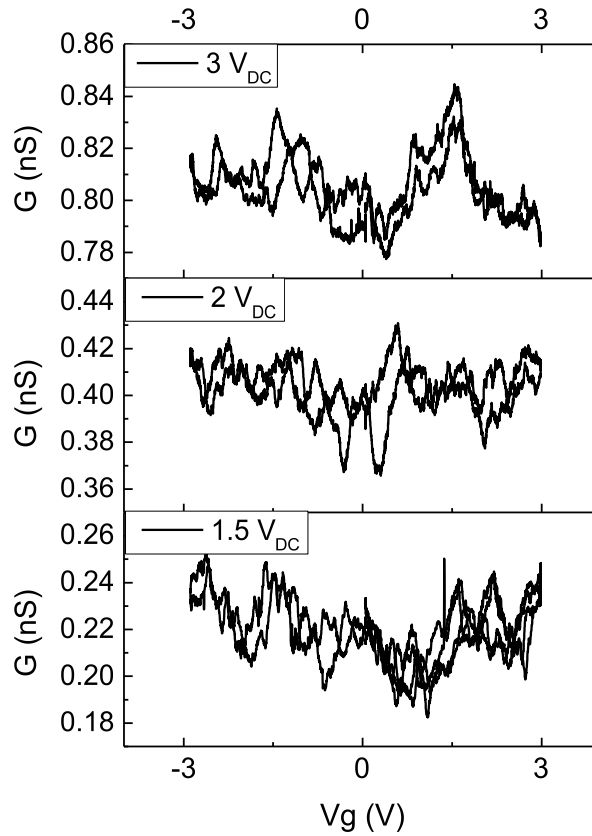


Figure 3-8 : Courbes $G(V_g)$ pour trois faibles tensions de polarisation 1,5, 2 et 3 V_{DC} à 2 K.

5. Mesures de magnéto-transport sous champs magnétiques intenses

L'étude du magnéto-transport sous champ magnétique intense est une méthode de caractérisation des régimes de transport électronique dans les nano-objets. En règle générale, l'application d'un champ magnétique sur un gaz d'électrons modifie les trajectoires électroniques et lève les dégénérescences orbitales et de spin. Dans les nano-objets, l'effet du champ magnétique dévient particulièrement marqué lorsque la longueur magnétique ($l_B = \sqrt{\hbar/eB}$) est inférieure aux dimensions latérales de l'objet, autrement dit lorsque le confinement magnétique devient supérieur au confinement quantique. A titre d'exemple, pour 50 T, la longueur magnétique vaut $l_B \approx 4 \text{ nm}$.

Nous avons donc réalisé des mesures de magnéto-transport sous champ magnétique pulsé entre 2 K et 120 K pour quelques tensions de polarisation. La mesure devient compliquée à basse température lorsque l'impédance du fagot est de l'ordre de 0,5 à 1 $G\Omega$, les fortes impédances étant peu compatibles avec une mesure dynamique sous un champ transitoire de durée totale 300 ms.

Sur la Figure 3-9, nous traçons la magnétorésistance ($\Delta R = [R(B) - R(B = 0)]/R(B = 0)$) obtenue à 2, 4 et 120 K pour des tensions de polarisation respectives de 4, 8 et 1 V. Qualitativement, nous observons une magnétorésistance positive qui peut atteindre 30 %, sous 55 T, à 2 K et sous faible tension de polarisation. Cette augmentation de résistance sous

champ magnétique est consistante avec un régime de conduction par saut. En effet, un champ magnétique intense tend à réduire l'extension spatiale des fonctions d'ondes électroniques associées aux états localisés. Ce resserrement des fonctions d'onde diminue leurs recouvrements intersites, ce qui conduit à une diminution de la probabilité de transition tunnel entre les segments de nanofils.

Cette étude appuie donc le régime de transport tunnel mis en évidence à champ nul mais devra être prolongée par des mesures complémentaires pour apporter une analyse davantage quantitative.

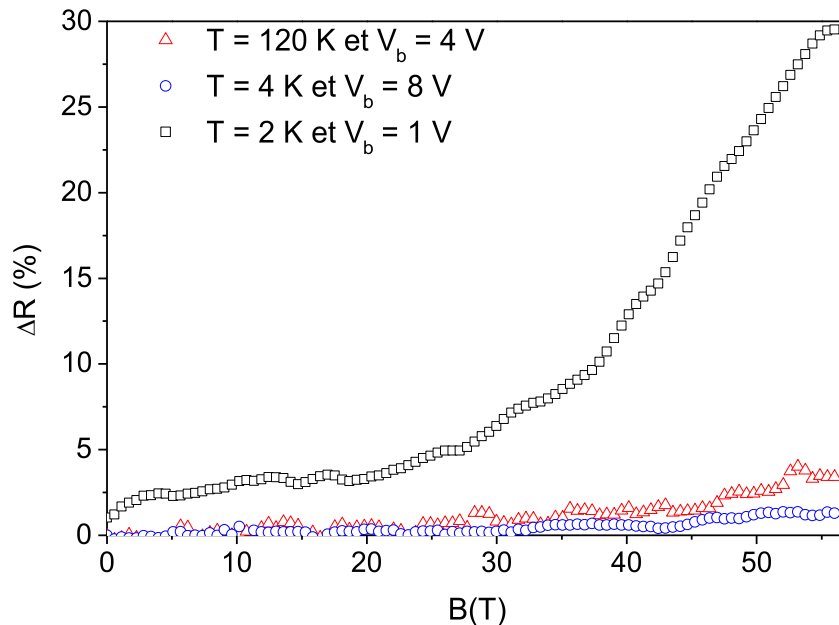


Figure 3-9 : Variation de la résistance, vis-à-vis de sa valeur sous champ magnétique nul, en pourcent en fonction du champ magnétique pour trois températures et tensions de polarisation différentes.

6. Conclusions

L'analyse sous champs magnétiques intenses conforte qualitativement le régime de transport cotunneling dans le fagot de nanofils d'or. Malheureusement, les mesures en fonction de la tension de grille et de magnéto-transport sur un fagot de nanofils d'or n'ont pu mener à des observations quantitatives précises. Les effets du champ magnétique ou de la tension de grille sur un nanofil d'or ont pu être écartés par le fagot de nanofils, masquant les variations de résistance en fonction du champ magnétique ou de la grille.

Ces études préliminaires sur les propriétés de transport électroniques dans les nanofils d'or donnent des résultats encourageants. La connexion d'un fagot de nanofils en nombre contrôlé, voir d'un nanofil unique, permettra, dans l'avenir, d'appréhender quantitativement parlant tous les paramètres liés au transport électronique dans ces nano-objets.

Conclusion générale

Le travail effectué au cours de cette thèse s'intéressait à la synthèse et à la caractérisation électronique de nanofils d'or ultrafins. Le choix de tels nano-objets a été motivé d'une part par les propriétés attractives de l'or, métal inerte présentant une conductance élevée, et, d'autre part, par la morphologie quasi 1D de ces objets, leur diamètre n'excédant pas 2 nm pour une longueur micrométrique. Cette anisotropie de forme unique permet un confinement électronique unidimensionnel, menant à de nouvelles propriétés physiques. Au-delà de l'étude fondamentale des propriétés de confinement, de tels nano-objets pourraient à terme être utilisés dans divers dispositifs électroniques, allant des biocapteurs aux guides d'ondes.

Pour permettre toute étude physique, le premier prérequis était de maîtriser la synthèse de ces nanofils d'or. Cet objectif, qui pouvait sembler aisé au vu des résultats récents rapportés dans la littérature, n'en a pas moins été un véritable challenge. En effet, outre l'optimisation des paramètres réactionnels pour optimiser le rendement en nanofils, nous avons souhaité étudier les mécanismes de croissance sous-jacents afin de pouvoir, à terme, jouer plus finement sur la morphologie des objets, et notamment contrôler leur diamètre.

Deux approches reposant sur la réduction d'un sel d'or commercial (HAuCl_4) en présence d'amine à longue chaîne ont été étudiées. Au début de nos travaux, un postulat souvent évoqué dans la littérature était la nécessité d'un milieu de croissance anisotrope pour permettre la croissance d'objets 1D. Nous nous sommes donc intéressés à la synthèse des fils en présence d'une phase lamellaire provenant de la structuration de l'espèce $[\text{OY-Au}^{\text{I}}\text{Cl}]$ formée *in situ*.

Grâce à des études couplant analyses chimiques (ATG, DSC) et diffusion des rayons X (SAXS), nous avons pu montrer que si des fils étaient effectivement obtenus en présence de la phase lamellaire, le rendement n'excédait pas 2,4 %. Le lien de causalité entre la présence de cette phase et l'obtention de fils n'a pu être confirmé, aucune modification structurale ni aucune consommation de la phase lamellaire n'ayant été mise en évidence.

