



HAL
open science

Synthèse de nanohélices hybrides par auto-assemblage de type "bottom up" pour la fabrication de capteurs de déformation flexibles

Antoine Amestoy

► **To cite this version:**

Antoine Amestoy. Synthèse de nanohélices hybrides par auto-assemblage de type "bottom up" pour la fabrication de capteurs de déformation flexibles. Matériaux. Université de Bordeaux, 2020. Français. NNT : 2020BORD0041 . tel-03709566

HAL Id: tel-03709566

<https://theses.hal.science/tel-03709566>

Submitted on 30 Jun 2022

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.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ Physico-chimie de la matière condensée

Par

Antoine AMESTOY

**Synthèse et auto-assemblage de nanohélices hybrides
pour la fabrication de capteurs de déformation flexibles**

Sous la direction de : Marie-Hélène DELVILLE et Reiko ODA

Soutenue le 29 Mai 2020

Membres du jury :

| | | |
|----------------------------------|--|------------------------|
| Mme Ghislaine VANTOMME | Professeur assistant, TU Eindhoven | Rapporteur |
| M. Christophe MALHAIRE | Maître de Conférences, INL, Lyon | Rapporteur |
| M. Christian BERGAUD | Directeur de Recherche, LAAS, Toulouse | Examineur |
| M. Mario MAGLIONE | Directeur de Recherche, ICMCB, Bordeaux | Président du jury |
| M. Vincent MANSARD | Chercheur CNRS, LAAS, Toulouse | Invité |
| Mme Reiko ODA | Directrice de Recherche, CBMN, Bordeaux | Co-directrice de thèse |
| Mme Marie-Hélène DELVILLE | Directrice de Recherche, ICMCB, Bordeaux | Directrice de thèse |

Remerciements

Ce mémoire décrit les résultats des travaux de thèse réalisés au sein de l'institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) et l'Institut de Chimie, Biologie des Membranes et des Nano-objets (CBMN) et qui ont été financé par l'ANR Nanoheliflex.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury : M. Mario Maglione qui m'a fait l'honneur de présider le jury, Mme Ghislaine Vantomme et M. Christophe Malhaire qui ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, M. Christian Bergaud, examinateur, ainsi que M. Vincent Mansard qui était présent en tant que membre invité. Je vous remercie d'avoir initié des discussions très pertinentes.

Je tiens tout d'abord, à remercier mes directrices de thèse Mme. Marie-Hélène Delville et Mme Reiko Oda. J'ai eu l'honneur de travailler avec deux grandes scientifiques et surtout deux grandes femmes. Merci de m'avoir encadré et guidé durant ces 3 années et m'avoir aidé à mener ces travaux à leur terme. Je tiens à vous remercier toutes les deux pour la qualité de nos échanges que ce soit sur le plan professionnel ou humain. Vous avez été un réel soutien durant ces 3 années de thèse par vos encouragements, votre écoute et vos conseils avisés. Je vous remercie pour votre confiance, pour toutes nos discussions constructives et vous exprime toute ma gratitude.

Je remercie également Dr. Emilie Pouget qui a largement contribué au bon déroulement de cette thèse. Merci pour ton aide, ton soutien, pour toutes les connaissances que tu m'as transmises à mon arrivée au laboratoire et durant ces trois années et pour ta bonne humeur de tous les jours.

Je remercie Dr. Christian Bergaud, pour m'avoir accueilli dans son équipe MEMS à Toulouse et pour m'avoir permis de réaliser mes expériences. Je te remercie pour ta bienveillance et pour toutes les connaissances que tu m'as transmis dans le domaine des capteurs et sans quoi ces travaux n'auraient pas pu être ce qu'ils ont été. Je remercie également toutes les personnes qui m'ont aidé lors de mes visites, Dr. Vincent Mansard pour son aide avec Matlab et pour ses nombreuses explications. Je remercie également Dr. Daysuke Saya et Aarushee Rangra qui

m'ont aidé avec les expériences de fabrication des capteurs et je souhaite tout le meilleur à cette dernière pour la fin de sa thèse.

Je tiens également à remercier les personnes ayant contribué à ce projet, Sisareuth Tan et Marion Decossas-Mendoza, pour leur formation et support de tous les instants sur le TEM ; Estelle MORVAN et Axelle GRELARD pour leur aide précieuse sur la spectroscopie RMN ; Eric Labraud pour les mesures de DRX ; Sandrine Villette pour son aide avec l'infrarouge ; Lydia Roudier pour m'avoir formé et aidé avec les mesures de potentiel zêta et DLS et Nicolas Penin pour sa précieuse et pour m'avoir fait découvrir les sacs à gants.

Je remercie également tous les membres et ancien membres de mes deux équipes et en particulier Mariam Attaoui, Damy Chebaïki, Alexandre Chevalobre, Jie Gao, Jian-Qiao Jiang, Balamurugan Kuppan, Peizhao Liu, Yutaka Okazaki, Shaheen Pathan, Antoine Scalabre, Kyohei Yoshida et Wijk Yospanya de l'équipe Oda qui m'ont beaucoup aidé lors de nos nombreuses discussions aux poses café et qui ont contribué merveilleuse ambiance de travail. Je remercie également tous les membres de l'équipe 5 de l'ICMCB, Maxime Bronchy, Glenna Drisko, Etienne Duguet, Alexandre Guyonnet, David Sallagoïty, Hervé Palis, Clément Vecco-Garda, Lucas Villatte avec qui j'ai passé moins de temps, mais qui m'accueillaient à chaque fois avec un gâteau (je ne sais pas si c'était pour moi mais je veux croire que oui).

Merci à ma belle et grande famille, en particulier mes parents pour m'avoir permis d'en être là aujourd'hui, pour les valeurs que vous m'avez inculquées et pour vos conseils de tous les jours et pour m'avoir toujours poussé au maximum de mes capacités ! Cette thèse est aussi en partie leur récompense. Je remercie mon petit frère Vincent, pour nos moments de complicités mais aussi no chamailleries et nos petites compétitions qui nous poussent à nous surpasser.

Et enfin, bien qu'il soit difficile d'exprimer toute ma reconnaissance, je remercie Rita pour toutes ces années de soutien inconditionnel.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale | 6 |
| Chapitre 1 : Etude bibliographique | 12 |
| Introduction | 13 |
| 1. Suspensions colloïdales de nanoparticules | 15 |
| 1.1. <i>Définition et propriétés caractéristiques des colloïdes</i> | 15 |
| 1.2. <i>Stabilité des nanoparticules en suspension</i> | 20 |
| 1.3. <i>Synthèse des colloïdes</i> | 28 |
| 2. Techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces..... | 34 |
| 2.1. <i>Assemblage dirigé par forces capillaires</i> | 35 |
| 2.2. <i>Assemblage par pulvérisation à faible incidence</i> | 38 |
| 2.3. <i>Assemblage par la technique Langmuir-Blodgett</i> | 39 |
| 2.4. <i>Assemblage dirigé par un champ magnétique</i> | 40 |
| 2.5. <i>Assemblage dirigé par un champ électrique</i> | 42 |
| 3. Capteurs de déformations à base de nanoparticules | 45 |
| 3.1. <i>Miniaturisation des composants électroniques : des MEMS aux NEMS</i> | 47 |
| 3.2. <i>Facteurs de performance des capteurs flexibles</i> | 50 |
| 3.3. <i>Mécanismes de réponse à une déformation mécanique</i> | 59 |
| Références | 70 |
| Chapitre 2 : Matériels et méthodes | 84 |
| 1. Synthèse des nanomatériaux et fabrication des capteurs de déformation..... | 85 |
| 1.1. <i>Synthèse des nanomatériaux</i> | 85 |
| 1.2. <i>Assemblage des NPs à la surface des nanohélices</i> | 96 |
| 1.3. <i>Dépôt des nanohélices par diélectrophorèse</i> | 99 |
| 2. Techniques de caractérisation des nanomatériaux | 100 |
| 2.1. <i>Microscopie électronique</i> | 101 |
| 2.2. <i>Techniques de spectroscopie optique</i> | 103 |
| 2.3. <i>Potentiel zêta</i> | 108 |

| | |
|--|------------|
| 2.4. Mesures des propriétés électromécaniques des capteurs..... | 110 |
| Références | 113 |
| Chapitre 3 : Greffage covalent des Au-NPs sur les nanohélices..... | 118 |
| Introduction | 119 |
| 1. Synthèse, fragmentation et fonctionnalisation des nanohélices | 120 |
| 2. Fabrication des Nanohélices@Au-NPs | 124 |
| 2.1. Introduction : de l'assemblage électrostatique au greffage covalent des Au-NPs | 124 |
| 2.2. Greffage des Au-NPs fonctionnalisées avec MPA | 127 |
| 2.3. Greffage des Au-NPs fonctionnalisées avec MPA /PEG | 138 |
| 2.4. Propriétés chiroptiques | 146 |
| Conclusion | 149 |
| Références | 150 |
| Chapitre 4 : Assemblage des nanoparticules d'ATO à la surface des nanohélices | 156 |
| Introduction | 157 |
| 1. Synthèse des nanoparticules d'ATO (ATO-NPs) | 160 |
| 1.1. Taille des ATO-NPs..... | 161 |
| 1.2. Cristallinité des ATO-NPs..... | 162 |
| 1.3. Propriétés optoélectroniques..... | 163 |
| 2. Assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices via interactions électrostatiques | 166 |
| 2.1. Stabilisation des ATO-NPs par répulsions électrostatiques..... | 166 |
| 2.2. Assemblage des ATO-NPs stabilisées par répulsions électrostatiques | 168 |
| 2.3. Stabilisation électrostatique des ATO-NPs avec des agents stabilisants | 170 |
| 2.4. Assemblage des ATO-NPs stabilisées par répulsions électrostatiques..... | 172 |
| 3. Greffage des ATO-NPs à la surface des nanohélices via des interactions covalentes | 178 |
| 3.1. Fonctionnalisation des nanoparticules..... | 178 |
| 3.2. Greffage covalent des nanoparticules d'ATO..... | 182 |
| Conclusion | 185 |
| Références | 186 |
| Chapitre 5 : Fabrication et caractérisation des capteurs de déformation | 193 |

| | |
|--|------------|
| Introduction | 194 |
| 1. Assemblage des nanohélices DEP | 200 |
| 1.1. <i>Design des électrodes et essais préliminaires</i> | 201 |
| 1.2. <i>Effet du solvant de dépôt</i> | 204 |
| 1.3. <i>Temps de dépôt</i> | 208 |
| 1.4. <i>Amélioration de la résistance par un dépôt multicouche</i> | 210 |
| 1.5. <i>Dépôt des Au-NPs par DEP</i> | 212 |
| 2. Caractérisation des capteurs à base de nanohélices@Au-NPs | 215 |
| 2.1. <i>Mesure des performances des capteurs sous faible déformation</i> | 217 |
| 2.2. <i>Mesure des performances des capteurs sous forte déformation</i> | 235 |
| 3. Capteurs de déformation transparents à base de nanohélices@ATO | 238 |
| 3.1. <i>Dépôt des nanohélices@ATO et contrôle de la résistance</i> | 238 |
| 3.2. <i>Caractérisation des capteurs à base de nanohélices@ATO</i> | 239 |
| Conclusion | 242 |
| Références | 244 |
| Conclusion et perspectives | 249 |

Introduction générale

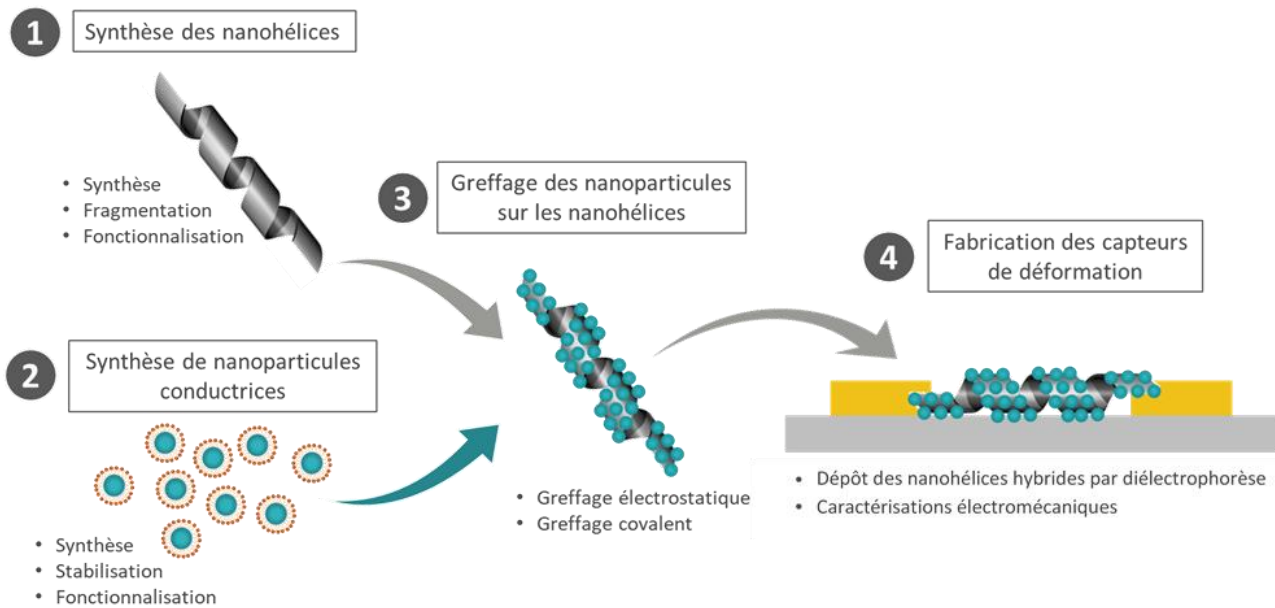
Ces travaux ont été réalisés dans le cadre d'un projet de recherche financé par l'Agence Nationale de la Recherche (l'ANR) (Nanoheliflex) entre l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), l'Institut de Chimie & Biologie des Membranes & des Nano-objets (CBMN), l'Institut Européen de Chimie et de Biologie (IECB), le Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes (LAAS) et un partenaire industriel Nanomade Concept devenu Nanomade Lab. L'objectif de ces travaux est de développer des capteurs de contrainte basés sur l'utilisation d'assemblages de nanohélices de silice recouvertes de nanoparticules conductrices connectées par des ligands organiques pour surmonter certains aspects critiques des capteurs actuels tels que la sensibilité, la reproductibilité et la stabilité.

Les capteurs de déformation possédant des propriétés de flexibilité et de biocompatibilité sont d'une importance capitale pour diverses applications futures, telles que la peau électronique, les écrans tactiles flexibles et la robotique. Ces capteurs sont généralement basés sur des changements de capacité, de piézoélectricité ou de résistivité induits par une déformation. Récemment, des capteurs à faible coût basés sur la conduction par effet tunnel dans des assemblages de nanoparticules fonctionnalisées ont été proposés comme nouveau type de technologie de capteurs de déformation flexibles. La forte sensibilité de ces dispositifs est liée au fait que la résistance augmente de façon exponentielle avec la distance entre nanoparticules (NPs) adjacentes lorsque l'effet tunnel s'applique, puisque cette distance est de fait modifiée par la contrainte. Les capteurs de déformation à base de nanoparticules présentent de nombreux avantages, notamment car il est possible de synthétiser une large variété de NPs de nature (métaux, semi-conducteurs, core-shell), de tailles et de morphologies contrôlées (sphères, triangles, cubes, étoiles), de fonctionnaliser ces NPs avec une large gamme de ligands. Il existe également de nombreuses techniques permettant de fabriquer des films de nanoparticules, de motifs, d'épaisseur et de porosité contrôlés. Cependant, la sensibilité et la stabilité de ces capteurs sont toujours affectées par les variations d'épaisseur, de morphologie et de densité des films lors de leur fabrication ou au cours de leur utilisation.

L'originalité de notre approche pour tenter de remédier à ces défauts, réside dans l'utilisation de nanohélices de silice qui serviront de supports flexibles aux NPs, formant des nanohélices hybrides qui seront ensuite déposées pour la fabrication de capteurs de déformation. Ces travaux sont basés sur des connaissances déjà acquises au cours d'un précédent projet ANR et se sont matérialisés sous la forme de résultats en chimie présentés dans cette thèse et en physique qui seront présentés dans la thèse d'Aarushee Rangra (LAAS). Ainsi, la synthèse des nanoparticules et des nanohélices et le greffage des nanoparticules à la surface des nanohélices ont été réalisés à l'ICMCB et à l'IECB. L'intégration des nanohélices hybrides obtenues dans des systèmes électromécaniques est réalisée par un procédé de dépôt mis au point au LAAS. Enfin, il m'a été donné l'opportunité de fabriquer et de caractériser certains de ces capteurs de déformation au LAAS, en collaboration avec l'équipe de C. Bergaud et avec Nanomade Lab.

La morphologie en forme de ressort des nanohélices leur procure d'excellentes propriétés de flexibilité qui leur permettent de subir d'importantes déformations pour augmenter la plage de mesure de déformation. L'apparition de fissures dans les assemblages de nanoparticules est un problème important qui conduit à la perte de la conductivité de l'assemblage rendant le capteur obsolète et qui pourrait potentiellement être réglée par l'utilisation de ces nanohélices. D'autre part, il sera envisagé de procéder à un positionnement des NPs sur les nanohélices avec une grande précision, simplifiant ainsi l'alignement des fils ordonnés des NPs car elles sont déjà pré-alignées sur les nanohélices. Enfin, les nanomatériaux 1D devraient être plus efficaces pour abaisser le seuil de percolation des matériaux conducteurs afin d'obtenir des propriétés avantageuses en terme de transparence, de sensibilité, de poids, d'épaisseur et de coût.

Le projet peut être décrit en quatre étapes majeures représentées sur le schéma ci-dessous. La synthèse des nanomatériaux 1D (nanohélices, nanorubans) ①, la synthèse et la fonctionnalisation des nanoparticules conductrices métalliques d'or ou des nanoparticules semi-conductrices d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) ②. Les nanoparticules sont ensuite greffées à la surface des nanohélices par interaction électrostatique ou covalente ③. Enfin les nanohélices décorées de nanoparticules sont déposées sur un réseau d'électrodes interdigitées sur substrat souple pour fabriquer des capteurs de déformation caractérisés sur un banc de déformation ④.



Le premier chapitre de ce manuscrit constitue une introduction au contexte et à la problématique de ces travaux de thèse. Dans un premier temps, les principales caractéristiques et propriétés physiques des systèmes colloïdaux, ainsi que les différentes forces gouvernantes seront présentées. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'état de l'art des techniques d'assemblage des nanomatériaux 1D sur différents substrats. Enfin, nous passerons en revue les différentes stratégies de fabrication des capteurs de déformation flexibles, leurs principes de fonctionnement, les facteurs de performance, et leurs applications.

Le chapitre 2 est dédié à la description des procédures expérimentales et des techniques de caractérisation utilisées. Les paramètres expérimentaux de la synthèse des nanohélices de silice, des nanoparticules (NPs) d'or (Au-NPs), des NPs d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO-NPs), les différentes méthodes de stabilisation et de fonctionnalisation sont détaillées dans ce chapitre, ainsi que les procédés de greffage des NPs à la surface des nanohélices et enfin le dépôt des nanohélices pour l'intégration dans des capteurs flexibles.

Le chapitre 3 présente les résultats du greffage des nanoparticules d'or (Au-NPs) à la surface des nanohélices de silice par interactions covalentes. Nous verrons d'abord la fonctionnalisation des Au-NPs avec différentes compositions de ligands bi-fonctionnels. La présence de ces ligands permet d'apporter des fonctions de type acide carboxylique/carboxylate à la surface des Au-NPs

qui ont aussi la possibilité de former des liaisons covalentes avec les fonctions amine à la surface des nanohélices fonctionnalisées. Des études sur l'importance de paramètres physico-chimiques tels que le pH et la concentration lors de l'activation des fonctions carboxyliques des nanoparticules d'or ont été menées pour obtenir un greffage dense et homogène des Au-NPs à la surface des nanohélices.

Le chapitre 4 présente les résultats d'assemblage des nanoparticules d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO-NPs) à la surface des nanohélices de silice par interactions électrostatiques ou par greffage covalent. Les ATO-NPs sont synthétisées avec différents taux de dopage en antimoine afin de moduler leur conductivité. Les NPs sont ensuite stabilisées par différentes méthodes puis assemblées à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques ou par greffage covalent.

Le chapitre 5 détaille le procédé de dépôt des nanohélices@Au-NPs et la caractérisation des capteurs de déformation élaborés. Les nanohélices@Au-NPs sont déposées par diélectrophorèse (DEP) entre des électrodes interdigitées sur un substrat souple et les propriétés électromécaniques des capteurs sont mesurées à l'aide d'un banc de flexion à trois points.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Introduction

Les nanosciences et les nanotechnologies sont au croisement de plusieurs disciplines scientifiques comme l'électronique, la mécanique, la chimie, l'optique, la biologie et la médecine qui manipulent des objets d'une taille de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Les nanosciences sont l'ensemble des sciences qui étudient les objets et les structures de tailles nanométriques et plus largement, peut-être par effet de l'engouement actuel pour les nanotechnologies, aux objets dont la taille est égale à des centaines de nanomètres voire quelques micromètres. Elles ont connu un formidable essor ces dernières années, grâce au développement de nouveaux outils de conception, d'élaboration, d'observation et d'analyse. Combinées aux nanosciences, les nanotechnologies visent à élaborer de nouveaux matériaux, dispositifs et systèmes toujours plus petits et toujours plus performants, en bénéficiant des nouvelles propriétés liées à la réduction des dimensions des objets ou des dispositifs¹.

L'utilisation de nanomatériaux en électronique a déjà permis l'évolution de l'électronique rigide actuelle vers l'électronique flexible et laisse imaginer la possibilité de créer des dispositifs électroniques extensibles.^{2,3} De nombreux nanomatériaux ont été étudiés pour la fabrication de dispositifs électroniques flexibles⁴⁻⁹. Parmi ces matériaux, les nanomatériaux 1D offrent des avantages uniques en raison de leurs caractéristiques structurelles inhérentes à leur rapport de forme (rapport hauteur / largeur) dont résultent des propriétés mécaniques, électriques et optiques uniques. Leur morphologie permet la construction d'un réseau de percolation conducteur basé sur une faible quantité de matériau tout en maintenant de hautes performances optoélectroniques¹⁰. Simultanément, ces nanostructures 1D peuvent présenter une meilleure élasticité mécanique que les matériaux massifs correspondants ou que les nanoparticules sphériques, ce qui est un paramètre clé pour la conception de matériaux et permet une meilleure stabilité vis-à-vis des problèmes de délamination ou de fissuration des matériaux⁵.

Parmi les nombreux dispositifs développés en électronique flexible, les capteurs de déformation à la fois flexibles et biocompatibles sont d'une importance capitale pour diverses applications futures, telles que la peau électronique, les écrans tactiles flexibles et la robotique^{3,11,12}. Ces capteurs sont généralement basés sur des changements de capacité, de piézoélectricité ou de résistivité induits par la déformation imposée.

Ce chapitre se concentre sur le développement de capteurs de déformation flexibles et extensibles fabriqués à partir de nanomatériaux. Dans la section 1, nous verrons l'origine des propriétés uniques des nanomatériaux, les paramètres fondamentaux pour la fabrication de nanomatériaux stables, fonctionnels et différentes méthodes de synthèse de nanomatériaux 1D. Dans la section 2, nous aborderons les différentes stratégies d'alignement des nanomatériaux 1D sur des substrats pour la fabrication de capteurs de déformation flexibles. Dans la section 3, nous passerons en revue les différentes stratégies de fabrication des capteurs de déformation, leurs principes de fonctionnement et les facteurs de performance de ces capteurs de déformation.

1. Suspensions colloïdales de nanoparticules

1.1. Définition et propriétés caractéristiques des colloïdes

1.1.1. Définition

Une dispersion colloïdale est constituée d'au moins deux phases, une phase dispersée et une phase dispersante qui peuvent chacune être solides, liquides ou gazeuses. Les suspensions colloïdales (particules solides dispersées dans un liquide) et les émulsions (particules liquides dispersées dans un autre liquide non miscible avec le premier) sont les dispersions colloïdales les plus courantes. Dans ce manuscrit et les sections qui suivent, nous nous intéresserons uniquement aux suspensions colloïdales de nanoparticules. De plus comme mentionné précédemment, les capteurs étudiés ici faisant appel à des propriétés de changements de capacité, de piézoélectricité ou de résistivité d'un assemblage de nanoparticules (NPs), sous une contrainte, le champ des NPs visées concerne les NPs métalliques et semi-conductrices.

La forme et la nature des objets solides en suspension dans un solvant peuvent être variées. Les composants de la phase dispersée peuvent être naturellement présents dans la nature comme les enzymes, les protéines, les molécules d'ADN, les cellules, les virus ou les bactéries¹³. Ils peuvent également être obtenus par synthèse comme les nanoparticules d'or^{14,15} ou de silice^{16,17}, les nanotubes de carbone (CNTs)¹⁸, les nanosphères ou nanocapsules de polymères ou encore les liposomes obtenus par auto-assemblage de tensioactifs. Différents exemples de systèmes colloïdaux sont représentés en fonction de leurs gammes de taille sur la Figure 1.1.

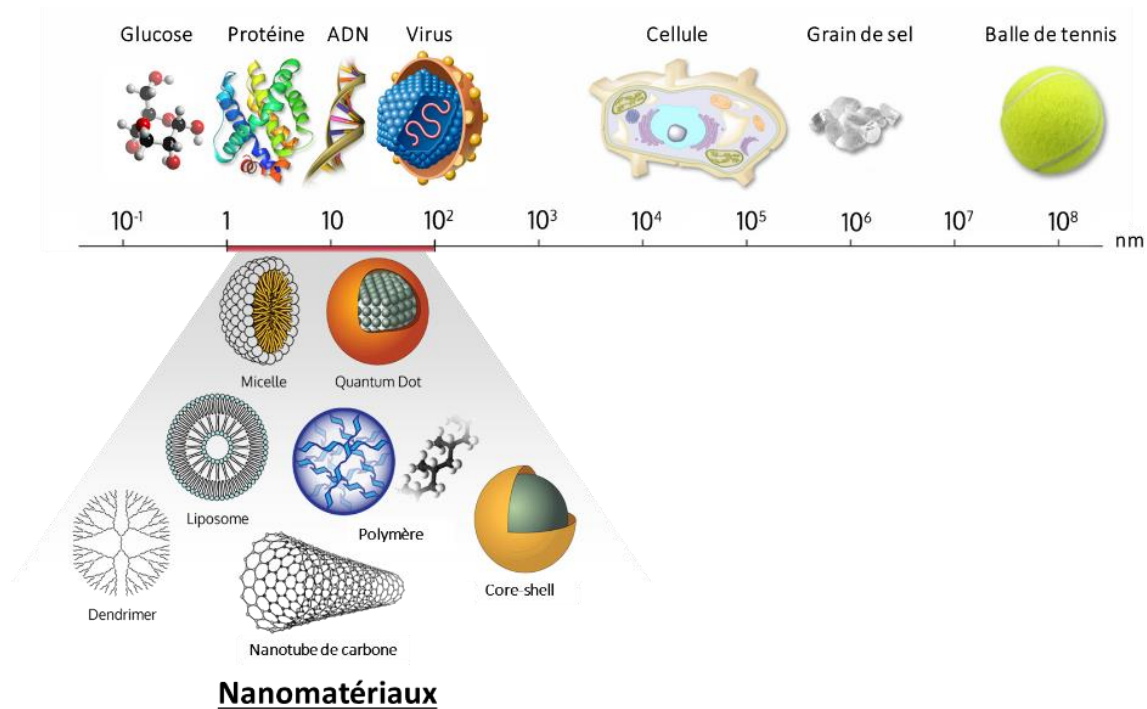


Figure 1.1 : Tailles et morphologies de différents types de nanoparticules comparées à la taille d'une molécule, d'une protéine, d'une cellule et d'une balle de tennis.

1.1.2. Taille et morphologie

Une nanoparticule est définie un matériau dont au moins une des dimensions est à l'échelle nanométrique c'est-à-dire comprise approximativement entre 1 et 100 nm. Lorsque les dimensions d'un matériau diminuent significativement, de nouvelles propriétés optiques, électriques, catalytiques, magnétiques, mécaniques et thermiques remarquables et spécifiques sont observées, qui peuvent être très différentes pour un même matériau entre l'état massif et l'état nanométrique. Ces propriétés dépendent de caractéristiques spécifiques aux nanoparticules : la taille, le rapport surface sur volume, et la morphologie.¹⁹

Link et El Sayed¹⁴ ont par exemple montré que la résonance plasmonique de surface des nanoparticules d'or en solution était fonction de leur taille (Figure 1.2.a). La morphologie des nanoparticules peut également influencer les propriétés optiques. Hinman *et al.*¹⁵ ont préparé des nanofils d'or avec différents rapports de forme (rapport de la longueur sur le diamètre) par synthèse de croissance par grains. Les grains préformés sont ajoutés à une solution constituée d'agents stabilisants et de précurseurs d'or pour fabriquer des nanofils. La bande plasmon peut

être réglée en modifiant le rapport de forme des nanofils (Figure 1.2.b), un rapport de forme plus élevé provoque un déplacement de la bande plasmon vers les plus grandes longueurs d'onde. Des études similaires ont été réalisées avec des nanofils d'argent²⁰ ou de cuivre²¹.

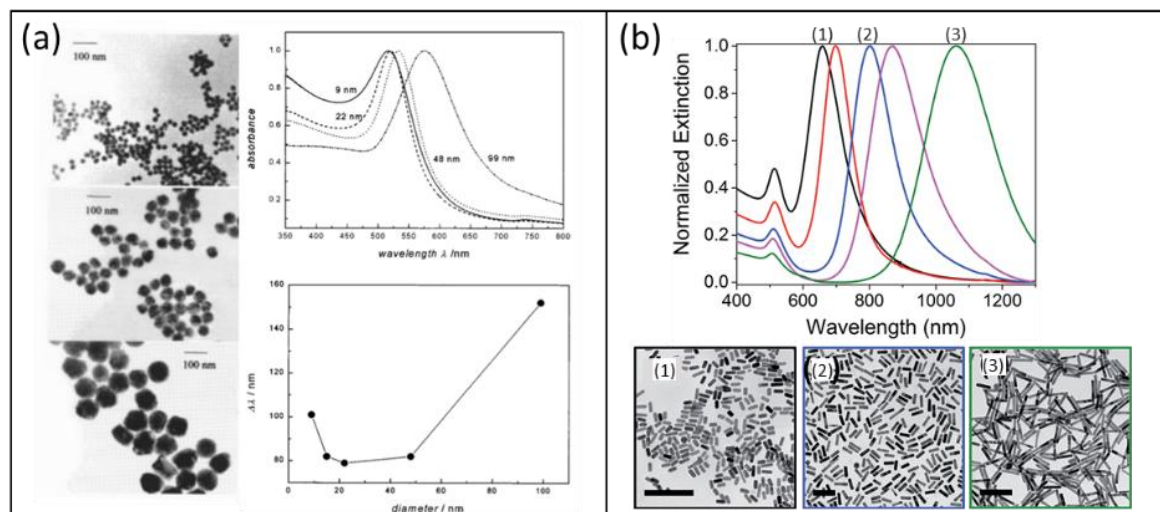


Figure 1.2 : (a) (i) Images TEM de nanoparticules d'or de 9, 48 et 99 nm (ii) Variation des propriétés optiques des nanoparticules d'or en fonction de leurs tailles. Adapté de Link et El-Sayed, 2000.¹⁴ (b) Images TEM de AuNPs de différents rapports de forme et variation de leurs propriétés d'absorbance. Adapté de G. Hinman et al., 2016.¹⁵

La taille et la morphologie des nanoparticules influencent également les propriétés catalytiques en exposant des surfaces cristallographiques spécifiques constituées d'atomes de surface dans un environnement de coordination et un état électronique spécifiques. La barrière d'activation résultante pour la chimisorption ou la dissociation des molécules réactives dépend très fortement de ces surfaces²².

Ces nouvelles propriétés physiques des nanoparticules peuvent s'expliquer par un ratio surface-volume extrêmement élevé. En effet, lorsque la taille des nanoparticules diminue, le pourcentage d'atomes présent en surface augmente (Figure 1.3)²³. Les nanoparticules ont ainsi une surface spécifique d'autant plus importante qu'elles sont petites.²⁴ En conséquence, la contribution de la surface à l'énergie libre totale augmente significativement, ce qui rend les interactions entre les atomes de surface et les molécules tensioactives ou les ions adsorbés cruciales. Il a été montré que le point isoélectrique de TiO₂ était dépendant de la taille des nanoparticules²⁵. La diminution de la taille des nanoparticules de TiO₂ entraîne l'augmentation du point isoélectrique, ce qui entraîne également des changements lors des mesures du potentiel zêta des dispersions et de la taille hydrodynamique des nanoparticules.






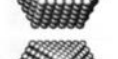
| Full-shell Clusters | | Total Number of Atoms | Surface Atoms (%) |
|---------------------|---|-----------------------|-------------------|
| 1 Shell |  | 13 | 92 |
| 2 Shells |  | 55 | 76 |
| 3 Shells |  | 147 | 63 |
| 4 Shells |  | 309 | 52 |
| 5 Shells |  | 561 | 45 |
| 7 Shells |  | 1415 | 35 |

Figure 1.3 : Evolution de la fraction d'atomes de surface en fonction de la taille de particule et du nombre total d'atomes d'une nanoparticule. Adapté de Sun et al., 2011.²³

1.1.3. Effet de confinement quantique

L'origine de la relation entre la taille et les propriétés optoélectroniques des nanoparticules semi-conductrices est attribuée à deux effets fondamentaux à l'échelle nanométrique : la fraction d'atome de surface expliquée ci-dessus et l'effet de confinement quantique. Cet effet est spécifique aux nanoparticules semi-conductrices que l'on appelle « quantum dots » (QDs). Lorsque la taille d'un QD est inférieure à son rayon de Bohr (a_B), l'électron et le trou forment une paire électron-trou liée par des forces électrostatiques de Coulomb, appelée exciton. Le rayon de Bohr dépend de la nature du semi-conducteur. Par exemple, $a_B = 6$ nm pour le séléniure de cadmium (CdSe), $a_B = 5$ nm pour le sulfure de zinc (ZnS) et $a_B = 10$ nm pour l'arséniure de gallium (GaAs). On parle alors de confinement quantique des QDs car ils confinent étroitement les excitons dans les trois dimensions²⁶.

De plus, lorsque la taille des QDs diminue, leurs niveaux d'énergie deviennent intermédiaires entre ceux de molécules isolées aux niveaux d'énergie discrets, et ceux du solide massif où les niveaux se recouvrent en bandes d'énergie. Les niveaux d'énergie sont déterminés par la taille et la forme des QDs et varient en fonction de ces paramètres. A l'état massif, un semi-conducteur présente une bande de valence remplie d'électrons et une bande de

conduction vide (à $T = 0$ K), séparées par une bande interdite appelée « band gap » d'énergie E_g . Elle représente l'énergie minimale à fournir pour transférer un électron de la bande de valence à la bande de conduction et ainsi créer un trou dans la bande de valence. Dans les QDs, du fait du nombre fini d'atomes et de l'effet de confinement des excitons, les bandes d'énergie se scindent en niveaux discrets et l'énergie de la bande interdite peut être donnée par l'équation de Brus²⁷ :

$$E_g = E_{massif} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,786e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R^2} \quad (1.1)$$

Avec, E_{massif} l'énergie de la bande interdite de semi-conducteur massif, R le rayon du DQ, m_e^* la masse effective d'un électron, m_h^* la masse effective d'un trou, h la constante de Planck, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité relative du milieu.

Le premier terme correspond à l'énergie de bande interdite du cristal massif. Le second terme représente l'énergie due au confinement quantique montrant une dépendance en $1/R^2$. Le dernier terme correspond à l'énergie d'interaction de Coulomb des excitons, ce terme est souvent négligé en raison de la permittivité élevée des matériaux semi-conducteurs. Ainsi, l'équation montre que le confinement quantique entraîne une augmentation de l'énergie de la bande interdite lorsque r diminue (Figure 1.4).

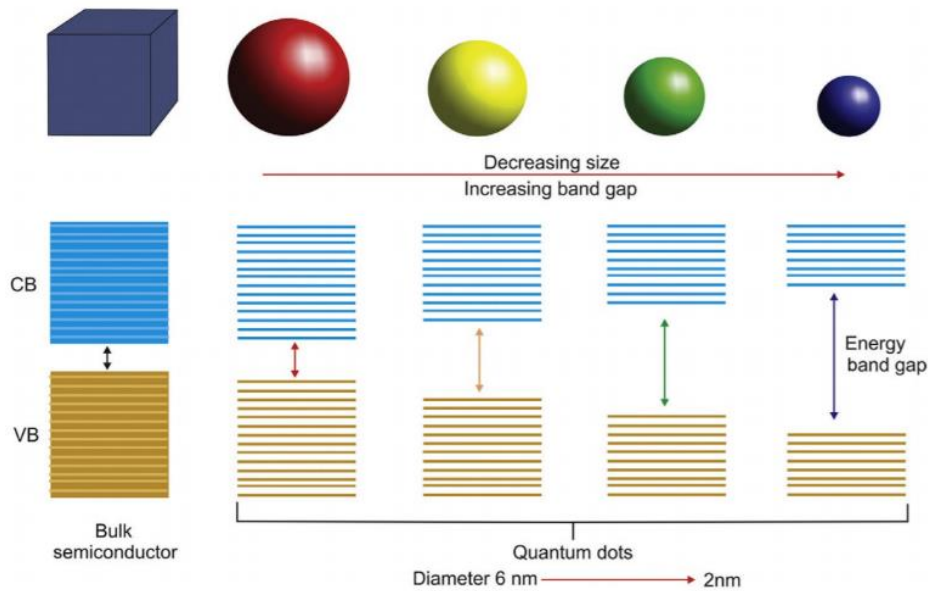


Figure 1.4 : Schéma représentatif de la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la taille des QDs. Adapté de Sumanth Kumar et al., 2018.²⁸

Le phénomène de confinement est par exemple à l'origine des propriétés de fluorescence des QDs. Un exciton formé par excitation thermique ou par absorption d'un photon peut se recombiner de façon non radiative par émission d'un photon de même énergie que l'énergie de la bande interdite (E_g). Ainsi, plus la taille du cristal est petite, plus l'énergie du photon émis est grande. Par conséquent, la couleur et la longueur d'onde d'émission des QDs peuvent être déterminées par leurs tailles et leurs compositions²⁸.

1.2. Stabilité des nanoparticules en suspension

La stabilité des nanoparticules en suspension est essentielle pour pouvoir ensuite les manipuler et les intégrer de façon précise dans des systèmes complexes. Si l'on considère des nanoparticules de rayon $r < 100$ nm individuellement suspendues dans l'eau, elles devraient rester stables en suspension puisque la vitesse du mouvement brownien (mouvement aléatoire dans toutes les directions) est beaucoup plus grande que la vitesse de sédimentation sous l'effet de la gravité²⁹.(Tableau 1.1).

Tableau 1.1 : Effet du rayon (r) sur la vitesse de sédimentation (V_s) et la vitesse du mouvement brownien (V_b) pour une particule de densité 2 g.cm^{-3} dans l'eau. Adapté de Pashley et al., 2004.²⁹

| r (nm) | 10 | 100 | 1 000 | 10 000 | 100 000 |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| V_s (cm.s ⁻¹) | 2.10^{-8} | 2.10^{-6} | 2.10^{-4} | 2.10^2 | 2 |
| V_b (cm.s ⁻¹) | 10^2 | 3 | 0,1 | 3.10^{-3} | 1.10^{-4} |

Cependant, la sédimentation des nanoparticules est un phénomène régulièrement observé dans les suspensions colloïdales. Cela signifie que la vitesse de sédimentation est supérieure à la vitesse du mouvement brownien. Cette sédimentation est causée par une augmentation de la taille due à l'agrégation des nanoparticules primaires. En effet, de façon générale, les suspensions colloïdales sont rarement stables thermodynamiquement, même lorsqu'elles peuvent apparaître stables sur de très longues périodes (stabilité cinétique) conduisant à l'agglomération et parfois l'agrégation des nanoparticules. Différentes interactions, NPs-NPs ou NPs-solvant, interviennent dans l'instabilité des suspensions.

1.2.1. Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions le plus souvent attractives entre deux atomes, molécules ou particules. L'intensité de ces interactions est faible en comparaison avec les liaisons ioniques et covalentes et décroît rapidement lorsque la distance entre les deux objets augmente. Les forces de van der Waals ont trois origines : l'interaction entre deux dipôles permanents appelée force de Keesom (W_k) (attractive pour deux corps de charges opposées et répulsives pour deux corps de même charge), l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit appelée force de Debye (W_D) (attractive), et l'interaction entre deux dipôles induits appelée force de London (W_L) (attractive)³⁰. Dans le cas de deux atomes ou petites molécules, le potentiel de Van der Waals est de la forme :

$$W_{vdw} = -\frac{C}{r^6} \quad (1.2)$$

Où r correspond à la distance entre les deux atomes et C une constante dépendante des particules et du milieu dispersant.

Dans le cas des nanoparticules, les atomes à la surface d'une même nanoparticule interagissent entre eux et avec ceux des nanoparticules voisines. Pour obtenir le potentiel de Van der Waals entre deux objets dispersés, on somme les énergies d'interaction de Van der Waals sur toutes les paires d'atomes présentes dans le système, ce qui résulte en une plus grande portée de la force de Van der Waals.^{30,31} L'expression de l'énergie d'interaction de Van der Waals dépend de la géométrie des particules (Figure 1.5), on exprime alors le potentiel en fonction de la constante d'Hamaker (A) qui est fonction du contraste de polarisabilité entre les particules et le milieu de dispersion et de leurs densités respectives.

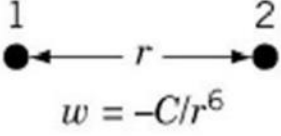
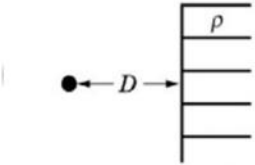
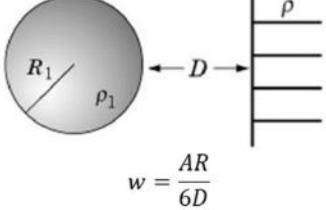
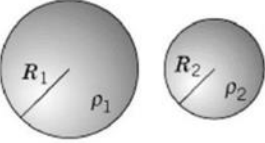
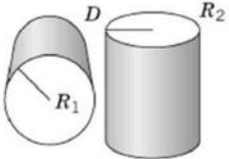
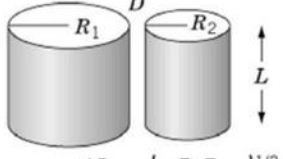
| | | |
|--|--|--|
| <p>Interaction entre deux atomes (exact)</p>  <p>$w = -C/r^6$</p> | <p>Atome-surface (exact)</p>  <p>$w = -\pi C \rho / 6 D^3$</p> | <p>Sphère-surface</p>  <p>$w = \frac{AR}{6D}$</p> |
| <p>2 sphères</p>  <p>$w = -\frac{A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$</p> | <p>Cylindres croisés</p>  <p>$w = -A \sqrt{R_1 R_2} / 6D$</p> | <p>Cylindres parallèles</p>  <p>$w = -\frac{AL}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} \right)^{1/2}$</p> |

Figure 1.5 : Expression du potentiel de Van der Waals en fonction de la forme des deux particules en interaction. Adapté de Hamaker, 1937.³¹

Dans le cas de deux particules sphériques identiques ($R_1 = R_2 = R$) séparées d'une distance d telle que $d \ll R$, l'énergie d'interaction de Van der Waals est donnée par l'expression :

$$W_{vaw}(d) = -\frac{AR}{12d} \quad (1.3)$$

Les forces de Van der Waals étant toujours présentes et la plupart du temps attractives, une force répulsive entre les nanoparticules est nécessaire afin d'empêcher leur agrégation et leur sédimentation. Souvent, ces forces répulsives sont les forces électrostatiques répulsives des doubles couches.

1.2.2. Interactions électrostatiques des doubles couches

La charge surfacique des nanoparticules crée une distribution des ions à proximité de la surface. Les contre-ions (ions de charge opposée à la charge surfacique de la nanoparticule) sont attirés à la surface de la nanoparticule. Ces contre-ions forment une première couche dense adsorbée à la surface de la nanoparticule par des forces électrostatiques ou de Van der Waals. Une deuxième couche plus diffuse est formée de co-ions (ions de même charge que la

surface de la nanoparticule). On distingue alors deux couches d'ions de charges opposées, d'où le terme de double couche électrique.