De fait, une synthèse en phase isotrope a donc été étudiée. Après quelques optimisations des conditions expérimentales, des nanofils ont pu être synthétisés de manière rapide, 80 minutes, et quantitatives. L'étude *in situ* par SAXS nous a ainsi permis de déterminer un rendement de près de 75 % pour ces objets anisotropes. Outre le suivi cinétique de la croissance des fils, le SAXS nous a permis d'observer leur auto-organisation en solution suivant une phase hexagonale. Un paramètre de maille étonnamment large, $9,7\text{ nm}$, nous a conduit à faire l'hypothèse de la présence d'une double couche stabilisante à la surface des nanofils. Des analyses chimiques (RMN, XPS) ayant confirmé la présence de chlore et d'oleylammonium (OY^+) chargé, ces doubles couches pourraient s'apparenter aux couches de CTAB observé dans l'eau.

Un mécanisme analogue à ceux proposés pour la synthèse de nanobâtonnets d'or dans l'eau pourrait être donc envisagé, reposant sur la structuration de la double couche de ligands en

micelles cylindriques. Une étude préliminaire sur l'influence de la concentration en oleylamine pourrait confirmer ce mécanisme. En effet, à faible concentration d'oleylamine, seules des sphères sont observées. Les fils apparaissent pour des concentrations intermédiaires alors qu'à forte concentration, une phase lamellaire se forme rejoignant les conditions expérimentales de la première méthode de synthèse. Cette évolution morphologique des objets pourrait s'interpréter par une évolution micellaire analogue : sphérique, cylindrique puis lamellaire.

Ce mécanisme proposé de croissance au sein de micelles, requerra de plus amples études, par exemple par diffusion de neutrons (SANS), pour sonder les ligands et leur éventuelle organisation en solution au cours de la réaction.

Le deuxième objectif de ce projet visait à déposer, connecter, puis étudier les propriétés de transport électronique d'un nanofil d'or isolé. L'étude des mécanismes de croissance ayant nécessité un travail poussé, nous n'avons malheureusement pas eu le temps de surmonter tous les verrous technologiques pour la connexion d'un fil unique. De plus, nous rappelons que toute cette partie a été réalisée à partir de la première méthode de synthèse or-oleylamine présentant un faible rendement en fils.

Le dépôt de nanofils d'or peut être réalisé par différentes approches. Si seul le dépôt par goutte a conduit à la connexion de fagots de nanofils, nos travaux sur les méthodes de dip-coating et micro contact printing montrent que ces méthodes se révèlent très prometteuses pour de futurs dépôts.

Les premières mesures de transport électronique ont pu être réalisées non pas sur des fils isolés mais sur des assemblés de nanofils sous forme de petits fagots individuels et à géométrie définie. Ces mesures de transport ont été effectuées sur de larges gammes en température (300 K à 1 K) et de tensions de polarisation permettant une analyse exhaustive du transport de charges. A basse température et sous faible tension de polarisation, nous avons démontré que les porteurs de charges s'accommodent du blocage de Coulomb par un processus tunnel coopératif, le cotunneling dont la taille dépend de la température. L'analyse a également permis d'extraire deux paramètres clés : la longueur des segments de nanofils au sein du fagot et la longueur de localisation électronique. Ces deux paramètres sont comparables et de l'ordre de 120 nm, indiquant que la fonction d'onde électronique est étendue sur chaque segment mais que nos fils ont manifestement été sectionnés lors des processus de connexion. A plus haute température, ou bien sous forte tension de polarisation, nous avons montré que le cotunneling évolue en tunnel séquentiel entre segments voisins. Sous fortes polarisations, nous avons identifié des caractéristiques courant-tension attendues dans un réseau de nano-objets faiblement couplés, où il s'établit un chemin de conduction répondant à l'exigence d'un minimum local d'énergie de charge.

En conclusion, les études de croissance et de transport électronique sur les nanofils d'or ont amenées de nombreuses informations préliminaires sur la croissance et le mode de transport électronique dans de tels nano-objets quasi unidimensionnels. D'un point de vue de la croissance des fils, elles pourront être approfondies notamment grâce à une caractérisation in situ SANS. La suite à donner aux premières mesures de transport est d'explorer les propriétés

de conductance pour des distances drain-source sensiblement réduites, autour de 200 *nm*, ce qui est techniquement possible. Ce type de dispositif permettra de s'affranchir des jonctions tunnel inter-segments et de sonder les propriétés intrinsèques des nanofils, connectés individuellement, ou bien sous forme de fagots ordonnés et de diamètre réduit.

Partie C : Annexes

Partie Expérimentale

Dans ce chapitre nous présentons les caractéristiques physico-chimiques des solvants et réactifs utilisés lors de la synthèse puis les différentes techniques de caractérisations utilisées.

1. Caractéristiques physico-chimiques

1.1. Solvants

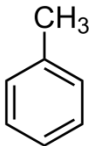
Nom	Toluène	Hexane	Chloroforme	Octadécène	Ethanol abs.
Formule		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	CHCl_3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Fournisseur	Aldrich	Alfa	Aldrich	Acros	VWR
Pureté	> 99,7 %	> 98 %	> 99,8 %	90 %	99,9 %
T_e (°C)	110,6	68,7	61	179	78
T_f (°C)	-95	-95,3	-64	17	-114
μ (D)	0,37	0	1,1	-	1,7
P_{vs} (kPa, 20°C)	2,9	16,5	21,2	-	5,8
γ (mN·m ⁻¹)	28,5	18,4	27,16	-	22,3

Tableau 3-1 : Récapitulatif des différents solvants utilisés, avec T_e : température d'ébullition, T_f : température de fusion, μ : moment dipolaire, P_{vs} : Pression de vapeur saturante et γ : tension de surface.

1.2. Sels métalliques

Métal	Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	M (g·mol ⁻¹)
Au	Hydrogen tetrachloroaurate(III) trihydrate	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar	99,9 %	393,8
	Hydrogen tetrabromoaurate (III) hydrate	$\text{HAuBr}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Strem	99,9 %	517,6

Tableau 3-2 : Récapitulatif des précurseurs d'or utilisés. M : masse molaire

1.3. Produits organiques

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	M (g·mol ⁻¹)	d (g·mL ⁻¹)	Té (°C)	Tf (°C)
Butylamine	C ₄ H ₁₁ N	Aldrich	99,5 %	73,14	0,737	77	-49
Octylamine	C ₈ H ₁₉ N	Aldrich	99 %	129,24	0,782	175	-5
Décylamine	C ₁₀ H ₂₃ N	Acros	99 %	157,3	0,787	216	12
Dodécylamine	C ₁₂ H ₂₇ N	Acros	98 %	185,35	0,800	247	27
HDA	C ₁₆ H ₃₅ N	Acros	90 %	241,46	0,813	330	43
Oleylamine	C ₁₈ H ₃₇ N	Acros	80 %	267,49	0,813	348	18
Di-décylamine	C ₂₀ H ₄₃ N	Aldrich	98 %	297,56	0,8	179	38
HMDS	C ₆ H ₁₉ NSi ₂	Aldrich	99,5 %	161,4	0,774	126	-78
TIPS	C ₉ H ₂₂ Si	Aldrich	99 %	158,36	0,773	84	-

Tableau 3-3 : Récapitulatif des différentes amines et silane utilisés. HDA : hexadécylamine, HMDS : hexaméthylidisilazane, TIPS : triisopropylsilane, d : densité.

2. Techniques de caractérisation

2.1. Microscopie électronique

Les grilles de microcopies (TEM et HR-TEM) sont préparées en déposant 4 gouttes de solution contenant les nanoparticules d'intérêts (dont la concentration est préalablement contrôlée et ajustée) en surface d'une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. Les grilles sont ensuite tirées sous vide à l'aide d'une turbopompe (vide $2 \cdot 10^{-5}$ mbar) pendant 4 à 5 heures pour éliminer les espèces volatiles.

Les échantillons MEB ont été déposés sur différents types de support : substrats de Si/SiO₂ ou grilles de microscopie ensuite fixés sur des plots conducteurs par de la laque d'argent ou du scotch carbone, ou directement sur des plots conducteurs (carbone).

Les microscopes de service commun de microscopie (TEMSCAN, UPS) et du CEMES ont été utilisés pour les différentes analyses, en collaboration avec Lucien Datas, Laurent Weingarten, Stéphane Le Blond du Plouy, Simon Cayez et Bénédicte Warot-Fonrose.

Technique	Appareillage	Tension accélératrice	Cathode	Résolution (nm)
TEM	JEOL 1011	100 kV	Tungstène	0,45
	JEOL 1400	120 kV	Tungstène	0,40
HR-TEM	FEI Tecnai-F20	200 kV	FEG	0,12
MEB	JEOL-6700F	0,5-10 kV	FEG	1 (15 kV)

Tableau 3-4 : Caractéristiques des microscopes utilisés.

2.2. Microscopie atomique

La caractérisation topographique par microscopie à force atomique (AFM) a été réalisée en salle blanche du LAAS, en collaboration avec Benjamin Reig, sur un appareil AFM Digital Instruments/Veeco Dimension 3100. Le mode tapping a été utilisé à température ambiante avec des pointes en silicium (Gamme en fréquence : 240-380 kHz, Force : $42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$). Le traitement des images AFM est ensuite réalisé grâce au logiciel libre WSxM 5.0.