La première description de ce modèle a été proposée par Helmholtz puis a été repris dans l'ordre par Gouy-Chapman et Stern³². Le modèle de Stern est une combinaison des modèles précédents considérant une couche rigide formée de contre-ions adsorbés à la surface de la nanoparticule, appelée couche de Stern, dans cette couche, le potentiel décroît linéairement de ψ_0 (potentiel électrique à la surface de la particule) à ψ_s (potentiel de Stern) en fonction de la distance à la surface. La deuxième couche appelée couche diffuse est composée majoritairement d'ions de charge opposée aux contre-ions et le potentiel décroît alors de façon exponentielle avec la distance (Figure 1.6).

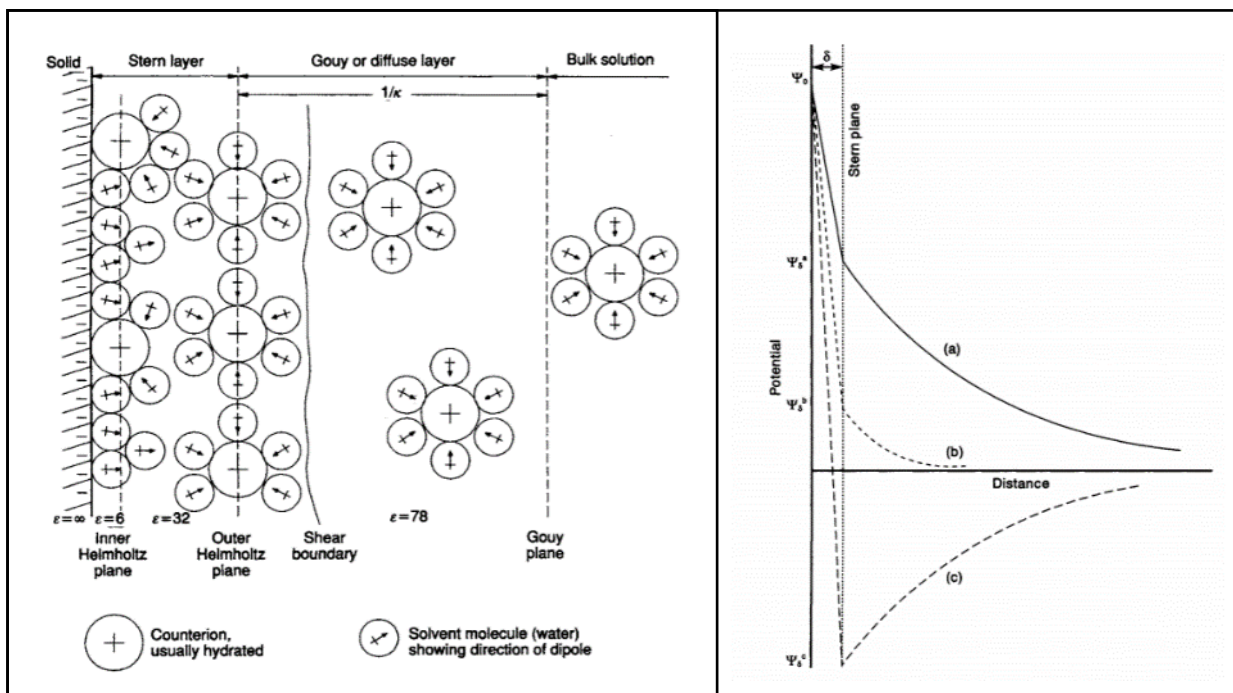


Figure 1.6 : Distribution des ions à l'interface d'une surface chargée négativement selon le modèle de Stern (b) Evolution du potentiel électrostatique à l'interface d'une surface chargée (diminution linéaire jusqu'au plan de Stern puis diminution exponentielle. Adapté de Elimelech et al., 1995.³²

Lorsque deux particules identiques en taille et en charge sont proches, le recouvrement de leurs couches diffuses repousse les particules. L'énergie d'interaction électrostatique entre deux particules identiques ($R = R_1 = R_2$ et $\psi = \psi_{s1} = \psi_{s2}$) espacées d'une distance d est donnée par la relation³³ :

$$W_e(d) = RZe^{-kd} \quad (1.4)$$

Où Z est une constante qui dépend du potentiel de surface des particules ψ_0 , de la constante diélectrique du milieu de dispersion ($\epsilon = 78 \text{ kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^4\text{A}^2$ pour l'eau), et de la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1}\text{m}^{-3}\text{s}^4\text{A}^2$) et κ^{-1} est l'épaisseur de la double couche électrique connue sous le nom de longueur de Debye :

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{Ze} \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T}{e^2 \sum_i C_i Z_i^2}} \quad (1.5)$$

Avec k_B , la constante de Boltzmann, C_i la concentration d'électrolyte i en solution et Z_i la charge de l'ion i . La longueur de Debye est inversement proportionnelle à la force ionique de la solution, donc plus le solvant de dispersion est chargé en ions, plus l'épaisseur de la double couche est faible et donc plus la répulsion entre deux nanoparticules est faible. Cet effet est connu sous le nom d'écrantage des charges. L'expression de l'énergie d'interaction électrostatique est valable lorsque le recouvrement des doubles couches électriques est faible devant la longueur de Debye ($d \ll \kappa^{-1}$). En pratique, pour déterminer la force de répulsion des nanoparticules en solution, on mesure le potentiel zêta de la suspension. Ce potentiel représente le potentiel électrique au plan de cisaillement de la nanoparticule, c'est le plan parallèle à la surface à partir de laquelle le liquide commence à s'écouler.

1.2.3. Théorie DLVO

La théorie Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) décrit la stabilité des suspensions colloïdales en termes d'énergie d'interaction totale entre deux nanoparticules en fonction de la distance qui les séparent^{34,35}. Il s'agit de la somme des énergies des interactions attractives et répulsives. La théorie considère que les interactions attractives sont gouvernées par les forces de Van der Waals et les interactions répulsives par les forces de répulsion électrostatiques.

$$W = W_e + W_{vdw} \quad (1.6)$$

D'après les équations définies précédemment pour des nanoparticules identiques de même rayon, de même potentiel électrique et espacées d'une distance d tel que le recouvrement des doubles couches électriques reste faible ($d \ll k^{-1}$) :

$$W(d) = RZe^{-kd} - \frac{AR}{12d} \quad (1.7)$$

Les forces de Van der Waals (attractives) sont dominantes à très faible distance et à grande distance, alors que les forces de répulsion électrostatique sont prédominantes pour une distance intermédiaire (Figure 1.7)³⁶. Lorsque les nanoparticules sont à une distance très courte, la théorie DLVO exprime un puit de potentiel infini appelé minimum primaire, et qui correspond expérimentalement à l'agrégation irréversible des nanoparticules liée à la prédominance des forces de Van der Waals. Lorsque la distance entre les particules augmente, le profil énergétique passe par un maximum en raison de la prédominance des répulsions des doubles couches électriques. Cette barrière de potentiel est un paramètre important puisque c'est elle qui définit la stabilité de la suspension. Si la hauteur du maximum d'énergie potentielle est plus importante que $k_B T$, le mouvement brownien ne permet pas le franchissement de cette barrière de potentiel et le système colloïdal est stable³⁷. Lorsque les particules s'éloignent, l'énergie passe par un minimum d'énergie appelé minimum secondaire, les particules s'attirent et flocculent (phénomène réversible). Enfin, lorsque la distance entre les particules est grande ($d > 100$ nm), les énergies de Van der Waals et de la double couche électrique n'ont pas d'effet sur les particules étant donnée leur faible portée.

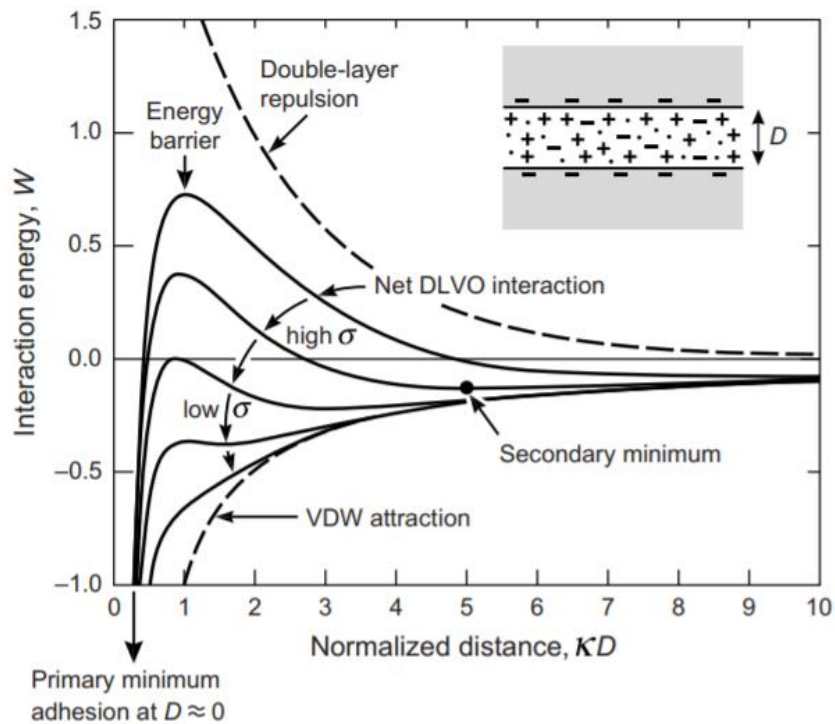


Figure 1.7 : Représentation du potentiel énergétique de deux nanoparticules en fonction de la distance les séparant selon la théorie DLVO. L'augmentation de la force ionique diminue les forces de répulsion électrostatique et déstabilise les NPs. Adapté de Leckband et Israelachvili, 2001.³⁶

La stabilité des nanoparticules en suspension dépend de nombreux paramètres tels que la température, la concentration en nanoparticules ou encore la concentration en électrolyte qui influence la force ionique et donc la longueur de Debye. Lorsque la force ionique augmente, la portée de la répulsion électrostatique diminue et dans ce cas, les forces de VdW sont prédominantes même pour des distances intermédiaires, ce qui entraîne l'agrégation des nanoparticules³⁸.

1.2.4. Stabilisation stérique et électrostatique

Dans les milieux organiques avec une constante diélectrique plus faible, la stabilisation électrostatique est moins efficace que dans l'eau. Les suspensions peuvent être stabilisées par une autre voie, la stabilisation stérique. Des molécules organiques (tensioactifs, polymères, oligomères ou dendrimères) sont greffées ou adsorbées à la surface des nanoparticules créant des forces répulsives d'origines entropique. Ces forces dépendent de la longueur de chaîne des molécules greffées ou adsorbées, de leur nature, de la densité de greffage et de la qualité du

solvant.³⁹⁻⁴¹ L'augmentation de la densité de greffage permet d'observer une transition de conformation du type « champignon » à une conformation de type « brosse »,^{42,43} ce qui permet d'augmenter l'intensité et la portée de la répulsion stérique. De la même façon, la nature du solvant et son interaction avec les ligands permet de modifier l'épaisseur de la couche adsorbée ou greffée à la surface (Figure 1.8.a).

La stabilisation électrostatique permet de combiner les effets électrostatiques et stériques. Un composé organique chargé est adsorbé ou greffé à la surface des nanoparticules, celles-ci bénéficient alors à la fois de l'effet répulsif des charges et de l'effet d'encombrement stérique⁴⁴. L'utilisation des polyélectrolytes contenant des groupements ionisables permet d'augmenter le potentiel électrostatique. Leur adsorption ou greffage est fortement influencée par leur masse molaire, leur concentration, la surface des nanoparticules et le solvant. La conformation des polyélectrolytes peut être modulée par le contrôle du pH ou de la force ionique (Figure 1.8.b).

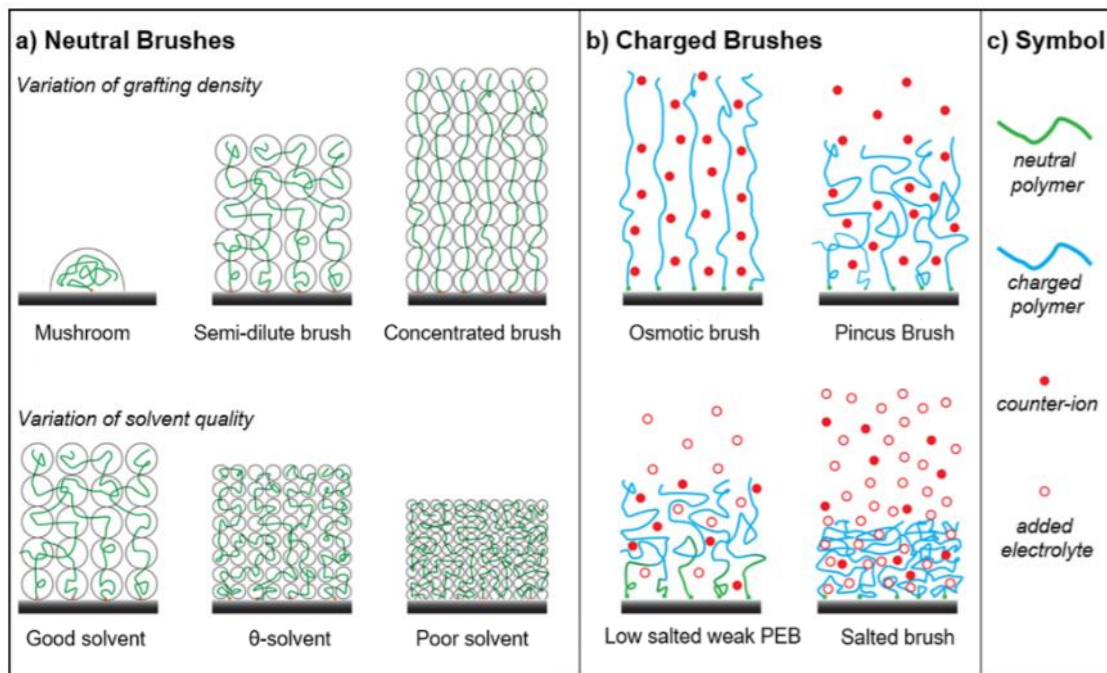


Figure 1.8 : Schéma représentatif du comportement des polymères à la surface d'une nanoparticule (a) pour des polymères neutres pour différents taux de greffage et dans différents solvants, (b) pour des polyélectrolytes dans différentes conditions de forces ioniques (c) symboles des schémas. Adapté de Chen et al., 2017.⁴¹

1.3. Synthèse des colloïdes

La synthèse des nanoparticules est une composante essentielle des nanosciences et des nanotechnologies. Les progrès dans ces domaines dépendent en grande partie de la capacité à synthétiser des nanoparticules de taille, de composition, de morphologie et de cristallinité variées et contrôlées car leurs propriétés dépendent de ces paramètres. Récemment, les nanostructures unidimensionnelles (1D) telles que les nanofils, les nanofibres, les nanotubes ou les nanohélices sont devenues l'objet de recherches intensives en raison de leurs propriétés uniques⁴⁵. Elles devraient également jouer un rôle important dans la fabrication de dispositifs électroniques, optoélectroniques, électrochimiques et électromécaniques de tailles miniatures^{5,46}. Cependant, en raison des difficultés associées à la synthèse et à la fabrication des nanostructures 1D avec des dimensions, une morphologie, une pureté de phase et une composition chimique bien contrôlées, leur développement a été plus lent que celui des nanoparticules 0D.

1.3.1. Approche « Top-down » vs. « Bottom-up »

Il existe de nombreuses techniques de préparation des nanoparticules. En général, ces techniques sont classées en deux catégories : la voie descendante⁴⁷ et la voie ascendante^{37,48}. On utilise généralement les termes anglais, « top-down » et « bottom-up » respectivement (Figure 1.9). La technique top-down considérée comme une méthode physique, consiste à réduire ou structurer un matériau macroscopique en micro- et nanostructures. Elle comprend les techniques de lithographie telles que la photolithographie, la lithographie par faisceau d'électrons (Electron beam lithography), ou la nanolithographie⁴⁷. Ces techniques permettent d'obtenir des nanoparticules très ordonnées sur une surface avec une faible distribution en taille et en morphologie, notamment pour la fabrication de semi-conducteurs. Cependant, la photolithographie est limitée par la diffraction de la lumière ce qui ne permet pas d'obtenir des nanostructures inférieures à la centaine de nanomètres, tandis que la lithographie par faisceau d'électrons qui permet d'obtenir des nanostructures de l'ordre de la dizaine de nanomètres est une méthode complexe et coûteuse.

L'approche « bottom-up » repose sur un procédé d'auto-assemblage d'atomes ou de molécules. Elle présente l'avantage de pouvoir se faire en phase gazeuse, en solution, sur des

substrats ou dans des matrices^{37,48}. Ces techniques sont peu coûteuses et permettent d'obtenir des nanostructures composées de quelques atomes jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres.

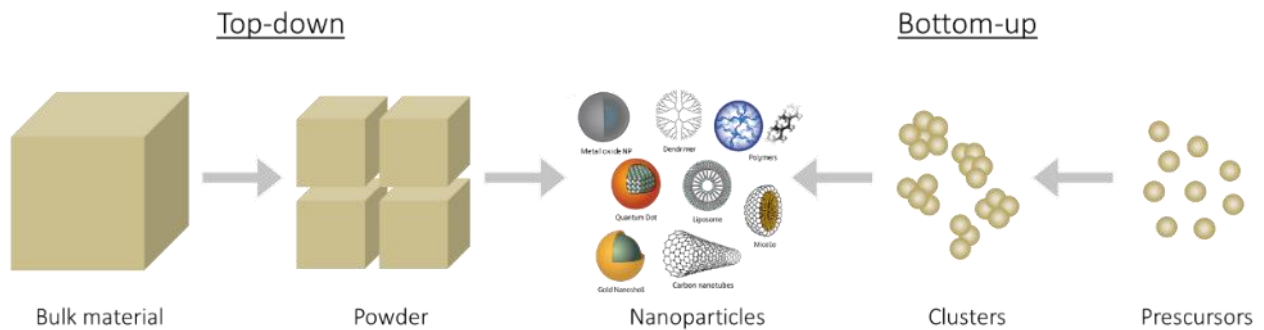


Figure 1.9 : Schéma représentatif des voies descendante (« top-down ») et ascendante (« bottom-up ») pour l'obtention de nanoparticules.

L'approche « bottom-up » permet généralement un meilleur contrôle de taille, la dispersion et la morphologie des nanoparticules de petites tailles ($d < 20$ nm), par le contrôle de la sursaturation des espèces en solution, de la vitesse de nucléation et la de vitesse de croissance. Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nanoparticules de type « bottom-up » permettant de contrôler la taille, la morphologie, la cristallinité et la stabilité pour une large variété de matériaux. Parmi les méthodes les plus courantes pour la synthèse de nanostructures 1D, on peut citer la croissance cristalline anisotrope⁴⁹⁻⁵¹, la croissance solution-liquide-solide^{52,53}, l'ajout de tensioactif pour la croissance sélective de face⁵⁴⁻⁵⁶, l'utilisation d'un motif de croissance (« template assisted synthesis »)^{16,57-59} ou encore l'assemblage longitudinal de nanoparticules 0D^{60,61}.

1.3.2. Synthèse de nanostructures 1D selon la méthode « template assisted synthesis »

La méthode « template assisted synthesis » représente une voie simple vers des nanostructures 1D. Dans cette approche, un motif sert simplement d'échafaudage à l'intérieur (ou autour) duquel un matériau est généré *in situ* et façonné en une nanostructure avec une morphologie complémentaire de celle du modèle⁴⁵. De nombreux motifs ont été utilisés avec

succès par divers groupes de recherche, avec des exemples notables, comme des macromolécules, des matériaux poreux et des auto-assemblages de tensioactifs organiques ou de copolymères à blocs^{16,57-59}. Généralement, le motif doit être éliminé sélectivement à l'aide d'un traitement post-synthèse (par dissolution ou calcination) afin de récolter les nanostructures résultantes. La méthode « template assisted synthesis » fournit une procédure simple, à haut rendement et peu coûteuse. En revanche, les nanostructures synthétisées sont souvent polycristallines et la quantité de structures qui peut être produite est relativement limitée. Ici, nous ne discutons que brièvement la méthode de synthèse de nanostructures dirigées par un auto-assemblage de tensioactifs ou de copolymères à blocs. Les auto-assemblages de tensioactifs ou de copolymères à blocs fournissent une classe de motifs utiles et polyvalents pour générer des nanostructures 1D en quantités relativement importantes (Figure 1.10). L'auto-assemblage de tensioactifs en solution permet d'obtenir une grande variété de structures (micelles, liposomes, membranes, etc.). Ces structures peuvent être immédiatement utilisées comme motifs pour la formation de nanostructures lorsqu'elles sont couplées avec une réaction chimique ou électrochimique appropriée.

Sur la base de ce principe, Mann *et al.* ont réalisé la synthèse de nanostructures de chromate de baryum (BaCrO_4) de rapports de forme contrôlés - sphères, blocs et longs filaments - et monodisperses, à l'aide d'un mélange de micelles inverses et de microémulsion (Figure 1.10)⁵⁷. Les étapes de nucléation et de croissance des nanocristaux se font dans les micelles inverses et la morphologie des nanostructures est contrôlée par le ratio $[\text{Ba}^{2+}] : [\text{CrO}_4^{2-}]$. Un excès d'ions Ba^{2+} se traduit par la formation d'agrégats très positivement chargés qui interagissent avec les têtes négatives des tensioactifs, et favorise la formation de structures filamenteuses. L'activité interfaciale des micelles inverses et des microémulsions peut également être exploitée, l'auto-assemblage de nanoparticules résultant des interactions hydrophobes entre les chaînes des tensioactifs attachées aux faces cristallines spécifiques des nanoparticules (Figure 1.10.d).

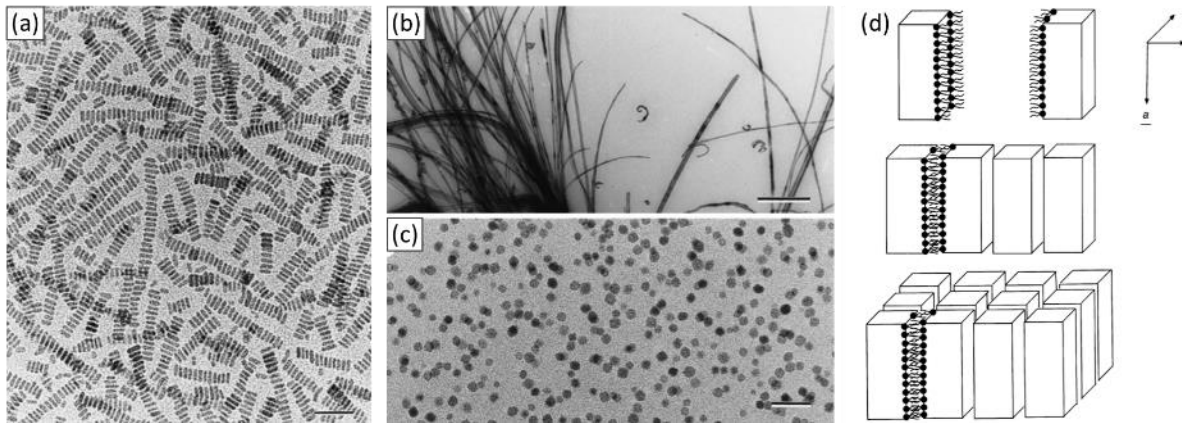


Figure 1.10 : Images TEM de (a) nanoblocs, (b) nanofils, (c) nanosphères de BaCrO_4 préparés dans un mélange micellaire. (d) Modèle de l'assemblage des nanoblocs induit par les tensioactifs. Adapté de Li et al., 1999.⁵⁷

Des nanofils métalliques d'or^{58,62-64} et d'argent^{65,66} ont également été synthétisés par cette méthode (Figure 1.11). Wang *et al.* ont procédé à la synthèse de nanotiges d'or à l'aide de micelles en forme de bâtonnet, assemblées à partir du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) du bromure de tétraoctylammonium (TOAB)⁶². L'or a été généré *in situ* par dissolution d'une électrode d'or dans une cellule électrochimique. Une autre voie de synthèse des nanotiges d'or a été démontrée par Murphy *et al.*, cette méthode implique deux étapes, la préparation de nanoparticules d'or sphériques de petite taille, suivie de la croissance de la particule sphérique dans un environnement micellaire en forme de bâtonnet⁵⁸. Les NPs préformées servent de sites de nucléation pour la croissance des nanotiges confinées dans les structures micellaires. Les dimensions latérales et les rapports d'aspect de ces nanotiges peuvent être contrôlés en faisant varier le rapport entre les NPs sphériques préformées et le précurseur métallique.

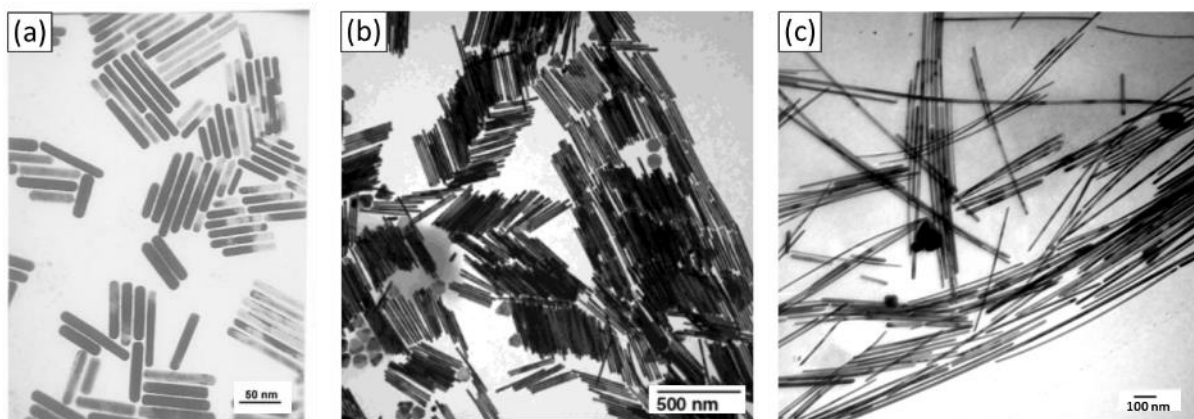


Figure 1.11 : Image TEM (a) de nanofils d'or. Adapté de Yu et al., 1997.⁶² (b) Image TEM de nanofils d'or. Adapté de Murphy et Jana, 2002.⁵⁸ et (c) de nanofils d'argent. Adapté de Jana et al., 2001.⁶⁵

Combinée au procédé sol-gel, la méthode « template assisted synthesis » permet d’obtenir une variété de structures de silice amorphe⁶⁷. Des nanotubes de silice avec une porosité contrôlée ont été fabriqués par Yu *et al.*, par la réaction sol-gel de l’orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) à la surface d’un auto-assemblage d’un acide aminé (Figure 1.12)⁵⁹.

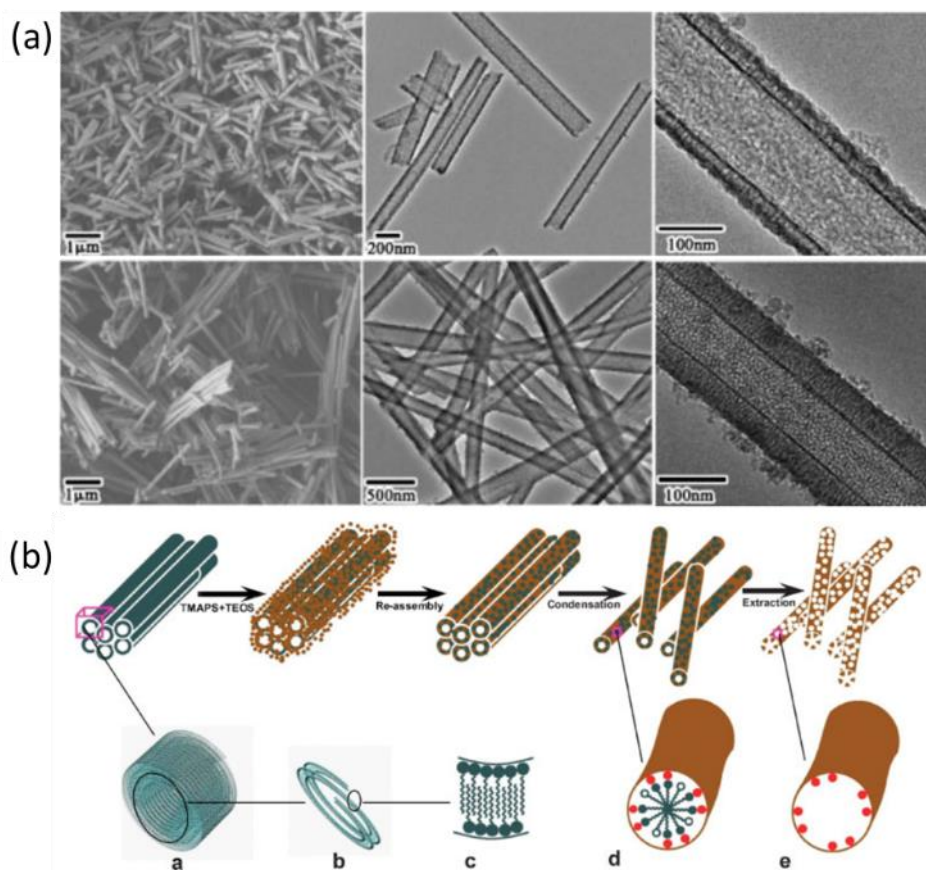


Figure 1.12 : (a) Images MEB et TEM de nanotubes poreux de silice synthétisés par réaction sol-gel autour d’un auto-assemblage d’acide aminé. (b) Illustration schématique du procédé de synthèse. Adapté de Yu *et al.*, 2008.⁵⁹

Des nanostructures chirales peuvent également être obtenues lorsque le motif d’assemblage est lui-même chiral^{16,68–70}. L’auto-assemblage du tensioactif gémini cationique 1,2-bis(diméthylhexadecylammonium)éthane, associé à un contre ion tartrate conduit à la formation de nanostructures organiques chirales⁷¹. La morphologie et la chiralité peuvent être contrôlées par le temps de vieillissement et par le choix de l’énantiomère du contre-ion tartrate (-L ou -D). Les structures organiques chirales sont ensuite transcrites en silice inorganique via un procédé sol-gel contrôlé pour conserver la morphologie de départ (Figure 1.13)¹⁶.

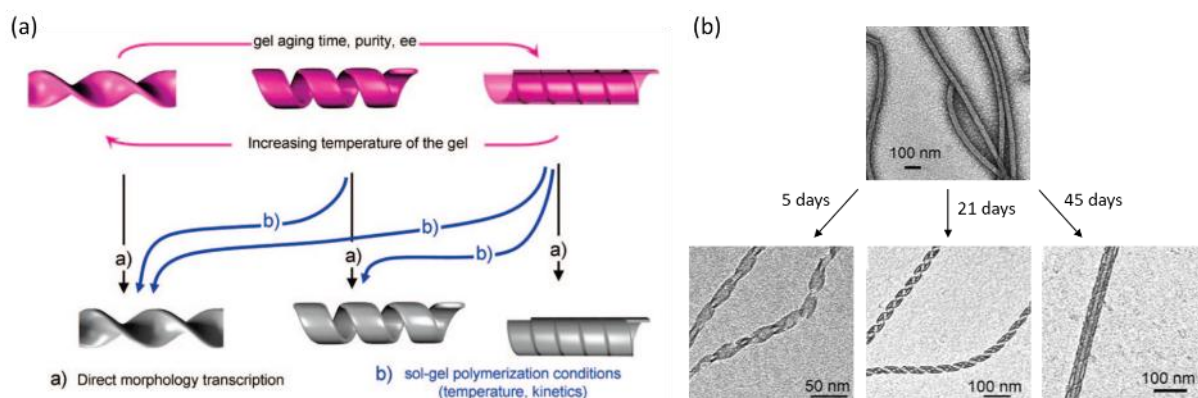


Figure 1.13 : (a) Représentation schématique des différentes morphologies de nanohélices pouvant être obtenues à partir du motif organique en contrôlant les paramètres de vieillissement du gel organique et la température de transcription sol-gel. (b) Images TEM des nanostructures de silice obtenues à partir de la transcription sol-gel d'un nanotube organique. Adapté de Delclos et al., 2008.¹⁶

2. Techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces

Les techniques d'auto-assemblage des nanoparticules permettent la fabrication de nouvelles structures complexes qui ne sont pas accessibles par les méthodes de lithographie conventionnelle. Ces auto-assemblages de nanoparticules présentent des propriétés collectives uniques par rapport aux propriétés affichées par ces mêmes nanoparticules isolées⁷². De nombreuses études ont révélé que les structures obtenues à partir de l'auto-assemblage de nanoparticules possèdent des applications potentielles dans de nombreux domaines, notamment en photonique, en plasmonique et en spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS de l'anglais Surface-enhanced Raman spectroscopy)⁷³⁻⁷⁵. De nouvelles applications prometteuses commencent à émerger, comme les matériaux magnétiques⁷⁶, la nanoélectronique⁷⁷, le photovoltaïque⁷⁸, le biomédical⁷⁹, la catalyse⁸⁰ et les capteurs chimiques, de pression ou de déformations⁴. Ces applications ont amené la communauté scientifique à développer de nombreuses méthodes pour la fabrication d'assemblage de nanoparticules 2D ou 3D⁷².

De par leur facilité de synthèse et leur forme simple, les nanoparticules sphériques représentent la majorité des éléments utilisés pour la fabrication de films de nanoparticules. Leur caractère isotrope rend leur manipulation et leur assemblage relativement facile. D'autre part, les assemblages de nanoparticules avec des morphologies anisotropes telles que les nanofils font émerger de nouvelles propriétés due à leurs dimensions, mais pour en bénéficier, il faut pouvoir contrôler leur orientation, ce qui pose de nouveaux défis. Il existe cependant un intérêt scientifique grandissant pour le dépôt de nanoparticules 1D en raison de l'obtention d'une plus grande variété de structures faisant émerger de nouvelles propriétés^{81,82}. Les principales stratégies mises au point pour l'alignement de nanoparticules 1D reposent sur l'utilisation de champ électrique^{83,84}, de champ magnétique^{85,86} et de forces mécaniques⁸⁷ ou capillaires⁸⁸⁻⁹⁰.

2.1. Assemblage dirigé par forces capillaires

Les techniques d'assemblage les plus utilisées reposent sur l'évaporation du solvant. Ces techniques sont communément appelées assemblage dirigé par forces capillaires ou assemblage convectif. Lors du dépôt, un film mince se forme dans la région du ménisque à partir d'un point appelé ligne de contact à trois points. Dans cette région, les forces sont gouvernées par les forces d'immersion capillaires qui rapprochent les nanoparticules les unes des autres lorsque la hauteur du film liquide diminue (Figure 1.14)⁹⁰. L'évaporation du solvant crée un courant convectif qui entraîne continuellement les NPs de la suspension vers le film de NPs préformé engendrant une croissance continue du film de nanoparticules.

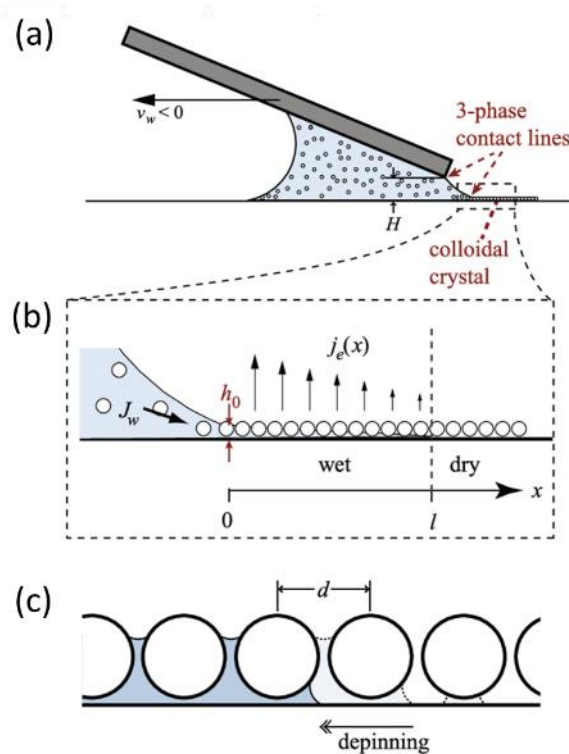


Figure 1.14 : Illustration schématique d'une technique d'assemblage convectif de nanoparticules par retrait horizontal d'une lame. (a) Formation d'un ménisque dans la zone de contact à trois points. (b) Courant convectif J_w entrainant les NPs vers le film. (c) évaporation du solvant entre les NPs. Adapté de Chen et al., 2010.⁹⁰

Les méthodes de dépôt dirigé par forces capillaires peuvent être réalisées avec différents degrés de sophistication. La simple évaporation d'une goutte de suspension de NPs permet d'obtenir un assemblage de nanoparticules (Figure 1.15)⁹¹⁻⁹³. Une goutte de suspension colloïdale est déposée sur un substrat hydrophile, elle est ensuite évaporée afin de créer un film

liquide fin, créant un flux convectif des nanoparticules vers les zones de faibles hauteurs comme expliqué précédemment. Des réseaux colloïdes 2D ou 3D peuvent être fabriqués en contrôlant la forme de la surface du film liquide et le taux d'évaporation. Cette méthode a permis d'étudier les mécanismes fondamentaux des procédés de cristallisation par forces de capillarité. Elle reste cependant très basique, ne permet pas d'aligner des objets anisotropes et des défauts peuvent apparaître comme l'effet tache de café (« coffee ring »). Des variantes de cette méthode permettent de fabriquer des réseaux de nanoparticules plus denses et un meilleur alignement des objets 1D. L'évaporation du solvant est actionnée par une action mécanique de translation qui va créer un ménisque et entraîner un flux convectif des nanoparticules vers le réseau de NPs. Parmi ces méthodes, on trouve le retrait vertical de la ligne de contact ou « dip-coating »⁸⁹, le retrait horizontal de la ligne de contact ou « blade-coating »⁹⁰.

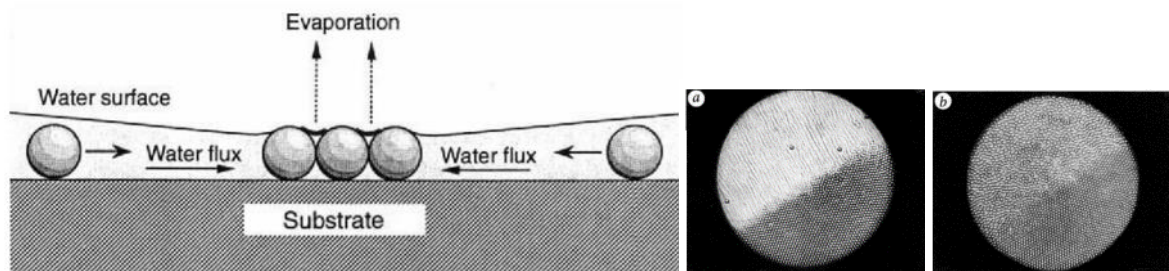


Figure 1.15 : (a) Illustration du principe d'assemblage convectif de NPs par évaporation de solvant (b) Images de microscopie optique d'un assemblage de particules de latex de 1,7 μm sur un substrat de verre. Adapté de Denkov et al., 1992.⁹¹

Le dépôt de nanofils par « blade coating » permet d'obtenir un film de nanofils alignés. Une goutte de la suspension de nano-objets est déposée sur le substrat et une lame rigide effectue une translation horizontale parallèlement au substrat avec une vitesse et une hauteur imposées par l'utilisateur, afin de contrôler l'épaisseur et l'alignement des objets. La vitesse de déplacement de la lame doit être choisie en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant afin d'avoir un dépôt continu. Kim *et al.*⁹⁴ ont réalisé le dépôt de nanofils de phosphate de lanthane (LaPO_4) par cette méthode (Figure 1.16). Une suspension de nanofils de LaPO_4 est déposée sur un substrat se déplaçant à une vitesse constante de 500 $\mu\text{m/s}$ sous une lame à une hauteur fixe de 50 μm .

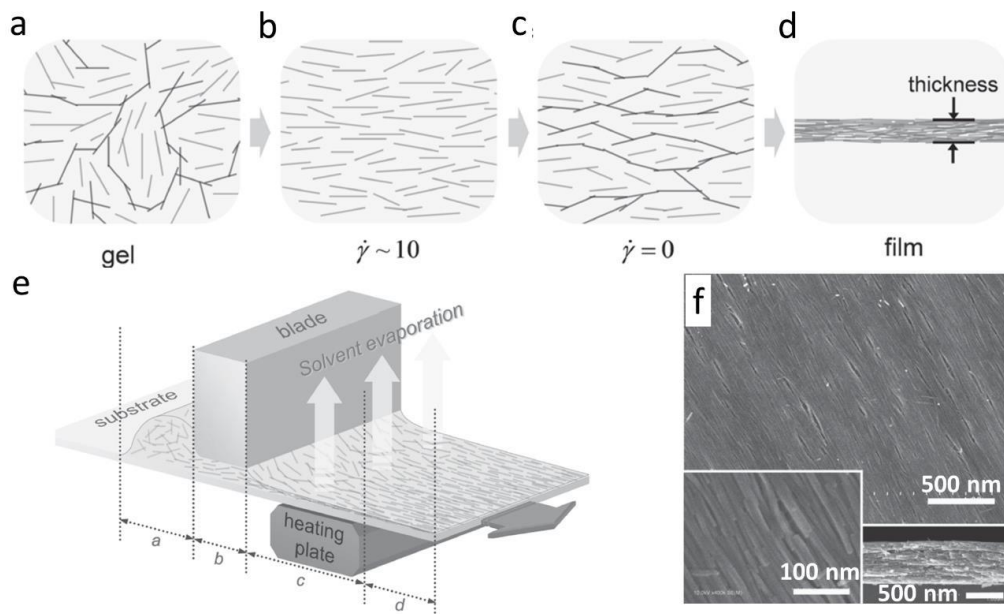


Figure 1.16 : Schéma représentatif de la suspension de nanofils de LaPO_4 à différentes étapes : (a) gel en amont de la lame, (b) gel cisailé sous la lame, (c) nanofils alignés après cisaillement et (d) nanofils alignés après évaporation du solvant. Les étapes (a), (b), (c) et (d) sont représentées sur le schéma (e). (f) Images MEB des nanofils alignés de LaBO_4 obtenus par cette méthode. Adapté de Kim et al., 2013.⁹⁴

Le dépôt par dip-coating permet également d'aligner des objets anisotropes sur de larges surfaces par un procédé relativement simple. Un substrat est immergé dans une suspension colloïdale, puis retiré lentement du bain. L'évaporation au niveau de la ligne de contact entre le bain et la surface du substrat crée un flux convectif d'eau qui entraîne les particules et initie la formation d'un réseau à deux dimensions de particules sur la surface (Figure 1.18). Duan *et al.*⁸⁹ ont réalisé l'alignement de nanotubes d'argent à partir d'une interface miscible eau/isopropanol. 150 μL d'une suspension de nanofils d'argent de diamètre 25 nm et de longueur moyenne 20 μm de concentration massique 0,12 %_m dans l'isopropanol sont ajoutés dans un bécher d'eau. Durant le procédé, la goutte de suspension reste à la surface de l'eau créant une interface eau/alcool. L'alignement est attribué au flux de solvant à cette interface qui entraîne les nanofils d'argent. Des multicouches ordonnées peuvent également être obtenues en réalisant un nouveau dip-coating orthogonalement à la couche précédente. De plus, l'épaisseur, la transmittance optique et la résistance du film peuvent être facilement contrôlées en variant la température du bain d'eau et le nombre de cycles de dip-coating.

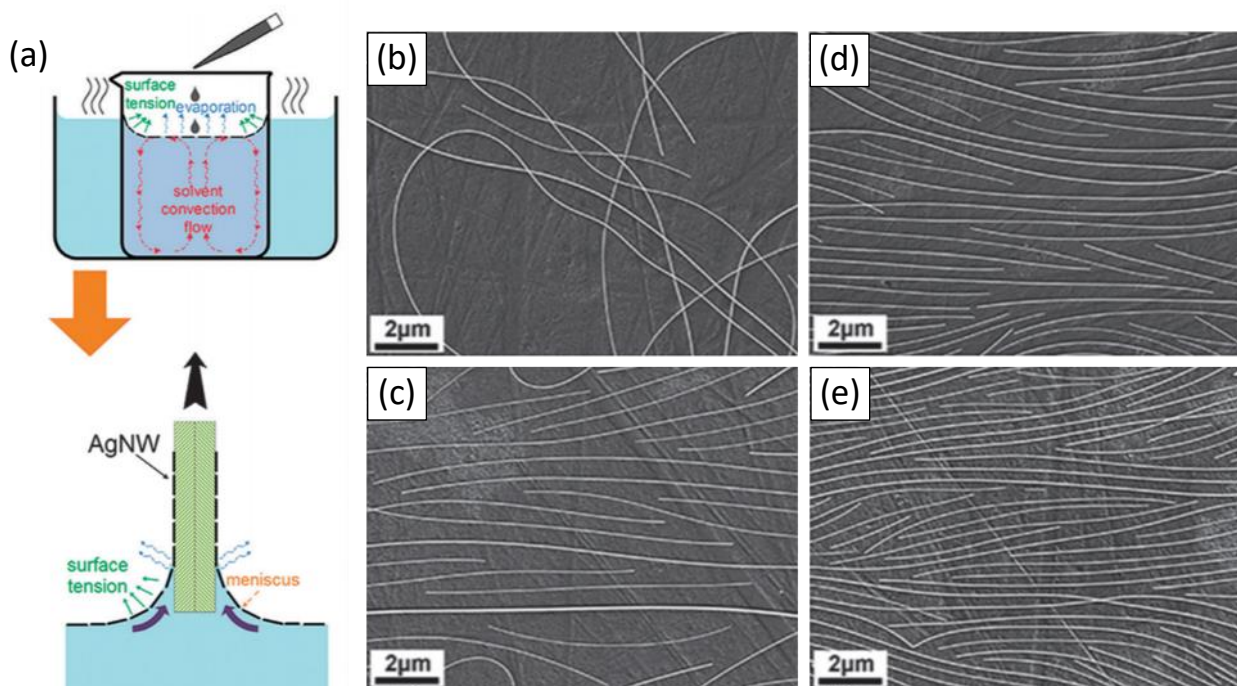


Figure 1.17 : (a) Représentation schématique du procédé de dépôt par dip-coating pour des nanofils d'argent suspendus à la surface de l'eau. (b-e) Images SEM des dépôts de nanofils d'argent (b) à température ambiante , (c) à 50 °C, (d) à 70 °C et (e) 90 °C. Adapté de Duan et al., 2015.⁸⁹

2.2. Assemblage par pulvérisation à faible incidence

L'alignement d'objets par pulvérisation à faible incidence (« grazing incident spray ») peut être appliqué à des objets de morphologie et de nature variées. Cette technique de dépôt consiste à la pulvérisation d'une solution colloïdale de NPs avec un angle faible par rapport à la surface d'un substrat^{81,95-97}. La pulvérisation conduit à un flux de liquide s'écoulant à la surface de l'échantillon alimenté par les gouttelettes de la pulvérisation. Ce flux de liquide exerce des forces de cisaillement qui induisent l'alignement des nanoparticules anisotropes sur le substrat dans la direction de pulvérisation (Figure 1.18). Cette technique a permis l'obtention de dépôts de nanofils d'or⁹⁷ et d'argent⁹⁶. De plus, plusieurs couches peuvent être déposées avec différentes orientations.

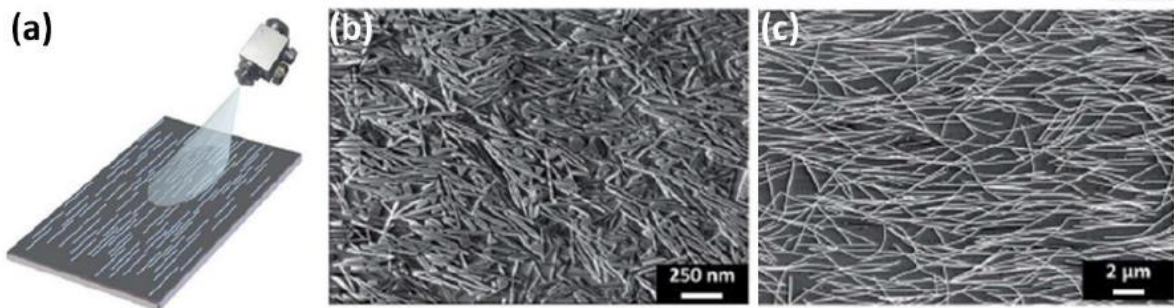


Figure 1.18 : (a) Représentation schématique d'un dépôt de nanofils par pulvérisation à faible incidence. (b) Dépôt de nanofils d'or. Adapté de Sekar et al., 2016.⁹⁷ (c) Dépôt de nanofils d'argent. Hu et al., 2017.⁹⁶

2.3. Assemblage par la technique Langmuir-Blodgett

La technique Langmuir-Blodgett est très souvent utilisée pour la fabrication de réseaux ordonnés de nanoparticules anisotropes⁹⁸⁻¹⁰⁰. Les nano-objets sont généralement fonctionnalisés avec un tensioactif afin de les rendre partiellement hydrophobes pour qu'ils puissent être dispersés à la surface de l'eau. Lorsque les nanofils sont comprimés, ils s'organisent en réseaux parallèles à la direction de la compression. Les nanofils comprimés sont ensuite transférés sur un substrat résultant en un film de nanofils avec un degré d'alignement et une densité élevés.

Whang *et al.*¹⁰¹ ont réalisé l'alignement de nanofils de silice avec un contrôle de la périodicité de l'échelle nanométrique à micrométrique. Les nanofils de silice sont stabilisés par un tensioactif, le 1-octadécylamine et dispersés dans un solvant non polaire. Cette suspension est ensuite étalée sur une phase aqueuse dans une cuve de Langmuir. La non miscibilité et la différence de masse volumique des deux phases permet aux nanofils de rester à la surface du bain. Ils sont ensuite alignés par compression et transférés sur un substrat plan. Un procédé couche par couche permet d'obtenir des structures de nanofils parallèles et croisées (Figure 1.19.a-c). Une étape supplémentaire de photolithographie permet de définir un motif sur toute la surface du substrat, avec un contrôle précis des dimensions et du pas du réseau (Figure 1.19.d-e).

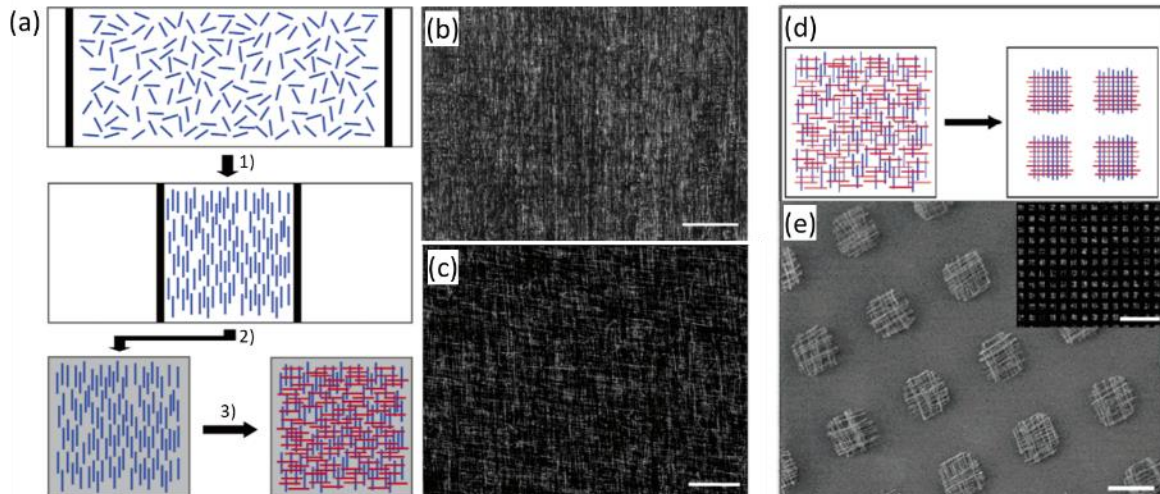


Figure 1.19 : (a) 1) Représentation schématique du confinement et du dépôt des nanofils avec la technique de Langmuir Blodgett, 2) Transfert des nanofils alignés sur un substrat, 3) Dépôt croisé d'une seconde couche de nanofils en rouge. (b) et (c) Images MEB de nanofils de carbone avec une couche et deux couches respectivement. (d) Représentation schématique du procédé de photolithographie permettant d'obtenir un motif de dépôt et (e) image MEB correspondante. Adapté de Whang et al., 2003.¹⁰¹

2.4. Assemblage dirigé par un champ magnétique

Un champ magnétique est capable de diriger l'alignement de nanofils en suspension. Cette technique se limite cependant au dépôt de nanofils ferromagnétiques et/ou superparamagnétiques. Les nanofils assemblés par cette méthode peuvent former de longues structures en forme de chaîne et sont connectés physiquement et électriquement¹⁰². Le processus d'assemblage peut être guidé par des champs magnétiques externes, comme le montre la Figure 1.20⁸⁵. La réalisation de plusieurs dépôts en variant l'orientation des aimants lors des différents dépôts permet d'obtenir des assemblages de nanofils en configuration croisée. L'uniformité, l'alignement et le positionnement des motifs assemblés peuvent être mieux contrôlés si les aimants sont incorporés avec précision sur le substrat (par fixation ou modelage d'aimants sur le substrat)¹⁰³.

Hangarter *et al.*¹⁰³ ont réalisé l'alignement de nanofils d'or et de bismuth sur des électrodes préfabriquées. Des nanofils segmentés de nickel/or/nickel (Au/Ni/Au) et de nickel/bismuth/nickel (Ni/Bi/Ni) de tailles contrôlées sont synthétisés par électrodéposition. Les embouts de nickel présentent des propriétés ferromagnétiques permettant une interaction

avec des patins électromagnétiques. L'application d'un champ magnétique permet d'obtenir un alignement des nanofils avec une bonne densité. Cette technique permet également d'obtenir des assemblages de direction contrôlée avec des angles allant de 45° à 135° par rapport aux électrodes (Figure 1.20).

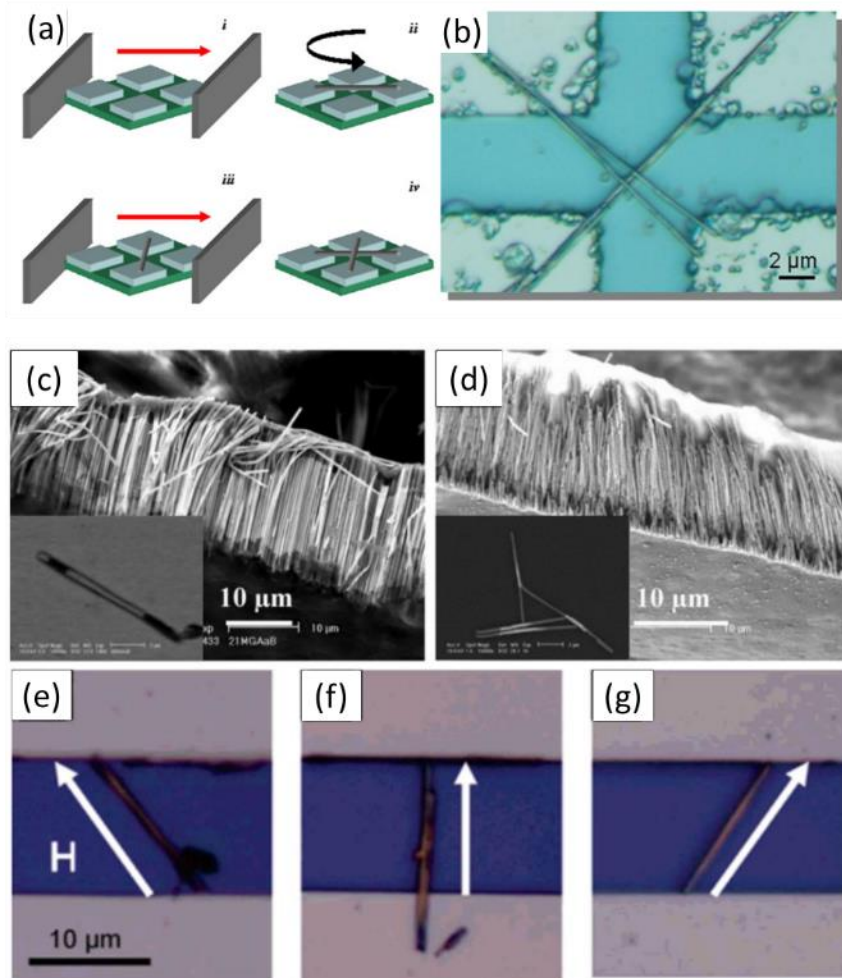


Figure 1.20 : (a) Schéma de procédure de dépôt orienté de nanofils de nickel et (b) image microscopique correspondante. Adapté de Hangarter et al., 2007.⁸⁵ (c) et (d) Images MEB de nanofils de Ni/Au/Ni et de Ni/Bi/Ni respectivement. Cliché de microscopie optique de nanofils de Ni/Au/Ni alignés par champ magnétique avec un angle de (e) 45° , (f) 90° et (g) 135° par rapport aux lignes ferromagnétiques. Adapté de Hangarter et Myung, 2005.¹⁰³

La principale limitation de cette technique est la propriété magnétique à laquelle les nanofils assemblés doivent répondre. Limitant considérablement les matériaux éligibles pour cette méthode.

2.5. Assemblage dirigé par un champ électrique

L'assemblage de nanofils assisté par champ électrique, aussi appelé assemblage par diélectrophorèse (DEP), est une approche prometteuse pour manipuler des nanofils polarisables. Cette méthode permet notamment de déposer de façon précise des nanofils individuellement entre des électrodes préfabriquées sur un substrat. La polarisation des nanofils à l'aide d'un champ électrique induit une force diélectrophorétique parallèle au champ, qui peut être utilisée pour aligner les nanofils. Les électrodes présentes sur le substrat sont utilisées pour générer le champ électrique dans la suspension. Les objets en suspension sont alors attirés vers les hautes valeurs de potentiel, c'est-à-dire entre les électrodes. La limitation de cette méthode réside dans la nécessité d'avoir des électrodes préfabriquées sur le substrat.

La DEP a été utilisée pour assembler des nanomatériaux 2D, 1D et 0D à une position précise^{18,104,105}. Shekhar *et al.* ont reporté l'alignement 2D de nanotubes de carbone à paroi simple (SWNTs de l'anglais single-wall carbon nanotubes) par DEP à partir d'une suspension stable de SWNT et sans tensioactif (Figure 1.21)¹⁰⁵. La densité de SWNT déposée peut être contrôlée de 0.5 SWNT/ μm à plus de 30 SWNT/ μm simplement en changeant la concentration des SWNTs en solution. L'alignement des SWNTs est uniforme sur toute la largeur du canal ce qui peut être attribué aux lignes de champ électrique uniformes pour des électrodes parallèles.

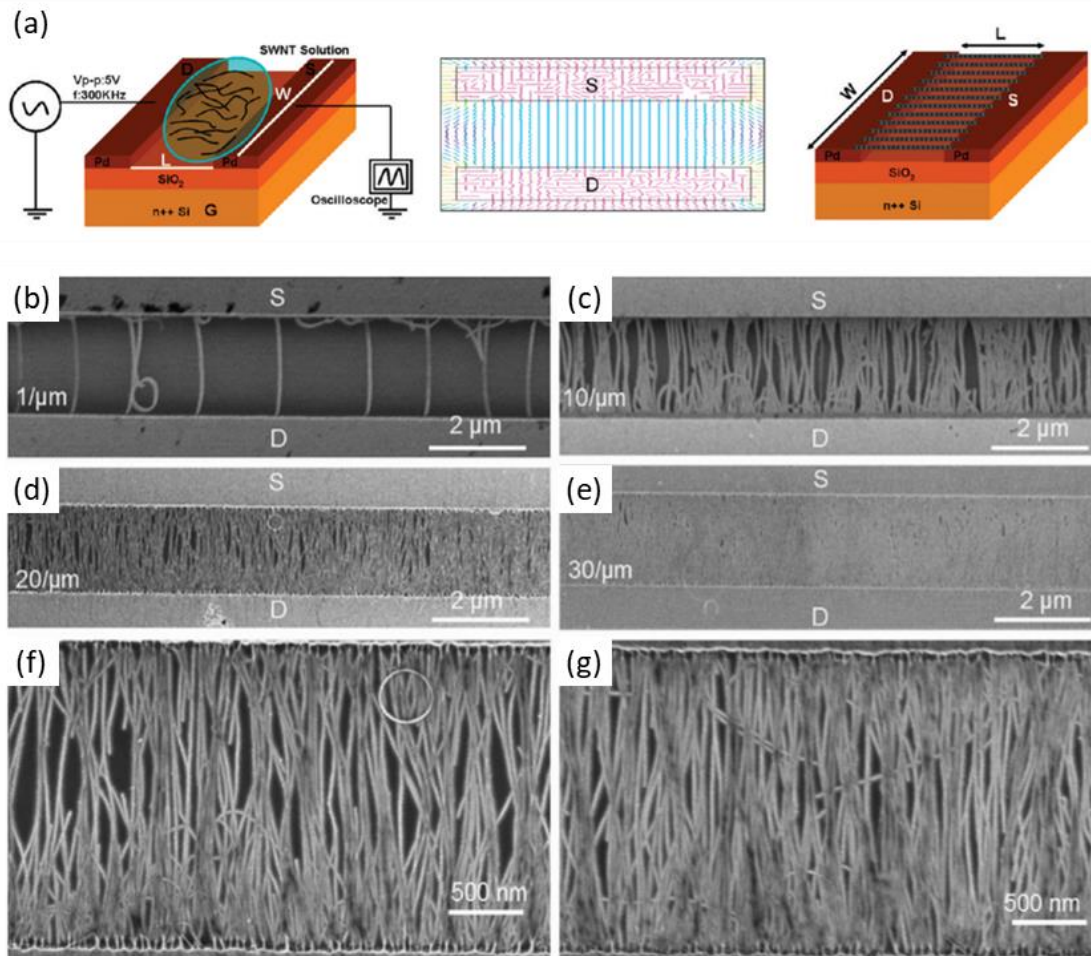


Figure 1.21 : (a) 1) Représentation schématique du dépôt de SWNTs par DEP, 2) Simulation des lignes de champs électriques entre les électrodes, 3) représentation schématique des SWNTs alignés entre les électrodes. (b-e) Images MEB de SWNTs déposés par DEP avec des densités de 1 SWNT/μm, 10 SWNT/μm, 20 SWNT/μm et 50 SWNT/μm respectivement. (f-g) Images MEB à fort grossissement des dépôts de densité 10 SWNT/μm et 50 SWNT/μm respectivement. Adapté de Shekhar et al., 2011.¹⁰⁵

Lorsque la DEP est combinée à un flux de solvant contrôlé, à des forces moléculaires ou à des forces capillaires, une intégration très précise de nanofils peut être obtenue à l'échelle du centimètre. L'assemblage de nanofils de silicium (SiNWs) sur des paires d'électrodes a été réalisé par DEP assistée par un flux contrôlé¹⁰⁶. Un seul SiNWs par paire d'électrode a pu être déposé avec un rendement de 98,5 % pour plus de 16 000 paires d'électrodes correspondant à une surface de 4 cm² (Figure 1.22). Lorsque le flux de fluide entraîne les SiNWs en direction des électrodes, les forces diélectrophorétiques attirent les nanofils entre les paires d'électrodes et la répulsion électrostatique entre les nanofils permet d'éviter de piéger deux nanofils ou plus dans une paire d'électrodes. Un tel processus d'assemblage autolimité requiert des équilibres minutieux de la surface des NWs, de l'écoulement hydrodynamique des fluides et des forces

diélectrophorétiques. Par conséquent, une cellule complexe couplée à un contrôle précis du débit et des paramètres électriques (fréquence, amplitude) sont nécessaires, ce qui est difficile à mettre en œuvre à une plus grande échelle.

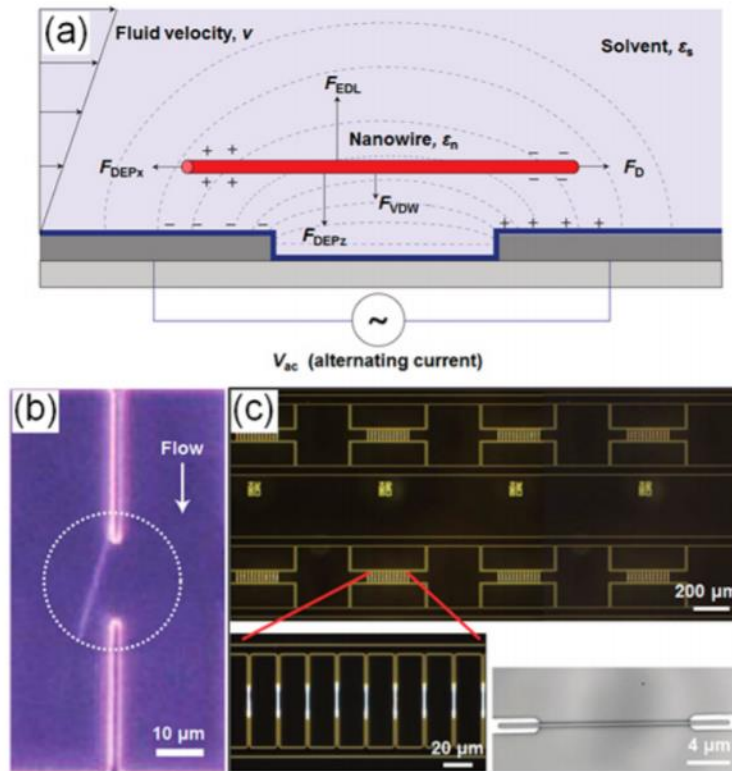


Figure 1.22 : (a) Illustration du procédé de dépôt par DEP assisté par un flux contrôlé. (b) Image en champ sombre de nanofils de carbone en temps réel. (c) Images optique de nanofils de carbone assemblés sur des électrodes montrant la précision de la méthode. Adapté de Freer et al., 2010.¹⁰⁶

L'alignement par DEP peut être avantageux en comparaison avec d'autres méthodes car il permet de déposer les matériaux directement entre les électrodes préfabriquées, sans étapes de lithographie supplémentaires.

3. Capteurs de déformations à base de nanoparticules

Les nanomatériaux 1D offrent des avantages uniques de par leurs propriétés mécaniques, électriques et optiques supérieures, combinées à leur rapport de forme élevé permettant la formation de réseaux de percolation avec une faible consommation de matériaux. Parmi les matériaux 1D, on peut citer les nanotubes de carbone (CNTs), les nanofils d'oxydes métalliques, les polymères conducteurs et les matériaux hybrides. La grande variété de matériaux 1D synthétisés et les méthodes de dépôt et d'alignement ont permis des avancées significatives dans le domaine de l'électronique flexible. Ces progrès permettront de remplacer les dispositifs électroniques rigides actuels par des systèmes flexibles et finalement par de l'électronique extensible, permettant une véritable intégration de l'électronique en biologie⁵. Une large gamme de dispositifs est réalisable à partir des nanomatériaux 1D, allant des conducteurs extensibles, en passant par les capteurs de pression, les capteurs de déformation, les cellules photovoltaïques jusqu'aux dispositifs lumineux flexibles (Figure 1.23). Et ces dispositifs peuvent eux-mêmes être utilisés dans de nombreuses applications comme le suivi médical (mesures du rythme cardiaque, de la respiration), le suivi des activités sportives (l'étirement de la peau, des muscles), la peau électronique, les systèmes d'affichages souples, etc.

L'utilisation de nanomatériaux permet désormais la fabrication de systèmes électroniques intrinsèquement flexibles et extensibles^{4,5}. En comparaison avec les autres nanomatériaux (0D, 2D et 3D), les nanomatériaux 1D se sont avérés efficaces pour abaisser le seuil de percolation des matériaux conducteurs permettant d'obtenir des propriétés avantageuses en termes de transparence, de sensibilité, de poids, d'épaisseur et de coût. D'après la théorie de la percolation pour des matériaux 1D aléatoires, la longueur (L) des fils ou tubes conducteurs et la densité critique (N_c) pour maintenir le transport des électrons peuvent être déterminées par la relation^{107,108} :

$$N_c L^2 = 5,71 \quad (1.8)$$

La conductivité (σ) du réseau est alors donnée par :

$$\sigma \propto (N - N_c)^t \quad (1.9)$$

Où N est la densité de matériaux 1D conducteur et t une constante qui dépend du modèle de percolation (percolation de site, percolation de lien ou percolation mixte). Ainsi, plus un matériau possède un rapport de forme longueur sur largeur élevé, plus sa densité critique de conduction (N_c) est faible et permet d'obtenir des conductivités plus élevées à faible densité.

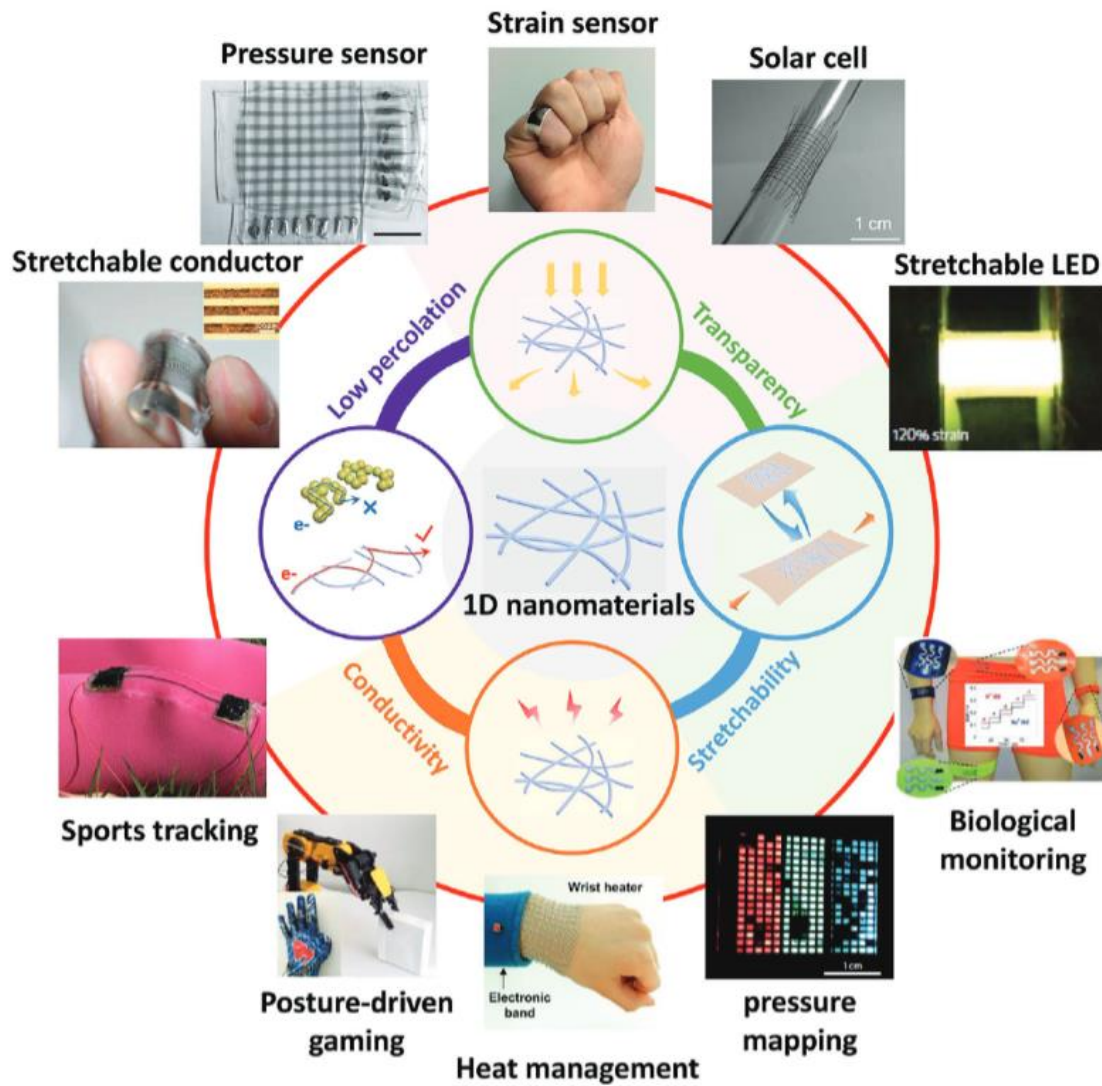


Figure 1.23 : Propriétés caractéristiques, différents dispositifs et applications de l'électronique souple à base de nanoamériaux 1D. Adapté de Gong et Cheng, 2017.⁵

3.1. Miniaturisation des composants électroniques : des MEMS aux NEMS

Les progrès spectaculaires réalisés en matière de miniaturisation des composants électroniques et microélectroniques ne sont pas arrivés à leur terme. Ces progrès continuent non seulement sur l'axe classique de la miniaturisation, suivant depuis cinquante ans, une série de lois exponentielles, dont la plus connue est la loi de Moore¹⁰⁹, selon laquelle nombre de transistors, c'est-à-dire l'élément principal qui compose les processeurs des ordinateurs, double tous les deux ans. Et parallèlement, la puissance des appareils double également.

La microélectronique a permis la miniaturisation des composants électroniques à l'échelle micrométrique. Parmi la variété de systèmes électroniques, les microsystèmes électromécaniques (MEMS) sont des dispositifs miniaturisés à éléments mobiles ou vibrants utilisés pour réaliser des capteurs et des actionneurs. Les MEMS sont maintenant présents dans une large gamme de produits de consommation. Ils sont généralement basés sur des matériaux métalliques ou semi-conducteurs rigides, permettant la fabrication de circuits imprimés avec des propriétés optoélectroniques exceptionnelles mais des propriétés mécaniques limitées. Cette limitation pose par exemple un problème pour l'intégration des dispositifs électroniques avec des systèmes biologiques¹¹⁰.

3.1.1. Capteurs de déformations conventionnels/actuels (MEMS)

Les capteurs ou jauges de déformation permettent de traduire la déformation d'une pièce ou d'un objet en une variation de la résistance électrique. Ils sont largement utilisés depuis de nombreuses années en industrie pour la mesure de la déformation des matériaux. Les capteurs de déformations utilisés aujourd'hui reposent sur la technologie de jauge résistive métallique. Une jauge est constituée d'une grille formée par un conducteur filiforme de résistivité ρ (Figure 1.24). Les matériaux utilisés sont généralement à base d'alliages d'or et de nickel. Le mécanisme de ces capteurs qui sera détaillé par la suite, repose sur la déformation géométrique des feuillets métalliques. Brièvement, lors de la déformation (ϵ) du capteur, ses longueurs caractéristiques sont modifiées ce qui entraîne une variation de la résistance (ΔR), d'après la formule $R = \rho L / S$, où ρ est la résistivité électrique, L la longueur et S est l'aire de

section transversale du matériau. La mesure de cette variation permet de déterminer le facteur de jauge (g), qui correspond à la sensibilité du capteur.

$$g = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon} \quad (1.10)$$

Les jauges de contrainte conventionnelles, reposant sur une variation géométrique de ses dimensions, ont des facteurs de jauge de l'ordre de 2^{11} .

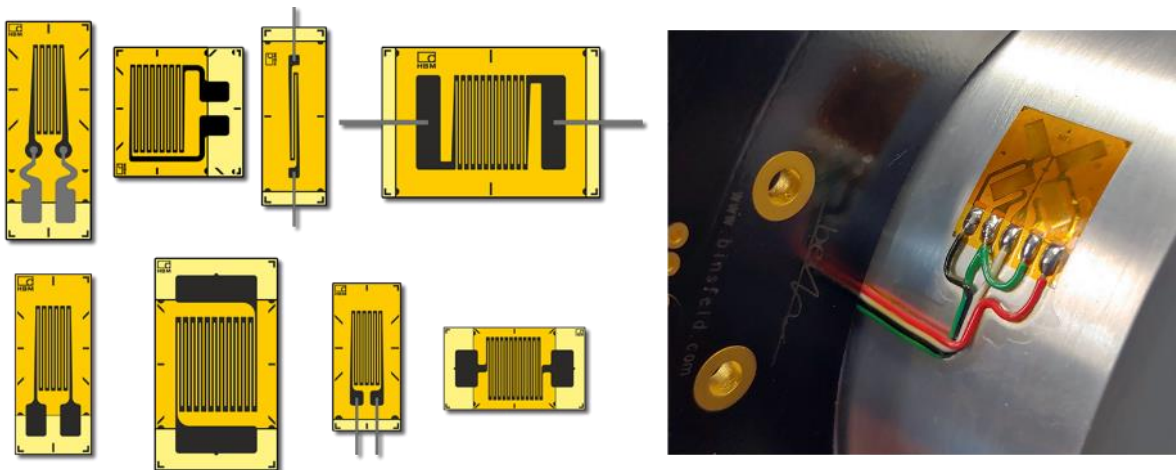


Figure 1.24 : (a) Différentes morphologies de capteurs de jauge à feuillets métalliques conventionnels (b) Utilisation du dispositif pour la mesure de déformation d'une pièce métallique. Source NVMS solutions.

3.1.2. Miniaturisation vers les NEMS

Plus récemment, l'utilisation de nanomatériaux a permis de fabriquer des capteurs avec une sensibilité et une extensibilité plus élevées. Les capteurs fabriqués à partir de nanomatériaux permettent également d'alléger le poids des dispositifs, de réaliser des dépôts sur de grandes surfaces avec une bonne reproductibilité et stabilité et une faible hystérésis. Ces paramètres constituent les facteurs de performance clés d'un capteur de déformation flexible. La grande variété de nanomatériaux pouvant être synthétisés (nature, taille, morphologie, etc.) et leurs techniques de dépôts permettent la fabrication de capteurs de déformation reposant sur de nouveaux phénomènes qui seront présentés par la suite⁷.

Le mécanisme de variation de la résistance lors d'une déformation dépend du type de matériaux ainsi que leur disposition. Par exemple, le changement de résistance d'un capteur de déformation à base de nanotubes de carbone est dû aux propriétés intrinsèques des CNTs qui présentent un coefficient de piézorésistivité élevé^{112,113}. En ce qui concerne les capteurs flexibles à base de nanocomposites composés de nanomatériaux conducteurs dans une matrice polymère, les contraintes externes exercées sur le capteur modifient l'espacement entre les nanomatériaux entraînant leur déconnection et donc un changement de conductivité (mécanisme de déconnection). Enfin les capteurs de déformation à base de films de nanoparticules reposent sur le principe du transport des électrons par effet tunnel¹¹⁴. Il s'agit d'un phénomène quantique entre les nanoparticules qui décroît de façon exponentielle avec la distance interparticulaire¹¹⁵.

Les nouvelles propriétés des capteurs de déformation flexibles à base de nanomatériaux permettent l'émergence de nouvelles applications comme la peau électronique ou les capteurs pour le suivi médical (respiration, rythme cardiaque)⁷.

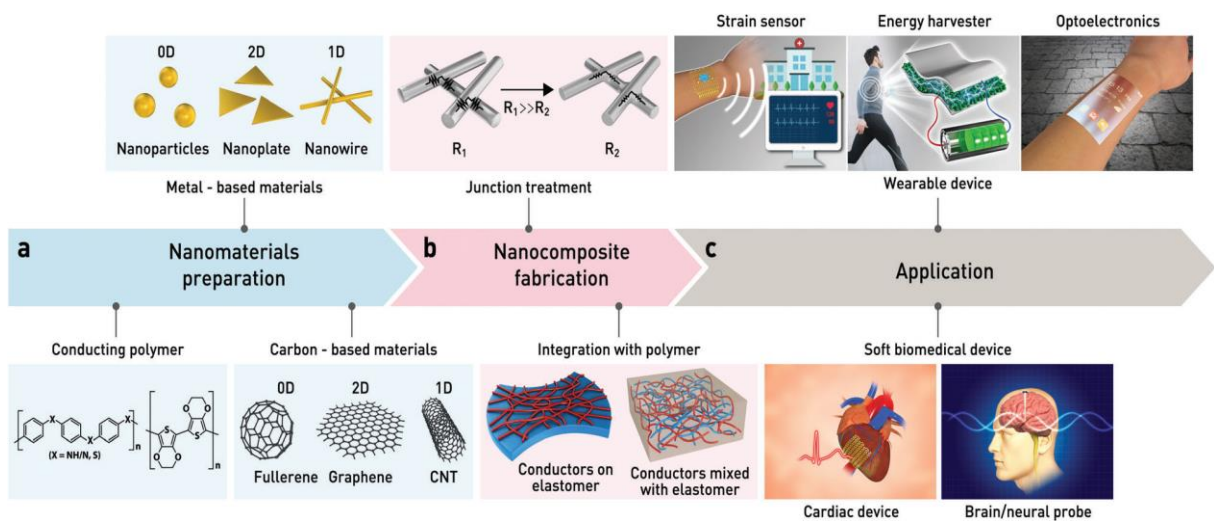


Figure 1.25 : Illustration représentant les différents types de nanomatériaux utilisés pour les capteurs de déformation flexibles à base de nanomatériaux, les différentes morphologies des capteurs et leurs applications. Adapté de Choi et al., 2019.⁷

3.2. Facteurs de performance des capteurs flexibles

Les performances des capteurs de contrainte flexibles sont caractérisées par différents paramètres de performance tels que l'extensibilité, la sensibilité ou (facteur de jauge (g)), la linéarité, l'hystérésis, le temps de réponse et de récupération, la durabilité, etc. Ces paramètres sont primordiaux pour l'intégration des capteurs de déformation dans différentes applications telles que la peau électronique car des contraintes importantes et répétées peuvent être appliquées aux capteurs de contrainte lors de leurs utilisations.

3.2.1. Extensibilité

L'extensibilité ou la déformabilité des capteurs de déformations dépend du type de capteur, des nanomatériaux composant la partie active, des microstructures et parfois des processus de fabrication. Le concept d'extensibilité comprend non seulement la flexibilité (la capacité de se plier, de se tordre et de se conformer aux surfaces curvilignes), mais également la capacité à maintenir ses propriétés conductrices sous de grandes contraintes ($\epsilon \gg 1\%$) et à restaurer leurs propriétés d'origine après le relâchement de la contrainte¹¹⁶. Une approche efficace pour obtenir des capteurs extensibles consiste à déposer les charges conductrices (graphène, nanotubes de carbone, nanofils ou nanoparticules métalliques) à la surface de substrats de type polymère ou à les incorporer à l'intérieur d'une matrice élastomère^{8,46,117}. Une autre approche pour améliorer l'extensibilité repose sur la fabrication de nanoparticules de géométries spécifiques, telles que les structures en forme de filet¹¹⁸, d'éponge^{119,120} ou de type ressort^{121,122}.

De façon générale, les capteurs à base de nanomatériaux conducteurs 1D (nanofils, nanotubes) ou 2D (graphène) ont une meilleure extensibilité par rapport aux capteurs constitués de nanomatériaux 0D, car ils ont un rapport de forme plus élevé et les chemins de percolation sont plus facilement conservés pour des niveaux de déformation élevés. Des capteurs de type résistif très extensibles ($\epsilon \approx 280\%$) ont été rapportés sur la base de nanocomposites nanotubes de carbone (CNTs) alignés dans une couche mince de polydiméthylsiloxane (PDMS)¹¹³. Un capteur de déformation ultra-extensible ($\epsilon \approx 800\%$) a été

fabriqué à partir d'un matériau composite à base de graphène froissé et de nanocellulose¹²³. Les capteurs à base de nanoparticules présentent généralement une plus faible extensibilité ($\epsilon \leq 10\%$) que les capteurs à base de nanomatériaux 1D ou 2D⁸. Cette faible extensibilité peut s'expliquer par le manque de réseaux de percolation robustes au sein des nanomatériaux à faible rapport de forme.

3.2.2. Sensibilité ou Facteur de Jauge

La variation relative d'un signal électrique, le plus souvent la résistance ($\Delta R/R_0$) pour les capteurs résistifs ou la capacitance ($\Delta C/C_0$) pour les capteurs capacitifs au cours d'une déformation (ϵ) détermine la sensibilité ou le facteur de jauge (g) d'un capteur de déformation. Le facteur de jauge g est donné par la relation $g = (\Delta R/R_0)/\epsilon$ pour un capteur résistif et $g = (\Delta C/C_0)/\epsilon$ pour un capteur capacitif. Les capteurs de déformation à feuillets métalliques conventionnels possèdent des facteurs de jauge compris entre 2 et 5 selon la nature du métal et les capteurs conventionnels de type semi-conducteur peuvent atteindre des facteurs de jauge de l'ordre de 100.⁴

Pour les capteurs de déformation extensibles, la valeur de g varie selon le mécanisme de détection, la nature des nanomatériaux actifs et les micro/nanostructures des capteurs de contrainte. Les capteurs de déformation à base de nanoparticules fonctionnalisées fonctionnant sur un mécanisme de conduction des électrons par effet tunnel (cf. paragraphe 3.3.5) peuvent atteindre des facteurs de jauge très élevés en fonction de la nature des NPs, des ligands et de la morphologie des dépôts^{8,11,124,125}. Par exemple, des capteurs de déformation à base d'AuNPs voient leurs facteurs de jauge augmenter avec la taille des AuNPs, permettant d'atteindre une large gamme de facteurs de jauge entre 15 et 200 (Figure 1.26.c-d)¹¹⁵

Pour des capteurs à base de NPs de platine fonctionnant sur le principe de l'effet tunnel, il existe une résistance optimale permettant d'avoir une valeur de facteur de jauge maximal (Figure 1.26.a-b)¹²⁵. Les auteurs ont montré que le facteur de jauge des capteurs augmente avec la distance interparticulaire initiale et le diamètre des NPs. Les capteurs à faible résistance nominale sont formés de NPs agrégées et les distances entre les agrégats de NPS sont très

faibles résultant en une faible sensibilité. Une résistance plus élevée se traduit par une augmentation de la distance entre les agrégats et donc une augmentation de la sensibilité. Enfin, une augmentation supplémentaire de la résistance correspond à une diminution de la taille des agrégats, ce qui a pour conséquence la diminution de la sensibilité. Néanmoins, la flexibilité de ce type de capteur reste relativement faible en comparaison avec les capteurs de déformation fabriqués avec un composite de type charge conductrice dans une matrice polymère.

Des capteurs basés sur un mécanisme de déconnection (cf. paragraphe 3.3.3) tels que le nanocomposite AgNWs-PDMS présentent des facteurs de jauge compris entre 2 et 14¹¹⁴. Il a été montré que des facteurs de jauge plus élevés étaient obtenus pour des réseaux d'AgNWs de faible densité, mais cette augmentation du facteur de jauge s'accompagne d'une diminution de l'extensibilité des capteurs. Sur le même principe, un capteur à base d'un nanocomposite ZnO-NWs-polymère avec une structure de type « nanobrosse » a permis d'atteindre un facteur de jauge $g = 116$.¹²⁶

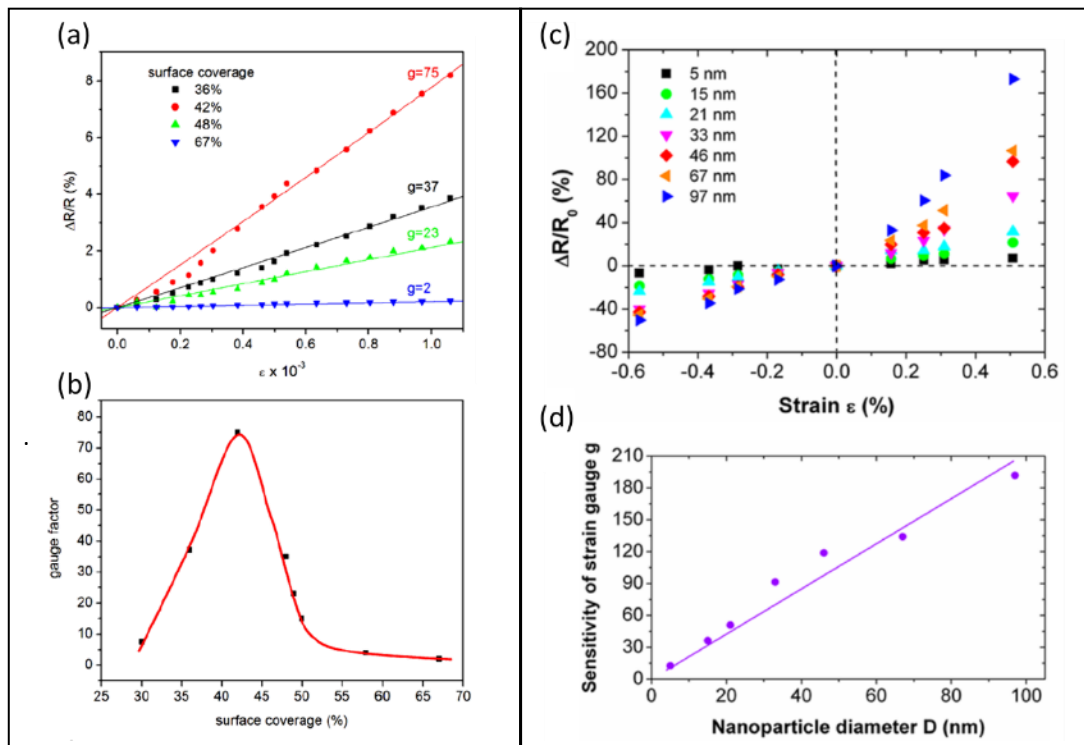


Figure 1.26 : (a) et (b) Evolution du facteur de jauge d'un capteur à base de nanoparticules de platine en fonction du taux de recouvrement de la surface. Adapté de Tanner et al., 2012.¹²⁵ (c) et (d) Evolution du facteur de jauge d'un capteur à base de nanoparticules d'or en de la taille des AuNPs. Adapté de Sangeetha et al., 2013.¹¹⁵

Bien que les capteurs de type capacitif possèdent une extensibilité élevée, ils présentent une très faible sensibilité ($g \leq 1$) pour des limitations théoriques¹²⁷. En effet, la capacitance (C) résultant de la contrainte peut être donnée par :

$$C = (1 + \varepsilon)C_0 \quad (1.11)$$

Le facteur de jauge est alors donné par la relation suivante :

$$g = \frac{\Delta C / C_0}{\varepsilon} = \frac{(1 + \varepsilon)C_0 - C_0}{\varepsilon C_0} = 1 \quad (1.12)$$

Les capteurs de déformation capacitifs basés sur un réseau d'AgNWs dans des matrices de PDMS et d'Ecoflex ont montré des facteurs de jauge de 1 et 0,7, respectivement^{127,128}.