Traitement des données SAXS

Nous présentons ici un récapitulatif des paramètres d'ajustements utilisés lors du traitement des données SAXS dans les Chapitres 3 et 4 de la Partie A.

1. Synthèse de nanofils d'or en milieu anisotrope

La synthèse de nanofils d'or en milieu anisotrope a fait l'objet, dans ce manuscrit, d'une étude in-situ SAXS suivant différentes températures (43°C, 45°C, 48°C, 53°C, et 58°C). Le modèle utilisé pour l'exploitation des résultats permet d'extraire certains paramètres clés dont les valeurs numériques sont exposées pour chaque température dans les tableaux récapitulatifs ci-dessous. On notera que comme expliqué précédemment dans ce manuscrit, la cinétique à 43°C, trop lente, n'a pu permettre une quantification rigoureuse des résultats.

Les valeurs numériques sont classées en fonction du temps (t) de réaction (heure) (Tableau 1-1 à Tableau 1-4). Les paramètres peuvent être divisés en trois catégories les sphères (indice NS), les fils (indice NW) et le facteur de Porod. En ce qui concerne les sphères, l'intensité du signal de diffusion I_{NS} (cm^{-1}), le rayon, r_{NS} (nm), la polydispersité, σ_{NS} (%) et la fraction volumique, FV_{NS} , peuvent être extraits. Dans le cas des fils, seules l'intensité diffusée I_{NW} (cm^{-1}) et la fraction volumique, FV_{NW} , sont ajustées ici. Le diamètre des fils est fixé à 1,5 nm et leur longueur à 100 nm.

t (h)	I_{NS} (cm^{-1})	r_{NS} (nm)	σ_{NS} (%)	FV_{NS}	I_{NW} (cm^{-1})	FV_{NW}	Porod
10	0	-	-	-	4,77	$1,74 \cdot 10^{-5}$	41,01
15	0	-	-	-	6,86	$2,50 \cdot 10^{-5}$	40,16
20	0,22	3,07	15	$8,43 \cdot 10^{-7}$	8,56	$3,12 \cdot 10^{-5}$	43,64
30	1,61	3,16	15	$5,65 \cdot 10^{-6}$	8,84	$3,22 \cdot 10^{-5}$	46,73
40	3,92	3,34	15	$1,17 \cdot 10^{-5}$	9,32	$3,40 \cdot 10^{-5}$	55,17
48,7	6,95	3,49	15	$1,81 \cdot 10^{-5}$	9,35	$3,41 \cdot 10^{-5}$	67,91
55,33	9,70	3,61	15	$2,30 \cdot 10^{-5}$	9,27	$3,38 \cdot 10^{-5}$	79,46
62	13,30	3,74	15	$2,82 \cdot 10^{-5}$	9,76	$3,55 \cdot 10^{-5}$	92,43
63,67	14,74	3,77	15	$3,05 \cdot 10^{-5}$	9,43	$3,43 \cdot 10^{-5}$	101,24

Tableau 1-1 : Tableau récapitulatif des paramètres SAXS pour la cinétique à 45°C.

t (h)	I_{NS} (cm⁻¹)	r_{NS} (nm)	σ_{NS} (%)	Fv_{NS}	I_{NW} (cm⁻¹)	Fv_{NW}	Porod
10	0	-	-	-	4,77	1,74·10 ⁻⁵	27,95
15	0,19	3,65	15	4,28·10 ⁻⁷	6,61	2,41·10 ⁻⁵	33,13
22,5	1,24	3,65	15	2,83·10 ⁻⁶	9,31	3,39·10 ⁻⁵	35,93
42,5	7,92	3,63	15	1,84·10 ⁻⁵	7,69	2,80·10 ⁻⁵	63,96
47,5	12,13	3,72	15	2,62·10 ⁻⁵	8,69	3,16·10 ⁻⁵	77,17
55	19,64	3,88	15	3,75·10 ⁻⁵	8,92	3,25·10 ⁻⁵	83,10
63,5	31,09	4,05	15	5,22·10 ⁻⁵	8,71	3,17·10 ⁻⁵	128,41

Tableau 1-2 : Tableau récapitulatif des paramètres SAXS pour la cinétique à 48°C.

Pour les cinétiques à 53°C et 58°C, seuls des paramètres caractéristiques de la présence de sphères sont extraits. De plus, aux paramètres précédents viennent s'ajouter des paramètres de corrélations entre sphères que sont le rayon de volume exclu autour d'une sphère R_{HS} (nm), la fraction de volume exclu associée, ϕ_{HS} et la fraction d'agrégat en solution, F_{agg} .

t (h)	I_{NS} (cm⁻¹)	r_{NS} (nm)	σ_{NS} (%)	R_{HS} (nm)	φ_{HS}	F_{agg}	Fv_{NS}	Porod
15	1,20	2,55	30	-	-	-	3,45·10 ⁻⁶	1,39
20	2,68	2,70	30	-	-	-	6,54·10 ⁻⁶	3,24
25	4,74	3,08	30	5,19	0,25	0,49	7,71·10 ⁻⁶	9,24
30	6,34	3,23	30	5,36	0,28	0,66	9,00·10 ⁻⁶	17,00
35	8,10	3,36	30	5,49	0,29	0,83	1,01·10 ⁻⁵	22,30
40	10,32	3,45	30	5,60	0,30	0,96	1,20·10 ⁻⁵	26,82
45	12,40	3,45	30	5,77	0,32	1	1,44·10 ⁻⁵	30,21
50	14,72	3,45	30	5,95	0,33	1	1,71·10 ⁻⁵	28,86
55	19,10	3,45	30	6,17	0,35	1	2,21·10 ⁻⁵	28,65
60	22,22	3,45	30	6,34	0,36	1	2,58·10 ⁻⁵	26,87
65	25,78	3,45	30	6,51	0,36	1	2,99·10 ⁻⁵	20,20
70	29,96	3,45	30	6,67	0,37	1	3,47·10 ⁻⁵	3,77
73	31,86	3,45	30	6,84	0,38	1	3,69·10 ⁻⁵	33,19

Tableau 1-3 : Tableau récapitulatif des paramètres SAXS pour la cinétique à 53°C.

t (h)	I_{NS} (cm⁻¹)	r_{NS} (nm)	σ_{NS} (%)	R_{HS} (nm)	φ_{HS}	F_{agg}	F_{vNS}
4	0,22	2,84	20	-	-	0	8,57·10 ⁻⁷
5	0,30	2,50	20	-	-	0	1,71·10 ⁻⁶
6	0,46	2,48	20	-	-	0	2,67·10 ⁻⁶
7	0,69	2,55	20	-	-	0	3,63·10 ⁻⁶
8	0,96	2,62	20	-	-	0	4,68·10 ⁻⁶
9	1,31	2,71	20	-	-	0	5,79·10 ⁻⁶
10	1,69	2,76	20	-	-	0	7,10·10 ⁻⁶
11	2,15	2,82	20	-	-	0	8,41·10 ⁻⁶
12	2,71	2,89	20	-	-	0	9,83·10 ⁻⁶
13	3,37	2,97	20	-	-	0	1,13·10 ⁻⁵
14	4,10	3,04	20	-	-	0	1,28·10 ⁻⁵
15	4,94	3,11	20	-	-	0	1,44·10 ⁻⁵
16	5,84	3,17	20	-	-	0	1,60·10 ⁻⁵
17	6,83	3,24	20	-	-	0	1,77·10 ⁻⁵
18	8,27	3,35	20	5,07	0,14	0,14	1,93·10 ⁻⁵
19	9,67	3,43	20	4,66	0,13	0,20	2,10·10 ⁻⁵
20	11,07	3,51	20	4,66	0,19	0,22	2,25·10 ⁻⁵
21	12,46	3,56	20	4,82	0,24	0,23	2,42·10 ⁻⁵
22	13,68	3,60	20	4,94	0,28	0,24	2,56·10 ⁻⁵
23	14,80	3,65	20	5,01	0,30	0,27	2,68·10 ⁻⁵
24	15,80	3,68	20	5,11	0,33	0,28	2,79·10 ⁻⁵
25	16,81	3,71	20	5,18	0,35	0,30	2,89·10 ⁻⁵
26	16,81	3,71	20	5,18	0,35	0,30	2,89·10 ⁻⁵

Tableau 1-4 : Tableau récapitulatif des paramètres SAXS pour la cinétique à 58°C.