3.2.3. Linéarité

La linéarité est un paramètre important pour les capteurs de déformation extensibles car elle permet d'obtenir un signal reproductible et stable. Un capteur est dit linéaire lorsque la variation relative du signal électrique est linéairement proportionnelle à la déformation appliquée⁶. La pente de cette droite définit le facteur de jauge du capteur. La non-linéarité des capteurs rend le processus d'étalonnage complexe. La plupart des capteurs de déformation de type résistif sont linéaires à faible déformation ($\varepsilon < 1$ %) et non-linéaires à grande déformation ($\varepsilon > 1$ %). Généralement, la non-linéarité des capteurs de déformation résulte principalement de l'apparition d'une morphologie non homogène lors de l'étirement. La non-linéarité est l'un des principaux inconvénients des capteurs de contrainte de type résistif, tandis que les capteurs capacitifs présentent une excellente linéarité (Figure 1.27.a)¹²⁹ mais une très faible sensibilité ($g < 1$).

Les capteurs reposant sur le principe de formation et propagation de microfissures possèdent généralement une mauvaise linéarité (Figure 1.27)^{130,131}. De même pour les capteurs reposant sur l'effet tunnel ou le mécanisme de déconnection, le passage d'un réseau de percolation « homogène » à un réseau de percolation « inhomogène » a été identifié comme la principale raison de la non-linéarité¹¹⁴. Ces capteurs sont ainsi plus adaptés à une utilisation à faible déformation. Par exemple, un capteur à base de nanocomposite de nanotubes de carbone métallisés dans une matrice époxy a montré une linéarité et une sensibilité ($g \approx 155$) élevées, mais avec une très faible extensibilité ($\varepsilon \leq 1,5\%$)¹³².

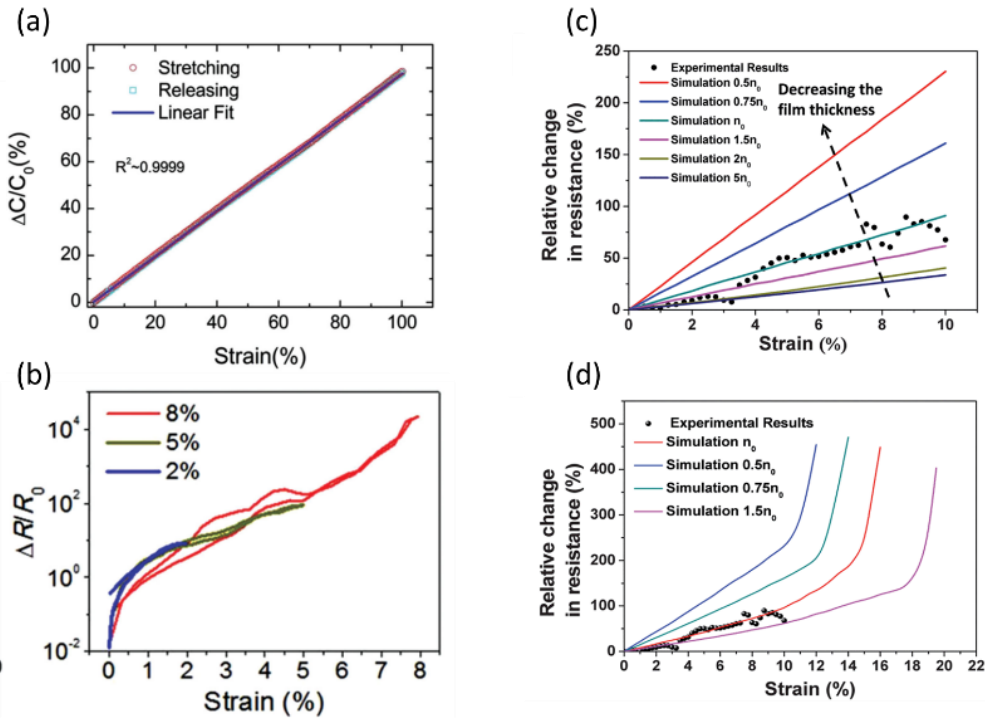


Figure 1.27 : (a) Evolution linéaire de la capacitance en fonction de la déformation pour un capteur capacitif à base de CNTs. Adapté de Cai et al., 2013.¹²⁹ (b) Evolution non linéaire pour des capteurs de déformation de type résistif à base de CNTs. Adapté de Li et al., 2012.¹³⁰ (c-d) Evolution non linéaire pour un capteur de déformation de type résistif à base de graphène. Adapté de Tian et al., 2014.¹³¹

De façon générale, il existe un compromis entre « haute sensibilité » et « haute linéarité et extensibilité » (Figure 1.28)⁴. Les capteurs de déformation très sensibles répondent à la déformation appliquée avec une non-linéarité élevée et une faible extensibilité, et vice versa. Par conséquent, le développement de capteurs de déformation avec une extensibilité élevée ($\epsilon \geq 100\%$), une sensibilité élevée ($g \geq 50$) et une bonne linéarité reste un défi majeur.

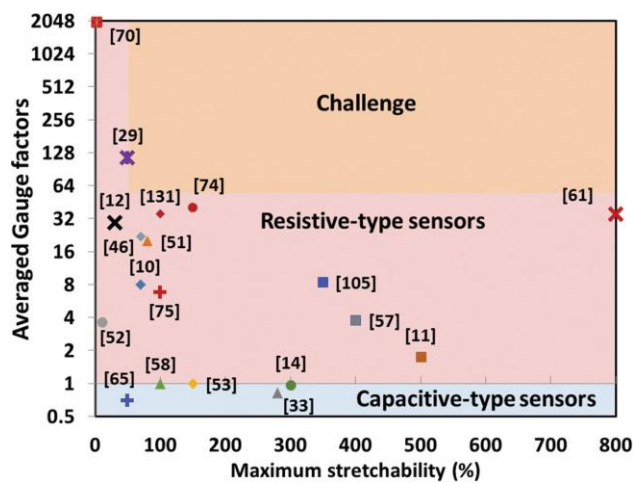


Figure 1.28 : Facteurs de jauge moyens en fonction de l'extensibilité maximale des capteurs de contrainte de type résistif et capacitif. Adapté de Amjadi et al., 2016.⁴

3.2.4. Hystérésis

Le paramètre d'hystérésis devient important lorsque les capteurs de contrainte sont soumis à une charge dynamique ou cyclique, comme lors de l'utilisation des capteurs comme peau électronique ou pour des capteurs de pulsation cardiaque par exemple. Lorsque le phénomène d'hystérésis est trop important, des variations irréversibles de la résistance peuvent apparaître, rendant les capteurs moins performants.

De façon générale, les capteurs de type capacitif présentent de meilleures performances d'hystérésis que les capteurs de contrainte de type résistif (Figure 1.29)^{12,114,129,133}. En particulier pour les capteurs de type nanocomposite formés de nanomatériaux conducteurs (NPs, nanofils, nanotubes...) dans une matrice polymère, l'hystérésis est causée par la différence de viscoélasticité entre les nanomatériaux et le polymère ainsi que par la faible interaction entre les nanomatériaux^{114,120}. La faible interaction entre les nanomatériaux conducteurs leur permet de glisser à l'intérieur des matrices polymères lors d'une déformation importante et le retour à leurs positions d'origine se fait plus lentement lors du relâchement de la contrainte, ce qui entraîne un comportement d'hystérésis élevé. Cependant, une meilleure interaction entre les nanomatériaux ne résout pas le problème puisque si l'interaction interfaciale est suffisamment forte, la force de friction entre les nanomatériaux rigides et les polymères peut conduire à la déstructuration et à la cassure du nanocomposite¹¹⁴. Ces études mettent en évidence l'importance des matériaux polymères et de leur interaction avec les nanomatériaux dans les capteurs de déformation.¹³³

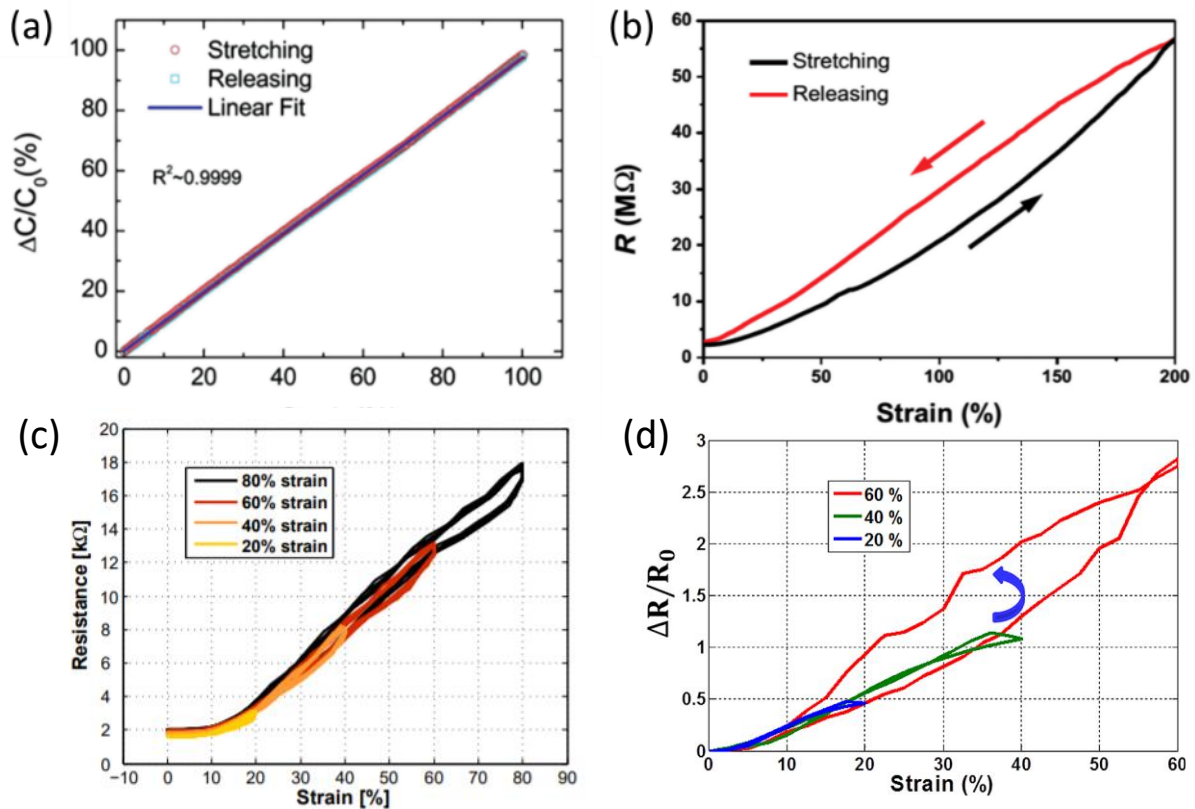


Figure 1.29 : (a) Capteur capacitif à base de composite CNTs-PDMS avec une réponse linéaire et une très faible hystérésis. Adapté de Cai et al., 2013.¹²⁹ (b-d) Phénomène d'hystérésis pour des capteurs résistifs à base de (b) nanofils d'or (adapté de Gong et al., 2015)¹², (c) noir de carbone (adapté de Mattmann et al., 2008)¹³³ et (d) de nanofils d'argent (adapté de Amjadi et al., 2014)¹¹⁴.

3.2.5. Temps de réponse et temps de récupération

Le temps de réponse détermine la vitesse à laquelle les capteurs de contrainte atteignent une réponse en régime permanent. Le retard de réponse existe dans tous les capteurs de déformation à base de composite nanomatériaux-polymères en raison de la nature viscoélastique des polymères^{4,5}. Par exemple, des capteurs de contrainte de type résistif à base de composites AgNWs-PDMS et ZnO-NWs-polystyrène ont montré un temps de réponse de 200 ms et 140 ms, respectivement^{114,126}. Les capteurs de contrainte de type capacitif ont montré un temps de réponse plus rapide. Par exemple, les capteurs de contrainte de type capacitif basés sur des AgNWs et des CNTs possédaient un temps de réponse de 50 et 100 ms, respectivement^{127,129}.

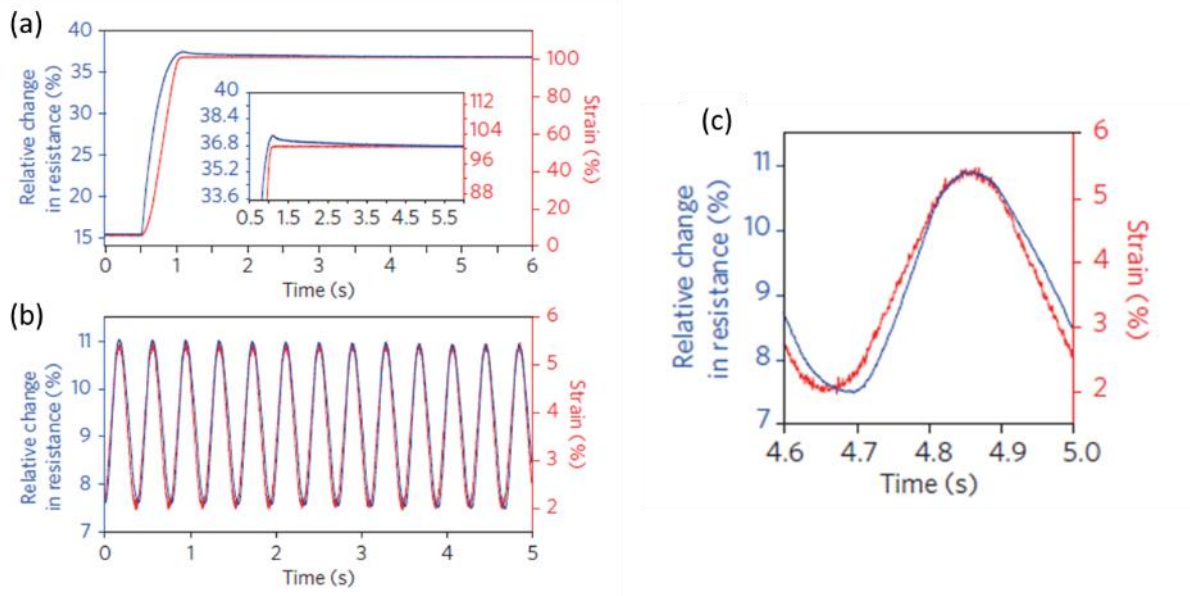


Figure 1.30 : Variation relative de la résistance d'un capteur de déformation à base de CNTs pour une déformation de 100 % montrant le retard de la réponse par rapport à la contrainte appliquée. (b) Variation de la résistance en déformation dynamique et (c) zoom sur un cycle montrant le retard de la réponse. Adapté de Yamada et al., 2011.¹¹³

Le temps de récupération est un autre paramètre de performance important des capteurs de déformation extensibles sous des charges dynamiques. Les capteurs de déformation résistifs à base de nanocomposites présentent un temps de récupération plus long en raison de la force de friction entre les nanomatériaux et les matrices polymères, conduisant à une récupération lente du réseau conducteur. Pour les capteurs de déformation composites CNTs-PDMS et noir de carbone-élastomère, par exemple, les temps de récupération sont d'environ 5 et 100 secondes, respectivement (Figure 1.30)¹¹³. D'autres capteurs résistifs basés sur l'effet tunnel ont montré des temps de récupération de 1 à 20 secondes¹¹⁵. Pour les capteurs capacitifs, des temps de récupération très courts ont été rapportés. Les capteurs de contrainte de type capacitif basés sur des AgNWs ont montré un temps de récupération de 100 ms¹²⁷.

3.2.6. Durabilité dynamique

La durabilité dynamique représente l'endurance à long terme des capteurs de contrainte lors de cycles de déformation / relâchement avec une réponse électrique stable et une intégrité mécanique. La durabilité est par exemple importante pour les capteurs de

contrainte intégrés sur la peau, des textiles ou des écrans tactiles, car un nombre très important de déformations, complexes et dynamiques doivent être pris en charge lors de leur utilisation. La dégradation des performances des capteurs de déformation est principalement causée par la fatigue et la déformation plastique des substrats ou matrices en polymère sous des contraintes élevées entraînant la déformation irréversible ou la fracture de l'assemblage de nanomatériaux^{4,6}.

Les capteurs de type capacitif ont montré jusqu'à présent d'excellentes propriétés de linéarité, d'extensibilité et de faible hystérésis malgré une faible sensibilité ($g < 1$). Un inconvénient des capteurs capacitifs réside dans leur faible durabilité dynamique due à des chevauchements imprévisibles entre les zones capacitives^{4,127-129,134}. Un capteur résistif fabriqué à partir d'un film de graphène déposé sur un substrat en PDMS a montré des propriétés de légèreté, de bonne sensibilité, de robustesse physique et une bonne stabilité dynamique¹¹⁸. Ces propriétés permettent au capteur de mesurer des mouvements relativement importants tels que le mouvement du poignet, le clignement des yeux et des mouvements très faibles comme la respiration et la pulsation cardiaque (Figure 1.31)¹¹⁸. Bien que les capteurs de contrainte de type résistif possèdent des sensibilités élevées, ils répondent généralement à la contrainte appliquée avec une hystérésis et une non-linéarité importante lors de déformation importante, en particulier dans le cas des capteurs de contrainte basés sur des nanocomposites. Ils seront donc plus intéressants dans des applications avec de faibles déformations.

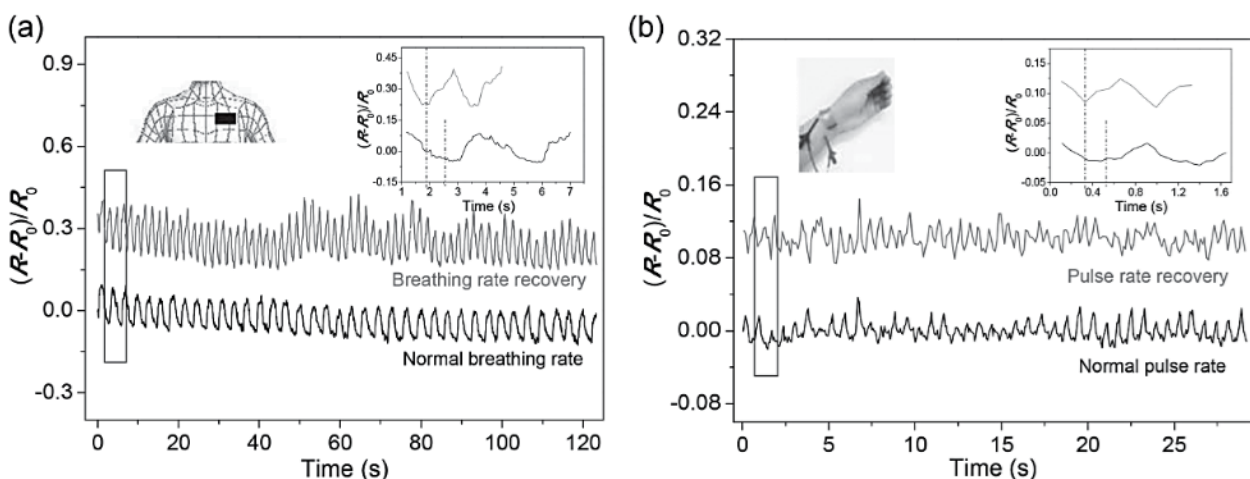


Figure 1.31 : Variation relative de la résistance (a) lors d'un mouvement de respiration au repos et en activité et (b) lors de la mesure du rythme cardiaque au repos et en activité d'un capteur de déformation flexible à base de graphène. Adapté de Wang et al., 2014.¹¹⁸

3.3. Mécanismes de réponse à une déformation mécanique

Selon leurs éléments constitutifs, leurs géométries et leurs procédés de fabrication les capteurs de déformation répondent à une déformation mécanique par différents mécanismes. La réponse à une déformation des jauges de déformation traditionnelles repose sur des effets géométriques et piézorésistifs des matériaux les constituants. Avec la miniaturisation et l'apparition de nouveaux éléments constitutifs des capteurs, la réponse à une déformation repose sur de nouveaux mécanismes tels que la déconnection entre les éléments sensibles, la propagation de fissure ou l'effet tunnel.

3.3.1. Effet Géométrique

C'est l'effet sur lequel repose les capteurs de déformations à feuillets métalliques conventionnels (Figure 1.33). La résistance R d'un matériau conducteur est donnée par la relation $R = \rho L / S$, où ρ est la résistivité électrique du matériau, L la longueur et S est l'aire de la section transversale du matériau. La résistance d'un matériau conducteur dépend donc de ses caractéristiques géométriques. Or, lors d'une déformation, les matériaux ont tendance à se contracter dans la direction transverse à l'étirement. La valeur de cette contraction est donnée par le coefficient de poisson ν spécifique au matériau.

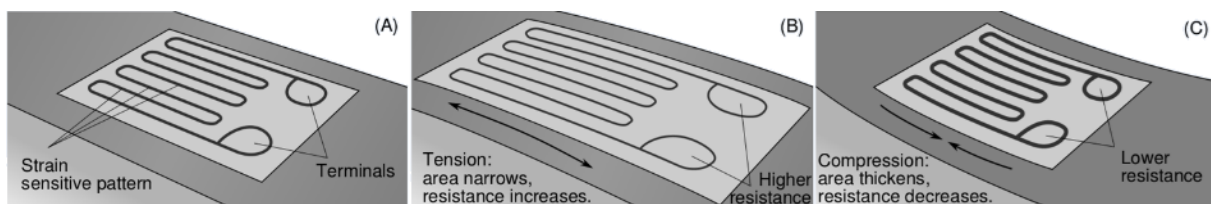


Figure 1.32 : Représentation schématique de la variation géométrique d'un capteur de jauge conventionnel à feuillet métallique qui induit (b) une augmentation et (c) une diminution de la résistance.

Ainsi, lorsqu'une contrainte (ε) est appliquée au conducteur, la résistance du matériau change en raison de la variation de la géométrie et du changement de résistivité intrinsèque (ρ) du matériau. La variation de la résistance est donnée par¹³⁵ :

$$\Delta R/R = (1 + 2\nu)\varepsilon + \Delta\rho/\rho \quad (1.13)$$

D'après l'équation (1.10), le facteur de jauge (sensibilité) est alors donné par la relation :

$$g = (1 + 2\nu) + \frac{\Delta\rho / \rho}{\varepsilon} \quad (1.14)$$

Le premier terme de cette relation correspond à la contribution de l'effet géométrique et le second terme correspond à la contribution de l'effet piézorésistif. La plupart des matériaux métalliques ayant un coefficient de Poisson compris entre 0,25 et 0,4, l'effet de la déformation géométrique donné par le terme $1 + 2\nu$, fournit à lui seul un facteur de jauge d'environ 1,4 à 1,8. Outre l'effet géométrique, l'équation montre que le changement de résistivité intrinsèque (effet piézorésistif) joue également un rôle important dans le changement de la résistance. Pour un métal, le changement de résistivité $\Delta\rho/\rho$ est relativement faible (de l'ordre de 0,3). Ainsi, les capteurs de déformation à feuillets métalliques reposent principalement sur l'effet géométrique et possèdent des facteurs de jauge de l'ordre de 2.

3.3.2. Effet Piézorésistif

L'effet piézorésistif est le phénomène de variation de la résistance intrinsèque d'un matériau semi-conducteur lors une déformation. Cet effet a été découvert pour de nombreux matériaux organiques et inorganiques. Lorsqu'une contrainte est appliquée à un matériau piézorésistif, sa conductivité est modifiée pour deux raisons : la variation géométrique du matériau (voir ci-dessus), le transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Il en résulte une sensibilité bien plus importante par rapport aux capteurs métalliques qui repose principalement sur l'effet géométrique. Les capteurs de déformations semi-conducteurs conventionnels ont des facteurs de jauge bien plus élevés que les capteurs de déformation métalliques avec des valeurs pouvant atteindre 100.

Cet effet est également présent dans de nombreux nanomatériaux comme les nanotubes de carbone (CNTs), les nanofils de zinc (ZnO-NWs) ou certains polymères, ce qui a permis la miniaturisation des capteurs. Plusieurs approches ont été proposées pour réaliser des capteurs de contrainte hautement extensibles et sensibles à partir de nanomatériaux piézorésistifs, la plus courante étant la fabrication de nanomatériaux fonctionnels et dispersés dans une matrice de polymère. Un matériau composite de polymère et de CNTs a été utilisé pour fabriquer un capteur de contrainte piézorésistif¹¹². Le polymère permet d'améliorer la liaison interfaciale entre les nanotubes, tandis que l'utilisation de CNTs à parois multiples a permis d'améliorer le transfert de contrainte, la répétabilité et la linéarité du capteur en comparaison avec les CNTs à parois simples.

Des capteurs de contrainte à hautes performances ont été réalisés avec une construction simple et peu coûteuse impliquant la sérigraphie de combinaisons de nanotubes de carbone à parois multiples et de nanocomposites de graphène sur des substrats polymères biocompatibles et flexibles¹³⁶. Les capteurs possèdent une excellente déformabilité (jusqu'à 40 %) et un facteur de jauge très élevé ($g > 100$). Cependant, bien que ces capteurs reposent sur l'effet piézorésistif des CNTs et du graphène, la conduction par effet tunnel entre les nanomatériaux est non négligeable. A faibles concentrations en charge CNTs ou graphène et sous forte contrainte l'effet tunnel est dominant.

3.3.3. Mécanisme de déconnection

Dans les couches minces conductrices constituées d'un réseau de nanomatériaux conducteurs, les électrons peuvent circuler entre les nanomatériaux superposés au sein du réseau de percolation. Lors de l'étirement ou de la flexion des films minces, certains nanomatériaux superposés se déconnectent physiquement et donc électriquement, entraînant l'augmentation de la résistance électrique. La déconnexion des nanomatériaux superposés lors de la déformation est causée par le glissement des nanomatériaux en raison de leur faible interaction interfaciale et de la différence de rigidité entre les nanomatériaux et les polymères extensibles.

Lors du glissement des nanomatériaux, on peut distinguer trois types de jonctions en fonction de leur distance de séparation (d) (Figure 1.34)¹¹⁴ : (i) Lorsque $d = 0$, il y a contact intime entre les nanomatériaux, (ii) lorsque $0 < d < C$, la jonction est de type tunnel lorsque la distance de séparation est inférieure à la distance de coupure de l'effet tunnel (C), (iii) Lorsque $d > C$, il y a déconnection complète entre les nanoobjets. Lorsque les nanoobjets sont en contact ($d = 0$), la résistance de contact est nulle et donnée par $R = R_1 + R_2$. Lorsque $0 < d < C$, le transport des électrons se fait par effet tunnel (voir effet tunnel plus bas) et la résistance est alors donnée par $R = R_1 + R_2 + R_{\text{tunnel}}$. Enfin, il est supposé qu'aucun courant ne peut traverser deux nanoobjets lorsque la distance de séparation est supérieure à la distance de coupure de l'effet tunnel, la résistance entre ces deux objets est alors infinie ($R = \infty$). Généralement, le mécanisme des capteurs de déformation reposant sur le principe de déconnection s'explique par la théorie classique de la percolation géométrique, dans laquelle les objets conducteurs sont soit connectés soit déconnectés^{137,138} et ne prend donc pas l'effet tunnel en compte.

Des capteurs de déformation souples basés sur le mécanisme de déconnexion ont été fabriqués à partir de nanocomposites composés de nanofils d'argents (AgNWs) et d'un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS) avec une structure sandwich (réseau de AgNWs intégré entre deux couches de PDMS) (Figure 1.34)¹¹⁴. Les capteurs de déformation à base de nanocomposites AgNWs-PDMS présentent des facteurs de jauge compris entre 2 et 14 et une extensibilité élevée jusqu'à 70%. Ces propriétés peuvent être contrôlées par la densité d'AgNWs dans le nanocomposite. Une faible densité d'AgNWs permet de fabriquer des capteurs hautement extensibles et linéaires.

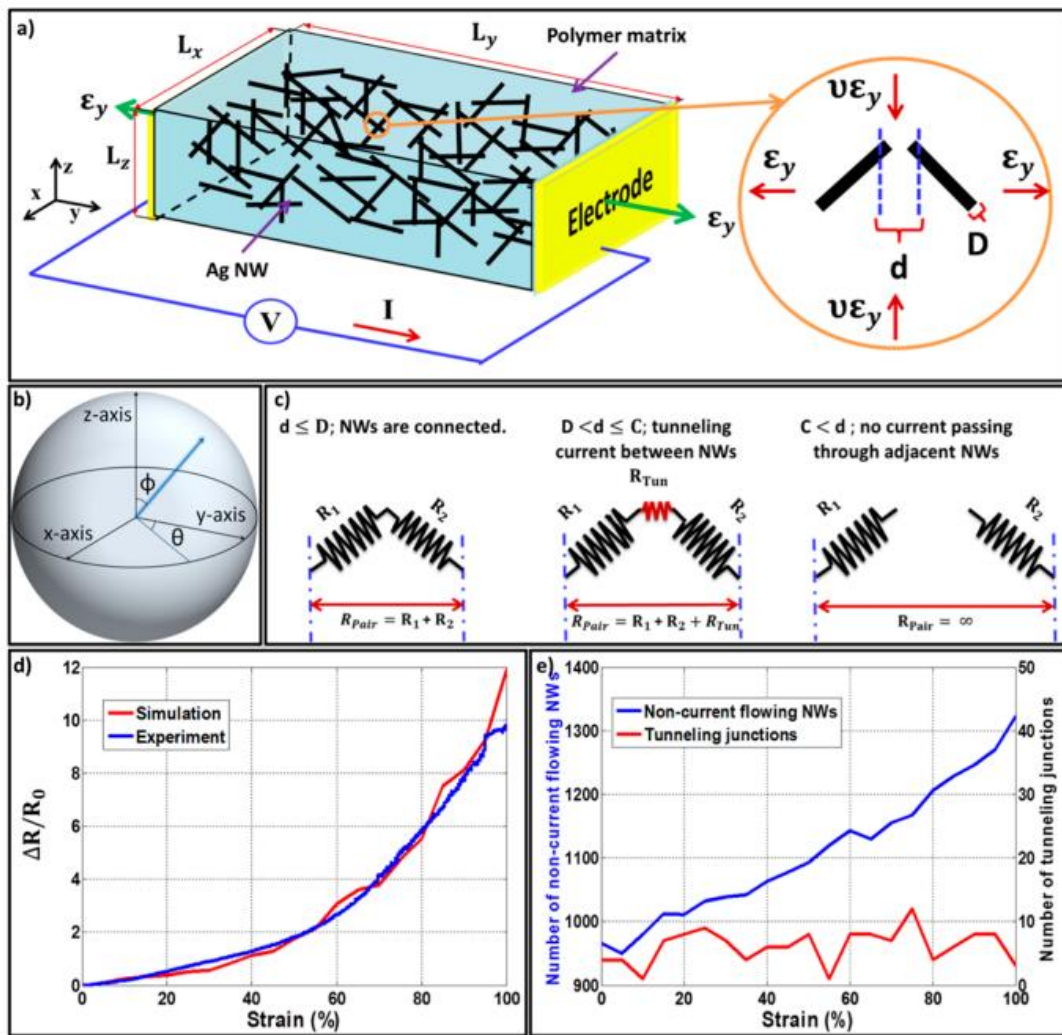


Figure 1.33 : (a) Représentation schématique d'un réseau d'AgNWs dans une matrice de PDMS. (b) coordonnées d'un AgNW dans l'espace. (c) Différentes connexions électriques entre deux AgNWs adjacents en fonction de leur distance de séparation. (d) Variation relative de la résistance en fonction de la contrainte appliquée. (e) nombre de jonctions tunnel et de jonctions déconnectées en fonction de la contrainte appliquée. Adapté de Amjadi et al., 2014.¹¹⁴

Un capteur de déformation basé sur un réseau de percolation de flocons de graphène présente une alternative prometteuse aux jauges conventionnelles combinant des facteurs de jauge élevés avec une production à faible coût¹¹¹. Le procédé de revêtement par pulvérisation des flocons de graphène est un procédé de dépôt efficace permettant un dépôt contrôlé, à faible coût et compatible avec une grande variété de substrats. Une sensibilité de 150 a ainsi pu être obtenue pour une déformation inférieure à 2 %. Le facteur de jauge s'est avéré être dépendant de la résistance des capteurs qui dépend elle-même de la morphologie du réseau de graphène. Un modèle en accord avec les résultats expérimentaux a permis d'expliquer la dépendance de la

sensibilité par rapport à la morphologie. Comme expliqué précédemment, la déformation cause la rupture des chemins de conduction entre les flocons de graphène voisins ce qui entraîne l'augmentation résistance relative ($\Delta R/R_0$). Cette augmentation de résistance relative devient plus importante lorsque le nombre de voies de percolation diminue en raison de la réduction de la conduction parallèle. Ainsi, les dispositifs avec une densité de flocons de graphène plus faible présentent un facteur de jauge plus élevé.

Un mécanisme similaire a été identifié pour un capteur de contrainte hautement extensible fabriqué à partir d'un composite de graphène froissé et de nanocellulose¹²³. Ce composite appelé nanopapier est intégré à une matrice élastomère pour atteindre une extensibilité jusqu'à 100%. La piézoélectricité intrinsèque du graphène a déjà été montrée^{139,140}, cependant les mailles hexagonales de graphène se fracturent pour une déformation de seulement 7 %¹³⁹. Ainsi, les propriétés piézoélectriques du graphène peuvent être négligées devant le mécanisme de déconnexion lors d'une déformation de 100 %. L'addition de nanocellulose permet d'améliorer significativement la force mécanique du nanopapier par rapport à un film de graphène pur sans nanocellulose, qui a tendance à se fissurer et à se délaminer. Les capteurs à haute déformation basés un composite nanopapier graphène-cellulose extensible présente un facteur de jauge de 7,1 à 100% de déformation.

3.3.4. Propagation de fissure

Les fissures prennent naissance et se propagent dans des films minces cassants déposés sur des couches de polymère souple pouvant être fortement étirés⁴. Les fissures sont initiées dans les zones où la contrainte est élevée afin de libérer la contrainte créée. L'étirement conduit à l'élargissement et à l'allongement des microfissures dans les films minces, limitant de manière critique la conduction électrique à travers les films minces en raison de la séparation des nanoparticules ou des nanofils aux bords des microfissures. Ce mécanisme a été utilisé pour développer des capteurs de contrainte flexibles très sensibles à base de films de nanoparticules de platine¹⁴¹, CNTs¹¹³, de nanoparticules d'argent (Ag-NPs)¹⁴², de nanofils d'or (Au-NWs)¹², de films minces de graphène^{118,143} et dioxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)¹⁴⁴.

La Figure 1.34 schématise l'élargissement des microfissures dans un assemblage d'Ag-NPs sur un substrat PDMS et la variation de la résistance induite au cours de la déformation¹⁴². Le changement de résistance électrique est attribué à l'élargissement des microfissures initiales ainsi qu'à la création de nouvelles microfissures au cours du processus d'allongement, observés en MEB. Le facteur de jauge de ce type de capteurs reste néanmoins relativement faible et non linéaire avec un facteur de jauge maximal égal à 2,05 pour une déformation $\epsilon = 20\%$.

L'alignement de nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNTs, pour Single-Walled Carbon Nanotubes) en film mince a été réalisé pour la fabrication de capteur de déformation à haute déformabilité¹¹³. Les SWCNTs se déforment d'une manière similaire à la déformation structurelle d'un fromage à effiloche lorsqu'ils sont étirés orthogonalement à leur direction d'alignement (Figure 1.34). Comme précédemment, le facteur de jauge est faible et non linéaire. Les facteurs de jauge calculés sont 0,82 (entre 0 et 40 % de déformation) et 0,06 (entre 60 et 200 % de déformation), ces valeurs sont inférieures aux facteurs de jauge des capteurs de déformation conventionnels. Néanmoins, le capteur de déformation peut mesurer et résister à une déformation jusqu'à 280 % contre 5 % pour des capteurs métalliques conventionnels, avec une durabilité élevée (10 000 cycles à 150 % de déformation) et une réponse rapide (14 ms de temps de retard).

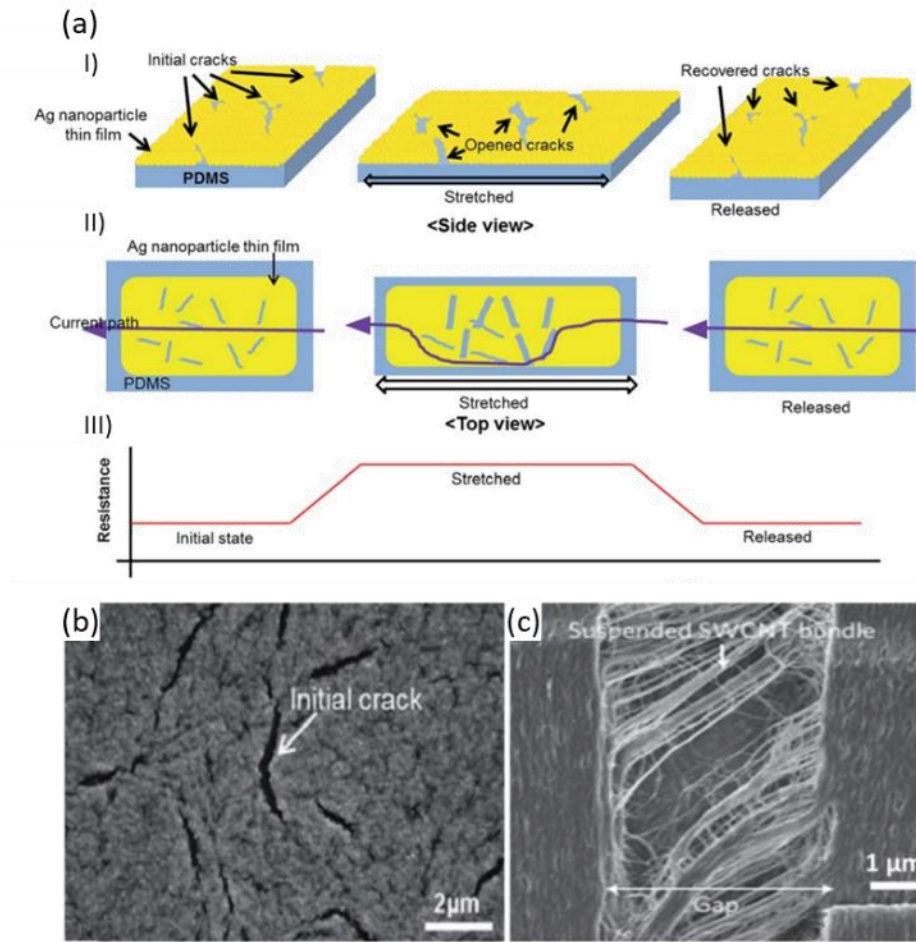


Figure 1.34 : (a) et (b) Schématisation et image MEB de l'apparition de fissures dans un assemblage de nanoparticules d'argent lors d'une déformation. Adapté de Lee et al., 2014.¹⁴² (c) Image MEB d'une fissure dans un assemblage de nanotubes de carbone. Adapté de Yamada et al., 2011.¹¹³

3.3.5. Effet tunnel

Le passage d'un électron à travers une barrière isolante est appelé transport par effet tunnel. Dans un assemblage de nanoparticules conductrices, la conduction électronique se produit par effet tunnel entre nanoparticules et le courant du tunnel diminue exponentiellement avec l'augmentation de la largeur de la barrière isolante^{145,146}. Cette dépendance exponentielle fournit un mécanisme de détection sensible lors d'une action modifiant la largeur de cette barrière. Lors de la déformation du substrat, la distance interparticulaire et l'épaisseur de la barrière isolante sont modifiées, ce qui résulte en une variation de la résistance du capteur. Ce mécanisme est différent du mécanisme de déconnexion où plusieurs jonctions connectées sont complètement séparées en raison du

glissement des nanomatériaux rigides à l'intérieur des matrices polymères. La distance de coupure (C) de l'effet tunnel dépend de nombreux facteurs comme la nature du matériau conducteur, du milieu isolant et des procédés de fabrication. Par exemple, la distance de coupure de l'effet tunnel pour des jonctions de nanofils d'argent (AgNWs) séparés par du PDMS (AgNWs-PDMS-AgNWs) est de 150,58 nm¹¹⁴ alors que la distance de coupure pour une jonction de nanotubes de carbone (CNT) séparés par différents polymères (CNT-polymère-CNT) est comprise entre 1 et 1,18 nm¹⁴⁷. L'effet tunnel a donc lieu pour de faibles variations de distance entre les nanoparticules de telle sorte que les électrons puissent passer à travers la matrice polymère et former une jonction conductrice quantique.

Un capteur de déformation a été fabriqué à partir d'un nanocomposite formé d'une matrice polymère chargée de nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNTs, pour Multi-Walled Carbon Nanotubes) (Figure 1.35)¹⁴⁸. Il repose sur un triple effet de piézorésistivité intrinsèque des nanotubes de carbone, sur l'effet tunnel et un mécanisme de déconnection pour des fortes déformations. A faible déformation, le changement de résistance est dominé par l'effet tunnel entre les MWNTCs voisins, plutôt que par le mécanisme de déconnection. Enfin, pour les cas de faibles charges en CNT, une piézorésistivité faible et non linéaire est identifiée numériquement et expérimentalement, la variation de la résistance peut alors s'expliquer qualitativement par l'effet tunnel. Les facteurs de jauge de ces capteurs sont plus élevés que ceux des capteurs métalliques classiques. Lorsque la charge en CNT s'approche du seuil de percolation, le facteur de jauge des capteurs polymère / CNT augmente considérablement. Un facteur de jauge d'environ 16 a été obtenu pour une charge de 1,0 % en poids de CNTs. De façon générale, les facteurs de jauge des capteurs de déformation à base de CNTs sont supérieurs aux facteurs de jauge des capteurs conventionnels, mais restent relativement faibles¹⁴⁶.

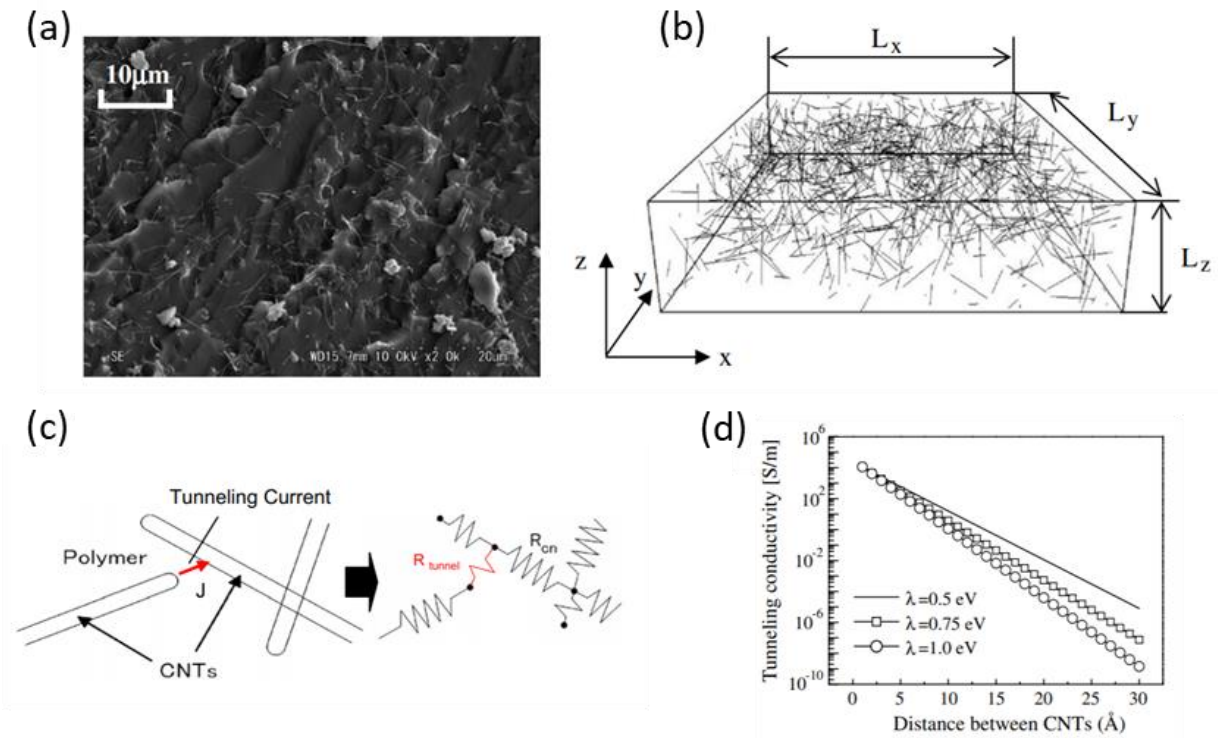


Figure 1.35 : (a) Image MEB de la surface du nanocomposite CNTs-polymère, (b) représentation schématique 3D de la percolation des CNTs, (c) modélisation de l'effet tunnel dans le réseau de CNTs (d) modélisation de la variation de la conductivité par effet tunnel en fonction de la distance entre les CNTs. Adapté de Hu et al., 2008.¹⁴⁸

L'effet tunnel est également le phénomène sur lequel repose la majorité des capteurs de déformations à base de nanoparticules^{8,11,124,125,145,149,150}. L'utilisation de NPs permet d'atteindre des valeurs de facteur de jauge plus élevées, mais avec une déformabilité maximale plus faible. Plusieurs capteurs de déformation à base d'un film fin de nanoparticules d'or fonctionnalisées par un ligand non conducteur ont été fabriqués^{8,11,115,124,145}. Contrairement au mécanisme de déconnection, les nanoparticules ne sont jamais en contact les unes avec les autres car elles sont protégées par un ligand organique et il n'y a pas de glissement des nanoparticules car il n'y a pas de matrice polymère, les NPs sont assemblées directement sur un substrat. Les capteurs exploitent la dépendance exponentielle de la résistance tunnel en fonction de la séparation des NPs. Leurs sensibilités (facteur de jauge) sont de deux ordres de grandeur supérieure (g entre 30 et 200) à celle des jauges à feuille métallique conventionnelles. Puyoo *et al.* ont également montré qu'il était possible d'obtenir un capteur de déformation basé sur le principe de l'effet tunnel avec des nanoparticules métalliques avec une couche d'oxyde métallique jouant le rôle de barrière tunnel¹⁵⁰. L'un des principaux avantages de la méthode développée est la facilité de fabrication, en

effet les nanoparticules métalliques et la couche d'oxyde métallique sont toutes deux élaborées par « Atomic Layer Deposition » sur un substrat souple.

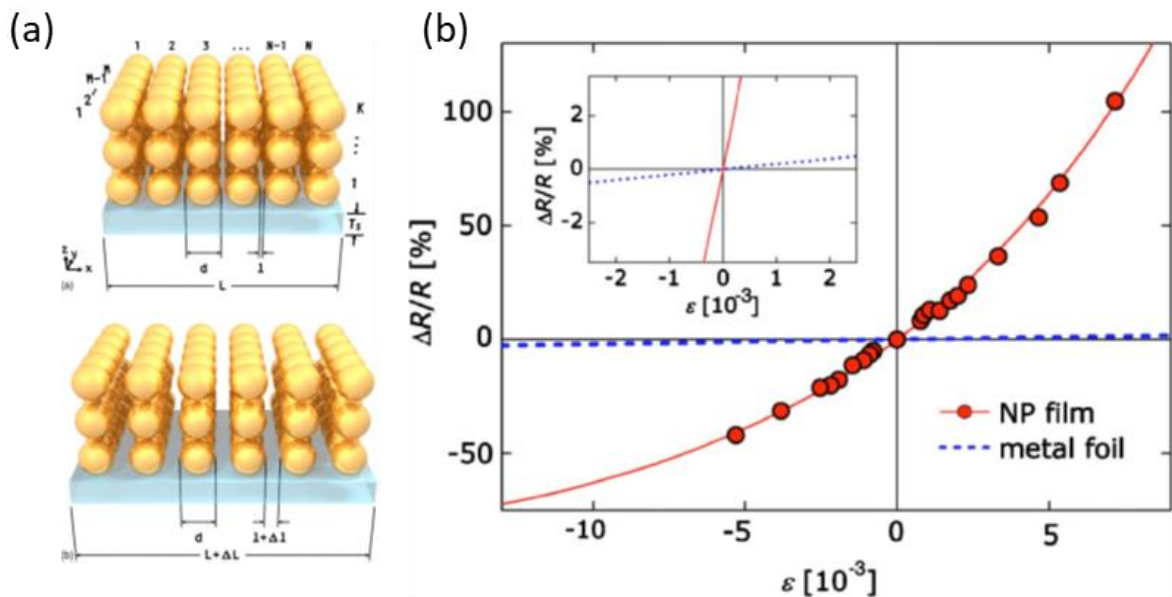


Figure 1.36 : (a) Illustration schématique de la géométrie du film de NP lorsque le film non contraint (haut) est soumis à une contrainte mécanique le long de la direction x (bas). Dans ce modèle, la déformation est principalement causée par des changements de distance interparticulaire. (b) Variation relative de la résistance en fonction de la déformation pour un film de GNPs de diamètre 18 nm fonctionnalisées avec le 4-nitrothiophénol (en rouge) et pour un capteur métallique conventionnel (en bleu). Adapté de Herrmann et al., 2007.¹⁴⁵

En conclusion, les capteurs de type capacitif possèdent des avantages évidents : linéarité, extensibilité et faible hystérésis, mais souffrent de très faibles sensibilités ($g \leq 1$). De plus, la réponse capacitive peut être imprévisible en raison des chevauchements instables entre les zones capacitives et l'interaction capacitive avec le corps humain^{4,127-129,134}. Les capteurs de contrainte de type résistif (piézorésistif, déconnection, effet tunnel) possèdent des sensibilités très élevées ($g > 100$) mais répondent généralement à une contrainte élevée avec une hystérésis et une non-linéarité élevées^{114,126,136,149}. A faible déformation en revanche, les capteurs résistifs peuvent afficher une excellente linéarité, une faible hystérésis et une bonne stabilité en déformation dynamique.

Références

- (1) Nicolas, L.; Joël, A.; Jean-Pascal, C.; Gilles, D.; Jacques, D.; Elisabeth, D.-G.; Guy, H.; Vincent, L.; Daniel, M.; Serge, M.; Liviu, N.; Claude, P.; Jean-Claude, P.; Laurent, R.; Isabelle, S.; Patrice, S.; Jean-Louis, S.; Ronan, S.; Marie-Noëlle, S.; Laurent, V. 08 Micro et nano-technologies, électronique, photonique, électromagnétisme, énergie électrique. **2010**, 18.
- (2) Wu, S.; Peng, S.; Yu, Y.; Wang, C.-H. Strategies for Designing Stretchable Strain Sensors and Conductors. *Advanced Materials Technologies* **2020**, 5 (2), 1900908. <https://doi.org/10.1002/admt.201900908>.
- (3) Liu, Y.; Pharr, M.; Salvatore, G. A. Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring. *ACS Nano* **2017**, 11 (10), 9614–9635. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04898>.
- (4) Amjadi, M.; Kyung, K.-U.; Park, I.; Sitti, M. Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26 (11), 1678–1698. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504755>.
- (5) Gong, S.; Cheng, W. One-Dimensional Nanomaterials for Soft Electronics. *Advanced Electronic Materials* **2017**, 3 (3), 1600314. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600314>.
- (6) Zhao, S.; Li, J.; Cao, D.; Zhang, G.; Li, J.; Li, K.; Yang, Y.; Wang, W.; Jin, Y.; Sun, R.; Wong, C.-P. Recent Advancements in Flexible and Stretchable Electrodes for Electromechanical Sensors: Strategies, Materials, and Features. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9 (14), 12147–12164. <https://doi.org/10.1021/acsam.6b13800>.
- (7) Choi, S.; Han, S. I.; Kim, D.; Hyeon, T.; Kim, D.-H. High-Performance Stretchable Conductive Nanocomposites: Materials, Processes, and Device Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48 (6), 1566–1595. <https://doi.org/10.1039/C8CS00706C>.
- (8) Segev-Bar, M.; Haick, H. Flexible Sensors Based on Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, 7 (10), 8366–8378. <https://doi.org/10.1021/nn402728g>.
- (9) Akinwande, D.; Petrone, N.; Hone, J. Two-Dimensional Flexible Nanoelectronics. *Nat Commun* **2014**, 5 (1), 5678. <https://doi.org/10.1038/ncomms6678>.
- (10) Yao, S.; Zhu, Y. Nanomaterial-Enabled Stretchable Conductors: Strategies, Materials and Devices. *Advanced Materials* **2015**, 27 (9), 1480–1511. <https://doi.org/10.1002/adma.201404446>.
- (11) Segev-Bar, M.; Landman, A.; Nir-Shapira, M.; Shuster, G.; Haick, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (12), 5531–5541. <https://doi.org/10.1021/am400757q>.
- (12) Gong, S.; Lai, D. T. H.; Su, B.; Si, K. J.; Ma, Z.; Yap, L. W.; Guo, P.; Cheng, W. Highly Stretchy Black Gold E-Skin Nanopatches as Highly Sensitive Wearable Biomedical Sensors. *Advanced Electronic Materials* **2015**, 1 (4), 1400063. <https://doi.org/10.1002/aelm.201400063>.
- (13) Ekinci, D. *Chemical Biology*; **2012**. <https://doi.org/10.5772/2625>.

- (14) Link, S.; El-Sayed, M. A. Shape and Size Dependence of Radiative, Non-Radiative and Photothermal Properties of Gold Nanocrystals. *International Reviews in Physical Chemistry* **2000**, 19 (3), 409–453. <https://doi.org/10.1080/01442350050034180>.
- (15) G. Hinman, J.; J. Stork, A.; A. Varnell, J.; A. Gewirth, A.; J. Murphy, C. Seed Mediated Growth of Gold Nanorods: Towards Nanorod Matryoshkas. *Faraday Discussions* **2016**, 191 (0), 9–33. <https://doi.org/10.1039/C6FD00145A>.
- (16) Delclos, T.; Aimé, C.; Pouget, E.; Brizard, A.; Huc, I.; Delville, M.-H.; Oda, R. Individualized Silica Nanohelices and Nanotubes: Tuning Inorganic Nanostructures Using Lipidic Self-Assemblies. *Nano Lett.* **2008**, 8 (7), 1929–1935. <https://doi.org/10.1021/nl080664n>.
- (17) Wang, J.; Wang, W.; Sun, P.; Yuan, Z.; Li, B.; Jin, Q.; Ding, D.; Chen, T. Hierarchically Helical Mesostuctured Silica Nanofibers Templated by Achiral Cationic Surfactant. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16 (42), 4117. <https://doi.org/10.1039/b609243h>.
- (18) Krupke, R.; Linden, S.; Rapp, M.; Henrich, F. Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (11), 1468–1470. <https://doi.org/10.1002/adma.200600134>.
- (19) Sudha, P. N.; Sangeetha, K.; Vijayalakshmi, K.; Barhoum, A. Nanomaterials History, Classification, Unique Properties, Production and Market. In *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*; Elsevier, **2018**; pp 341–384. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00012-9>.
- (20) Murphy, C. J.; Sau, T. K.; Gole, A. M.; Orendorff, C. J.; Gao, J.; Gou, L.; Hunyadi, S. E.; Li, T. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109 (29), 13857–13870. <https://doi.org/10.1021/jp0516846>.
- (21) Wei, C.; Liu, Q. Shape-, Size-, and Density-Tunable Synthesis and Optical Properties of Copper Nanoparticles. *CrystEngComm* **2017**, 19 (24), 3254–3262. <https://doi.org/10.1039/C7CE00750G>.
- (22) Bratlie, K. M.; Lee, H.; Komvopoulos, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Platinum Nanoparticle Shape Effects on Benzene Hydrogenation Selectivity. *Nano Lett.* **2007**, 7 (10), 3097–3101. <https://doi.org/10.1021/nl0716000>.
- (23) Sun, Y.; Gray, S. K.; Peng, S. Surface Chemistry: A Non-Negligible Parameter in Determining Optical Properties of Small Colloidal Metal Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (25), 11814. <https://doi.org/10.1039/c1cp20265k>.
- (24) Roduner, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (7), 583. <https://doi.org/10.1039/b502142c>.
- (25) Kaur, I.; Ellis, L.-J.; Romer, I.; Tantra, R.; Carriere, M.; Allard, S.; Mayne-L’Hermite, M.; Minelli, C.; Unger, W.; Potthoff, A.; Rades, S.; Valsami-Jones, E. Dispersion of Nanomaterials in Aqueous Media: Towards Protocol Optimization. *J Vis Exp* **2017**, No. 130. <https://doi.org/10.3791/56074>.
- (26) Chukwuocha, E. O.; Onyeaju, M. C.; Harry, T. S. T. Theoretical Studies on the Effect of Confinement on Quantum Dots Using the Brus Equation. **2012**, 2012. <https://doi.org/10.4236/wjcmp.2012.22017>.

- (27) Brus, L. E. Electron–Electron and Electron-hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites: The Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State. *The Journal of Chemical Physics* **1984**, 80 (9), 4403–4409. <https://doi.org/10.1063/1.447218>.
- (28) Sumanth Kumar, D.; Jai Kumar, B.; Mahesh, H. M. Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Elsevier, 2018; pp 59–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8>.
- (29) Pashley, R. M.; Karaman, M. E. *Applied Colloid and Surface Chemistry: Pashley/Applied Colloid and Surface Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2004. <https://doi.org/10.1002/0470014709>.
- (30) Israelachvili, J. N. Van Der Waals Forces between Particles and Surfaces. In *Intermolecular and Surface Forces*; Elsevier, 2011; pp 253–289. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-391927-4.10013-1>.
- (31) Hamaker, H. C. The London—van Der Waals Attraction between Spherical Particles. *Physica* **1937**, 4 (10), 1058–1072. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80203-7](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80203-7).
- (32) Elimelech, M.; Gregory, J.; Jia, X.; Williams, R. A. Electrical Properties of Interfaces. In *Particle Deposition & Aggregation*; Elsevier, 1995; pp 9–32. <https://doi.org/10.1016/B978-075067024-1/50002-9>.
- (33) Li, Q.; Jonas, U.; Zhao, X. S.; Kappl, M. The forces at work in colloidal self-assembly: a review on fundamental interactions between colloidal particles. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* **2008**, 3 (3), 255–268. <https://doi.org/10.1002/apj.144>.
- (34) Derjaguin, B.; Landau, L. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Progress in Surface Science* **1993**, 43 (1–4), 30–59. [https://doi.org/10.1016/0079-6816\(93\)90013-L](https://doi.org/10.1016/0079-6816(93)90013-L).
- (35) Verwey, E. J. W. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. 6.
- (36) Leckband, D.; Israelachvili, J. Intermolecular Forces in Biology. *Quarterly Reviews of Biophysics* **2001**, 34 (2), 105–267. <https://doi.org/10.1017/S0033583501003687>.
- (37) Shaw, D. J. Colloid Stability. In *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*; Elsevier, **1992**; pp 210–243. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-050910-5.50012-8>.
- (38) Leite, F. L.; Bueno, C. C.; Da Róz, A. L.; Ziemath, E. C.; Oliveira, O. N. Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy. *Int J Mol Sci* **2012**, 13 (10), 12773–12856. <https://doi.org/10.3390/ijms131012773>.
- (39) Akpınar, B.; Fielding, L. A.; Cunningham, V. J.; Ning, Y.; Mykhaylyk, O. O.; Fowler, P. W.; Armes, S. P. Determining the Effective Density and Stabilizer Layer Thickness of Sterically Stabilized Nanoparticles. *Macromolecules* **2016**, 49 (14), 5160–5171. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00987>.
- (40) Alswieleh, A. M.; Cheng, N.; Canton, I.; Ustbas, B.; Xue, X.; Ladmiral, V.; Xia, S.; Ducker, R. E.; El Zubir, O.; Cartron, M. L.; Hunter, C. N.; Leggett, G. J.; Armes, S. P. Zwitterionic Poly(Amino Acid Methacrylate) Brushes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (26), 9404–9413. <https://doi.org/10.1021/ja503400r>.

- (41) Chen, W.-L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C. K. 50th Anniversary Perspective : Polymer Brushes: Novel Surfaces for Future Materials. *Macromolecules* **2017**, 50 (11), 4089–4113. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00450>.
- (42) Dumont, E. L. P.; Belmas, H.; Hess, H. Observing the Mushroom-to-Brush Transition for Kinesin Proteins. *Langmuir* **2013**, 29 (49), 15142–15145. <https://doi.org/10.1021/la4030712>.
- (43) Wu, T.; Efimenko, K.; Genzer, J. Combinatorial Study of the Mushroom-to-Brush Crossover in Surface Anchored Polyacrylamide. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (32), 9394–9395. <https://doi.org/10.1021/ja027412n>.
- (44) Fritz, G.; Schädler, V.; Willenbacher, N.; Wagner, N. J. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. *Langmuir* **2002**, 18 (16), 6381–6390. <https://doi.org/10.1021/la015734j>.
- (45) 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. *Advanced Materials* **2003**, 15 (5), 353–389. <https://doi.org/10.1002/adma.200390087>.
- (46) Amjadi, M.; Turan, M.; Clementson, C. P.; Sitti, M. Parallel Microcracks-Based Ultrasensitive and Highly Stretchable Strain Sensors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8 (8), 5618–5626. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12588>.
- (47) Xia, Y.; Whitesides, G. M. Soft Lithography. *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, 37 (5), 550–575. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980316\)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980316)37:5<550::AID-ANIE550>3.0.CO;2-G).
- (48) Klabunde, K. J. Introduction to Nanotechnology. In *Nanoscale Materials in Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2002; pp 1–13. <https://doi.org/10.1002/0471220620.ch1>.
- (49) Gates, B.; Mayers, B.; Cattle, B.; Xia, Y. Synthesis and Characterization of Uniform Nanowires of Trigonal Selenium. *Advanced Functional Materials* **2002**, 12 (3), 219–227. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200203\)12:3<219::AID-ADFM219>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200203)12:3<219::AID-ADFM219>3.0.CO;2-U).
- (50) Jun, Y.; Choi, J.; Cheon, J. Shape Control of Semiconductor and Metal Oxide Nanocrystals through Nonhydrolytic Colloidal Routes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (21), 3414–3439. <https://doi.org/10.1002/anie.200503821>.
- (51) Halder, A.; Ravishankar, N. Ultrafine Single-Crystalline Gold Nanowire Arrays by Oriented Attachment. *Advanced Materials* **2007**, 19 (14), 1854–1858. <https://doi.org/10.1002/adma.200602325>.
- (52) Wang, F.; Dong, A.; Buhro, W. E. Solution–Liquid–Solid Synthesis, Properties, and Applications of One-Dimensional Colloidal Semiconductor Nanorods and Nanowires. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (18), 10888–10933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00701>.
- (53) Wang, F.; Yu, H.; Jeong, S.; Pietryga, J. M.; Hollingsworth, J. A.; Gibbons, P. C.; Buhro, W. E. The Scaling of the Effective Band Gaps in Indium–Arsenide Quantum Dots and Wires. *ACS Nano* **2008**, 2 (9), 1903–1913. <https://doi.org/10.1021/nn800356z>.

- (54) Sun, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Herricks, T.; Xia, Y. Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO₃ with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone). *Chem. Mater.* **2002**, 14 (11), 4736–4745. <https://doi.org/10.1021/cm020587b>.
- (55) Jun, Y.; Casula, M. F.; Sim, J.-H.; Kim, S. Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A. P. Surfactant-Assisted Elimination of a High Energy Facet as a Means of Controlling the Shapes of TiO₂ Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (51), 15981–15985. <https://doi.org/10.1021/ja0369515>.
- (56) Manna, L.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (51), 12700–12706. <https://doi.org/10.1021/ja003055+>.
- (57) Li, M.; Schnablegger, H.; Mann, S. Coupled Synthesis and Self-Assembly of Nanoparticles to Give Structures with Controlled Organization. *Nature* **1999**, 402 (6760), 393–395. <https://doi.org/10.1038/46509>.
- (58) Murphy, C. J.; Jana, N. R. Controlling the Aspect Ratio of Inorganic Nanorods and Nanowires. *Advanced Materials* **2002**, 14 (1), 80–82. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020104\)14:1<80::AID-ADMA80>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020104)14:1<80::AID-ADMA80>3.0.CO;2-#).
- (59) Yu, Y.; Qiu, H.; Wu, X.; Li, H.; Li, Y.; Sakamoto, Y.; Inoue, Y.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Che, S. Synthesis and Characterization of Silica Nanotubes with Radially Oriented Mesopores. *Advanced Functional Materials* **2008**, 18 (4), 541–550. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700593>.
- (60) Yin, Y.; Lu, Y.; Xia, Y. Assembly of Monodispersed Spherical Colloids into One-Dimensional Aggregates Characterized by Well-Controlled Structures and Lengths. *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (4), 987–989. <https://doi.org/10.1039/B009606G>.
- (61) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Amiens, C.; Ressler, L. Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (30), 14494–14499. <https://doi.org/10.1021/jp202166s>.
- (62) Yu; Chang, S.-S.; Lee, C.-L.; Wang, C. R. C. Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101 (34), 6661–6664. <https://doi.org/10.1021/jp971656q>.
- (63) El-Sayed, M. A. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34 (4), 257–264. <https://doi.org/10.1021/ar960016n>.
- (64) Kim, F.; Song, J. H.; Yang, P. Photochemical Synthesis of Gold Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124 (48), 14316–14317. <https://doi.org/10.1021/ja028110o>.
- (65) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Wet Chemical Synthesis of Silver Nanorods and Nanowires of Controllable Aspect Ratio. *Chem. Commun.* **2001**, No. 7, 617–618. <https://doi.org/10.1039/b100521i>.

- (66) Huang, L. M.; Wang, H. T.; Wang, Z. B.; Mitra, A.; Bozhilov, K. N.; Yan, Y. S. Nanowire Arrays Electrodeposited from Liquid Crystalline Phases. *Advanced Materials* **2002**, 14 (1), 61–64. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020104\)14:1<61::AID-ADMA61>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020104)14:1<61::AID-ADMA61>3.0.CO;2-Y).
- (67) Singh, L. P.; Bhattacharyya, S. K.; Kumar, R.; Mishra, G.; Sharma, U.; Singh, G.; Ahalawat, S. Sol-Gel Processing of Silica Nanoparticles and Their Applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **2014**, 214, 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>.
- (68) Jin, H.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Terasaki, O.; Inoue, Y.; Sakamoto, K.; Nakanishi, T.; Ariga, K.; Che, S. Control of Morphology and Helicity of Chiral Mesoporous Silica. *Advanced Materials* **2006**, 18 (5), 593–596. <https://doi.org/10.1002/adma.200502038>.
- (69) Che, S.; Liu, Z.; Ohsuna, T.; Sakamoto, K.; Terasaki, O.; Tatsumi, T. Synthesis and Characterization of Chiral Mesoporous Silica. *Nature* **2004**, 429 (6989), 281–284. <https://doi.org/10.1038/nature02529>.
- (70) Yang, Y.; Suzuki, M.; Owa, S.; Shirai, H.; Hanabusa, K. Control of Mesoporous Silica Nanostructures and Pore-Architectures Using a Thickener and a Gelator. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (3), 581–587. <https://doi.org/10.1021/ja064240b>.
- (71) Oda, R.; Huc, I.; Schmutz, M.; Candau, S. J.; MacKintosh, F. C. Tuning Bilayer Twist Using Chiral Counterions. **1999**, 399, 4.
- (72) Hammond, P. T. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. *Advanced Materials* **2004**, 16 (15), 1271–1293. <https://doi.org/10.1002/adma.200400760>.
- (73) Chen, J.; Huang, Y.; Kannan, P.; Zhang, L.; Lin, Z.; Zhang, J.; Chen, T.; Guo, L. Flexible and Adhesive Surface Enhance Raman Scattering Active Tape for Rapid Detection of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables. *Anal. Chem.* **2016**, 88 (4), 2149–2155. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03735>.
- (74) Xu, L.; Zhao, S.; Ma, W.; Wu, X.; Li, S.; Kuang, H.; Wang, L.; Xu, C. Multigaps Embedded Nanoassemblies Enhance In Situ Raman Spectroscopy for Intracellular Telomerase Activity Sensing. *Advanced Functional Materials* **2016**, 26 (10), 1602–1608. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504587>.
- (75) Li, A.; Tang, L.; Song, D.; Song, S.; Ma, W.; Xu, L.; Kuang, H.; Wu, X.; Liu, L.; Chen, X.; Xu, C. A SERS-Active Sensor Based on Heterogeneous Gold Nanostar Core–Silver Nanoparticle Satellite Assemblies for Ultrasensitive Detection of Aflatoxin B1. *Nanoscale* **2016**, 8 (4), 1873–1878. <https://doi.org/10.1039/C5NR08372A>.
- (76) Pankhurst, Q. A.; Connolly, J.; Jones, S. K.; Dobson, J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2003**, 36 (13), R167–R181. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>.
- (77) Choi, S.; Lee, H.; Ghaffari, R.; Hyeon, T.; Kim, D.-H. Recent Advances in Flexible and Stretchable Bio-Electronic Devices Integrated with Nanomaterials. *Advanced Materials* **2016**, 28 (22), 4203–4218. <https://doi.org/10.1002/adma.201504150>.
- (78) Chen, G.; Seo, J.; Yang, C.; Prasad, P. N. Nanochemistry and Nanomaterials for Photovoltaics. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (21), 8304–8338. <https://doi.org/10.1039/C3CS60054H>.

- (79) Jariwala, D.; Sangwan, V. K.; Lauhon, L. J.; Marks, T. J.; Hersam, M. C. Carbon Nanomaterials for Electronics, Optoelectronics, Photovoltaics, and Sensing. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (7), 2824–2860. <https://doi.org/10.1039/C2CS35335K>.
- (80) Tong, H.; Ouyang, S.; Bi, Y.; Umezawa, N.; Oshikiri, M.; Ye, J. Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials* **2012**, 24 (2), 229–251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.
- (81) Blell, R.; Lin, X.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Pauly, M.; Felix, O.; Decher, G. Generating In-Plane Orientational Order in Multilayer Films Prepared by Spray-Assisted Layer-by-Layer Assembly. *ACS Nano* **2017**, 11 (1), 84–94. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04191>.
- (82) Liu, J.-W.; Liang, H.-W.; Yu, S.-H. Macroscopic-Scale Assembled Nanowire Thin Films and Their Functionalities. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (8), 4770–4799. <https://doi.org/10.1021/cr200347w>.
- (83) Wang, B.; Ma, Y.; Li, N.; Wu, Y.; Li, F.; Chen, Y. Facile and Scalable Fabrication of Well-Aligned and Closely Packed Single-Walled Carbon Nanotube Films on Various Substrates. *Advanced Materials* **2010**, 22 (28), 3067–3070. <https://doi.org/10.1002/adma.201000705>.
- (84) Sarker, B. K.; Shekhar, S.; Khondaker, S. I. Semiconducting Enriched Carbon Nanotube Aligned Arrays of Tunable Density and Their Electrical Transport Properties. *ACS Nano* **2011**, 5 (8), 6297–6305. <https://doi.org/10.1021/nn201314t>.
- (85) Hangarter, C. M.; Rheem, Y.; Yoo, B.; Yang, E.-H.; Myung, N. V. Hierarchical Magnetic Assembly of Nanowires. *Nanotechnology* **2007**, 18 (20), 205305. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/20/205305>.
- (86) Shklyarevskiy, I. O.; Jonkheijm, P.; Christianen, P. C. M.; Schenning, A. P. H. J.; Del Guerzo, A.; Desvergne, J.-P.; Meijer, E. W.; Maan, J. C. Magnetic Alignment of Self-Assembled Anthracene Organogel Fibers. *Langmuir* **2005**, 21 (6), 2108–2112. <https://doi.org/10.1021/la047166o>.
- (87) Jin, L.; Bower, C.; Zhou, O. Alignment of Carbon Nanotubes in a Polymer Matrix by Mechanical Stretching. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73 (9), 1197–1199. <https://doi.org/10.1063/1.122125>.
- (88) Yang, P.; Kim, F. Langmuir–Blodgett Assembly of One-Dimensional Nanostructures. *ChemPhysChem* **2002**, 3 (6), 503–506. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20020617\)3:6<503::AID-CPHC503>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20020617)3:6<503::AID-CPHC503>3.0.CO;2-U).
- (89) Duan, S.; Niu, Q.; Wei, J.; He, J.; Yin, Y.; Zhang, Y. Water-Bath Assisted Convective Assembly of Aligned Silver Nanowire Films for Transparent Electrodes. *Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17 (12), 8106–8112. <https://doi.org/10.1039/C4CP05989A>.
- (90) Chen, K.; Stoianov, S. V.; Bangerter, J.; Robinson, H. D. Restricted Meniscus Convective Self-Assembly. *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 344 (2), 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.01.010>.
- (91) Denkov, N.; Veleev, O.; Kralchevski, P.; Ivanov, I.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates. *Langmuir* **1992**, 8 (12), 3183–3190. <https://doi.org/10.1021/la00048a054>.

- (92) Denkov, N. D.; Velev, O. D.; Kralchevsky, P. A.; Ivanov, I. B.; Yoshimura, H.; Nagayama, K. Two-Dimensional Crystallization. *Nature* **1993**, 361 (6407), 26–26. <https://doi.org/10.1038/361026a0>.
- (93) Kralchevsky, P. A.; Paunov, V. N.; Ivanov, I. B.; Nagayama, K. Capillary Meniscus Interaction between Colloidal Particles Attached to a Liquid–Fluid Interface. *Journal of Colloid and Interface Science* **1992**, 151 (1), 79–94. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90239-I](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90239-I).
- (94) Kim, J.; Peretti, J.; Lahlil, K.; Boilot, J.-P.; Gacoin, T. Optically Anisotropic Thin Films by Shear-Oriented Assembly of Colloidal Nanorods. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (24), 3295–3300. <https://doi.org/10.1002/adma.201300594>.
- (95) Assad, O.; Leshansky, A. M.; Wang, B.; Stelzner, T.; Christiansen, S.; Haick, H. Spray-Coating Route for Highly Aligned and Large-Scale Arrays of Nanowires. *ACS Nano* **2012**, 6 (6), 4702–4712. <https://doi.org/10.1021/nn204513y>.
- (96) Hu, H.; Pauly, M.; Felix, O.; Decher, G. Spray-Assisted Alignment of Layer-by-Layer Assembled Silver Nanowires: A General Approach for the Preparation of Highly Anisotropic Nano-Composite Films. *Nanoscale* **2017**, 9 (3), 1307–1314. <https://doi.org/10.1039/C6NR08045F>.
- (97) Sekar, S.; Lemaire, V.; Hu, H.; Decher, G.; Pauly, M. Anisotropic Optical and Conductive Properties of Oriented 1D-Nanoparticle Thin Films Made by Spray-Assisted Self-Assembly. *Faraday Discuss.* **2016**, 191, 373–389. <https://doi.org/10.1039/C6FD00017G>.
- (98) Kim, F.; Kwan, S.; Akana, J.; Yang, P. Langmuir–Blodgett Nanorod Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (18), 4360–4361. <https://doi.org/10.1021/ja0059138>.
- (99) Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W.-S.; Dai, H. Langmuir–Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (16), 4890–4891. <https://doi.org/10.1021/ja071114e>.
- (100) Tao, A.; Kim, F.; Hess, C.; Goldberger, J.; He, R.; Sun, Y.; Xia, Y.; Yang, P. Langmuir–Blodgett Silver Nanowire Monolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2003**, 3 (9), 1229–1233. <https://doi.org/10.1021/nl0344209>.
- (101) Whang, D.; Jin, S.; Wu, Y.; Lieber, C. M. Large-Scale Hierarchical Organization of Nanowire Arrays for Integrated Nanosystems. *Nano Lett.* **2003**, 3 (9), 1255–1259. <https://doi.org/10.1021/nl0345062>.
- (102) Tanase, M.; Bauer, L. A.; Hultgren, A.; Silevitch, D. M.; Sun, L.; Reich, D. H.; Searson, P. C.; Meyer, G. J. Magnetic Alignment of Fluorescent Nanowires. *Nano Lett.* **2001**, 1 (3), 155–158. <https://doi.org/10.1021/nl005532s>.
- (103) Hangarter, C. M.; Myung, N. V. Magnetic Alignment of Nanowires. *Chem. Mater.* **2005**, 17 (6), 1320–1324. <https://doi.org/10.1021/cm047955r>.
- (104) Vijayaraghavan, A.; Blatt, S.; Weissenberger, D.; Oron-Carl, M.; Hennrich, F.; Gerthsen, D.; Hahn, H.; Krupke, R. Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices. *Nano Lett.* **2007**, 7 (6), 1556–1560. <https://doi.org/10.1021/nl0703727>.

- (105) Shekhar, S.; Stokes, P.; Khondaker, S. I. Ultrahigh Density Alignment of Carbon Nanotube Arrays by Dielectrophoresis. *ACS Nano* **2011**, 5 (3), 1739–1746. <https://doi.org/10.1021/nn102305z>.
- (106) Freer, E. M.; Grachev, O.; Duan, X.; Martin, S.; Stumbo, D. P. High-Yield Self-Limiting Single-Nanowire Assembly with Dielectrophoresis. *Nature Nanotech* **2010**, 5 (7), 525–530. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.106>.
- (107) Müller, K.-H.; Wei, G.; Raguse, B.; Myers, J. Three-Dimensional Percolation Effect on Electrical Conductivity in Films of Metal Nanoparticles Linked by Organic Molecules. *Phys. Rev. B* **2003**, 68 (15), 155407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.155407>.
- (108) Wang, G.; Wang, C.; Zhang, F.; Yu, X. Electrical Percolation of Nanoparticle-Polymer Composites. *Computational Materials Science* **2018**, 150, 102–106. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.03.051>.
- (109) Schaller, R. R. Moore’s Law: Past, Present and Future. *IEEE Spectrum* **1997**, 34 (6), 52–59. <https://doi.org/10.1109/6.591665>.
- (110) Wagner, S.; Bauer, S. Materials for Stretchable Electronics. *MRS Bulletin* **2012**, 37 (3), 207–213. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.37>.
- (111) Hempel, M.; Nezich, D.; Kong, J.; Hofmann, M. A Novel Class of Strain Gauges Based on Layered Percolative Films of 2D Materials. *Nano Lett.* **2012**, 12 (11), 5714–5718. <https://doi.org/10.1021/nl302959a>.
- (112) Kang, I.; Schulz, M. J.; Kim, J. H.; Shanov, V.; Shi, D. A Carbon Nanotube Strain Sensor for Structural Health Monitoring. *Smart Mater. Struct.* **2006**, 15 (3), 737–748. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/3/009>.
- (113) Yamada, T.; Hayamizu, Y.; Yamamoto, Y.; Yomogida, Y.; Izadi-Najafabadi, A.; Futaba, D. N.; Hata, K. A Stretchable Carbon Nanotube Strain Sensor for Human-Motion Detection. *Nature Nanotech* **2011**, 6 (5), 296–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.36>.
- (114) Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. *ACS Nano* **2014**, 8 (5), 5154–5163. <https://doi.org/10.1021/nn501204t>.
- (115) Sangeetha, N. M.; Decorde, N.; Viallet, B.; Viau, G.; Ressler, L. Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (4), 1935–1940. <https://doi.org/10.1021/jp310077r>.
- (116) Cheng, T.; Zhang, Y.; Lai, W.-Y.; Huang, W. Stretchable Thin-Film Electrodes for Flexible Electronics with High Deformability and Stretchability. *Advanced Materials* **2015**, 27 (22), 3349–3376. <https://doi.org/10.1002/adma.201405864>.
- (117) Luo, S.; Liu, T. SWCNT/Graphite Nanoplatelet Hybrid Thin Films for Self-Temperature-Compensated, Highly Sensitive, and Extensible Piezoresistive Sensors. *Adv. Mater.* **2013**, 25 (39), 5650–5657. <https://doi.org/10.1002/adma.201301796>.
- (118) Wang, Y.; Wang, L.; Yang, T.; Li, X.; Zang, X.; Zhu, M.; Wang, K.; Wu, D.; Zhu, H. Wearable and Highly Sensitive Graphene Strain Sensors for Human Motion Monitoring. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24 (29), 4666–4670. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400379>.

- (119) Ge, J.; Yao, H.-B.; Wang, X.; Ye, Y.-D.; Wang, J.-L.; Wu, Z.-Y.; Liu, J.-W.; Fan, F.-J.; Gao, H.-L.; Zhang, C.-L.; Yu, S.-H. Stretchable Conductors Based on Silver Nanowires: Improved Performance through a Binary Network Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (6), 1654–1659. <https://doi.org/10.1002/anie.201209596>.
- (120) Yu, Y.; Zeng, J.; Chen, C.; Xie, Z.; Guo, R.; Liu, Z.; Zhou, X.; Yang, Y.; Zheng, Z. Three-Dimensional Compressible and Stretchable Conductive Composites. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (5), 810–815. <https://doi.org/10.1002/adma.201303662>.
- (121) Shang, Y.; He, X.; Li, Y.; Zhang, L.; Li, Z.; Ji, C.; Shi, E.; Li, P.; Zhu, K.; Peng, Q.; Wang, C.; Zhang, X.; Wang, R.; Wei, J.; Wang, K.; Zhu, H.; Wu, D.; Cao, A. Super-Stretchable Spring-Like Carbon Nanotube Ropes. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (21), 2896–2900. <https://doi.org/10.1002/adma.201200576>.
- (122) Cheng, Y.; Wang, R.; Sun, J.; Gao, L. A Stretchable and Highly Sensitive Graphene-Based Fiber for Sensing Tensile Strain, Bending, and Torsion. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (45), 7365–7371. <https://doi.org/10.1002/adma.201503558>.
- (123) Yan, C.; Wang, J.; Kang, W.; Cui, M.; Wang, X.; Foo, C. Y.; Chee, K. J.; Lee, P. S. Highly Stretchable Piezoresistive Graphene–Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors. *Advanced Materials* **2014**, *26* (13), 2022–2027. <https://doi.org/10.1002/adma.201304742>.
- (124) Moreira, H.; Grisolia, J.; Sangeetha, N. M.; Decorde, N.; Farcau, C.; Viallet, B.; Chen, K.; Viau, G.; Ressler, L. Electron Transport in Gold Colloidal Nanoparticle-Based Strain Gauges. *Nanotechnology* **2013**, *24* (9), 095701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/9/095701>.
- (125) Tanner, J. L.; Mousadakos, D.; Giannakopoulos, K.; Skotadis, E.; Tsoukalas, D. High Strain Sensitivity Controlled by the Surface Density of Platinum Nanoparticles. *Nanotechnology* **2012**, *23* (28), 285501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/28/285501>.
- (126) Xiao, X.; Yuan, L.; Zhong, J.; Ding, T.; Liu, Y.; Cai, Z.; Rong, Y.; Han, H.; Zhou, J.; Wang, Z. L. High-Strain Sensors Based on ZnO Nanowire/Polystyrene Hybridized Flexible Films. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (45), 5440–5444. <https://doi.org/10.1002/adma.201103406>.
- (127) Yao, S.; Zhu, Y. Wearable Multifunctional Sensors Using Printed Stretchable Conductors Made of Silver Nanowires. *Nanoscale* **2014**, *6* (4), 2345. <https://doi.org/10.1039/c3nr05496a>.
- (128) Xu, F.; Zhu, Y. Highly Conductive and Stretchable Silver Nanowire Conductors. *Advanced Materials* **2012**, *24* (37), 5117–5122. <https://doi.org/10.1002/adma.201201886>.
- (129) Cai, L.; Song, L.; Luan, P.; Zhang, Q.; Zhang, N.; Gao, Q.; Zhao, D.; Zhang, X.; Tu, M.; Yang, F.; Zhou, W.; Fan, Q.; Luo, J.; Zhou, W.; Ajayan, P. M.; Xie, S. Super-Stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection. *Sci Rep* **2013**, *3* (1), 3048. <https://doi.org/10.1038/srep03048>.
- (130) Li, X.; Zhang, R.; Yu, W.; Wang, K.; Wei, J.; Wu, D.; Cao, A.; Li, Z.; Cheng, Y.; Zheng, Q.; Ruoff, R. S.; Zhu, H. Stretchable and Highly Sensitive Graphene-on-Polymer Strain Sensors. *Sci Rep* **2012**, *2* (1), 870. <https://doi.org/10.1038/srep00870>.

- (131) Tian, H.; Shu, Y.; Cui, Y.-L.; Mi, W.-T.; Yang, Y.; Xie, D.; Ren, T.-L. Scalable Fabrication of High-Performance and Flexible Graphene Strain Sensors. *Nanoscale* **2014**, 6 (2), 699–705. <https://doi.org/10.1039/C3NR04521H>.
- (132) Hu, N.; Itoi, T.; Akagi, T.; Kojima, T.; Xue, J.; Yan, C.; Atobe, S.; Fukunaga, H.; Yuan, W.; Ning, H.; Surina; Liu, Y.; Alamusi. Ultrasensitive Strain Sensors Made from Metal-Coated Carbon Nanofiller/Epoxy Composites. *Carbon* **2013**, 51, 202–212. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.029>.
- (133) Mattmann, C.; Clemens, F.; Tröster, G. Sensor for Measuring Strain in Textile. *Sensors (Basel)* **2008**, 8 (6), 3719–3732. <https://doi.org/10.3390/s8063719>.
- (134) Lipomi, D. J.; Vosgueritchian, M.; Tee, B. C.-K.; Hellstrom, S. L.; Lee, J. A.; Fox, C. H.; Bao, Z. Skin-like Pressure and Strain Sensors Based on Transparent Elastic Films of Carbon Nanotubes. *Nature Nanotech* **2011**, 6 (12), 788–792. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.184>.
- (135) Zhao, J.; Zhang, G.-Y.; Shi, D.-X. Review of Graphene-Based Strain Sensors. *Chinese Phys. B* **2013**, 22 (5), 057701. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/22/5/057701>.
- (136) Lee, C.; Jug, L.; Meng, E. High Strain Biocompatible Polydimethylsiloxane-Based Conductive Graphene and Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensors. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102 (18), 183511. <https://doi.org/10.1063/1.4804580>.
- (137) Xu, S.; Rezvanian, O.; Peters, K.; Zikry, M. A. The Viability and Limitations of Percolation Theory in Modeling the Electrical Behavior of Carbon Nanotube–Polymer Composites. *Nanotechnology* **2013**, 24 (15), 155706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/15/155706>.
- (138) Stauffer, D.; Aharony, A.; Aharony, A. *Introduction To Percolation Theory : Second Edition*; Taylor & Francis, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781315274386>.
- (139) Bae, S.-H.; Lee, Y.; Sharma, B. K.; Lee, H.-J.; Kim, J.-H.; Ahn, J.-H. Graphene-Based Transparent Strain Sensor. *Carbon* **2013**, 51, 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.048>.
- (140) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes. *Nature* **2009**, 457 (7230), 706–710. <https://doi.org/10.1038/nature07719>.
- (141) Puyoo, E.; Brottet, S.; Rafael, R.; Malhaire, C. Ultrahigh Sensitivity to Strain of Cracked Thin Films Based on Metallic Nanoparticles in a Dielectric Matrix. *IEEE Sens. Lett.* **2018**, 2 (3), 1–4. <https://doi.org/10.1109/LSENS.2018.2865883>.
- (142) Lee, J.; Kim, S.; Lee, J.; Yang, D.; Park, B. C.; Ryu, S.; Park, I. A Stretchable Strain Sensor Based on a Metal Nanoparticle Thin Film for Human Motion Detection. *Nanoscale* **2014**, 6 (20), 11932–11939. <https://doi.org/10.1039/C4NR03295K>.
- (143) Park, J. J.; Hyun, W. J.; Mun, S. C.; Park, Y. T.; Park, O. O. Highly Stretchable and Wearable Graphene Strain Sensors with Controllable Sensitivity for Human Motion Monitoring. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (11), 6317–6324. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00695>.