2. Synthèse de nanofils d'or en milieu isotrope

La synthèse de nanofils d'or en milieu isotrope a fait l'objet dans ce manuscrit d'une étude in-situ SAXS sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL. Deux paramètres supplémentaires sont extraits ici : le diamètre des fils d_{NW} (nm) et la polydispersité, σ (%), sur ce diamètre. Les mesures ont été réalisées pour deux températures de réaction 40°C (Tableau 2-1) et 25°C (Tableau 2-2).

t (min)	I_{NS} (cm⁻¹)	r_{NS} (nm)	σ_{NS} (%)	Fv_{NS}	I_{NW} (cm⁻¹)	d_{NW} (nm)	σ_{NW} (%)	Fv_{NW}
0	0,15	0,23	98	1,17·10 ⁻⁵	0	-	-	0
5	0,15	0,36	97	1,18·10 ⁻⁵	0	-	-	0
10	0,17	0,29	81	1,40·10 ⁻⁵	0	-	-	0
15	0,26	0,61	44	1,89·10 ⁻⁵	0,12	2,02	2	2,52·10 ⁻⁷
20	0,32	0,72	37	2,55·10 ⁻⁵	1,67	2,02	2	3,42·10 ⁻⁶
25	0,37	0,76	35	2,80·10 ⁻⁵	4,43	1,87	2	1,05·10 ⁻⁵
30	0,38	0,82	32	2,82·10 ⁻⁵	7,56	1,80	2	1,93·10 ⁻⁵
35	0,39	0,87	31	2,63·10 ⁻⁵	10,49	1,70	2	2,87·10 ⁻⁵
40	0,39	0,90	31	2,47·10 ⁻⁵	12,51	1,72	2	3,52·10 ⁻⁵
45	0,38	0,91	31	2,36·10 ⁻⁵	13,80	1,71	2	3,91·10 ⁻⁵
50	0,37	0,94	30	2,26·10 ⁻⁵	14,70	1,70	2	4,22·10 ⁻⁵
55	0,37	0,98	28	2,16·10 ⁻⁵	15,33	1,70	2	4,52·10 ⁻⁵
60	0,37	0,96	29	2,13·10 ⁻⁵	15,80	1,70	2	4,60·10 ⁻⁵
65	0,36	0,99	28	2,08·10 ⁻⁵	16,20	1,70	2	4,77·10 ⁻⁵
70	0,36	0,10	28	2,03·10 ⁻⁵	16,51	1,70	2	4,87·10 ⁻⁵
75	0,36	0,99	28	2,02·10 ⁻⁵	16,75	1,70	2	4,92·10 ⁻⁵
80	0,37	0,98	29	1,99·10 ⁻⁵	16,96	1,70	2	4,98·10 ⁻⁵
85	0,36	0,98	29	1,97·10 ⁻⁵	17,18	1,70	2	5,04·10 ⁻⁵
90	0,37	0,92	32	1,98·10 ⁻⁵	17,27	1,70	2	4,97·10 ⁻⁵
95	0,37	0,91	33	1,97·10 ⁻⁵	17,39	1,70	2	4,99·10 ⁻⁵
100	0,37	0,92	32	1,93·10 ⁻⁵	17,55	1,70	2	5,07·10 ⁻⁵
105	0,37	0,92	32	1,92·10 ⁻⁵	17,67	1,70	2	5,10·10 ⁻⁵
110	0,37	0,92	33	1,90·10 ⁻⁵	17,75	1,70	2	5,12·10 ⁻⁵
115	0,37	0,92	33	1,88·10 ⁻⁵	17,84	1,70	2	5,16·10 ⁻⁵
120	0,37	0,92	33	1,86·10 ⁻⁵	17,96	1,70	2	5,20·10 ⁻⁵
125	0,37	0,91	33	1,85·10 ⁻⁵	18,02	1,70	2	5,22·10 ⁻⁵
130	0,37	0,93	32	1,84·10 ⁻⁵	18,14	1,70	2	5,27·10 ⁻⁵
135	0,37	0,91	34	1,83·10 ⁻⁵	18,19	1,70	2	5,27·10 ⁻⁵
140	0,37	0,91	34	1,83·10 ⁻⁵	18,23	1,70	2	5,28·10 ⁻⁵
145	0,37	0,88	35	1,83·10 ⁻⁵	18,32	1,70	2	5,25·10 ⁻⁵
150	0,37	0,90	34	1,81·10 ⁻⁵	18,36	1,70	2	5,29·10 ⁻⁵

Tableau 2-1 : Tableau récapitulatif des paramètres SAXS pour la cinétique à 40°C.

t (h)	I_{NS} (cm⁻¹)	r_{NS} (nm)	σ_{NS} (%)	Fv_{NS}	I_{NW} (cm⁻¹)	d_{NW} (nm)	σ_{NW} (%)	Fv_{NW}
2	0,35	0,97	24	2,69·10 ⁻⁵	1,67	1,43	2	6,73·10 ⁻⁶
3,5	0,39	1,11	18	2,70·10 ⁻⁵	10,43	1,53	2	3,70·10 ⁻⁵
4,5	0,27	1,20	12	1,95·10 ⁻⁵	21,59	1,70	2	6,33·10 ⁻⁵
5,5	0,27	1,20	12	1,94·10 ⁻⁵	21,59	1,70	2	6,33·10 ⁻⁵

Tableau 2-2 : Tableau récapitulatif des paramètres SAXS pour la cinétique à 25°C.

Fonctions de Bessel de première espèce

Nous donnons succinctement les paramètres des fonctions de Bessel de première espèce (ou premier ordre) utilisée dans l'expression du facteur de forme des fils en SAXS (partie A, chapitre 2) et dans la résolution de l'équation de Schrödinger dans le cas d'un confinement cylindrique (partie B, chapitre 1).

Les fonctions de Bessel sont des solutions des équations différentielles définies pour $n \in \mathbb{R}$ par :

$$x^2 y'' + xy' + (x^2 - n^2)y = 0 \quad (3.1)$$

Pour $n \in \mathbb{R}$, la fonction de Bessel de première espèce est définie par :

$$J_n(x) = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k}{k! \Gamma(k+n+1)} \left(\frac{1}{2}x\right)^{2k+n} \quad (3.2)$$

Les représentations graphiques des fonctions de Bessel (Figure 3-1) ressemblent à celles des fonctions sinus ou cosinus, mais s'amortissent comme s'il s'agissait de fonctions sinus ou cosinus divisées par un terme de la forme \sqrt{x} .

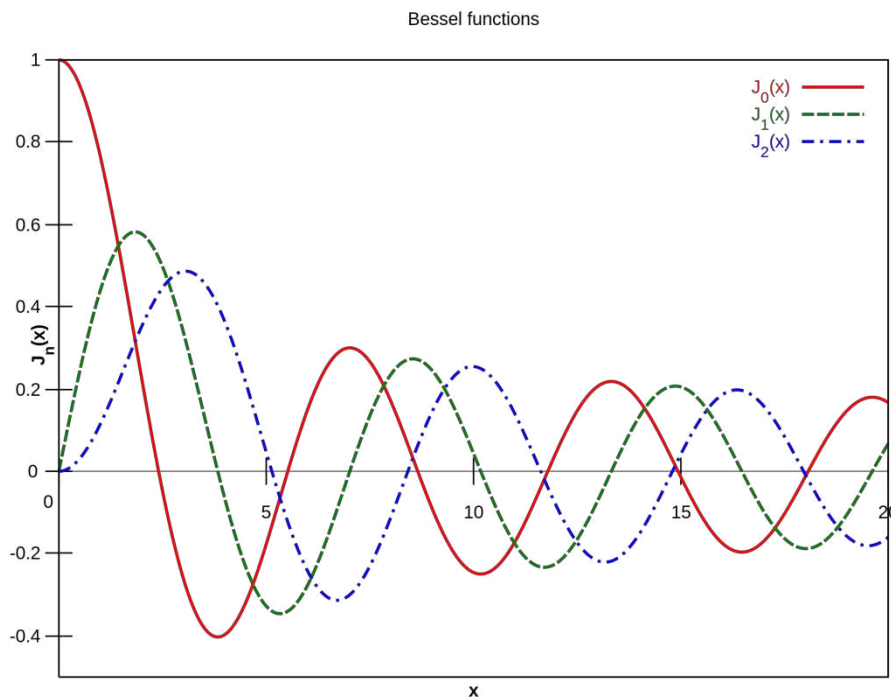


Figure 3-1 : Représentations graphiques des fonctions de Bessel de première espèce $J_0(x)$, $J_1(x)$ et $J_2(x)$.

Les premiers zéros $j_{n,k}$ des fonctions de Bessel de première espèce $J_n(x)$ sont données dans le Tableau 3-3 (ces valeurs peuvent être trouvées dans le logiciel Mathématique en utilisant la commande NBesselJZero[n,k]).

k	$J_0(x)$	$J_1(x)$	$J_2(x)$	$J_3(x)$	$J_4(x)$	$J_5(x)$
1	2,4048	3,8317	5,1356	6,3802	7,5883	8,7715
2	5,5201	7,0156	8,4172	9,7610	11,0647	12,3386
3	8,6537	10,1735	11,6198	13,0152	14,3725	15,7002
4	11,7915	13,3237	14,7960	16,2235	17,6160	18,9801
5	14,9309	16,4706	17,9598	19,4094	20,8269	22,2178

Tableau 3-3 : Récapitulatif des premiers zéros des fonctions de Bessel de première espèce.