- (144) Lee, T.; Choi, Y. W.; Lee, G.; Pikhitsa, P. V.; Kang, D.; Kim, S. M.; Choi, M. Transparent ITO Mechanical Crack-Based Pressure and Strain Sensor. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (42), 9947–9953. <https://doi.org/10.1039/C6TC03329F>.
- (145) Herrmann, J.; Müller, K.-H.; Reda, T.; Baxter, G. R.; Raguse, B.; de Groot, G. J. J. B.; Chai, R.; Roberts, M.; Wieczorek, L. Nanoparticle Films as Sensitive Strain Gauges. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91 (18), 183105. <https://doi.org/10.1063/1.2805026>.
- (146) Alamusi; Hu, N.; Fukunaga, H.; Atobe, S.; Liu, Y.; Li, J. Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites. *Sensors (Basel)* **2011**, 11 (11), 10691–10723. <https://doi.org/10.3390/s111110691>.
- (147) Li, C.; Thostenson, E. T.; Chou, T.-W. Dominant Role of Tunneling Resistance in the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube–Based Composites. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91 (22), 223114. <https://doi.org/10.1063/1.2819690>.
- (148) Hu, N.; Karube, Y.; Yan, C.; Masuda, Z.; Fukunaga, H. Tunneling Effect in a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensor. *Acta Materialia* **2008**, 56 (13), 2929–2936. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.030>.
- (149) Grisolia, J.; Decorde, N.; Gauvin, M.; Sangeetha, N. M.; Viallet, B.; Ressler, L. Electron Transport within Transparent Assemblies of Tin-Doped Indium Oxide Colloidal Nanocrystals. *Nanotechnology* **2015**, 26 (33), 335702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/33/335702>.
- (150) Puyoo, E.; Malhaire, C.; Thomas, D.; Rafaël, R.; R'Mili, M.; Malchère, A.; Roiban, L.; Koneti, S.; Bugnet, M.; Sabac, A.; Le Berre, M. Metallic Nanoparticle-Based Strain Sensors Elaborated by Atomic Layer Deposition. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, 110 (12), 123103. <https://doi.org/10.1063/1.4978778>.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

1. Synthèse des nanomatériaux et fabrication des capteurs de déformation

1.1. Synthèse des nanomatériaux

1.1.1. Synthèse des nanohélices et nanorubans de silice

Les nanorubans et les nanohélices organiques sont obtenus à partir de l'auto-assemblage du tensioactif cationique de type gémini ($C_2H_4-1,2-((CH_3)_2N^+C_{16}H_{33})_2$) avec un contre-ion chiral tartrate ($C_4H_4O_6^{2-}$) appelé 16-2-16 tartrate par la suite¹. L'assemblage supramoléculaire obtenu est ensuite utilisé comme support pour la réaction d'hydrolyse et de condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) qui conduit à la formation de nanostructures hybrides avec un cœur organique et une écorce de silice. Le cœur organique peut ensuite être éliminé par un processus de lavage dans différents solvants organiques permettant d'obtenir les nanorubans et nanohélices de silice².

Synthèse du 16-2-16 tartrate

La première étape consiste donc en la synthèse du 16-2-16 gémini-tartrate dont les étapes sont illustrées en Figure 2.1. Le 16-2-16-bromure est synthétisé par alkylation du tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) avec le 1-bromohexadécane dans l'acétonitrile³⁻⁵. 1 mL (6,7 mmol) de TMEDA (Sigma / CAS: 110-18-9) est mis à réagir avec 6,1 mL (19,8 mmol) de 1-bromohexadécane (Aldrich / CAS: 112-82-3) dans 250 mL d'acétonitrile. Le bromohexadécane est en excès (3 équivalents) pour assurer une réaction totale du TMEDA. La solution est chauffée à 80°C pendant 48h sous agitation à 400 tours/min. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à 4 °C pendant 2 heures pour effectuer la précipitation du 16-2-16 gémini bromure. Le produit est filtré puis lavé à l'acétonitrile afin d'éliminer les réactifs n'ayant pas réagi puis séché sous vide pendant une nuit. À cette étape, on obtient 4,1 g (5,7 mmol) de 16-2-16 bromure ce qui correspond à 85 % de rendement.

L'absence de réactifs et de produit monoalkylé dans le produit final a été montrée par RMN ¹H. **Exemple typique de RMN ¹H du 16-2-16-Br (300 MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS) :** 4,04 (4H, s), 3,49 (4H, m), 3,27 (12H, s), 1,85 (4H, s), 1,29 (52H, m), 0,90 (6H, t, ³J = 6,71 Hz).

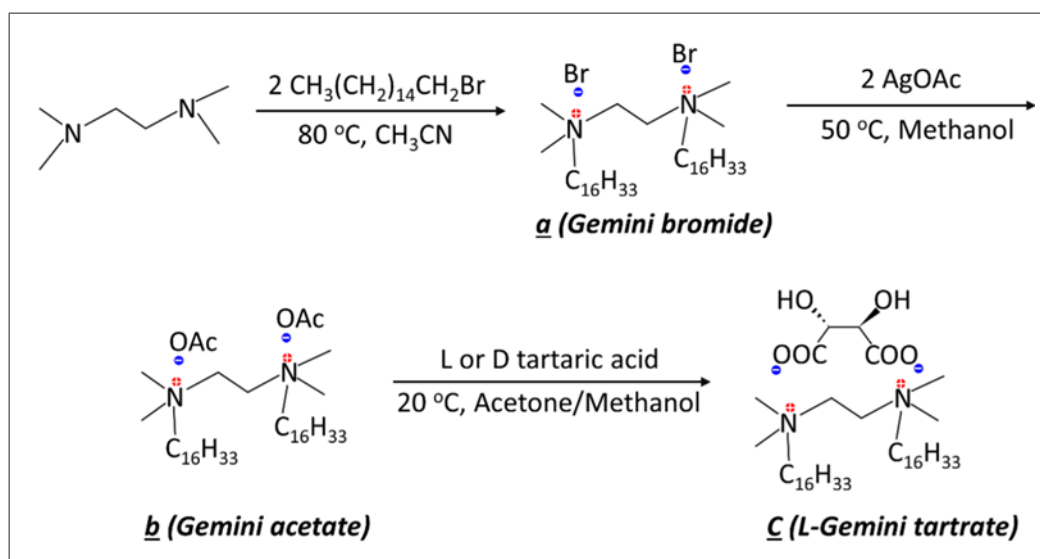


Figure 2.1 : Etapes de synthèse du 16-2-16 gémini tartrate.

Le 16-2-16 gémini acétate est ensuite synthétisé par un échange d'ions entre le 16-2-16 bromure et l'acétate d'argent, d'après le protocole déjà publié⁶. 2 g (2,7 mmol) de 16-2-16 bromure et 1,38 g (8,3 mmol) d'acétate d'argent (Acros / CAS: 563-63-3) sont dissous dans 50 mL de méthanol dans un ballon tri-col recouvert d'aluminium. L'acétate d'argent est en excès (3 équivalents) pour un échange d'ions efficace. Le mélange est chauffé à 50°C pendant 24 h. La suspension est filtrée sur célite pour éliminer le précipité de bromure d'argent formé et l'acétate d'argent n'ayant pas réagi. La solution obtenue est transparente. Le méthanol est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le produit obtenu est dissous dans un petit volume de méthanol et chauffé à 60°C , 100 mL d'acétonitrile sont ensuite ajoutés pour réaliser la précipitation du 16-2-16 acétate. Trois cycles de centrifugation sont effectués pour purifier le produit qui est ensuite redispersé dans l'acétone et séché sous vide une nuit. Entre 1,2 et 1,5 g (1,7 - 2,1 mmol) de 16-2-16 acétate sont obtenus, ce qui correspond à un rendement de 63 à 78 %.

L'absence de réactifs dans le produit final a été montrée par RMN ^1H et comparaison avec le spectre RMN ^1H obtenu pour le 16-2-16-Br. **Exemple typique de RMN ^1H du 16-2-16-Acétate (300 MHz, MeOD, 25°C , δ ppm, TMS) :** 3,92 (4H, s), 3,42 (4H, m), 3,21 (12H, s), 1,90 (6H, s), 1,84 (4H, m), 1,29 (52H, m), 0,90 (6H, t, $^3\text{J} = 6,72 \text{ Hz}$)

La dernière étape consiste en un nouvel échange d'ions du 16-2-16 acétate avec 2 équivalents d'acide tartrique pour former le 16-2-16 gémini tartrate⁷. 1 g (1,5 mmol) de 16-2-16 gémini acétate et 440 mg (3 mmol) d'acide L-tartrique (Sigma / CAS: 87-69-4) sont chacun dissous séparément dans 10 mL d'un mélange MeOH/Acétone (1:9). La solution d'acide tartrique est versée goutte à goutte dans la solution de 16-2-16 acétate sous une forte agitation 400 tours/minute. Le 16-2-16 tartrate formé précipite sous forme d'une poudre blanche, récupérée par filtration et lavée deux fois avec un mélange MeOH/acétone et 5 fois avec de l'eau Milli-Q (R = 18,2 MΩ). Le 16-2-16 tartrate est ensuite filtré et rincé à l'acétone puis séché sous vide la nuit. Environ 0,76 g (1,06 mmol) de 16-2-16 acétate est obtenu, ce qui correspond à un rendement de 70 %.

La présence du 16-2-16 tartrate a été mise en évidence par RMN ¹H et l'absence du 16-2-16 acétate par l'absence du pic singulet à 1,89 ppm (6H). **Exemple typique de RMN ¹H du 16-2-16 tartrate (300 MHz, MeOD, 25°C, δ ppm, TMS) :** 4,28 (2H, s), 3,90 (4H, s), 3,40 (4H, m), 3,19 (12H, s), 1,80 (4H, s), 1,28 (52H, m), 0,89 (6H, t, ³J = 6,63 Hz).

Synthèse des nanorubans et des nanohélices de silice

Pour la synthèse des nanorubans et des nanohélices, une solution aqueuse de gémini tartrate de concentration 1 mM est préparée, typiquement, environ 3,5 mg (5 μmol) de gémini tartrate sont dissous dans 5 mL d'eau Milli-Q. La solution est ensuite chauffée au-delà de la température de Kraft (43 °C pour le 16-2-16 tartrate) afin d'avoir une dissolution totale de la poudre, on se place généralement à T = 60 °C pendant 10 min. La solution est incubée à 20 °C et différentes morphologies sont obtenues en fonction du temps d'incubation. Typiquement, des nanorubans sont obtenus après 2 h, des nanohélices sont obtenues après 2 jours et des nanotubes sont obtenus après 5 jours⁸ (Figure 2.2). Lorsque la morphologie souhaitée est obtenue, les nanorubans et nanohélices organiques sont utilisés comme support de la réaction sol-gel du TEOS permettant l'obtention de nanorubans et de nanohélices inorganiques⁹.

Une solution aqueuse de TEOS (Sigma / CAS: 78-10-4) de concentration C = 210 mM est préparée par ajout de 500 μL (2,2 mmol) dans 10 mL d'une solution aqueuse de 0,1 mM d'acide L-tartrique. La présence d'acide tartrique permet d'hydrolyser plus rapidement le TEOS. La solution est mélangée avec un agitateur à rouleaux à 20 °C pendant 7 h. 5 mL de cette solution sont ajoutés à 5 mL de gel organique à 1 mM et mélangés sur un agitateur à rouleaux à 20 °C pendant 15h. Cette procédure permet la transcription sol-gel du TEOS à la surface des

nanostructures organiques. La réaction est arrêtée par une succession de centrifugations (12 min à 4000 g) et redispersions des nanohélices dans l'isopropanol. Ce lavage permet d'éliminer l'excès de TEOS et le gémini tartrate formant les nanostructures organiques et ainsi d'obtenir des nanostructures inorganiques.

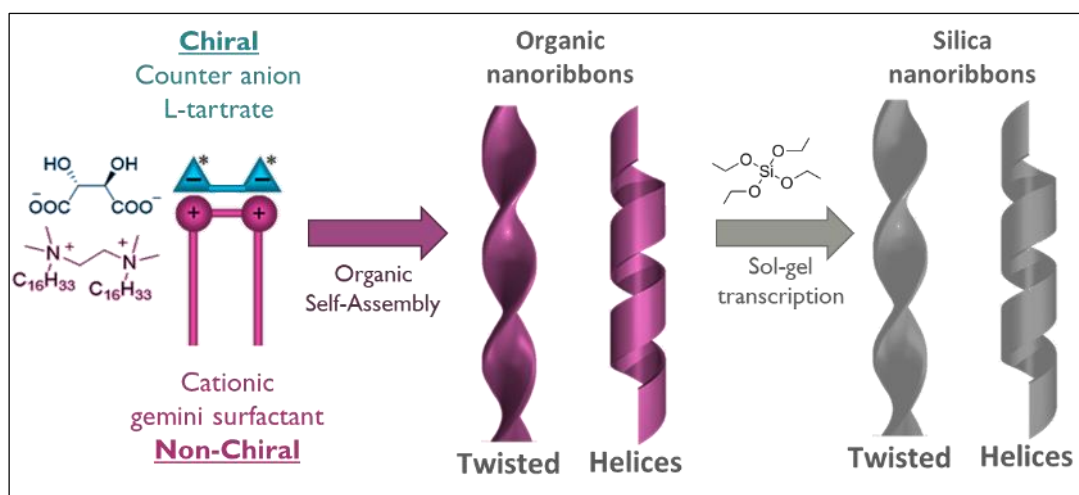


Figure 2.2 : Schéma réactionnel du procédé de fabrication des nanorubans et des nanohélices de silice obtenus au bout de 2 h et 2 jours de vieillissement du gel organique respectivement.

Fragmentation des nanohélices et modification de la surface

Après la synthèse des nanorubans et des nanohélices de silice, ceux-ci sont généralement agrégés et enchevêtrés, ce qui rend leur observation, leur caractérisation ainsi que leur utilisation difficile. Une solution pour réduire l'enchevêtrement des nanohélices consiste à les fragmenter par sonification à haute intensité. Comme montré dans une précédente étude, différents solvants organiques peuvent être utilisés⁹. 4 mg de nanorubans sont redispersés à une concentration de 1 mg/mL dans 4 mL d'éthanol. Un sonificateur haute intensité Vibra Cell 75186 équipé d'une sonde 6 mm. Le temps de sonification est de 20 min, en mode « pulsé » (1 s on/ 1 s off) à une puissance de 130 W et une fréquence de 20 kHz. Pendant l'opération, le tube est plongé dans un bain de glace pour éviter l'augmentation de la température provoquée par la sonification et l'évaporation du solvant. La dispersion obtenue est alors transparente et les nanorubans sont plus courts et mieux dispersés. (Figure 2.3.a)

La surface des nanorubans est ensuite fonctionnalisée par réaction du (3-aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) avec les groupements silanols à la surface des nanostructures (Figure 2.3.b). L'APTES est un agent de couplage largement utilisé dans les procédures de modification de surface¹⁰. Pour 5 mL d'une dispersion de nanorubans à 1 mg/mL dans l'éthanol, on ajoute 100 μL d'APTES (Aldrich / CAS: 919-30-2). Un large excès d'APTES est utilisé pour une fonctionnalisation dense et homogène des nanorubans et des nanohélices. Le mélange est mis sous agitation et chauffé à 80 °C pendant une nuit. L'excès d'APTES est éliminé par centrifugation et redispersion dans l'éthanol 3 fois des nanorubans et des nanohélices. Il a été montré par XPS que la densité de recouvrement de la fonction amine à la surface des nanorubans est d'environ 1 fonction/nm² au maximum¹¹.

Une méthode qualitative et rapide pour vérifier que la fonctionnalisation s'est réalisée correctement est de faire un test de Kaiser. Dans un tube de 1 mL sont introduits 100 μL de la dispersion colloïdale de silice aminée à environ 1 mg/mL et 100 μL d'une solution de ninhydrine à 1 mM dans l'éthanol. Après quelques minutes d'agitation et un léger chauffage autour de 40 °C, le mélange prend une teinte bleu-nuit, caractéristique du dérivé formé entre la ninhydrine et les fonctions amines¹².

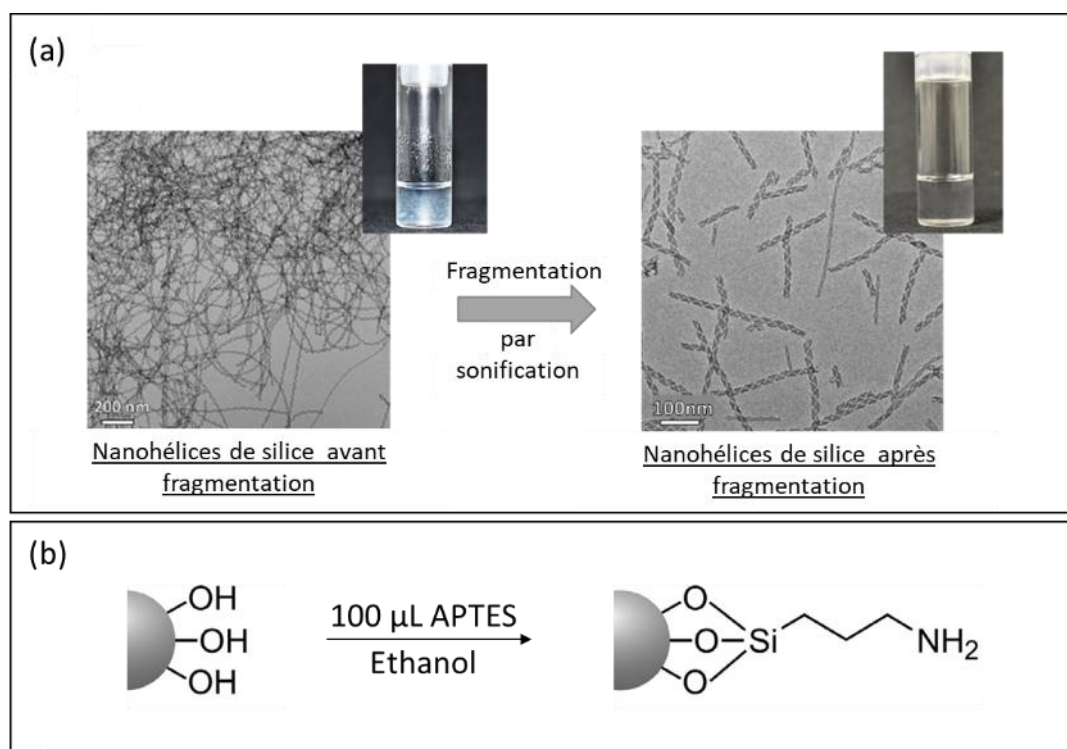


Figure 2.3 : (a) Images TEM des nanohélices de silice avant (gauche) et après (droite) fragmentation par sonification (b) Schéma de réaction de l'APTES sur la silice.

1.1.2. Synthèse des NPs d'or (Au-NPs)

La synthèse des NPs métalliques se fait généralement par réduction du sel métallique correspondant par un agent réducteur. Elle se fait en présence d'agents stabilisants permettant la prévention de l'agrégation des NPs et le contrôle de leur taille et morphologie. Pour la synthèse des Au-NPs sphériques, la méthode la plus communément utilisée a été développée par Turkevich *et al.*¹³, il s'agit de la réduction de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) par le citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) en milieu aqueux. Le citrate de sodium joue dans cette réaction un double rôle d'agent réducteur et d'agent stabilisant. Différents agents chimiques comme des acides, des tensioactifs ou même des polymères, peuvent être utilisés au cours de la synthèse pour l'obtention de nanoparticules d'or de différentes tailles et morphologies¹⁴.

Synthèse des Au-NPs

Au cours de cette étude, des Au-NPs de diamètre 10 nm sont synthétisées selon le protocole établi par Slot et Gueuze¹⁵. Le précurseur métallique est le potassium tétrachloroaurique (KAuCl_4), le citrate de sodium et l'acide tannique jouent tous deux le rôle d'agent réducteur et d'agent stabilisant. Pour préparer 100 mL d'une suspension colloïdale de Au-NPs à 0,1 mg/mL, 2 solutions sont préparées. Solution A : 1 mL d'une solution aqueuse de KAuCl_4 à 1% en masse dans 80 mL d'eau Milli-Q. Solution B : 4 mL de solution aqueuse de citrate de sodium à 1% en masse, 0,1 mL de solution aqueuse d'acide tannique à 1% en masse et 16 mL d'eau Milli-Q. Les deux solutions sont chauffées à 60 °C séparément pendant 15 min, puis la solution B est versée dans la solution A sous agitation. La solution devient rapidement bleue puis vire lentement au rouge. Lorsque la solution devient rouge, le ballon est chauffé à 100 °C pendant 1 h puis refroidi à température ambiante. Les nanoparticules sont analysées par spectrométrie Uv-vis et observées au microscope électronique à transmission (Figure 2.4).

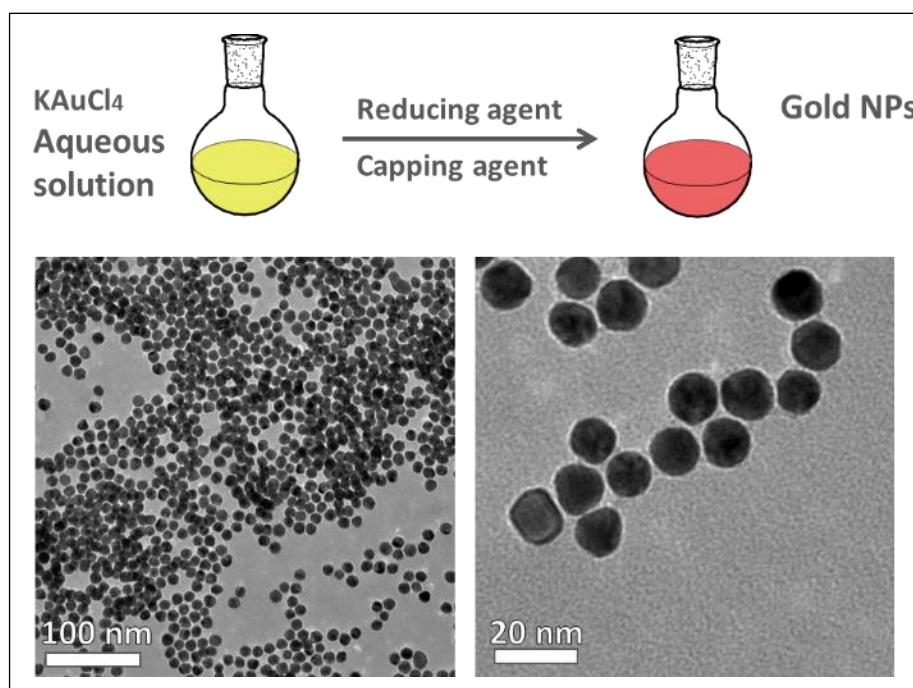


Figure 2.4 : Schéma du procédé de synthèse des Au-NPs et images TEM de nanoparticules d'or de diamètre 10 nm obtenues par cette méthode.

Fonctionnalisation de la surface des Au-NPs.

À ce stade, les Au-NPs sont stabilisées par interactions électrostatiques avec un mélange d'acide tannique et de citrate. Cependant, elles peuvent facilement être déstabilisées et s'agréger avec l'ajout de sel, un changement de température ou un changement de solvant. Pour cette raison, elles sont modifiées par différents ligands de type thiol (R-SH). La fonctionnalisation des Au-NPs a déjà été réalisée notamment avec le O-(2-Carbohexyéthyl)-O'-(2-Mercaptoéthyl) hepta(éthylène glycol)¹⁶ (SH-PEG₇-COOH). Ces ligands ont une taille approximative de 3 nm. Or il a été montré que l'effet tunnel entre les NPs se produit généralement sur des distances allant jusqu'à 1 à 3 nm^{17,18}. Il nous faut donc envisager l'hypothèse que la fonctionnalisation via le ligand PEG ne soit pas la solution idéale.

Les Au-NPs sont donc fonctionnalisées soit avec le PEG, soit avec l'acide mercaptopropionique (MPA) soit avec différents ratios d'un mélange de PEG/MPA (Figure 2.5). Pour la fonctionnalisation avec le PEG ou le mélange PEG/MPA, 8 mL d'Au-NPs stabilisées par l'acide tannique et le citrate sont disposés dans 4 tubes de 2 mL. Les tubes sont centrifugés à 21 000 g pendant 20 min afin d'éliminer 1,5 mL de surnageant. On ajoute 0,5 mL d'une solution de PEG à 1 mM ou de mélange PEG/MPA de concentration totale 1 mM dans l'eau dans chacun

des tubes, ceci est suivi d'une sonification de 10 min. Les tubes sont agités à 400 tours/min sur un plateau pendant une nuit à 4 °C. Après la réaction, les Au-NPs sont précipitées par centrifugation à 21 000 g pendant 20 min, 1,5 mL de surnageant sont retirés et les tubes sont tous combinés. Le lavage par centrifugation et redispersion dans l'eau Milli-Q est répété 2 fois supplémentaires. Finalement, les Au-NPs modifiées sont dispersées dans 0,5 mL d'eau Milli-Q, ce qui correspond à une concentration massique 3,2 mg/mL (134 nM). Pour la modification des Au-NPs avec le MPA, la procédure est identique, seulement, au départ, on ajoute une solution aqueuse de MPA à 1 mM avec 1 mM de NaOH. Les nanoparticules fonctionnalisées sont appelées Au-NPs@PEG et Au-NPs@MPA pour les Au-NPs fonctionnalisées avec le PEG et le MPA respectivement et Au-NPs-PEG_xMPA_{1-x} pour les Au-NPs fonctionnalisées avec différents ratios de PEG et de MPA. Après fonctionnalisation, les Au-NPs sont observées par microscopie électronique à transmission (MET) afin de vérifier leur morphologie et l'état d'agrégation, la spectrométrie UV-Vis permet d'observer également l'agrégation, et la composition surfacique des Au-NPs peut être déterminée par ATR-FTIR.

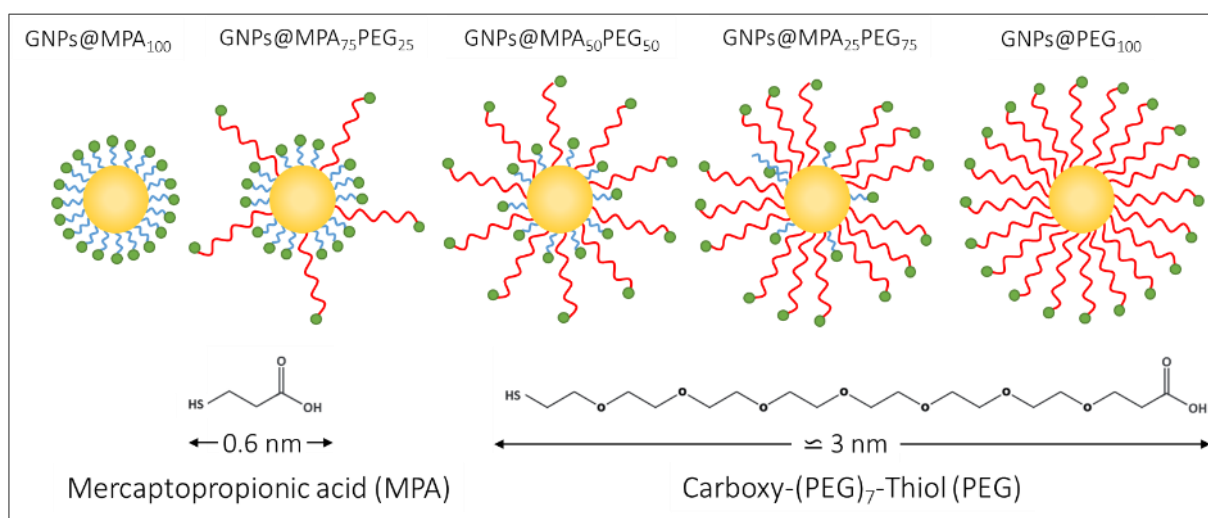


Figure 2.5 : (a) Schéma des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec différents ratios d'acide mercaptopropionique (MPA) et de SH-PEG-COOH (PEG).

1.1.3. Synthèse des NPs d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO-NPs)

Les ATO-NPs sont des semi-conducteurs transparents et peuvent donc être utilisés pour la fabrication de capteurs transparents. Leur conductivité électrique peut être modulée en fonction du taux de dopage en antimoine. Les nanoparticules ont été synthétisées selon la

procédure décrite par K. Peters *et al.*¹⁹. Cette méthode permet de préparer des nanoparticules d'environ 3 nm de diamètre avec différents taux de dopage en antimoine par voie solvothermale (Figure 2.6.a). Le tert-butanol joue un double rôle de solvant et de source d'oxygène pour la préparation de l'oxyde métallique. Les nanoparticules avec différents taux de dopage en antimoine sont désignées par ATO-X%, où X désigne le ratio molaire nominal en antimoine (Sb/Sn+Sb). Les synthèses ont été réalisées avec le chlorure d'antimoine (SbCl₅) (1 mM dans le dichlorométhane de Sigma-Aldrich) et le chlorure d'étain (SnCl₄) (1 mM dans le dichlorométhane de Sigma-Aldrich) comme précurseurs.

Synthèse des ATO-NPs

La quantité de matière totale en étain et en antimoine est toujours égale à 10 mmol pour toutes les synthèses et le volume total de tert-butanol et de dichlorométhane égal à 30 mL. Typiquement pour la synthèse des nanoparticules ATO-5%, 9,5 mL de SnCl₄ à 1 mM dans CH₂Cl₂ et 0,5 mL de SbCl₅ à 1 mM dans CH₂Cl₂ (soit un total de 10 mmol) sont dissous dans 20 mL de tert-butanol dans un réacteur autoclave avec chambre en téflon fermée hermétiquement. Le mélange est chauffé à 120 °C pendant 24 h. Les nanoparticules sont obtenues sous forme de précipité gris, elles sont lavées par centrifugation à 12000 g pendant 10 min et redispersées dans l'acétone 2 fois pour éliminer les précurseurs n'ayant pas réagi. Elles sont centrifugées à nouveau dans les mêmes conditions et dispersées dans l'eau Milli-Q 5 fois pour éliminer toute trace de solvants organiques. Les nanoparticules obtenues sont observées par spectrométrie UV-Vis, MET, DLS et zétamétrie.

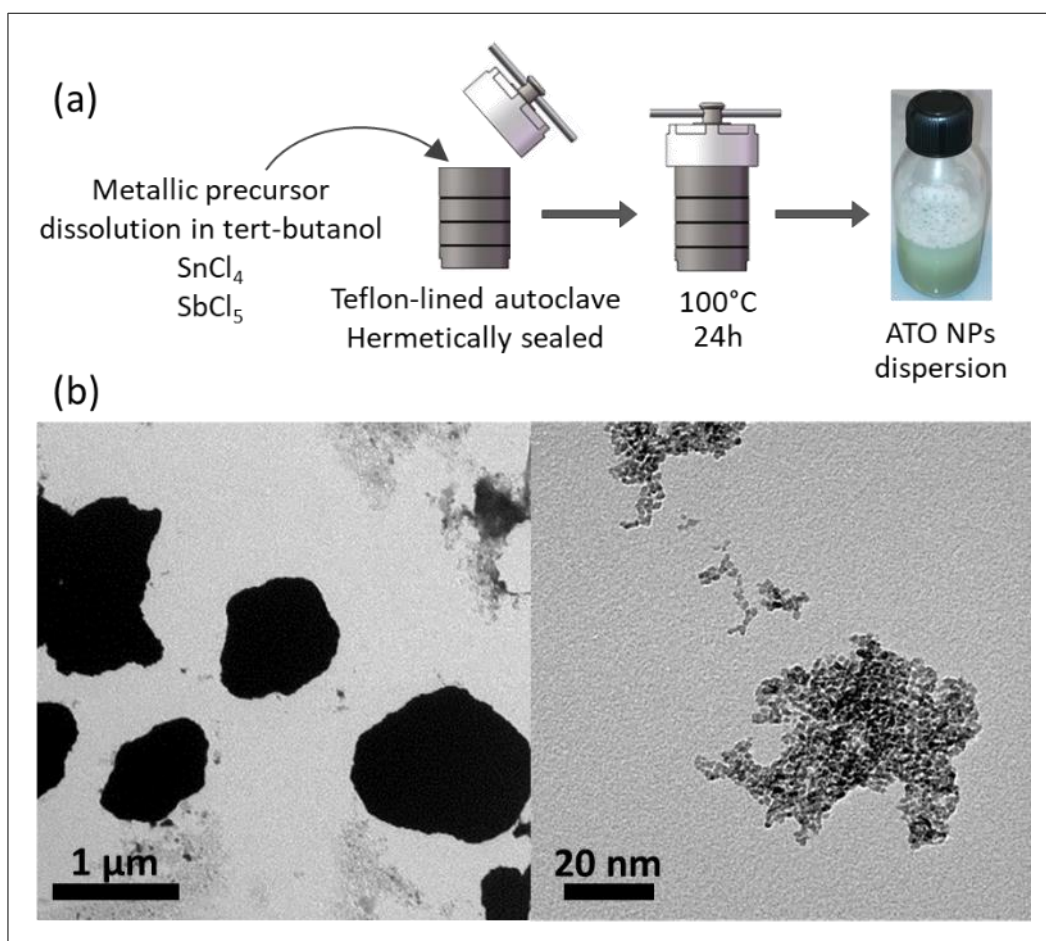


Figure 2.6 : (a) Schéma de la procédure de synthèse des nanoparticules d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine (ATO) (b) Image TEM de nanoparticules d'ATO après synthèse.

Stabilisation et fonctionnalisation des nanoparticules d'ATO

Les nanoparticules obtenues sont fortement agrégées (agrégats $> 1\ \mu\text{m}$) après leur synthèse (Figure 2.6.b), la première chose à faire avant toute utilisation est la dispersion ou stabilisation de ces nanoparticules. En effet, il est primordial d'avoir des nanoparticules bien isolées pour pouvoir réaliser leur assemblage à la surface des nanohélices. Les trois méthodes les plus répandues pour la stabilisation des nanoparticules sont la stabilisation par répulsions électrostatiques, l'ajout d'agent stabilisant et la modification de la surface des nanoparticules, décrites dans le chapitre 1 (Figure 2.7).

Les nanoparticules d'ATO possèdent à leur surface des fonctions hydroxyles ($-\text{OH}$), ces groupements peuvent être déprotonés en fonction des conditions de pH. Lorsque ces groupements sont déprotonés, la surface des nanoparticules devient donc chargée négativement, ce qui induit une répulsion des nanoparticules entre elles et leur stabilisation.

Pour la stabilisation par répulsion électrostatique, on part de 200 mL de suspension aqueuse d'ATO-NPs de concentration 1 mg/mL et de pH 4,8. Cette solution est séparée en deux solutions identiques de 100 mL. Pour augmenter le pH, on ajoute progressivement une solution aqueuse de NaOH de concentration croissante. À chaque ajout de NaOH, 100 µL de suspension sont prélevés, le pH et le potentiel zêta sont mesurés, jusqu'à pH = 13. Pour diminuer le pH, la même opération est effectuée avec l'acide nitrique (HNO₃).

Le procédé est le même pour la stabilisation par ajout d'un agent stabilisant, un volume connu d'une solution aqueuse de triéthylamine (TEA) par exemple à 0,1 mM est ajouté à une dispersion d'ATO dans l'eau à 1 mg/mL. Pour chaque dispersion avec différentes concentrations d'agents stabilisants, le pH et le potentiel zêta sont mesurés.

En s'inspirant de la fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes métalliques avec différents ligands phosphoniques²⁰⁻²³, nous avons établi le protocole de fonctionnalisation suivant pour deux ligands différents, 50 mL d'une suspension aqueuse d'ATO-NPs à 2 mg/mL stabilisées avec 2 mM de TEA sont versés dans un ballon en verre à fond rond. 50 mL d'acide phosphonoacétique (PAA) ou d'acide aminométhylphosphonique (AMPA) de concentration 0,05 mM sont ajoutés à la suspension sous agitation forte. Une turbidité apparaît à cet instant et le pH de la suspension est de 2,2 et 2,8 pour PAA et AMPA respectivement. Le pH de la suspension est ajusté à une valeur de 5,5 par ajout contrôlé d'une solution de TEA à 1 mM puis elle est agitée à 400 tours/min à 70 °C pendant 72h. Les ATO-NPs fonctionnalisées sont collectées par plusieurs cycles de centrifugation dans l'eau à 15 000 g pendant 60 min jusqu'à ce que le pH du surnageant soit égal à 6. La formation de liaison covalente entre les groupements phosphoniques et la surface des nanoparticules est mise en évidence par résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (ATR-FTIR).

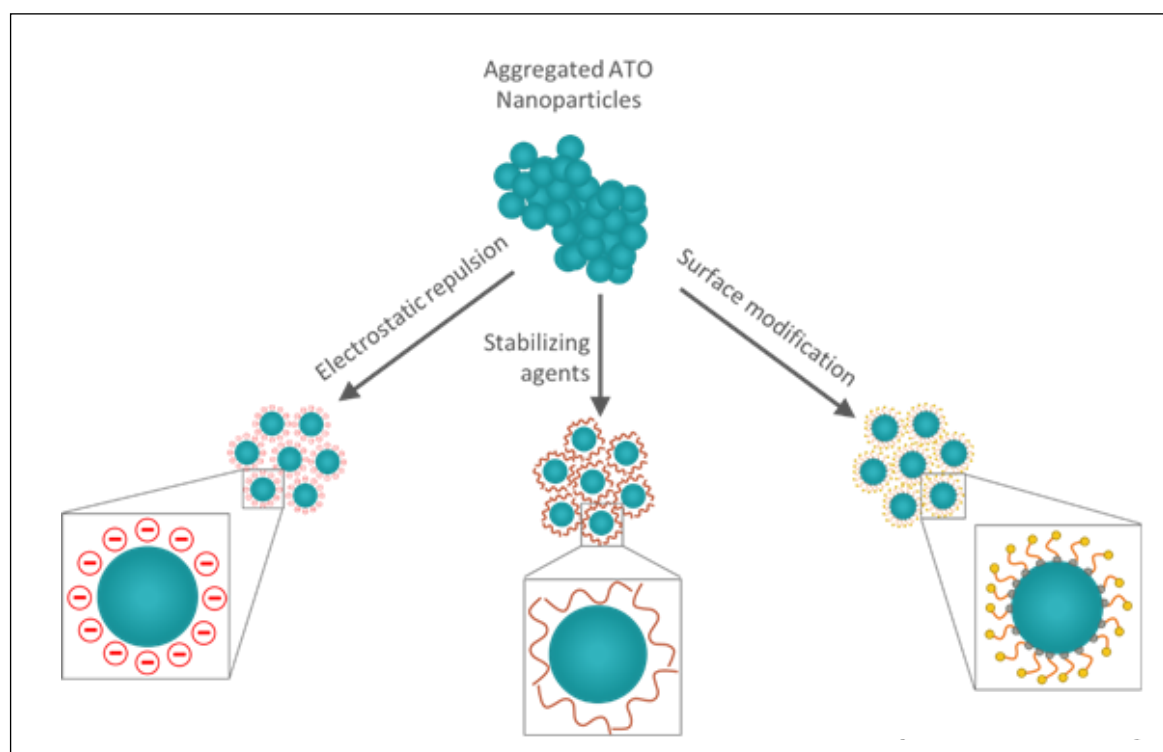


Figure 2.7 : Schéma des différentes méthodes de stabilisation des nanoparticules : la voie électrostatique, la voie électrostérique, la fonctionnalisation.

1.2. Assemblage des NPs à la surface des nanohélices

1.2.1. Fabrication des nanohélices@Au-NPs

L'assemblage des Au-NPs à la surface des nanohélices se fait par activation des groupements carboxyliques présents à la surface des nanoparticules d'or sous l'action conjuguée du 1-Ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl)-carbodiimide (EDC) et du N-hydroxysuccinimide (NHS) selon la procédure déjà établie²⁴⁻²⁶ (Figure 2.8). De façon générale, une solution aqueuse d'EDC (1,2 mM) et de NHS (6,0 mM) est ajoutée à la suspension de Au-NPs ($V = 0,5$ mL, $C = 134$ nM) obtenue précédemment. La suspension est dispersée à l'aide d'un bain à ultrason pendant 10 min puis agitée sur un plateau pendant 2 h à 4 °C. 50 μ L d'une suspension de nanohélices fonctionnalisées par APTES à environ 1 mg/mL dans l'éthanol sont ajoutés aux Au-NPs activées. La suspension est dispersée à l'aide d'un bain à ultrason pendant 10 min puis agitée sur un plateau pendant une nuit à température ambiante. Les nanohélices@Au-NPs sont récupérées par centrifugation à faible vitesse (1 000 g) et redispersées dans l'eau jusqu'à ce que le

surnageant soit transparent. Les nanohélices@Au-NPs sont finalement dispersées dans 0,5 mL d'eau soit une concentration en nanohélices de silice de 0,1 mg/mL. Si après dispersion, l'agrégation des nanohélices@Au-NPs subsiste, il est possible d'utiliser un sonificateur haute intensité Vibra Cell 75186 équipé d'une sonde 6 mm, pendant 10 secondes en mode « pulsé » (1 s on/ 1 s off) à une puissance de 65 W et une fréquence de 20 kHz. L'homogénéité et la densité de l'assemblage des Au-NPs à la surface des nanohélices sont étudiées par MET et la chiralité du système par dichroïsme circulaire.

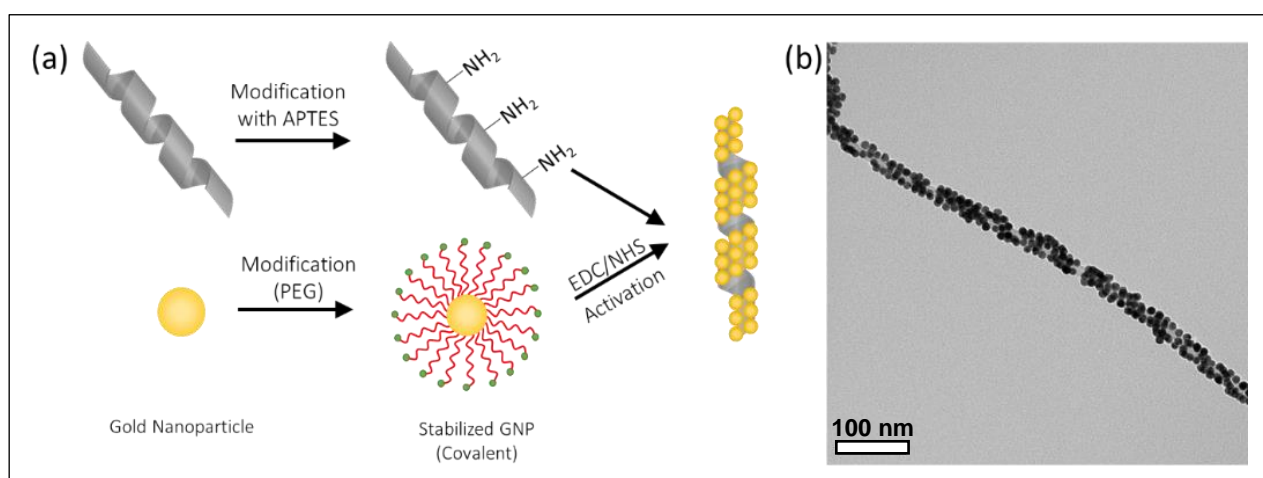


Figure 2.8 : (a) Schéma réactionnel de la fabrication des nanohélices@Au-NPs (b) Image TEM d'une nanohélice@Au-NPs.