Grandeurs fondamentales

Charge élémentaire de l'électron :	$e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ A} \cdot \text{s}$
Masse de l'électron :	$m_e = 9,109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Constante de Planck :	$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Planck réduite :	$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,054 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Constante de Boltzmann :	$k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Permittivité diélectrique du vide :	$\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Quantum de conductance :	$G_0 = \frac{2e^2}{h} = 7,748 \times 10^{-5} \text{ S}$
Vecteur d'onde de Fermi de l'or :	$k_f = 1,21 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$
Longueur d'onde de Fermi de l'or :	$\lambda_f = \frac{2\pi}{k_f} = 5,2 \times 10^{-10} \text{ m}$
Conductivité de l'or :	$\sigma_{Au} = 45,2 \times 10^6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$
Résistivité de l'or:	$\rho_{Au} = \frac{1}{\sigma_{Au}} = 2,2 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$
Masse volumique de l'or :	$19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} (20^\circ\text{C})$
Masse molaire de l'or :	$197 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Rayon atomique de l'or :	135 pm
Point de fusion de l'or :	$1\,064,18^\circ\text{C}$
Point d'ébullition de l'or :	$2\,856^\circ\text{C}$

Listes des travaux et publications

1. Publications

« Cotunneling transport in ultra-narrow gold nanowire bundles »

A. Loubat, W. Escoffier, L-M. Lacroix, G. Viau, R. Tan, J. Carrey, B. Warot-Fonrose, B. Raquet, *Nanoresearch*, **2013**, Volume 6, Issue 9, pp 644-651

DOI : 10.1007/s12274-013-0340-8

URL : <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs12274-013-0340-8>

« Growth and Self Assembly of Ultrathin Au Nanowires into Expanded Hexagonal Superlattice Studied by in situ SAXS »

A. Loubat, M. Impéror-Clerc, B. Pansu, F. Meneau, B. Raquet, G. Viau, LM. Lacroix, *Langmuir*, **2014**, 30 (14), pp 4005-4012

DOI : 10.1021/la500549z

URL : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la500549z>

« Tuning Deposition of Magnetic Metallic Nanoparticles from Periodic Pattern to Thin Film Entrainment by Dip Coating Method »

J. Dugay, R. Tan, A. Loubat, L-M. Lacroix, J. Carrey, P.F. Fazzini, B. Chaudret, M. Respaud
Soumise à Langmuir

2. Séminaires

2.1. Oraux

« Synthèse par voie chimique de nanofils d'or dans l'optique d'une étude du transport électronique »

A. Loubat, L-M Lacroix, B. Raquet, G. Viau, W. Escoffier, B. Warot, M. Impéror, B. Pansu,
Groupement de Recherche-Or NANO, Poitiers, 21 Mars 2012

« Synthèse chimique et caractérisation de nanofils d'or : vers des mesures de transport électronique ultimes »

A. Loubat, L-M Lacroix, B. Raquet, G. Viau, W. Escoffier, B. Warot, M. Impéror, B. Pansu,
12^{èmes} Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Saint-Nectaire, 19 Octobre 2011

2.2. Posters

« Nanofils d'or : synthèse, étude de croissance par SAXS et transport électronique »

A. Loubat, L-M Lacroix, B. Raquet, G. Viau, W. Escoffier, B. Warot, M. Impéror, B. Pansu, L. Maron, 5^{ièmes} journées de l'Ecole Doctorale Sciences de la Matière, Toulouse, 24 Mai 2012

« Chemical synthesis of gold nanowires for electronic transport »

A. Loubat, L-M Lacroix, B. Raquet, G. Viau, W. Escoffier, B. Warot, M. Impéror, B. Pansu, Groupement de Recherche-Or NANO, Toulouse, 16 au 18 Mars 2011

Bibliographie

- (1) Imry, Y. *Introduction to Mesoscopic Physics*; Oxford University Press, 2002.
- (2) Appell, D. Nanotechnology: Wired for Success. *Nature* **2002**, *419*, 553–555.
- (3) Lu, W.; Lieber, C. M. Nanoelectronics from the Bottom up. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 841–850.
- (4) Wang, Z. L. *Nanowires and Nanobelts: Materials, Properties and Devices*; Kluwer Acad. Publ.: Boston, 2003.
- (5) Xia, Y.; Yang, P.; Sun, Y.; Wu, Y.; Mayers, B.; Gates, B.; Yin, Y.; Kim, F.; Yan, H. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- (6) Wang, C.; Hu, Y.; Lieber, C. M.; Sun, S. Ultrathin Au Nanowires and Their Transport Properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8902–8903.
- (7) Patolsky, F.; Lieber, C. M. Nanowire Nanosensors. *Mater. Today* **2005**, *8*, 20–28.
- (8) Barrelet, C. J.; Greytak, A. B.; Lieber, C. M. Nanowire Photonic Circuit Elements. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1981–1985.
- (9) Shi, P.; Zhang, J.; Lin, H.-Y.; Bohn, P. W. Effect of Molecular Adsorption on the Electrical Conductance of Single Au Nanowires Fabricated by Electron-Beam Lithography and Focused Ion Beam Etching. *Small* **2010**, *6*, 2598–2603.
- (10) Jacke, S.; Plaza, J. L.; Wilcoxon, J. P.; Palmer, R. E.; Beecher, P.; De Marzi, G.; Redmond, G.; Quinn, A. J.; Chen, Y. Charge Transport in Nanocrystal Wires Created by Direct Electron Beam Writing. *Micro Nano Lett.* **2010**, *5*, 274.
- (11) Song, J. H.; Wu, Y.; Messer, B.; Kind, H.; Yang, P. Metal Nanowire Formation Using Mo_3Se_3^- as Reducing and Sacrificing Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10397–10398.
- (12) Liu, J.; Duan, J. L.; Toimil-Molares, M. E.; Karim, S.; Cornelius, T. W.; Dobrev, D.; Yao, H. J.; Sun, Y. M.; Hou, M. D.; Mo, D.; *et al.* Electrochemical Fabrication of Single-Crystalline and Polycrystalline Au Nanowires: The Influence of Deposition Parameters. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 1922–1926.
- (13) Halder, A.; Ravishankar, N. Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1854–1858.
- (14) Huo, Z.; Tsung, C.; Huang, W.; Zhang, X.; Yang, P. Sub-Two Nanometer Single Crystal Au Nanowires. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2041–2044.
- (15) Feng, H.; Yang, Y.; You, Y.; Li, G.; Guo, J.; Yu, T.; Shen, Z.; Wu, T.; Xing, B. Simple and Rapid Synthesis of Ultrathin Gold Nanowires, Their Self-Assembly and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Chem. Commun.* **2009**, 1984.
- (16) Lagos, M. J.; Sato, F.; Autreto, P. A. S.; Galvão, D. S.; Rodrigues, V.; Ugarte, D. Temperature Effects on the Atomic Arrangement and Conductance of Atomic-Size Gold Nanowires Generated by Mechanical Stretching. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 485702.
- (17) Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2739–2779.
- (18) Chen, J.; Wiley, B. J.; Xia, Y. One-Dimensional Nanostructures of Metals: Large-Scale Synthesis and Some Potential Applications. *Langmuir* **2007**, *23*, 4120–4129.
- (19) Hu, S.; Wang, X. Ultrathin Nanostructures: Smaller Size with New Phenomena. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5577.
- (20) Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.

- (21) Pong, B.-K.; Elim, H. I.; Chong, J.-X.; Ji, W.; Trout, B. L.; Lee, J.-Y. New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III) Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6281–6287.
- (22) Blakey, I.; Merican, Z.; Thurecht, K. J. A Method for Controlling the Aggregation of Gold Nanoparticles: Tuning of Optical and Spectroscopic Properties. *Langmuir* **2013**, *29*, 8266–8274.
- (23) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (24) Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783.
- (25) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065–4067.
- (26) Pérez-Juste, J.; Liz-Marzán, L. M.; Carnie, S.; Chan, D. Y. C.; Mulvaney, P. Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solutions. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 571–579.
- (27) Katz-Boon, H.; Rossouw, C. J.; Weyland, M.; Funston, A. M.; Mulvaney, P.; Etheridge, J. Three-Dimensional Morphology and Crystallography of Gold Nanorods. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 273–278.
- (28) Lofton, C.; Sigmund, W. Mechanisms Controlling Crystal Habits of Gold and Silver Colloids. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1197–1208.
- (29) Gao, J.; Bender, C. M.; Murphy, C. J. Dependence of the Gold Nanorod Aspect Ratio on the Nature of the Directing Surfactant in Aqueous Solution. *Langmuir* **2003**, *19*, 9065–9070.
- (30) Liu; Guyot-Sionnest, P. Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22192–22200.
- (31) Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1957–1962.
- (32) Pérez-Juste, J.; Pastorizasantos, I.; Lizmarzan, L.; Mulvaney, P. Gold Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1870–1901.
- (33) Wang, C.; Hou, Y.; Kim, J.; Sun, S. A General Strategy for Synthesizing FePt Nanowires and Nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6333–6335.
- (34) Pazos-Pérez, N.; Baranov, D.; Irsen, S.; Hilgendorff, M.; Liz-Marzán, L. M.; Giersig, M. Synthesis of Flexible, Ultrathin Gold Nanowires in Organic Media. *Langmuir* **2008**, *24*, 9855–9860.
- (35) Kura, H.; Ogawa, T. Synthesis and Growth Mechanism of Long Ultrafine Gold Nanowires with Uniform Diameter. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 074310.
- (36) Kang, Y.; Ye, X.; Murray, C. B. Size- and Shape-Selective Synthesis of Metal Nanocrystals and Nanowires Using CO as a Reducing Agent. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6156–6159.
- (37) Kisner, A.; Heggen, M.; Fernández, E.; Lenk, S.; Mayer, D.; Simon, U.; Offenhäusser, A.; Mourzina, Y. The Role of Oxidative Etching in the Synthesis of Ultrathin Single-Crystalline Au Nanowires. *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 9503–9507.
- (38) Lu, X.; Yavuz, M. S.; Tuan, H.-Y.; Korgel, B. A.; Xia, Y. Ultrathin Gold Nanowires Can Be Obtained by Reducing Polymeric Strands of Oleylamine–AuCl Complexes Formed via Auophilic Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8900–8901.

- (39) Imura, Y.; Tanuma, H.; Sugimoto, H.; Ito, R.; Hojo, S.; Endo, H.; Morita, C.; Kawai, T. Water-Dispersible Ultrathin Au Nanowires Prepared Using a Lamellar Template of a Long-Chain Amidoamine Derivative. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6380.
- (40) Imura, Y.; Maezawa, A.; Morita, C.; Kawai, T. Neuron-Shaped Gold Nanocrystals and Two-Dimensional Dendritic Gold Nanowires Fabricated by Use of a Long-Chain Amidoamine Derivative. *Langmuir* **2012**, *28*, 14998–15004.
- (41) Morita, C.; Tanuma, H.; Kawai, C.; Ito, Y.; Imura, Y.; Kawai, T. Room-Temperature Synthesis of Two-Dimensional Ultrathin Gold Nanowire Parallel Array with Tunable Spacing. *Langmuir* **2013**, *29*, 1669–1675.
- (42) Morita, C.; Kawai, C.; Tsujimoto, K.; Kasai, K.; Ogue, Y.; Imura, Y.; Kawai, T. High Organogelation Ability and Soft-Templating for Ultrathin Au Nanowires of Long-Chain Amidoamine Derivatives. *J. Oleo Sci.* **2013**, *62*, 81–87.
- (43) Abécassis, B. Suivi in Situ de La Nucléation-Croissance de Nanoparticules D'or, 2006.
- (44) Abécassis, B.; Testard, F.; Spalla, O.; Barboux, P. Probing in Situ the Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles by Small-Angle X-Ray Scattering. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1723–1727.
- (45) Sundblom, A.; Oliveira, C. L. P.; Palmqvist, A. E. C.; Pedersen, J. S. Modeling in Situ Small-Angle X-Ray Scattering Measurements Following the Formation of Mesostructured Silica. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7706–7713.
- (46) Manet, S.; Lecchi, A.; Impéror-Clerc, M.; Zholobenko, V.; Durand, D.; Oliveira, C. L. P.; Pedersen, J. S.; Grillo, I.; Meneau, F.; Rochas, C. Structure of Micelles of a Nonionic Block Copolymer Determined by SANS and SAXS. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11318–11329.
- (47) Manet, S.; Schmitt, J.; Impéror-Clerc, M.; Zholobenko, V.; Durand, D.; Oliveira, C. L. P.; Pedersen, J. S.; Gervais, C.; Baccile, N.; Babonneau, F.; *et al.* Kinetics of the Formation of 2D-Hexagonal Silica Nanostructured Materials by Nonionic Block Copolymer Templating in Solution. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 11330–11344.
- (48) Michaux, F.; Baccile, N.; Impéror-Clerc, M.; Malfatti, L.; Folliet, N.; Gervais, C.; Manet, S.; Meneau, F.; Pedersen, J. S.; Babonneau, F. In Situ Time-Resolved SAXS Study of the Formation of Mesostructured Organically Modified Silica through Modeling of Micelles Evolution during Surfactant-Templated Self-Assembly. *Langmuir* **2012**, *28*, 17477–17493.
- (49) Schmitt, J.; Impéror-Clerc, M.; Michaux, F.; Blin, J.-L.; Stébé, M.-J.; Pedersen, J. S.; Meneau, F. Formation of Nanostructured Silica Materials Templated with Nonionic Fluorinated Surfactant Followed by in Situ SAXS. *Langmuir* **2013**, *29*, 2007–2023.
- (50) Zemb, T.; Lindner, P. *Neutrons, X-Rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*; Elsevier, 2002.
- (51) Rousseau, J.-J.; Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés*; Dunod: Paris, 2007.
- (52) Pedersen, J. S. Analysis of Small-Angle Scattering Data from Colloids and Polymer Solutions: Modeling and Least-Squares Fitting. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1997**, *70*, 171–210.
- (53) Nie, Z.; Petukhova, A.; Kumacheva, E. Properties and Emerging Applications of Self-Assembled Structures Made from Inorganic Nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *5*, 15–25.
- (54) Henzie, J.; Grünwald, M.; Widmer-Cooper, A.; Geissler, P. L.; Yang, P. Self-Assembly of Uniform Polyhedral Silver Nanocrystals into Densest Packings and Exotic Superlattices. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 131–137.
- (55) Goubet, N.; Richardi, J.; Albouy, P.-A.; Pileni, M.-P. Which Forces Control Supracrystal Nucleation in Organic Media? *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 2693–2704.

- (56) Imperor-Clerc, M. Three-Dimensional Periodic Complex Structures in Soft Matter: Investigation Using Scattering Methods. *Interface Focus* **2012**, *2*, 589–601.
- (57) Dance, I. G.; Fisher, K. J.; Banda, R. H.; Scudder, M. L. Layered Structure of Crystalline Compounds Silver Thiolates (AgSR). *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 183–187.
- (58) Mourdikoudis, S.; Liz-Marzán, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1465–1476.
- (59) XPS, AES, UPS and ESCA - lasurface.com <http://www.lasurface.com/accueil/index.php> (accessed Dec 20, 2013).
- (60) Naumkin, A. V.; Kraut-Vass, A.; Gaarenstroom, S. W.; Powell, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database <http://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx> (accessed Oct 18, 2013).
- (61) Kumar, A.; Mandal, S.; Pasricha, R.; Mandale, A. B.; Sastry, M. Investigation into the Interaction between Surface-Bound Alkylamines and Gold Nanoparticles. *Langmuir* **2003**, *19*, 6277–6282.
- (62) AIST:RIO-DB Spectral Database for Organic Compounds,SDBS http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (accessed Dec 20, 2013).
- (63) Azulai, D.; Cohen, E.; Markovich, G. Seed Concentration Control of Metal Nanowire Diameter. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5552–5558.
- (64) Roy, A.; Pandey, T.; Ravishankar, N.; Singh, A. K. Single Crystalline Ultrathin Gold Nanowires: Promising Nanoscale Interconnects. *AIP Adv.* **2013**, *3*, 032131.
- (65) Ge, G.; Brus, L. E. Fast Surface Diffusion of Large Disk-Shaped Nanocrystal Aggregates. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 219–222.
- (66) Livolant, F.; Levelut, A. M.; Doucet, J.; Benoit, J. P. The Highly Concentrated Liquid-Crystalline Phase of DNA Is Columnar Hexagonal. *Nature* **1989**, *339*, 724–726.
- (67) Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, A. G.; *et al.* Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, 483–487.
- (68) Grelet, E. Hexagonal Order in Crystalline and Columnar Phases of Hard Rods. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 168301.
- (69) Hamon, C.; Postic, M.; Mazari, E.; Bizien, T.; Dupuis, C.; Even-Hernandez, P.; Jimenez, A.; Courbin, L.; Gosse, C.; Artzner, F.; *et al.* Three-Dimensional Self-Assembling of Gold Nanorods with Controlled Macroscopic Shape and Local Smectic B Order. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4137–4146.
- (70) Abécassis, B.; Testard, F.; Spalla, O. Gold Nanoparticle Superlattice Crystallization Probed In Situ. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 115504.
- (71) Jiang, Z.; Lin, X.-M.; Sprung, M.; Narayanan, S.; Wang, J. Capturing the Crystalline Phase of Two-Dimensional Nanocrystal Superlattices in Action. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 799–803.
- (72) Lee, B.; Podsiadlo, P.; Rupich, S.; Talapin, D. V.; Rajh, T.; Shevchenko, E. V. Comparison of Structural Behavior of Nanocrystals in Randomly Packed Films and Long-Range Ordered Superlattices by Time-Resolved Small Angle X-Ray Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16386–16388.
- (73) Lekkerkerker, H. N. W.; Vroege, G. J. Liquid Crystal Phase Transitions in Suspensions of Mineral Colloids: New Life from Old Roots. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2013**, *371*, 20120263–20120263.
- (74) Parsegian, V. A. *Van Der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists*; Cambridge University Press, 2006.
- (75) Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R. *Colloidal Dispersions*; Cambridge University Press, 1989.