1.2.2. Fabrication des nanohélices@ATO-NPs

L'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques (Figure 2.9) ainsi que par interactions covalentes a été étudié. Pour l'assemblage des nanoparticules d'ATO à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques, les effets du solvant et du ratio nanohélices/ATO ont été étudiés. Typiquement, 100 mL d'une suspension de nanoparticules d'ATO à 1 mg/mL stabilisée avec 1 mM de TEA sont versés dans un tube Eppendorf de 2 mL. 800 μ L d'éthanol, puis 100 μ L de nanohélices fonctionnalisées par APTES à 1mg/mL dans l'éthanol sont ajoutés pour un volume total de 1 mL. Le tube est déposé sur un plateau agitateur à 20°C pendant une nuit à 400 tours/min. Les nanohélices@ATO-NPs sont centrifugées à 1000 g puis redispersées dans l'éthanol deux fois pour éliminer l'excès d'ATO-

NPs et de TEA. L'homogénéité et la densité de l'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices sont ensuite étudiées par MET.

Pour l'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par liaison covalente, la procédure est la même que pour l'assemblage des nanoparticules d'or avec une variation des concentrations et volumes utilisés. Typiquement, 500 μL de solution aqueuse de EDC (2,5 mM) et NHS (7,5 mM) sont ajoutés à 500 μL de suspension aqueuse de nanoparticules d'ATO fonctionnalisées avec l'acide phosphonoacétique (APA) (ATO-APA) à 1 mg/mL et 0,1 mM de TEA. La suspension est agitée et homogénéisée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 10 min puis agitée sur un plateau agitateur pendant 2h. À cette suspension sont ajoutés 50 μL de nanohélices fonctionnalisées par APTES dans l'éthanol, le mélange est agité et homogénéisé à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 10 min puis agité sur un plateau agitateur pendant une nuit. Les nanohélices@ATO sont récupérées par centrifugation et dispersées dans de l'eau Milli-Q 3 fois. L'homogénéité et la densité de l'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices sont ensuite étudiées par MET et la formation de la liaison covalente est confirmée par ATR-FTIR.

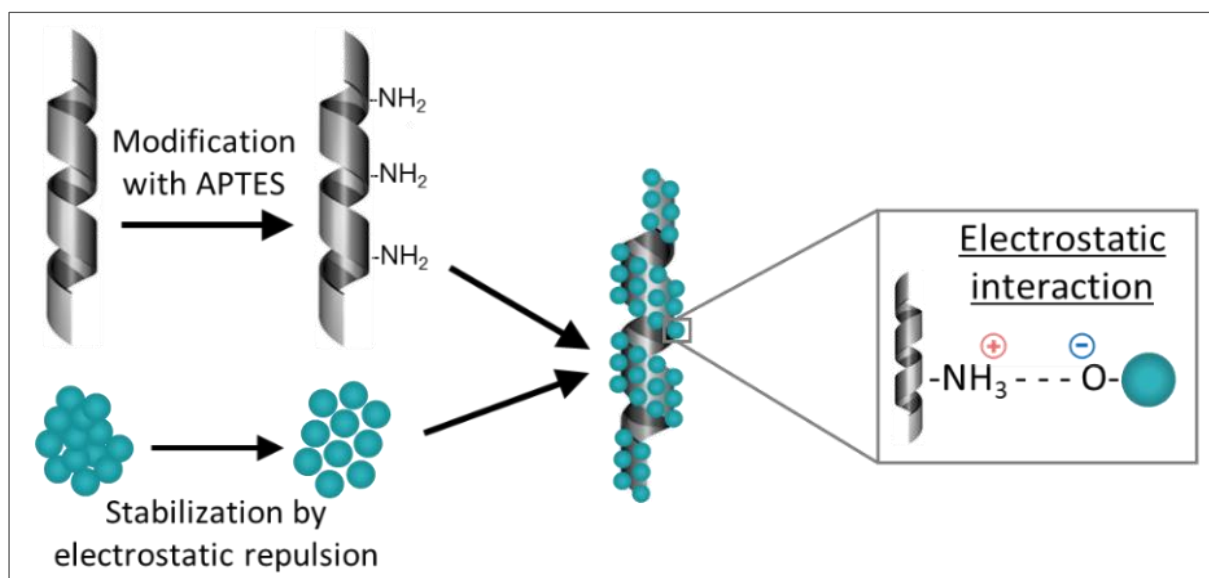


Figure 2.9 : Schéma réactionnel de la fabrication des nanohélices@ATO par voie électrostatique.

1.3. Dépôt des nanohélices par diélectrophorèse

La méthode de dépôt par diélectrophorèse est largement répandue pour l'alignement de nanostructures à une dimension^{27,28}. Elle permet d'aligner un seul objet entre deux électrodes afin de caractériser ses propriétés mécaniques (AFM) et électriques²⁹. Elle permet également de déposer un ensemble d'objets et d'obtenir des assemblages directement intégrés entre des électrodes préfabriquées.

Les électrodes utilisées sont des électrodes d'or interdigitées sur un substrat en polyimide fournies par le LAAS. L'épaisseur des électrodes est de 50 nm et la distance minimale séparant les deux électrodes est de 3 μm (Figure 2.10). C'est à cet endroit que se fait le dépôt des nanohélices@Au-NPs et nanohélices@ATO. Typiquement, la concentration des suspensions est de 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ en nanohélices de silice, une goutte de 10 μL est déposée sur les électrodes. Un courant alternatif de fréquence 35 kHz et d'amplitude 5 mV est appliqué aux bornes des électrodes pendant différents temps selon l'échantillon. L'électrode est nettoyée à l'éthanol, séchée par un flux d'azote puis par un recuit sur une plaque chauffante à 50 °C pendant 10s. La résistance est mesurée à l'aide d'un ohmmètre et les propriétés du capteur sont caractérisées par une des mesures électromécaniques à l'aide d'un banc de flexion à trois points.

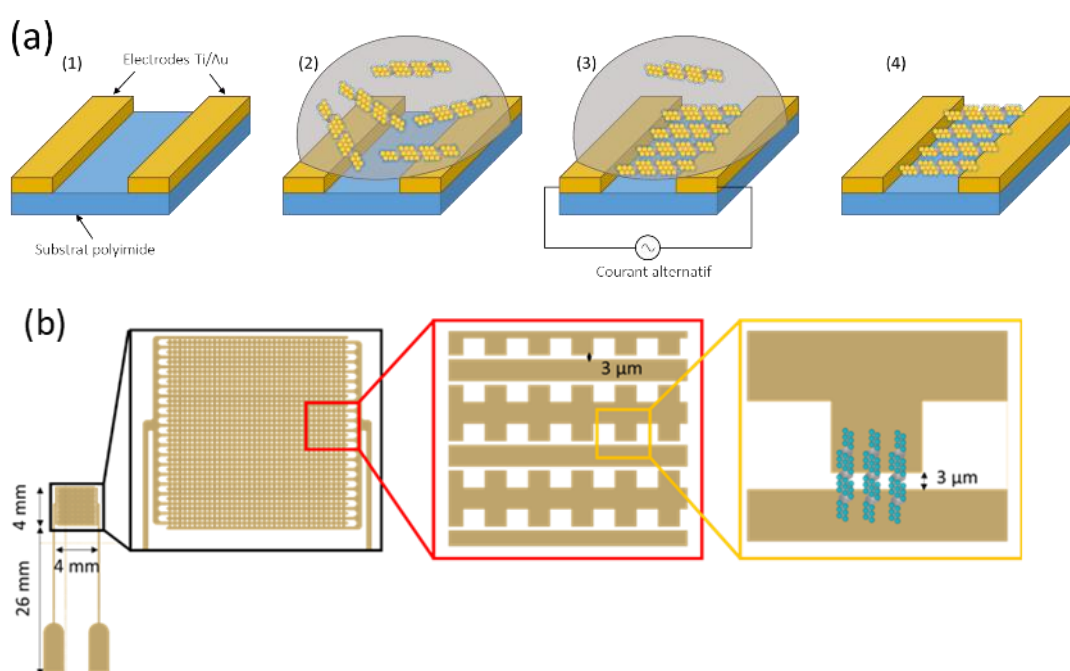


Figure 2.10 : (a) Schéma représentatif du procédé de dépôt des nanohélices par DEP, (b) Schéma des électrodes interdigitées utilisées pour le dépôt des nanohélices.

2. Techniques de caractérisation des nanomatériaux

Les techniques de caractérisations des NPs sont nombreuses et variées et sont liées à la nature chimique de ces dernières. Il est possible d'en trouver une liste détaillée dans la publication de Mourdikoudis *et al.*³⁰ (Tableau 2.1). Les plus communément utilisées permettent de mesurer la taille des particules et leur distribution, de caractériser leur morphologie, leur cristallinité, leur état d'agrégation, leur charge surfacique et leur composition de cœur et de surface. Ces propriétés ont toutes une grande influence sur les propriétés optiques, électroniques, mécaniques et catalytiques et les applications résultantes.

Tableau 2.1 : Techniques de caractérisation des nanoparticules les plus utilisées et les paramètres ou propriétés qu'elles permettent d'obtenir. Celles en gras sont celles qui ont été réalisées aux cours de ces travaux³⁰.

| <u>Grandeur mesurée</u> | <u>Technique de caractérisation adéquate</u> |
|--|--|
| Taille | MET* , DRX* , DLS*, SAXS*, HR-MET*, MEB* , AFM*, UV-Vis* |
| Morphologie | MET , HR-MET, AFM, Tomographie 3D |
| Composition chimique/élémentaire | DRX , ICP-MS, ICP-OES , RMN |
| Structure cristalline | DRX , HR-MET, diffraction des électrons |
| Distribution en taille | DLS , DRX, MET , MEB |
| Cinétique de croissance | SAXS, RMN, MET, Cryo-MET, Liquide-MET |
| Ligands (énergie de liaison, composition, densité, arrangement) | FT-IR , RMN , ATG |
| Surface spécifique | RMN solide |
| Charge surfacique | Potentiel zêta |
| Concentration | ICP-MS, UV-Vis |
| Agglomération | Potentiel zêta , DLS , UV-Vis, MEB, MET , Cryo-MET |
| Dispersion dans une matrice | MEB, AFM, MET |
| Défauts de structure | HRMET |
| Détection des NPs | MET , MEB , DLS, UV-Vis |
| Propriétés optiques | UV-Vis-NIR , Photoluminescence |
| Propriétés magnétiques | Spectroscopie Mössbauer, susceptibilité magnétique |

*MET = Microscopie électronique à transmission, *DRX = Diffraction des Rayons-X, *DLS = Diffusion dynamique de la lumière, *SAXS = Diffusion des Rayons-X à petits angles, *HRMET = MET à Haute Résolution, *MEB = Microscopie électronique à balayage, *AFM = Microscopie à force atomique, *UV-Vis = Spectroscopie UV-Vis, *ICP-MS = Plasma à couplage inductif couplé à spectrométrie de masse, *ICP-OES = ICP couplé à spectrométrie d'émission optique, *RMN = Résonance Magnétique Nucléaire, *EELS = Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons, *FT-IR = Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, *ATG = Analyse thermogravimétrique.

2.1. Microscopie électronique

Les propriétés optiques, magnétiques et électroniques remarquables des nanoparticules proviennent principalement de leur taille et de leur morphologie³¹. Cette caractéristique les rend cependant non-observables par microscopie optique étant donné que leurs dimensions sont inférieures aux longueurs d'ondes de la lumière visible. Le faisceau d'électrons, possédant une longueur d'onde largement inférieure à la lumière représente une meilleure alternative. Les microscopes électroniques actuels les plus performants possèdent une résolution spatiale d'environ 50 pm. Cette résolution inférieure à la distance moyenne entre deux atomes (de l'ordre de la centaine de picomètres) permet une observation des propriétés structurales des nanomatériaux à l'échelle de l'atome. Enfin, les électrons interagissent avec la matière de différentes façons (diffusion, diffraction, perte d'énergie des électrons, émission induite de rayons-X) ce qui a permis de développer une large variété de méthodes et techniques de caractérisation des échantillons³¹.

2.1.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

Lorsque les nanostructures sont observées en mode transmission à l'aide d'un MET (Figure 2.11), un faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon. Une partie des électrons est alors transmise tandis que le reste des électrons est diffusé de façon élastique ou inélastique³². L'interaction électrons-matière repose sur plusieurs facteurs, tels que la taille, la densité et la composition chimique de l'échantillon. L'image finale est construite à partir des électrons transmis à travers l'échantillon, il s'agit d'une projection en deux dimensions des nanomatériaux. La MET est la technique d'analyse la plus répandue pour l'analyse de nanoparticules. Cependant, cette technique présente quelques limitations, comme la création

d'artefacts lors de la préparation de l'échantillon³³, comme l'agrégation des nanoparticules lors du séchage³⁴. De plus, cette méthode se limite à l'analyse d'échantillons très fins (généralement <100 nm) afin que les électrons puissent être transmis au détecteur.

La MET haute résolution (HR-MET de l'anglais High-Resolution Transmission Electron Microscopy) est un mode d'imagerie de la MET³⁵. En haute résolution, une image d'interférence est obtenue à partir des électrons transmis et des électrons diffusés. Il s'agit d'une image en contraste de phase dont la résolution peut atteindre l'échelle atomique. La HR-MET est très largement utilisée pour l'analyse de composés cristallins, notamment pour déterminer les paramètres de maille des matériaux, les points de défauts, les dislocations, les joints de grains et les défauts de surface.

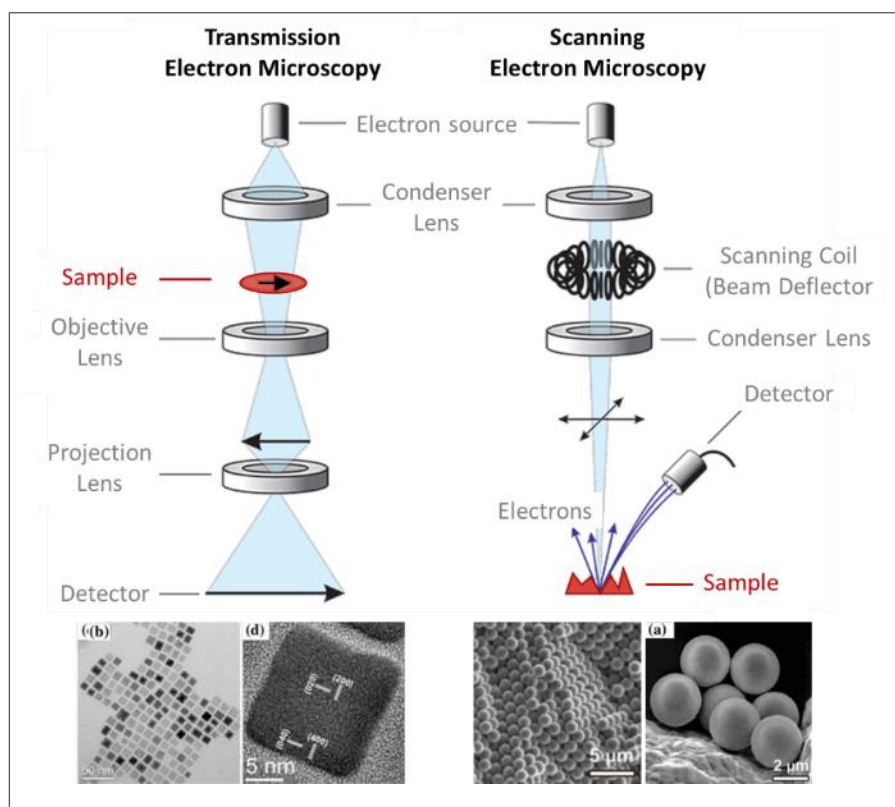


Figure 2.11 : Schéma représentant les différences entre microscope électronique à transmission (TEM) et microscope électronique à balayage (MEB) et des images typiquement obtenues respectivement avec ces deux techniques. Adapté de Jeol Ltd.

La MET peut également être utilisée pour caractériser l'agrégation des nanoparticules, notamment pour des applications biomédicales. Pour la détection et le diagnostic par exemple,

lorsque l'agrégation des nanoparticules est causée par la présence d'un biomarqueur ou d'un analyte³⁶, l'observation d'agrégats en MET met alors en évidence la présence de l'analyte.

Les observations MET ont été réalisées au CBMN, à température ambiante avec le microscope électronique Philips EM 120, avec un filament LaB₆ opérant à 120 kV. Les images ont été collectées avec une caméra Gatan ssCCD.

2.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

En microscopie électronique à balayage (MEB), l'image est construite à partir d'un mélange en proportions variables des signaux d'électrons secondaires et rétrodiffusés³⁰. Lors de l'interaction entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron peu lié de la bande de conduction appelé électron secondaire peut être éjecté de l'atome grâce à l'énergie perdue par un électron primaire du faisceau. Ils sont de faible énergie (environ 50 eV), avec une majorité d'électrons d'énergie de 5 à 10 eV. Les électrons secondaires proviennent généralement d'une profondeur inférieure à 10 nm. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons du faisceau incident qui, ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon (faible perte d'énergie). Les électrons rétrodiffusés pénètrent l'échantillon plus profondément, il en résulte une résolution plus faible (de l'ordre du micron). Le taux de rétrodiffusion est proportionnel au numéro atomique de l'échantillon. Un élément lourd fournit donc un signal intense (clair), un élément léger un signal faible (sombre). Avec un détecteur spécifique, sensible uniquement aux électrons rétrodiffusés, il est possible de discriminer deux composés de numéros atomiques différents.

Les observations MEB ont été effectuées à l'ICMCB sur un microscope électronique à balayage JEOL 6700F avec une tension de 5 kV à une distance de travail d'environ 5 mm.

2.2. Techniques de spectroscopie optique

Les techniques de spectroscopie optique permettent d'obtenir des informations complémentaires à celles obtenues par microscopie électronique. Elles reflètent les interactions entre l'échantillon et une onde incidente, elles peuvent donc donner des informations sur certaines propriétés caractéristiques.

2.2.1. Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-Vis est une technique facile et peu coûteuse largement utilisée dans l'étude des nanomatériaux. Elle permet de mesurer l'absorbance des particules en solutions dans une large variété de solvants, dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 190 nm et 750 nm (région UV : 190-380 nm, région visible : 380-750 nm)³⁷. Comme mentionnée dans le chapitre 1, les nanoparticules possèdent des propriétés optiques dépendant de leurs tailles, morphologie, concentration et fraction d'agglomération ou agrégation. La spectroscopie UV-Vis est donc un outil intéressant pour la caractérisation et l'étude des nanoparticules^{38,39}. Cette technique permet également la détermination quantitative de la concentration d'une espèce en solution en utilisant la loi de Beer-Lambert dans les domaines de concentration où elle s'applique⁴⁰ :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon c l \quad (2.1)$$

Avec A l'absorbance mesurée, I_0 l'intensité de la lumière incidente, I l'intensité de la lumière transmise par la solution ou la dispersion, ϵ le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), c la concentration de l'espèce absorbante en solution (en mol/L) et l la longueur du chemin optique (égale à l'épaisseur de la cuve) (en cm), lorsque $0 < A < 2$.

Au cours de cette thèse, les différentes mesures UV-vis ont été effectuées à l'IECB avec un spectromètre Varian Cary 300.

2.2.2. Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire (CD) est la technique la plus utilisée pour l'étude de la chiralité des auto-assemblages organiques⁴¹ et inorganiques⁴². Il repose sur la capacité d'un échantillon d'absorber différemment la lumière polarisée circulairement droite et la lumière polarisée circulairement gauche⁴³. Toute onde lumineuse peut se décomposer en ces deux polarisations. Le spectre de dichroïsme circulaire correspond à la différence d'absorbance entre la lumière polarisée circulairement droite et la lumière polarisée circulairement gauche, donnée par :

$$\Delta A = A_{LCP} - A_{RCP} \quad (2.2)$$

Les mesures de CD ont été réalisées avec un spectromètre Jasco J-815 (190-800 nm) équipé d'une lampe xénon-mercure sous atmosphère azote. La température de consigne est maintenue à $T = 20\text{ °C}$ à l'aide d'un appareil Peltier PFD-425S/15. Les spectres sont enregistrés à une vitesse de 50 nm/min.

2.2.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique rapide, sensible, facile d'utilisation qui permet d'étudier des échantillons sous forme de gaz, solide ou liquide. Elle se base sur la mesure de l'absorption de radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde se situe dans la région infrarouge moyen (entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}). Lorsqu'une molécule interagit avec une radiation IR, son moment dipolaire est modifié par des mouvements de vibration de déformation ou d'élongation internes. Ces vibrations sont à l'origine de l'absorption des rayons IR. L'analyse du spectre obtenu permet d'attribuer la position, l'intensité et la résolution des pics à la nature et la force des liaisons ou à des groupements fonctionnels⁴⁴.

La qualité du spectre infrarouge obtenu est cependant fortement dépendante de la préparation de l'échantillon, de son état physique (gaz, liquide ou solide) et du mode d'observation et de l'accessoire d'échantillonnage⁴⁵. Les accessoires d'échantillonnage sont nombreux et sont chacun adaptés à un type d'échantillon. Par exemple, l'utilisation de pastilles de KBr est une procédure standard de préparation pour les échantillons sous forme de poudre, l'utilisation de fenêtre de transmission est en revanche plus adaptée pour l'analyse de films fins. Pour la caractérisation des nanomatériaux, la technique la plus utilisée est la Réflectance Totale Atténuée (ATR) car elle permet l'analyse de liquides, de poudres ou de films.

Le principe de mesure est basé sur la transmission de la lumière à travers un élément à indice de réfraction élevé, appelé élément de réflectance interne (IRE) (ex : diamant, ZnS, CdTe). L'angle d'incidence de la radiation IR et la géométrie de l'élément sont mis au point afin de créer de multiples réflexions sur les faces internes de ce dernier (Figure 2.12). Lorsqu'un matériau absorbant en infrarouge est placé sur l'élément de réflectance interne, une partie de l'onde incidente appelée onde évanescente pénètre dans le matériau. Cette onde évanescente va interagir avec le matériau et permet d'obtenir le spectre d'absorbance ou de transmittance.

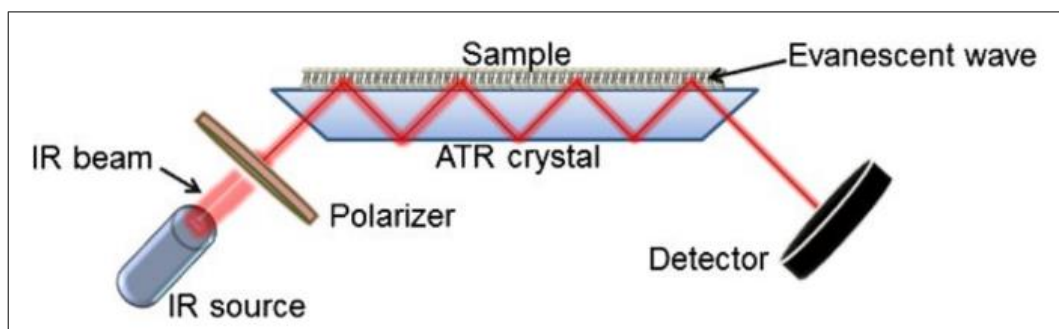


Figure 2.12 : Représentation schématique d'un système ATR FT-IR. Le rayon passe à travers le cristal sur lequel est déposé l'échantillon. Une onde évanescente pénètre l'échantillon et est absorbée par celui-ci avant d'atteindre le détecteur. Adapté de Ausili et al., 2015.

Il est essentiel que le matériau étudié soit en contact intime avec l'élément de réflectance interne. Nous avons utilisé deux méthodes pour la préparation des échantillons. Lorsque les nanomatériaux sont sous forme de poudre, il est possible d'observer des trous d'air qui ont pour effet de réduire l'intensité du spectre en exerçant une pression afin d'assurer un contact adéquat. Une autre méthode est une goutte de la dispersion et d'évaporer le solvant par flux d'azote ce qui permet d'obtenir un film fin sur l'élément de réflectance interne.

Les échantillons ont été analysés sur un spectromètre Nicolet Nexus 870 FTIR équipé d'un détecteur tellurure de mercure-cadmium avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Un spectre moyen est obtenu suite à l'accumulation de 200 spectres. Les échantillons sont déposés sous forme de poudre sur un cristal de germanium.

2.2.4. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des nanoparticules. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline, la nature de phase, les paramètres de maille et la taille de la phase cristalline des nanoparticules. Lorsqu'un rayon X incident interagit avec un atome, il provoque un déplacement du nuage électromagnétique. Ces oscillations entraînent la réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence (même énergie) : ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh ou diffusion élastique. Les pics de diffraction sont obtenus par les interférences constructives de ces rayons diffusés à des angles spécifiques. Les intensités des pics sont

déterminées par la distribution des atomes, permettant d'obtenir une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur du réseau cristallin (distance entre atomes, entre plans cristallins) (Figure 2.13). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.3)$$

Où d désigne la distance interréticulaire des plans (hkl) (distance entre deux plans cristallographiques), θ le demi-angle d'incidence du faisceau avec les plans (hkl), λ la longueur d'onde des rayons X et n l'ordre de réflexion (nombre entier).

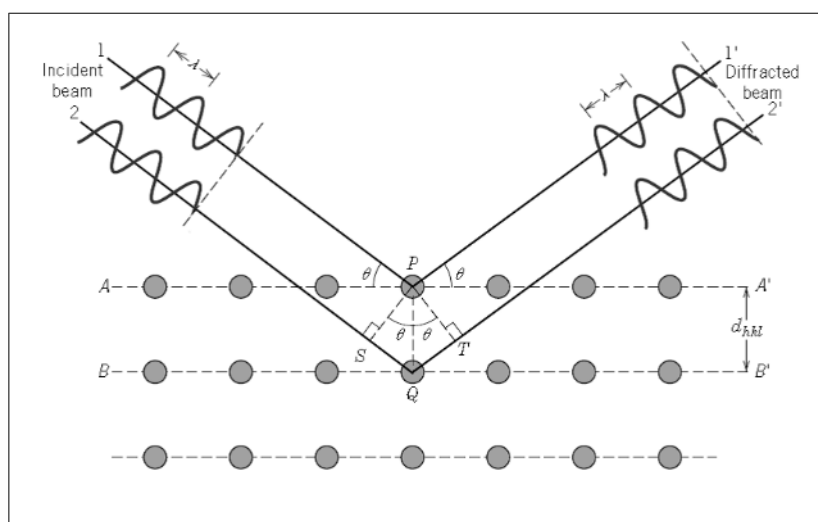


Figure 2.13 : Représentation schématique de la loi de Bragg.

La nature du ou des cristaux composant l'échantillon et les paramètres de maille peuvent être déterminés en comparant la position et l'intensité des pics du spectre obtenu avec celles des spectres de la base de données du Centre International des Données de Diffraction (ICDD®). La taille des cristallites peut être déterminée par l'équation de Scherrer⁴⁷ :

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (2.4)$$

Avec $B(2\theta)$, la largeur du pic à mi-hauteur, K la constante de Scherrer, un facteur de forme sans unité, λ la longueur d'onde du rayon incident, L la taille moyenne du domaine cristallin et θ (rad) l'angle de Bragg correspondant au pic mesuré. L'équation met en évidence que la taille du grain des cristallites est inversement proportionnelle à la largeur du pic. La taille

du domaine cristallin mesurée est toujours inférieure à la taille observée en MET car les nanoparticules ont souvent des défauts de surface voire une couche de surface amorphe.

Il s'agit d'une technique de caractérisation non destructive. Cependant, elle requiert généralement le séchage des suspensions colloïdales qui peut entraîner une agrégation des nanoparticules rendant difficile la redispersion en solution et donc modifier certaines propriétés qui dépendent de la taille et de la surface spécifique. De plus, l'analyse des nanoparticules se limite aux tailles supérieures à 3 nm, car en dessous, l'élargissement des pics est trop important et ne permet pas l'attribution des pics de façon précise.

Les mesures de DRX ont été effectuées à l'ICMCB, l'appareil utilisé est un diffractomètre de poudres PANalytical X'Pert Pro à géométrie Bragg-Brentano θ - θ , équipé d'un monochromateur Ge (111), d'un détecteur X'celerator. Les acquisitions ont été effectuées à température ambiante sur une plage angulaire of $2\theta = 8 - 80^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et la radiation Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm) a été générée à 45 kV et 40 mA.

2.3. Potentiel zêta

Le potentiel zêta est la mesure de l'intensité de la répulsion ou de l'attraction entre particules. C'est l'un des paramètres fondamentaux pour déterminer la stabilité d'une dispersion colloïdale. Des particules ayant une forte densité de charge surfacique se repoussent, résultant en une dispersion stable avec une faible tendance à l'agglomération. Potentiel zêta et charge de surface sont deux concepts différents. La charge surfacique d'une particule crée une distribution des ions sous forme d'une double couche. La première couche correspond à la région la plus proche de la particule et comporte des ions solidement liés en surface. La seconde couche est une couche plus diffuse et comporte une distribution ionique dépendant des forces électriques et des mouvements thermiques aléatoires. Lorsque la particule est en mouvement dans le milieu, elle entraîne les ions de la première couche et une partie des ions de la seconde couche. Le plan auquel les ions commencent à suivre le mouvement de la particule est appelé plan de glissement.

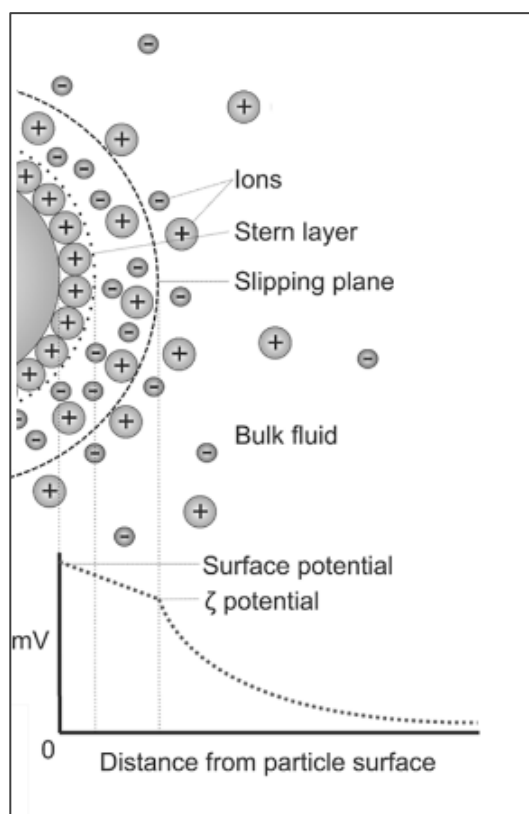


Figure 2.14 : Principe de la mesure du potentiel zêta.

Le potentiel zêta est défini comme étant le potentiel mesuré au niveau du plan de glissement. Ainsi, plus une particule est chargée, plus le nombre d'ions dans les deux couches sera important résultant en une plus grande valeur du potentiel zêta. Si le potentiel zêta est élevé, les particules sont stables de par leur forte répulsion électrostatique. Lorsque le potentiel zêta est proche de zéro, la probabilité de collisions des nanoparticules est plus importante et conduit à la formation d'agrégats. En général, on considère qu'une dispersion est stable lorsque le potentiel zêta est supérieur à 20-30 mV.

Pour mesurer le potentiel zêta, le phénomène d'électrophorèse capillaire est utilisé. Il s'agit du mouvement de particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'influence d'un champ électrique. Le champ appliqué est alternatif, les particules auront donc un mouvement de va-et-vient dans le capillaire aux bornes duquel la tension est appliquée. Les particules se déplacent vers l'électrode de charge opposée à leur charge surfacique. La force de frottement subie par les particules tend à s'opposer à ce mouvement. Quand l'équilibre entre les deux forces est atteint, les particules se déplacent à vitesse constante. Le potentiel zêta des particules est déterminé en mesurant leur mobilité électrophorétique (U_e) (en $m^2 V^{-1} s^{-1}$) :

$$U_e = \frac{V}{E} \quad (2.5)$$

Où V correspond à la vitesse de déplacement des particules (en m/s) et E le champ électrique appliqué (en V/m).

Si l'on connaît l'intensité du champ, on peut mesurer la vitesse de déplacement simplement en réalisant une électrophorèse par laser Doppler et en appliquant ensuite des théories établies pour calculer le potentiel zêta notamment par l'application de la loi d'Henry définie comme :

$$U_e = \frac{\epsilon \xi k \alpha}{6 \pi \lambda} \quad (2.6)$$

Où ξ correspond au potentiel zêta, ϵ la constante diélectrique, λ la viscosité. $K\alpha$ est un facteur qui correspond au rapport entre l'épaisseur de la double couche ionique et le diamètre de la particule (nombre sans unité).

La majorité des mesures de potentiel zêta sont réalisées en milieu aqueux avec une faible concentration d'électrolytes. Dans ces conditions $K\alpha$ prend la valeur de 1,5 (approximation de Smoluchowski) d'où l'expression simplifiée du potentiel zêta à 25°C :

$$\xi = 12,85 U_e \quad (2.7)$$

Au cours de cette étude, les mesures de potentiel zêta ont été effectuées à l'IECB, sur un zétamètre Wallis- ζ .

2.4. Mesures des propriétés électromécaniques des capteurs

Pour la caractérisation de la jauge de déformation en flexion, le protocole consiste à maintenir le capteur en contact avec le diamètre intérieur (compression) ou le diamètre extérieur (tension) d'un substrat d'épaisseur connue, afin d'estimer l'allongement relatif imposé à la jauge (Figure 2.15). Les capteurs d'épaisseur ($e_2 = 130 \mu\text{m}$) sont collés sur un substrat en verre ($e_1 = 300 \mu\text{m}$) ou en polyéthylène téréphtalate PET ($e_1 = 800 \mu\text{m}$).

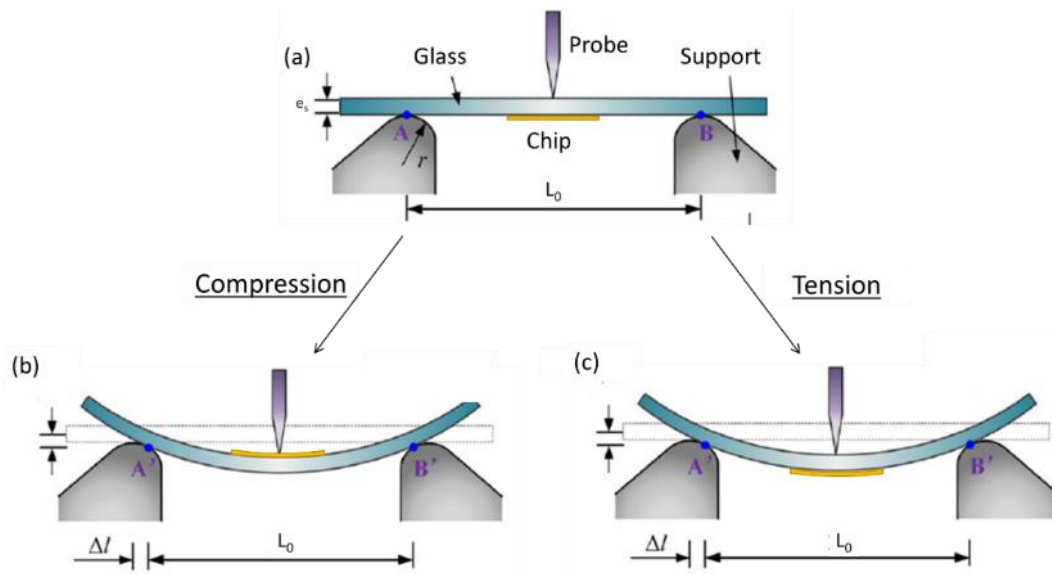


Figure 2.15 : Schéma de fonctionnement d'un banc de flexion. Pour la mesure en compression, le capteur est placé sur la partie supérieure du substrat, pour la mesure en extension, le capteur est placé sur la partie inférieure du substrat.

Pour calculer la performance des jauges de déformation, on calcule la valeur du facteur de jauge (g) donné par la relation :

$$g = \frac{\Delta R/R}{\varepsilon} \quad (2.8)$$

Où ΔR désigne la variation de la résistance sous déformation, R la résistance au repos et ε désigne la déformation ou allongement relatif de la jauge.

Dans le cas d'une déformation à trois points, la déformation est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{6(e_1 + 2e_2)\Delta z}{L_0^2} \quad (2.9)$$

Où e_1 représente l'épaisseur du substrat en verre ($e_1 = 0,30$ mm) ou en PET ($e_1 = 0,80$ mm) sur lequel est collé le capteur pour le test, e_2 représente l'épaisseur du substrat flexible en polyimide ($e_2 = 0,13$ mm), L la distance séparant les deux cylindres supports ($L = 50$ mm) et Δz la distance parcourue par la pointe de déformation en mm. Le signe de la déformation (ε) définit s'il s'agit d'une compression (ε négatif) ou d'une tension (ε positif), L_0 définit la longueur du substrat entre les deux supports e_s l'épaisseur du substrat

Les capteurs de déformation ont été caractérisés au LAAS à l'aide d'un banc de flexion à trois points Mark 10 ESM303, la distance parcourue (Δz) et la force subie par la pointe sont mesurées

avec un dynamomètre digital Mark 10 Series 5 et la mesure de la variation de la résistance lors de la déformation se fait avec un oscilloscope Keithley DMM6500 relié sur les empâtements des électrodes avec des pinces crocodiles. La déformation est appliquée à une vitesse constante de 50 mm/min et s'arrête lorsque la force appliquée au substrat atteint 0,8 N. La déformation est appliquée par une sonde du haut vers le bas tandis que le substrat est maintenu par deux supports, d'où le terme de banc de flexion à trois points. La face supérieure est donc soumise à une compression, tandis que la face inférieure est soumise à une tension.

Références

- (1) Oda, R.; Huc, I.; Schmutz, M.; Candau, S. J.; MacKintosh, F. C. Tuning Bilayer Twist Using Chiral Counterions. **1999**, 399, 4.
- (2) Delclos, T.; Aimé, C.; Pouget, E.; Brizard, A.; Huc, I.; Delville, M.-H.; Oda, R. Individualized Silica Nanohelices and Nanotubes: Tuning Inorganic Nanostructures Using Lipidic Self-Assemblies. *Nano Lett.* **2008**, 8 (7), 1929–1935. <https://doi.org/10.1021/nl080664n>.
- (3) Frindi, M.; Michels, B.; Levy, H.; Zana, R. Alkanediyl- α,ω -Bis(Dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants. 4. Ultrasonic Absorption Studies of Amphiphile Exchange between Micelles and Bulk Phase in Aqueous Micellar Solution. *Langmuir* **1994**, 10 (4), 1140–1145. <https://doi.org/10.1021/la00016a028>.
- (4) Zana, R. Gemini (Dimeric) Surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, 1 (5), 566–571.
- (5) In, M.; Zana, R. Phase Behavior of Gemini Surfactants. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2007**, 28 (1), 143–154. <https://doi.org/10.1080/01932690600991888>.
- (6) Manet, S.; Karpichev, Y.; Bassani, D.; Kiagus-Ahmad, R.; Oda, R. Counteranion Effect on Micellization of Cationic Gemini Surfactants 14-2-14: Hofmeister and Other Counterions. *Langmuir* **2010**, 26 (13), 10645–10656. <https://doi.org/10.1021/la1008768>.
- (7) Oda, R.; Candau, S. J.; Oda, R.; Huc, I. Gemini Surfactants, the Effect of Hydrophobic Chain Length and Dissymmetry. *Chem. Commun.* **1997**, No. 21, 2105–2106.
- (8) Brizard, A.; Aimé, C.; Labrot, T.; Huc, I.; Berthier, D.; Artzner, F.; Desbat, B.; Oda, R. Counterion, Temperature, and Time Modulation of Nanometric Chiral Ribbons from Gemini-Tartrate Amphiphiles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (12), 3754–3762. <https://doi.org/10.1021/ja0682172>.
- (9) Okazaki, Y.; Cheng, J.; Dedovets, D.; Kemper, G.; Delville, M.-H.; Durrieu, M.-C.; Ihara, H.; Takafuji, M.; Pouget, E.; Oda, R. Chiral Colloids: Homogeneous Suspension of Individualized SiO₂ Helical and Twisted Nanoribbons. *ACS Nano* **2014**, 8 (7), 6863–6872. <https://doi.org/10.1021/nn501560w>.
- (10) Howarter, J. A.; Youngblood, J. P. Optimization of Silica Silanization by 3-Aminopropyltriethoxysilane. *Langmuir* **2006**, 22 (26), 11142–11147. <https://doi.org/10.1021/la061240g>.
- (11) Cheng, J. Fine-tuned Silica Nanohelices as Platforms for Chiral Organization of Gold Nanoparticles : Synthesis, Characterization and Chiroptical Analysis, Université de Bordeaux, 2015.
- (12) Lu, H.-T. Synthesis and Characterization of Amino-Functionalized Silica Nanoparticles. *Colloid J* **2013**, 75 (3), 311–318. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13030125>.
- (13) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11, 55. <https://doi.org/10.1039/df9511100055>.

- (14) Sau, T. K.; Murphy, C. J. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (28), 8648–8649. <https://doi.org/10.1021/ja047846d>.
- (15) Slot, J. W.; Geuze, H. J. A New Method of Preparing Gold Probes for Multiple-Labeling Cytochemistry. *Eur. J. Cell Biol.* **1985**, *38* (1), 87–93.
- (16) Cheng, J.; Le Saux, G.; Gao, J.; Buffeteau, T.; Battie, Y.; Barois, P.; Ponsinet, V.; Delville, M.-H.; Ersen, O.; Pouget, E.; et al. GoldHelix: Gold Nanoparticles Forming 3D Helical Superstructures with Controlled Morphology and Strong Chiroptical Property. *ACS Nano* **2017**, *11* (4), 3806–3818. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08723>.
- (17) Lerner, R. G.; Trigg, G. L. *Encyclopedia of Physics*; New York : VCH, 1991.
- (18) Zhu, W.; Esteban, R.; Borisov, A. G.; Baumberg, J. J.; Nordlander, P.; Lezec, H. J.; Aizpurua, J.; Crozier, K. B. Quantum Mechanical Effects in Plasmonic Structures with Subnanometre Gaps. *Nat Commun* **2016**, *7* (1), 11495. <https://doi.org/10.1038/ncomms11495>.
- (19) Peters, K.; Zeller, P.; Stefanic, G.; Skoromets, V.; Němec, H.; Kužel, P.; Fattakhova-Rohlfing, D. Water-Dispersible Small Monodisperse Electrically Conducting Antimony Doped Tin Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (3), 1090–1099. <https://doi.org/10.1021/cm504409k>.
- (20) Holland, G. P.; Sharma, R.; Agola, J. O.; Amin, S.; Solomon, V. C.; Singh, P.; Buttry, D. A.; Yarger, J. L. NMR Characterization of Phosphonic Acid Capped SnO₂ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (10), 2519–2526. <https://doi.org/10.1021/cm062821u>.
- (21) Davidowski, S. K.; Holland, G. P. Solid-State NMR Characterization of Mixed Phosphonic Acid Ligand Binding and Organization on Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2016**, *32* (13), 3253–3261. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03933>.
- (22) Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3777–3807. <https://doi.org/10.1021/cr2004212>.
- (23) Quiñones, R.; Rodriguez, K.; Iulicci, R. J. Investigation of Phosphonic Acid Surface Modifications on Zinc Oxide Nanoparticles under Ambient Conditions. *Thin Solid Films* **2014**, *565*, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.057>.
- (24) Gao, J. Tuning the Chiroptical Properties of Goldhelices through Their Nanostructure Optimization and Hierarchical Organization, Université de Bordeaux, 2019.
- (25) Sam, S.; Touahir, L.; Salvador Andresa, J.; Allongue, P.; Chazalviel, J.-N.; Gouget-Laemmel, A. C.; Henry de Villeneuve, C.; Moraillon, A.; Ozanam, F.; Gabouze, N.; et al. Semiquantitative Study of the EDC/NHS Activation of Acid Terminal Groups at Modified Porous Silicon Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26* (2), 809–814. <https://doi.org/10.1021/la902220a>.
- (26) Wang, C.; Yan, Q.; Liu, H.-B.; Zhou, X.-H.; Xiao, S.-J. Different EDC/NHS Activation Mechanisms between PAA and PMAA Brushes and the Following Amidation Reactions. *Langmuir* **2011**, *27* (19), 12058–12068. <https://doi.org/10.1021/la202267p>.
- (27) Krupke, R.; Linden, S.; Rapp, M.; Hennrich, F. Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (11), 1468–1470. <https://doi.org/10.1002/adma.200600134>.