- (76) Bargeman, D.; van Voorst Vader, F. Van Der Waals Forces between Immersed Particles. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *37*, 45–52.
- (77) Pansu, B.; Lecchi, A.; Constantin, D.; Impéror-Clerc, M.; Veber, M.; Dozov, I. Insertion of Gold Nanoparticles in Fluid Mesophases: Size Filtering and Control of Interactions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17682–17687.
- (78) Gómez-Graña, S.; Hubert, F.; Testard, F.; Guerrero-Martínez, A.; Grillo, I.; Liz-Marzán, L. M.; Spalla, O. Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods. *Langmuir* **2012**, *28*, 1453–1459.
- (79) Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces: Revised Third Edition*; Elsevier.; Academic Press, 2011.
- (80) Datta, S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*; Cambridge University Press, 1997.
- (81) Ferry, D. K.; Goodnick, S. M. *Transport in Nanostructures*; Cambridge University Press, 1997.
- (82) Durkan, C. *Current at the Nanoscale: An Introduction to Nanoelectronics*; World Scientific: Singapore; London, 2012.
- (83) Dayeh, S. A. Electron Transport in Indium Arsenide Nanowires. *Semicond. Sci. Technol.* **2010**, *25*, 024004.
- (84) Wang, L.; Wang, D.; Asbeck, P. M. A Numerical Schrödinger–Poisson Solver for Radially Symmetric Nanowire Core–shell Structures. *Solid-State Electron.* **2006**, *50*, 1732–1739.
- (85) Kurkijärvi, J. Hopping Conductivity in One Dimension. *Phys. Rev. B* **1973**, *8*, 922–924.
- (86) Pollak, M.; Shklovskii, B. *Hopping Transport in Solids*; Elsevier Science: North-Holland: New York, 1991.
- (87) Shklovskii, B. I.; Efros, A. L. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*; Springer-Verlag: London, 1984.
- (88) Bockrath, M.; Cobden, D. H.; Lu, J.; Rinzler, A. G.; Smalley, R. E.; Balents, L.; McEuen, P. L. Luttinger-Liquid Behaviour in Carbon Nanotubes. *Nature* **1999**, *397*, 598–601.
- (89) Zabet-Khosousi, A.; Trudeau, P.-E.; Sugauma, Y.; Dhirani, A.-A.; Statt, B. Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*.
- (90) Tran, T.; Beloborodov, I.; Lin, X.; Bigioni, T.; Vinokur, V.; Jaeger, H. Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*.
- (91) Blunt, M. O.; Šuvakov, M.; Pulizzi, F.; Martin, C. P.; Pauliac-Vaujour, E.; Stannard, A.; Rushforth, A. W.; Tadić, B.; Moriarty, P. Charge Transport in Cellular Nanoparticle Networks: Meandering through Nanoscale Mazes. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 855–860.
- (92) Parthasarathy, R.; Lin, X.-M.; Jaeger, H. Electronic Transport in Metal Nanocrystal Arrays: The Effect of Structural Disorder on Scaling Behavior. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*.
- (93) Beverly, K. C.; Sampaio, J. F.; Heath, J. R. Effects of Size Dispersion Disorder on the Charge Transport in Self-Assembled 2-D Ag Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2131–2135.
- (94) Sheng, P.; Abeles, B.; Arie, Y. Hopping Conductivity in Granular Metals. *Phys. Rev. Lett.* **1973**, *31*, 44.
- (95) Abeles, B.; Sheng, P.; Coutts, M. D.; Arie, Y. Structural and Electrical Properties of Granular Metal Films. *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 407–461.
- (96) Pollak, M.; Adkins, C. J. Conduction in Granular Metals. *Philos. Mag. Part B* **1992**, *65*, 855–860.

- (97) Zhang, J.; Shklovskii, B. Density of States and Conductivity of a Granular Metal or an Array of Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **2004**, *70*.
- (98) Müller, K.-H.; Herrmann, J.; Raguse, B.; Baxter, G.; Reda, T. Percolation Model for Electron Conduction in Films of Metal Nanoparticles Linked by Organic Molecules. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*.
- (99) Liao, Z.-M.; Xun, J.; Yu, D.-P. Electron Transport in an Array of Platinum Quantum Dots. *Phys. Lett. A* **2005**, *345*, 386–390.
- (100) Yu, D.; Wang, C.; Wehrenberg, B.; Guyot-Sionnest, P. Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 216802.
- (101) Dunford, J.; Suganuma, Y.; Dhirani, A.-A.; Statt, B. Quasilocalized Hopping in Molecularly Linked Au Nanoparticle Arrays near the Metal-Insulator Transition. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*.
- (102) Tran, T.; Beloborodov, I.; Hu, J.; Lin, X.; Rosenbaum, T.; Jaeger, H. Sequential Tunneling and Inelastic Cotunneling in Nanoparticle Arrays. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*.
- (103) Middleton, A. A.; Wingreen, N. S. Collective Transport in Arrays of Small Metallic Dots. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3198.
- (104) Elteto, K.; Lin, X.-M.; Jaeger, H. Electronic Transport in Quasi-One-Dimensional Arrays of Gold Nanocrystals. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*.
- (105) Rimberg, A. J.; Ho, T. R.; Clarke, J. Scaling Behavior in the Current-Voltage Characteristic of One- and Two-Dimensional Arrays of Small Metallic Islands. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 4714.
- (106) Tan, R.; Carrey, J.; Desvaux, C.; Lacroix, L.-M.; Renaud, P.; Chaudret, B.; Respaud, M. Magnetoresistance and Collective Coulomb Blockade in Superlattices of Ferromagnetic CoFe Nanoparticles. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*.
- (107) Kurui, Y.; Oshima, Y.; Okamoto, M.; Takayanagi, K. Conductance Quantization and Dequantization in Gold Nanowires due to Multiple Reflection at the Interface. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*.
- (108) Carlson, M. T.; Green, A. J.; Khan, A.; Richardson, H. H. Optical Measurement of Thermal Conductivity and Absorption Cross-Section of Gold Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8798–8803.
- (109) Belardini, A.; Pannone, F.; Leahu, G.; Larciprete, M. C.; Centini, M.; Sibilìa, C.; Martella, C.; Giordano, M.; Chiappe, D.; Buatier de Mongeot, F. Evidence of Anomalous Refraction of Self-Assembled Curved Gold Nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 251109.
- (110) Paul, A.; Solis, D.; Bao, K.; Chang, W.-S.; Nauert, S.; Vidgerman, L.; Zubarev, E. R.; Nordlander, P.; Link, S. Identification of Higher Order Long-Propagation-Length Surface Plasmon Polariton Modes in Chemically Prepared Gold Nanowires. *ACS Nano* **2012**, *6*, 8105–8113.
- (111) Chen, Y.; Ouyang, Z.; Gu, M.; Cheng, W. Mechanically Strong, Optically Transparent, Giant Metal Superlattice Nanomembranes From Ultrathin Gold Nanowires. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 80–85.
- (112) Iacovella, C. R.; French, W. R.; Cook, B. G.; Kent, P. R. C.; Cummings, P. T. Role of Polytetrahedral Structures in the Elongation and Rupture of Gold Nanowires. *ACS Nano* **2011**, *5*, 10065–10073.
- (113) Han, J.; Fang, L.; Sun, J.; Han, Y.; Sun, K. Length-Dependent Mechanical Properties of Gold Nanowires. *J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 114314.
- (114) Guerin, H.; Yoshihira, M.; Kura, H.; Ogawa, T.; Sato, T.; Maki, H. Coulomb Blockade Phenomenon in Ultra-Thin Gold Nanowires. *J. Appl. Phys.* **2012**, *111*, 054304.
- (115) Chandni, U.; Kundu, P.; Kundu, S.; Ravishankar, N.; Ghosh, A. Tunability of Electronic States in Ultrathin Gold Nanowires. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2486–2491.

- (116) Chandni, U.; Kundu, P.; Singh, A. K.; Ravishankar, N.; Ghosh, A. Insulating State and Breakdown of Fermi Liquid Description in Molecular-Scale Single-Crystalline Wires of Gold. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8398–8403.
- (117) Guerin, H.; Yoshihira, M.; Kura, H.; Ogawa, T.; Sato, T.; Maki, H. Coulomb Blockade in a Granular Material Made of Gold Nanowires. In *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012 12th IEEE Conference on*; 2012; pp. 1–5.
- (118) Yoshihira, M.; Moriyama, S.; Guerin, H.; Ochi, Y.; Kura, H.; Ogawa, T.; Sato, T.; Maki, H. Single Electron Transistors with Ultra-Thin Au Nanowires as a Single Coulomb Island. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 203117.
- (119) Pud, S.; Kisner, A.; Heggen, M.; Belaineh, D.; Temirov, R.; Simon, U.; Offenhäusser, A.; Mourzina, Y.; Vitusevich, S. Features of Transport in Ultrathin Gold Nanowire Structures. *Small* **2013**, *9*, 846–852.
- (120) Kundu, P.; Turner, S.; Van Aert, S.; Ravishankar, N.; Van Tendeloo, G. Atomic Structure of Quantum Gold Nanowires: Quantification of the Lattice Strain. *ACS Nano* **2014**, *8*, 599–606.
- (121) Loubat, A.; Escoffier, W.; Lacroix, L.-M.; Viau, G.; Tan, R.; Carrey, J.; Warot-Fonrose, B.; Raquet, B. Cotunneling Transport in Ultra-Narrow Gold Nanowire Bundles. *Nano Res.* **2013**, *6*, 644–651.
- (122) Wang, B.; Yin, S.; Wang, G.; Buldum, A.; Zhao, J. Novel Structures and Properties of Gold Nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 2046–2049.
- (123) Hasegawa, A.; Yoshizawa, K.; Hirao, K. Electronic Structures of Gold Nanowires. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 367–371.
- (124) Bellido, E.; Domingo, N.; Ojea-Jiménez, I.; Ruiz-Molina, D. Structuration and Integration of Magnetic Nanoparticles on Surfaces and Devices. *Small* **2012**, *8*, 1465–1491.
- (125) Dugay, J. Intégration et Mesures de Magnéto-Transport de Nano-Objets Magnétiques Obtenus Par Voie Chimique, INSA de Toulouse, 2012.
- (126) Cau, J. C. Biodétection Optique sans Marquage Basée Sur La Diffraction de Motifs Moléculaires Submicroniques, INSA de Toulouse, 2008.
- (127) Bigioni, T. P.; Lin, X.-M.; Nguyen, T. T.; Corwin, E. I.; Witten, T. A.; Jaeger, H. M. Kinetically Driven Self Assembly of Highly Ordered Nanoparticle Monolayers. *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 265–270.
- (128) Desireddy, A.; Joshi, C. P.; Sestak, M.; Little, S.; Kumar, S.; Podraza, N. J.; Marsillac, S.; Collins, R. W.; Bigioni, T. P. Wafer-Scale Self-Assembled Plasmonic Thin Films. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 6077–6084.
- (129) Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **1996**, *12*, 1303–1311.
- (130) Kumar, A.; Whitesides, G. M. Features of Gold Having Micrometer to Centimeter Dimensions Can Be Formed through a Combination of Stamping with an Elastomeric Stamp and an Alkanethiol “ink” Followed by Chemical Etching. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002.
- (131) Li, H.; Zhang, J.; Zhou, X.; Lu, G.; Yin, Z.; Li, G.; Wu, T.; Boey, F.; Venkatraman, S. S.; Zhang, H. Aminosilane Micropatterns on Hydroxyl-Terminated Substrates: Fabrication and Applications. *Langmuir* **2010**, *26*, 5603–5609.
- (132) Cau, J.-C.; Cerf, A.; Thibault, C.; Geneviève, M.; Séverac, C.; Peyrade, J.-P.; Vieu, C. Chemical Engineering of Silicon Oxide Surfaces Using Micro-Contact Printing for Localizing Adsorption Events of Nanoparticles, Dendrimers and Bacteria. *Microelectron. Eng.* **2008**, *85*, 1143–1146.
- (133) Mott, N. F.; Davis, E. A. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*; Oxford University Press: New York, 1979.

- (134) Aleshin, A.; Lee, J.; Chu, S.; Lee, S.; Kim, B.; Ahn, S.; Park, Y. Hopping Conduction in Polydiacetylene Single Crystals. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*.
- (135) Mitani, S.; Takahashi, S.; Takanashi, K.; Yakushiji, K.; Maekawa, S.; Fujimori, H. Enhanced Magnetoresistance in Insulating Granular Systems: Evidence for Higher-Order Tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2799.
- (136) Romero, H.; Drndic, M. Coulomb Blockade and Hopping Conduction in PbSe Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*.
- (137) Beloborodov, I.; Lopatin, A.; Vinokur, V.; Efetov, K. Granular Electronic Systems. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79*, 469–518.
- (138) Beloborodov, I.; Lopatin, A.; Vinokur, V. Coulomb Effects and Hopping Transport in Granular Metals. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*.
- (139) Averin, D. V.; Nazarov, Y. V. Virtual Electron Diffusion during Quantum Tunneling of the Electric Charge. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2446–2449.
- (140) Parthasarathy, R.; Lin, X.-M.; Elteto, K.; Rosenbaum, T.; Jaeger, H. Percolating through Networks of Random Thresholds: Finite Temperature Electron Tunneling in Metal Nanocrystal Arrays. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*.

Croissance par voie chimique et propriétés de transport électronique de nanofils d'or

Les nanofils d'or ultrafins sont des objets fascinants présentant une morphologie quasi 1D, leur diamètre n'excédant pas 2 nm pour une longueur micrométrique. Les quelques 30 atomes qui composent la section de ses fils sont principalement des atomes de surface, permettant d'envisager des applications de type capteurs. De plus, l'anisotropie de forme unique pourrait permettre un confinement électronique unidimensionnel, menant à de nouvelles propriétés physiques. Nous avons réalisé une étude fondamentale de la synthèse et réaliser une première étude de transport sur une assemblée de nanofils.

La première partie du manuscrit, divisée en quatre chapitres, consiste en l'étude du mécanisme de croissance de ces nanofils ultrafins. Suite à une analyse détaillée des modèles proposés, nous introduisons la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) utilisée pour nos études mécanistiques. Le chapitre 3 est consacré à l'étude de la synthèse de nanofils en milieu confiné. Contrairement aux postulats précédents, un suivi cinétique in-situ par SAXS nous a permis de montrer que la phase lamellaire n'intervenait pas dans la croissance des objets, voir même qu'elle était détrimentaire à leur formation. Le dernier chapitre présente la synthèse en milieu isotrope. Un mécanisme de croissance efficace où les sphères jouent le rôle de germe est avancé. L'auto-organisation des fils en solution suivant une phase hexagonale appuie l'hypothèse d'une stabilisation des fils par une double couche d'oleylamine et de chlorure d'ammonium. Un mécanisme de croissance analogue aux mécanismes proposés pour les bâtonnets d'or dans l'eau est donc proposé.

La deuxième partie du manuscrit, divisée en trois chapitres, consiste en une caractérisation des propriétés de transport électronique dans ces nanofils d'or ultrafins. Nous dressons, dans un premier temps, un bilan des différents régimes de transport observés au sein de nano-objets de basse dimensionnalité. Suite aux étapes indispensables de dépôt et de connexion, le troisième chapitre présente les premières mesures de transport effectuées sur des assemblées de nanofils d'or faiblement couplées. Nous mettons ainsi en évidence, grâce à une étude sur une large gamme de températures et de tensions de polarisation, un transport de charge coopératif dans le cadre d'un régime de blocage de Coulomb.

Mots clés : nanofils d'or ultrafins, Diffusion des rayons X aux petits angles, mécanisme de croissance, blocage de Coulomb, cotunneling

Chemical growth and electronic transport properties of gold nanowires

Ultra-narrow gold nanowires are captivating objects with a quasi-1D morphology, with a diameter lower than 2 nm and a micrometric length. The few 30 atoms which compose the wire section are mainly surface atoms, allowing to consider applications such as sensors. Moreover, the unique anisotropic shape may permit a one-dimensional electronic confinement, leading to new physical properties. We conducted a fundamental study of the synthesis and a preliminary transport study on an assembly of nanowires.

The first part of the manuscript, divided into four chapters, consist of the growth mechanism study of these ultra-narrow gold nanowires. Further to a detail analysis of the proposed models, we present the small angle X-rays scattering (SAXS) technique used for our mechanistic studies. The third chapter deals with the study of the nanowires synthesis in a confined environment. Unlike the previous postulates, a in-situ kinetic monitoring by SAXS allow us to point out that the lamellar phase was not involved in the objects' growth, even more that it was detrimental for their formation. The last chapter presents the synthesis in an isotropic system. An efficient growth mechanism where the spheres act as seeds is advanced. The wires' self-assembly in solution in a hexagonal super-lattice supports the hypothesis of wire stabilization by a bilayer of oleylamine and oleylammonium chloride. Therefore, a growth mechanism similar to the one proposed in the case of gold nanorods in water is proposed.

The second part of the manuscript, divided into three chapters, consist in a characterization of the electronic transport properties in these ultra-narrow gold nanowires. At first, we report on the different types of transport observed low-dimensionality nano-objects. Further to the necessary deposit and connection steps, the third chapter presents the first transport measurements performed weakly coupled assemblies of gold nanowires. We highlight, through a study on a wide range of temperatures and bias voltages, a cooperative charges transport through a Coulomb blockade regime.

Keywords: ultra-narrow gold nanowires, Small Angle X-rays Scattering, Growth mechanism, Coulomb blockade, cotunneling