- (28) Shekhar, S.; Stokes, P.; Khondaker, S. I. Ultrahigh Density Alignment of Carbon Nanotube Arrays by Dielectrophoresis. *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 1739–1746. <https://doi.org/10.1021/nn102305z>.
- (29) Freer, E. M.; Grachev, O.; Duan, X.; Martin, S.; Stumbo, D. P. High-Yield Self-Limiting Single-Nanowire Assembly with Dielectrophoresis. *Nature Nanotech* **2010**, *5* (7), 525–530. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.106>.
- (30) Mourdikoudis, S.; Pallares, R. M.; Thanh, N. T. K. Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale* **2018**, *10* (27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>.
- (31) *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*; Mello Donegá, C., Ed.; Materials Science Chemistry; Springer: Heidelberg, 2014.
- (32) Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation*, 5th ed.; Springer Series in Optical Sciences; Springer-Verlag: New York, 2008.
- (33) van Huis, M. A.; Friedrich, H. Electron Microscopy Techniques. In *Nanoparticles*; de Mello Donegá, C., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2014; pp 191–221. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44823-6_7.
- (34) Kölbel, M.; Menger, F. M. Hierarchical Structure of a Self-Assembled Xerogel. *Chem. Commun.* **2001**, No. 3, 275–276. <https://doi.org/10.1039/b008046m>.
- (35) Joshi, M.; Bhattacharyya, A.; Ali, S. W. Characterization Techniques for Nanotechnology Applications in Textiles. *Indian J Fibre Text. Res.* **2008**, *14*.
- (36) Thanh, N. T. K.; Rosenzweig, Z. Development of an Aggregation-Based Immunoassay for Anti-Protein A Using Gold Nanoparticles. *Anal. Chem.* **2002**, *74* (7), 1624–1628. <https://doi.org/10.1021/ac011127p>.
- (37) Workman, J. ULTRAVIOLET, VISIBLE, AND NEAR-INFRARED SPECTROMETRY. In *Applied Spectroscopy*; Elsevier, 1998; pp 29–48. <https://doi.org/10.1016/B978-012764070-9/50004-4>.
- (38) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (11), 4215–4221. <https://doi.org/10.1021/ac0702084>.
- (39) Paramelle, D.; Sadovoy, A.; Gorelik, S.; Free, P.; Hobley, J.; Fernig, D. G. A Rapid Method to Estimate the Concentration of Citrate Capped Silver Nanoparticles from UV-Visible Light Spectra. *Analyst* **2014**, *139* (19), 4855–4861. <https://doi.org/10.1039/C4AN00978A>.
- (40) Swinehart, D. F. The Beer-Lambert Law. 3.
- (41) Jintoku, H.; Dateki, M.; Takafuji, M.; Ihara, H. Supramolecular Gel-Functionalized Polymer Films with Tunable Optical Activity. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (7), 1480–1483. <https://doi.org/10.1039/C4TC02948H>.
- (42) Lee, H.-E.; Ahn, H.-Y.; Mun, J.; Lee, Y. Y.; Kim, M.; Cho, N. H.; Chang, K.; Kim, W. S.; Rho, J.; Nam, K. T. Amino-Acid- and Peptide-Directed Synthesis of Chiral Plasmonic Gold Nanoparticles. *Nature* **2018**, *556* (7701), 360–365. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0034-1>.

- (43) Banerjee, B.; Misra, G.; Ashraf, M. T. Circular Dichroism. In *Data Processing Handbook for Complex Biological Data Sources*; Elsevier, 2019; pp 21–30. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816548-5.00002-2>.
- (44) Front Matter. In *Handbook of Spectroscopy*; Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, FRG, 2005; pp i–xxxii. <https://doi.org/10.1002/3527602305.fmatter>.
- (45) Coates, J. A review of sampling methods for infrared spectroscopy. In *Applied Spectroscopy*; Elsevier, 1998; pp 49–91. <https://doi.org/10.1016/B978-012764070-9/50005-6>.
- (46) Ausili, A.; Sánchez, M.; Gómez-Fernández, J. C. Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy: A Powerful Method for the Simultaneous Study of Structure and Spatial Orientation of Lipids and Membrane Proteins. *Biomedical Spectroscopy and Imaging* **2015**, 4 (2), 159–170. <https://doi.org/10.3233/BSI-150104>.
- (47) Scherrer, P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*; Zsigmondy, R., Ed.; Chemische Technologie in Einzeldarstellungen; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1912; pp 387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.

Chapitre 3 : Greffage covalent des Au-NPs sur les nanohélices

Introduction

Les nanoparticules d'or telles que les nanosphères, les nanocubes ou les nanofils possèdent des propriétés optiques, électriques et mécaniques uniques. De plus, elles présentent un ratio surface sur volume très élevé et une très grande aptitude en termes de modification de surface qui ont contribué à développer leur utilisation en nanosciences et nanotechnologies. Par ailleurs, les nanoparticules peuvent être considérées comme des briques élémentaires pour la construction d'assemblages nanostructurés 2D ou 3D,¹ qui possèdent alors de nouvelles propriétés collectives et trouvent des applications en tant que biocapteurs, capteurs chimiques ou encore capteurs de pression et de déformation²⁻⁴. La majorité des applications émergent de l'assemblage colloïdal de nanoparticules proviennent du couplage des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques des nanoparticules. Basés sur les propriétés de couplage électronique entre nanoparticules, les capteurs de déformation représentent une application prometteuse de ces assemblages de nanoparticules⁵⁻⁸. Le transport d'électrons entre deux nanoparticules conductrices fonctionnalisées avec une couche isolante est appelé transport par effet tunnel. La détection de la déformation repose sur ce phénomène, car lorsque la distance entre les nanoparticules diminue, le transport des électrons par effet tunnel augmente et inversement. Cet effet est observé lorsque les nanoparticules sont séparées d'une distance allant de 1 à 3 nm^{9,10}.

Dans ce chapitre, les nanoparticules d'or (Au-NPs) sont fonctionnalisées avec différents ligands et greffées à la surface de nanohélices. Le greffage des Au-NPs à la surface des nanohélices permet d'obtenir des nanostructures 1D présentant un seuil de percolation plus bas que les Au-NPs seules. La diminution de ce seuil de percolation a pour conséquence une meilleure conductivité pour une faible quantité de matériaux. De plus, la morphologie hélicoïdale des nanohélices leur confère d'excellentes propriétés de souplesse mécanique permettant de résoudre certains problèmes majeurs rencontrés avec les capteurs de déformation à base de nanoparticules, comme la stabilité, la reproductibilité et les apparitions de craquelures dans les assemblages.

1. Synthèse, fragmentation et fonctionnalisation des nanohélices

Les nanostructures chirales hélicoïdales (nanohélices ou nanoressorts) représentent une classe de nanomatériaux à une dimension et qui suscite un intérêt considérable dans les domaines des nanosciences et des nanotechnologies. Outre leur flexibilité structurelle, les nanohélices exhibent des propriétés de chiralité et de périodicité qui les rendent intéressantes dans une large variété de domaines et d'applications, en biologie, en nanoélectronique, en optoélectronique et en nanomédecine^{11,12}. La fabrication de ces nanostructures avec un bon rendement, un contrôle de la taille, de la morphologie et de la périodicité reste néanmoins un défi majeur¹³.

En 1997, Oda *et al.*¹⁴ ont reporté l'auto-assemblage supramoléculaire d'une série de tensioactifs composés de deux parties : un amphiphile cationique de type gémini et un contre-ion chiral. Le choix de la longueur de chaîne du gémini et du contre-ion détermine la morphologie de l'assemblage. Le tensioactif gémini cationique 1,2-bis(diméthylhexadécylammonium)éthane de formule $(C_2H_4-1,2-((CH_3)_2N^+C_{16}H_{33})_2)$, avec un contre ion tartrate que l'on note 16-2-16 tartrate, représenté schématiquement sur la Figure 3.1 permet d'obtenir des nanostructures hélicoïdales chirales (le L-Tartrate permet d'obtenir une nanostructure hélicoïdale gauche, tandis que le D-tartrate permet d'obtenir une nanostructure hélicoïdale droite). Il a ensuite été montré que le contrôle des paramètres tels que la température, le pH, la concentration et le temps de vieillissement permet d'obtenir différentes morphologies de nanostructure¹⁵ (Figure 3.1).

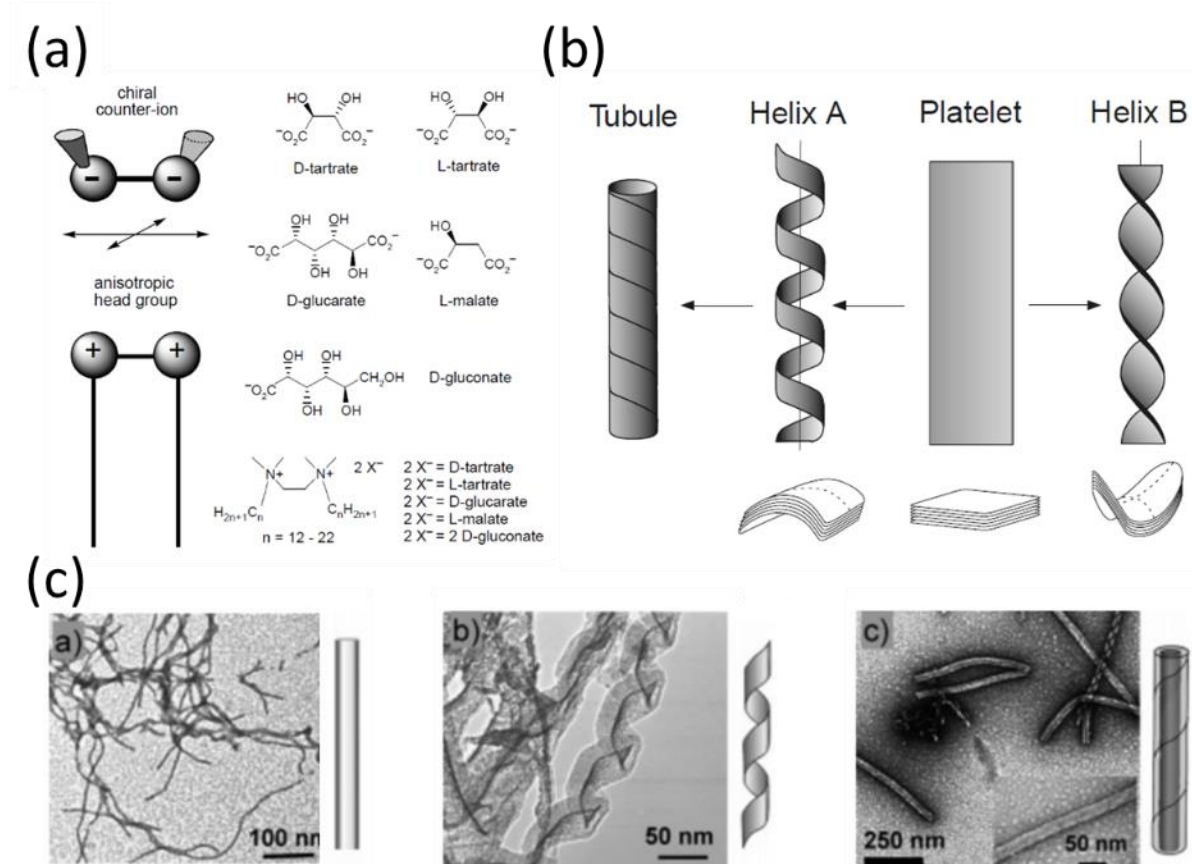


Figure 3.1 : (a) Tensioactifs gémini cationiques avec différents contre-ions possibles (b) Schéma des nanostructures obtenues à partir de l'auto-assemblage du 16-2-16 gémini tartrate. Adapté de Oda et al., 1999.¹⁴ (c) Images TEM et représentation schématique de l'évolution des morphologies obtenues à partir du 16-2-16 gémini tartrate dans l'eau après 2 h (fibres), 3 h (hélices) et 36 h (tubes). Adapté de Brizard et al., 2007.¹⁵

En collaboration avec S. Shinkai, l'équipe a montré que les nanostructures organiques obtenues pouvaient être transcrites en nanostructures inorganiques par chimie sol-gel en milieu organique¹⁶. Le procédé de transcription par la réaction d'hydrolyse et de condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) a ensuite été optimisé et a pu être réalisé en milieu aqueux¹⁷. Le contrôle du temps de vieillissement du gel, de la concentration en gel organique et du pH a permis un contrôle de la morphologie finale des nanostructures de silice. Les nanotubes de silice sont obtenus après 5 jours de vieillissement, cependant la transcription de ces nanotubes conduit à la formation de nanorubans de silice (Figure 3.2). Lorsque la transcription est réalisée après 21 jours de vieillissement du gel organique, les nanostructures de silice ont une morphologie de type nanohélice. Enfin, lorsque la transcription est réalisée après 45 jours de vieillissement du gel organique, la morphologie des nanotubes est conservée et on obtient des nanotubes de silice. Ce déroulement des nanostructures peut s'expliquer par le remplacement

des contre-ions tartrate à l'origine de la chiralité par le TEOS au cours de la transcription ce qui résulte en une perte de la chiralité des nanostructures. Le procédé de synthèse fut alors optimisé par Y. Okazaki *et al.*¹⁸ permettant de réduire la durée de synthèse de 21 jours à 3 jours pour l'obtention de nanohélices de silice. Pour cela, le TEOS est préhydrolysé avec l'acide L- ou D-tartrique avant d'être ajouté aux nanostructures organiques, ce qui permet une transcription plus rapide et une conservation de la chiralité.

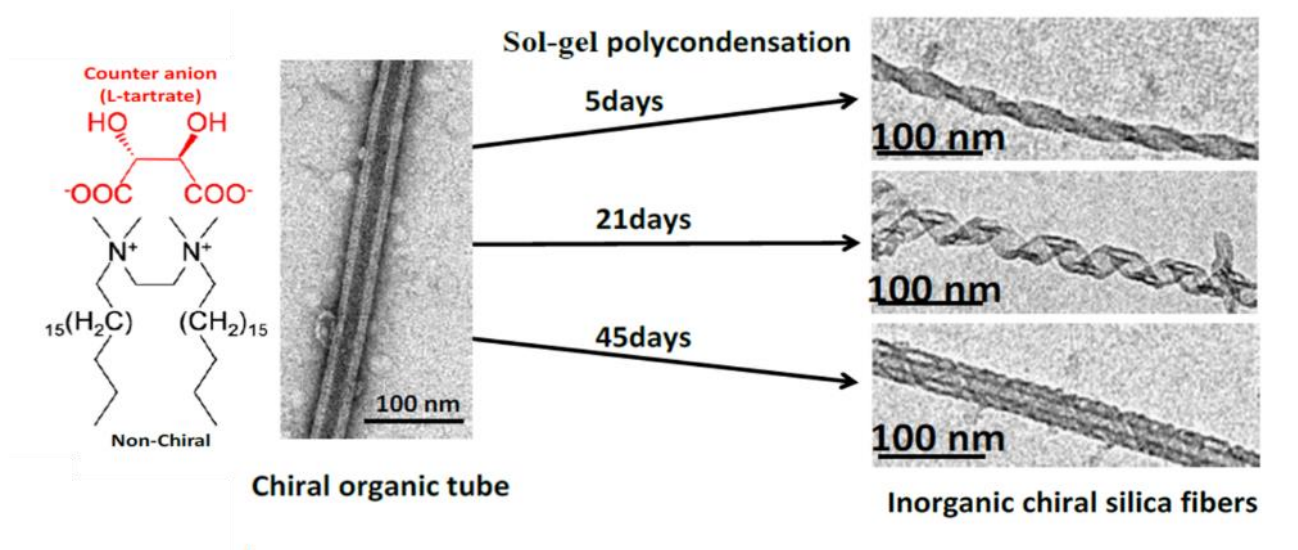


Figure 3.2 : Observation de l'effet du temps de vieillissement du gel organique obtenu à partir du 16-2-16 gémini tartrate sur la transcription se traduisant par un déroulement des structures. Le temps de vieillissement nécessaire pour l'obtention de nanorubans silice sont de 5 jours pour des nanorubans torsadés, 21 jours pour des nanorubans hélicoïdaux et 45 jours pour des nanotubes de silice. Adapté de Cheng, 2015.

Enfin, la longueur des nanostructures et leur agrégation peuvent également être contrôlées par sonification à haute puissance (Figure 3.3) selon la procédure décrite dans le chapitre 2. Les nanohélices de tailles contrôlées (~ 500-100 nm) obtenues peuvent ensuite être fonctionnalisées avec des agents de couplage de type silane fonctionnel¹⁹. Le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) est l'un des agents de couplage les plus utilisés, permettant d'obtenir des fonctions amine à la surface de la silice. La modification de la surface des nanohélices avec l'APTES est décrite dans le chapitre 2. La densité de recouvrement des fonctions amines a été quantifiée, elle est de l'ordre de 1 NH₂/nm².

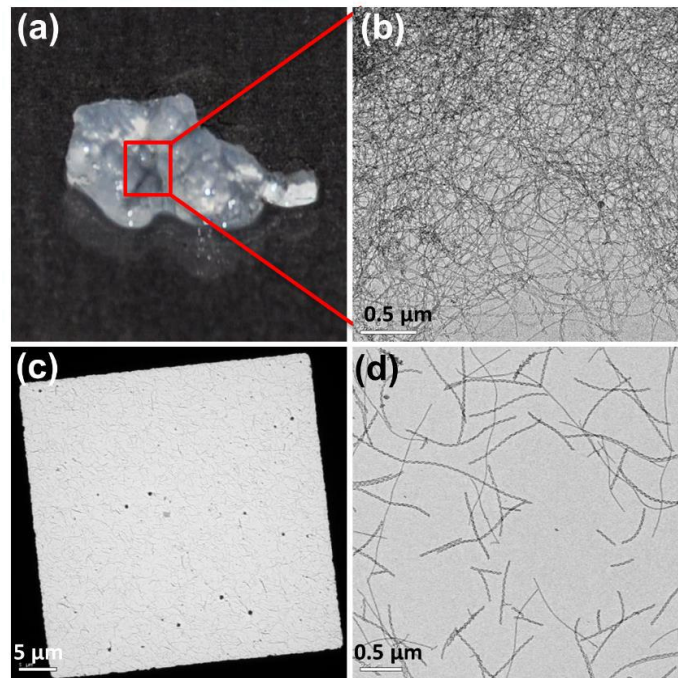


Figure 3.3 : (a) Cliché microscopique d'un gel de nanohélices de silice enchevêtrées (b) et son image TEM correspondante (c) Image TEM de nanohélices de silice bien dispersées après sonification à haute puissance, à faible grossissement (d) et à fort grossissement. Adapté de Gao, 2019.

Après leur fragmentation et leur fonctionnalisation, les nanohélices sont correctement dispersées en solution et possèdent une surface aminée. Elles peuvent alors être utilisées comme support pour le greffage ou l'adsorption de nanoparticules métalliques (Au, Ag) et d'oxydes métalliques (TiO_2 , ZnO, ATO), de molécules fluorescentes, de complexes métalliques ou de revêtements de films semi-conducteurs. Ces nano-objets possèdent de nouvelles propriétés optoélectroniques, chiroptiques et nanoélectroniques qui présentent un grand intérêt pour de nombreuses applications. Par exemple, lorsque des Au-NPs sont adsorbées à la surface des nanohélices, elles adoptent une organisation chirale qui donne naissance à une bande plasmonique chirale²⁰. Un revêtement de ZnO ou de TiO_2 à la surface des nanohélices les rend semi-conductrices, rendant les objets intéressants pour des applications de type électrode transparente.

2. Fabrication des Nanohélices@Au-NPs

2.1. Introduction : de l'assemblage électrostatique au greffage covalent des Au-NPs

Les premiers travaux sur les nanohélices de silice décorées de nanoparticules d'or ont été menés par R. Tamoto¹⁹. Des nanohélices de silice ont été obtenues par transcription sol-gel du TEOS de l'auto-assemblage du tensioactif gémini-tartrate, selon la procédure décrite précédemment. Elles sont ensuite fonctionnalisées avec le (3-aminopropyl)-triéthoxysilane (APTES) ou le (3-mercaptopropyl) triéthoxysilane (MPTES) permettant d'obtenir des fonctions de surface $-NH_2$ et $-SH$ respectivement. Cette fonctionnalisation permet aux nanohélices d'interagir avec des nanoparticules d'or stabilisées par différents types de ligands. La quantité et l'homogénéité d'adsorption des nanoparticules dépendent de nombreux paramètres tels que la nature de la surface des nanohélices, la taille des nanoparticules d'or et la nature de l'agent stabilisant (Figure 3.4). Il a également été montré que les nanoparticules stabilisées par le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (THPC), pouvaient croître jusqu'à 5-6 nm selon un mûrissement d'Ostwald en milieu organique^{21,22}. En milieu aqueux en revanche, la croissance des nanoparticules ne pouvait avoir lieu qu'en présence d'un précurseur et d'un agent réducteur. Par cette méthode, les nanoparticules pouvaient atteindre jusqu'à 14 nm de diamètre.

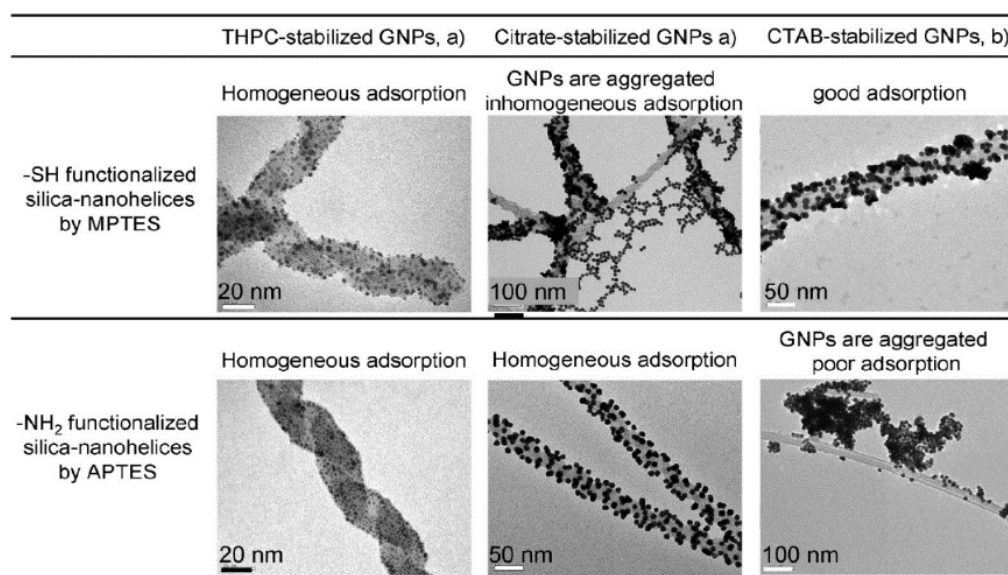


Figure 3.4 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par interactions électrostatiques dans différentes conditions. La première ligne représente les greffages obtenus sur des nanohélices fonctionnalisées avec MPTES et la deuxième ligne, les greffages après fonctionnalisation des nanohélices avec APTES. Les Au-NPs sont stabilisées avec THPC, le citrate ou le CTAB. Adapté de Tamoto et al., 2012.

Ces travaux ont ensuite été repris par J. Cheng^{20,23} ; des nanoparticules de diamètre compris entre 5 et 10 nm ont été synthétisées et modifiées avec un ligand thiol de type SH-PEG₇-COOH et déposées en surface des nanohélices. La fonctionnalisation des Au-NPs a permis l'augmentation de la densité de Au-NPs en surface, l'amélioration du signal chiroptique de la bande plasmon mesuré par dichroïsme circulaire (CD) (Figure 3.5). Les Au-NPs sont maintenues à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques entre les fonctions $-\text{COO}^-$ des Au-NPs et les fonctions $-\text{NH}_3^+$ des nanohélices modifiées avec l'APTES. Cette optimisation a notamment permis une adsorption dense et homogène de nanoparticules jusqu'à un diamètre de 10 nm permettant une nette amélioration des propriétés optiques des nanohélices@Au-NPs. Cette méthode a permis d'obtenir un signal CD d'environ 10 ordres de grandeur supérieur par rapport aux valeurs obtenues précédemment par adsorption de Au-NPs non fonctionnalisées par liaison électrostatique¹⁹.

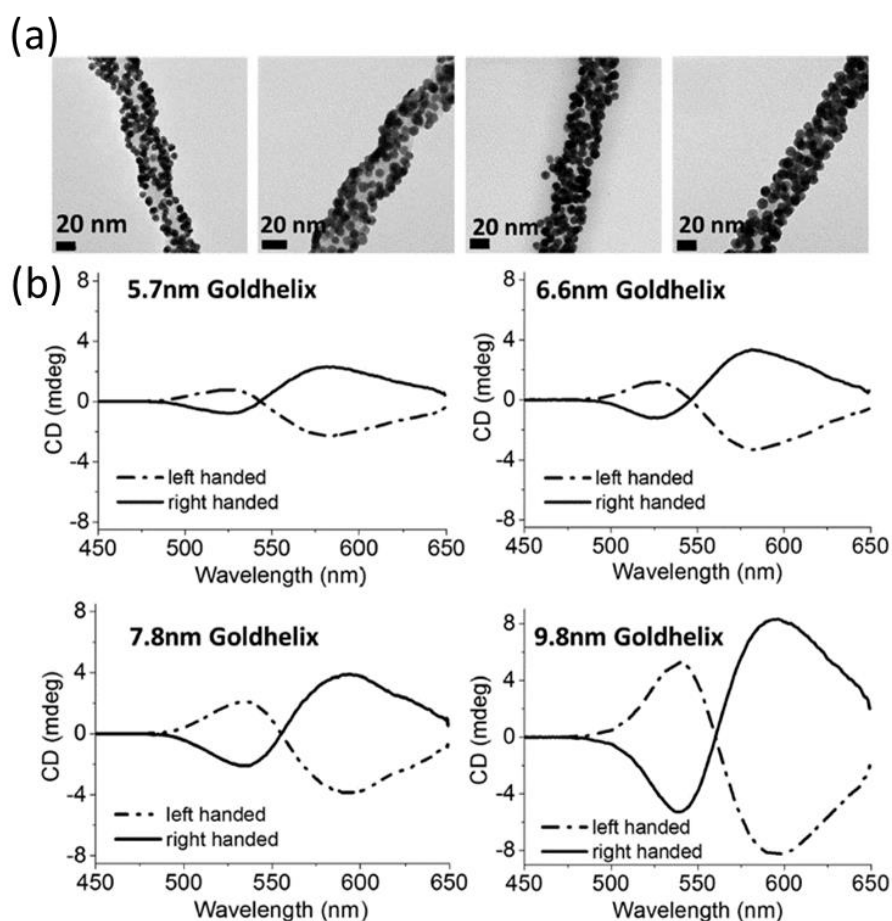


Figure 3.5 : (a) Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par interactions électrostatiques entre des Au-NPs fonctionnalisées avec SH-PEG₇-COOH et des nanohélices fonctionnalisées avec APTES pour différentes tailles de Au-NPs (5,7 nm, 6,5 nm, 7,9 nm et 9,8 nm de gauche à droite) et (b) leurs spectres CD correspondants. Adapté de Cheng et al., 2017.

Jusqu'à présent, les nanoparticules d'or étaient adsorbées et maintenues à la surface des nanohélices par interaction électrostatique entre les fonctions amines des nanohélices et les fonctions carboxyliques des nanoparticules. La force de cette liaison dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que la température, la concentration en sels, le pH et la nature du solvant, ce qui rend ces objets difficilement utilisables pour de nombreuses applications, notamment lorsque le solvant doit être évaporé pour former des films de nanohélices, on peut observer une désorption des nanoparticules. J. Gao *et al.*²⁵ ont développé une méthode pour greffer les nanoparticules à la surface des nanohélices par la formation de liaisons covalentes (Figure 3.6). Les groupements carboxyliques des nanoparticules sont activés avec le 1-Ethyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) et le N-hydroxysuccinimide (NHS). Le couple EDC/NHS permet de former un intermédiaire stable de type NHS-ester qui réagit avec une amine primaire pour former une liaison amide^{26,27}. Le greffage des nanoparticules d'or à la surface des nanohélices par liaison covalente a permis d'augmenter le facteur G mesuré en dichroïsme circulaire (CD) d'un ordre de grandeur 10 par rapport aux nanohélices@Au-NPs obtenues par interactions électrostatiques. De plus, les objets ont pu être déposés sur un substrat, formant un réseau bidimensionnel de nanohélices@Au-NPs conservant les propriétés chiroptiques de celles en suspension.

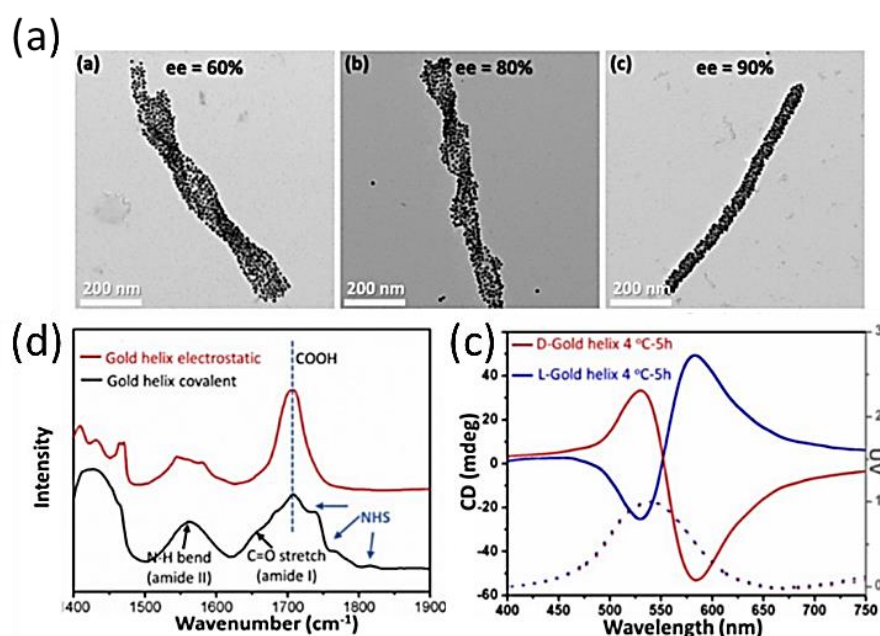


Figure 3.6 : (a) Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par interactions covalentes entre des Au-NPs fonctionnalisées avec SH-PEG₇-COOH activées par EDC/NHS et des nanohélices fonctionnalisées avec APTES pour morphologies de nanohélices (b) Spectres IR des nanohélices obtenues par interactions covalentes et électrostatiques (c) Spectres CD des nanohélices obtenues par interactions covalentes. Adapté de Gao, 2019.

Dans les travaux précédents, les Au-NPs sont fonctionnalisées avec le ligand SH-PEG₇-COOH qui a une taille de 3 nm en conformation étirée. Or il a été montré que l'effet tunnel était observé pour des distances interparticulaire de 1 à 3 nm^{9,10}. Il nous faut donc envisager l'hypothèse que la fonctionnalisation via le ligand PEG ne soit pas la solution idéale et donc réaliser cette fonctionnalisation avec des ligands de plus petites tailles.

Dans ces travaux, nous avons dans un premier temps optimisé les conditions de fonctionnalisation des Au-NPs avec l'acide mercaptopropionique (MPA) pour obtenir des Au-NPs@MPA stables et réactives vis-à-vis des nanohélices. Les NPs ont été fonctionnalisées avec le ligand MPA car il est de très petite taille devant le ligand SH-PEG₇-COOH utilisé dans les travaux précédents et devrait permettre d'obtenir des capteurs de déformation plus sensibles²⁸. Les Au-NPs@MPA sont ensuite greffées à la surface des nanohélices après activation des fonctions carboxyliques des Au-NPs@MPA avec EDC/NHS. L'optimisation des différentes étapes de fonctionnalisation, d'activation et de greffage a permis d'obtenir des nanohélices@Au-NPs avec une bonne densité de Au-NPs et une bonne stabilité. Néanmoins, les Au-NPs fonctionnalisées avec le ligand MPA sont très sensibles vis-à-vis des paramètres expérimentaux (température, pH, force ionique) pouvant entraîner leur agrégation. C'est pourquoi dans la seconde partie de ce chapitre, les Au-NPs sont fonctionnalisées avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH. L'ajout de ligands de type SH-PEG₇-COOH à la surface des Au-NPs permet de les stabiliser par répulsions stériques des chaînes PEG et donc de diminuer les problèmes d'agrégation.

2.2. Greffage des Au-NPs fonctionnalisées avec MPA

2.2.1. *Fonctionnalisation des Au-NPs*

Des nanoparticules de diamètre $10 \pm 0,8$ nm stabilisées par l'acide tannique et le citrate de sodium sont synthétisées.²⁹ Ces nanoparticules présentent un pic d'absorption à 520 nm résultant de la résonance plasmonique de surface. La longueur d'onde de ce pic d'absorption est étroitement liée à la taille des nanoparticules, à leur interaction avec le milieu, et leur état d'agrégation ou à la distance entre deux nanoparticules³⁰. Ainsi, l'analyse de la suspension de

nanoparticules à l'aide d'un spectromètre UV-Vis permet d'avoir rapidement une information sur l'état d'agrégation des nanoparticules.

Dans un premier temps, les nanoparticules d'or sont fonctionnalisées avec l'acide mercaptopropionique (MPA, $pK_{a1} = 4,38$; $pK_{a2} = 10,38$ ($25^{\circ}C$)) selon le même protocole que celui établi pour la fonctionnalisation des Au-NPs avec le SH-PEG₇-COOH établi par J. Cheng²⁰. Pour 0,5 mL d'une suspension de nanoparticules d'or de diamètre 10 nm à 34 nM, on ajoute 0,5 mL de MPA à 10 mM. Après l'ajout, on observe immédiatement un changement de couleur de la suspension du rouge au bleu. Ce changement de couleur indique une forte agrégation des nanoparticules, confirmée par l'observation des nanoparticules par TEM (Figure 3.7).

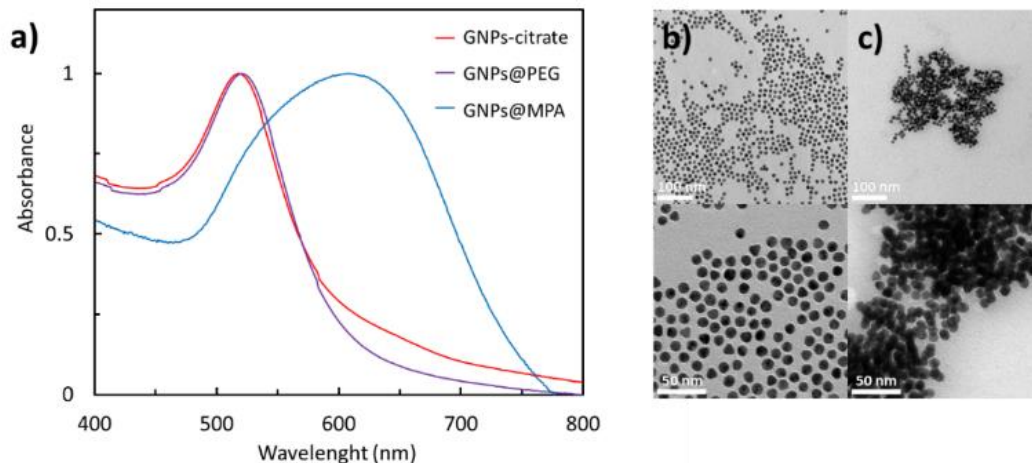


Figure 3.7 : (a) Spectres UV-Vis des Au-NPs après synthèse et après fonctionnalisation dans les mêmes conditions avec SH-PEG₇-COOH et MPA (b) Images TEM des Au-NPs@PEG (c) Images TEM des Au-NPs@MPA.

Cette agrégation peut s'expliquer par différentes raisons : tout d'abord la longueur du ligand MPA ($\sim 0,6$ nm) est largement inférieure à la longueur du ligand SH-PEG₇-COOH (~ 3 nm). Cela a pour conséquence une moins bonne répulsion stérique entre les nanoparticules qui entraîne leur agrégation comme on peut le voir sur les images TEM et sur les spectres UV-vis avec un déplacement de la bande d'absorbance vers le rouge caractéristique de l'agrégation des Au-NPs. Ainsi, la stabilisation des Au-NPs fonctionnalisées avec MPA est efficace seulement si les groupements carboxyliques en surface des Au-NPs sont chargés. Il faut donc se placer dans des conditions où le pH de la suspension est supérieur au pK_a du MPA ($pK_a = 4,3$). Or la

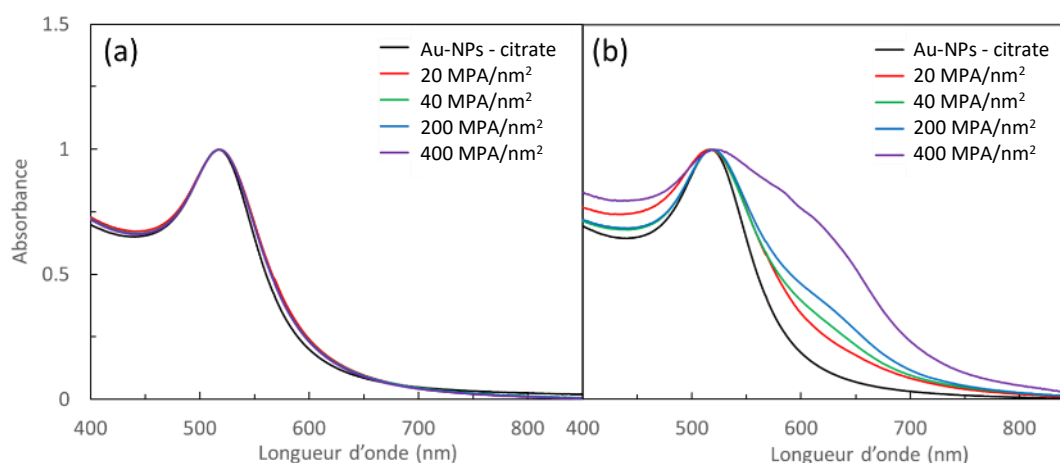
fonctionnalisation des Au-NPs est réalisée en large excès de MPA, ce qui a pour conséquence la diminution du pH en raison de son caractère acide. A l'inverse, pour des Au-NPs fonctionnalisées avec du SH-PEG-COOH, lorsque les groupements carboxyliques sont protonés, la longueur de chaîne du ligand permet d'exercer une répulsion stérique suffisante pour éviter leur agrégation. Pour ces raisons, le protocole établi pour la fonctionnalisation des Au-NPs avec le ligand SH-PEG-COOH n'est pas adapté au ligand MPA et doit être modifié. Par la suite, nous allons étudier l'impact de la concentration en MPA et du pH de la solution lors de la fonctionnalisation des Au-NPs et nous avons observé l'état d'agrégation des Au-NPs par UV-vis.

- Concentration en MPA :

La quantité initiale de ligands lors de la fonctionnalisation est en très large excès (~ 2000 ligands/nm²) par rapport à la quantité de ligands finale à la surface des nanoparticules qui varie de 1 à 10 ligands/nm² selon la taille des ligands³¹. Cet excès de MPA a pour conséquence la diminution du pH de la suspension, qui provoque l'affaiblissement des répulsions électrostatiques et entraîne l'agrégation des Au-NPs. Pour éviter l'agrégation des particules, la quantité de MPA ajoutée lors de la fonctionnalisation a donc été modifiée de façon à avoir initialement 20 ligands/nm² (C = 0,1 mM), 40 ligands/nm² (C = 0,2 mM), 200 ligands/nm² (C = 1 mM), et 400 ligands/nm² (C = 2 mM) (Tableau 3.1). Après réaction pendant une nuit à 4 °C sur plateau agitateur, toutes les suspensions ont la même couleur rouge et le pic d'absorption des nanoparticules est à 520 nm, indiquant qu'il n'y a pas d'agrégation (Figure 3.8.a). Cependant, les ligands en excès dans la suspension doivent être éliminés. Pour cela, les Au-NPs sont centrifugées, le surnageant avec les ligands est retiré puis les Au-NPs sont redispersées dans l'eau ultrapure deux fois. Après lavage (Figure 3.8.b), on observe un faible épaulement autour de 640 nm pour les réactions avec 40 et 200 ligands/nm² et un fort épaulement pour la réaction avec 400 ligands/nm² correspondant à l'agrégation des Au-NPs. En revanche, le pic d'absorbance des Au-NPs fonctionnalisées avec une quantité initiale de 20 ligands/nm² ne présente aucun épaulement. Ainsi, la diminution de la quantité initiale en MPA a permis de diminuer l'agrégation au cours de la réaction de fonctionnalisation.

Tableau 3.1 : Conditions de fonctionnalisation des Au-NPs avec différentes quantités de MPA.

| C(Au-NPs) | C(MPA) | MPA/nm ² | pH de la réaction | pH après lavage | Au-NPs stables après lavage |
|-----------|--------|---------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| 34 nM | 0,1 mM | 20 | 5,6 | 6,4 | Oui |
| - | 0,2 mM | 40 | 5,1 | 6,2 | Non |
| - | 1 mM | 200 | 4,2 | 6,1 | Non |
| - | 2 mM | 400 | 3,6 | 6,0 | Non |

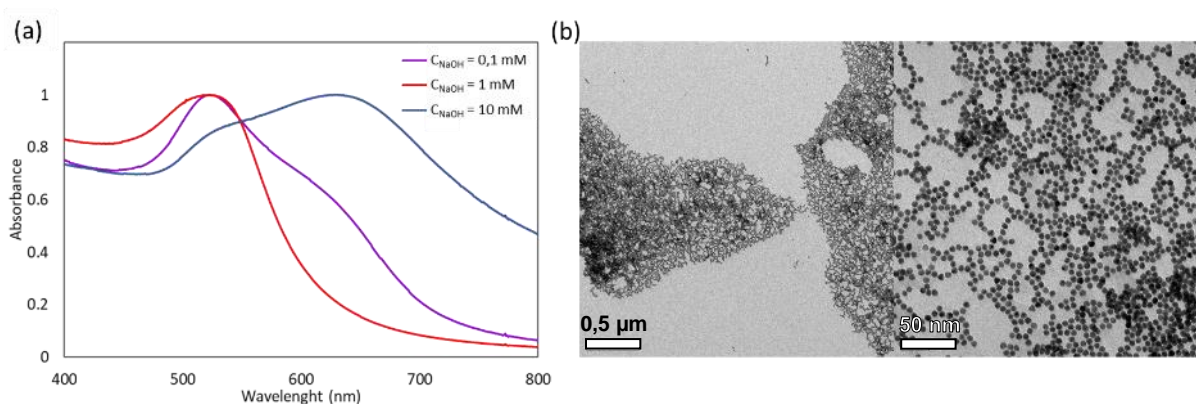
**Figure 3.8** : (a) Spectres UV-Vis des Au-NPs après fonctionnalisation avec différentes quantités de MPA (b) après deux étapes de lavage par centrifugation et redispersion dans l'eau.

- pH de la suspension :

Le pH de la suspension peut également être contrôlé par l'ajout d'une base. Différentes quantités d'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été ajoutées au milieu réactionnel de façon à avoir une concentration en NaOH de 0,1 mM ; 1 mM et 10 mM. Dans cette étude, 34 nM de Au-NPs sont fonctionnalisées avec une quantité de ligands initiale de 200 MPA/nm² ($C_{MPA} = 1$ mM). L'état d'agrégation des Au-NPs@MPA est déterminé à partir de la couleur des suspensions et des spectres UV-Vis ci-dessous (Figure 3.9) et les valeurs de pH sont notées dans le Tableau 3.2. Comme précédemment, lors de la réaction les Au-NPs sont stables quelle que soit la quantité de NaOH. Après deux lavages par centrifugation et redispersion des nanoparticules dans l'eau, on observe des changements de couleurs des différentes suspensions.

Tableau 3.2 : Conditions de fonctionnalisation des Au-NPs avec différentes quantités de NaOH et les valeurs de pH correspondantes.

| C(Au-NPs) | C(MPA) | C(NaOH) | pH au cours de la réaction | pH après 2 lavages | Au-NPs stables après lavage |
|-----------|--------|---------|----------------------------|--------------------|-----------------------------|
| 34 nM | 1 mM | - | 4,2 | 6,1 | Non |
| - | 1 mM | 0,1 mM | 5,1 | 6,2 | Non |
| - | 1 mM | 1 mM | 6,7 | 6,4 | Oui |
| - | 1 mM | 10 mM | 9,2 | 6,8 | Non |

**Figure 3.9** : Spectres UV-Vis des Au-NPs après fonctionnalisation dans différentes conditions de pH (b) Images TEM à différents grossissements des Au-NPs@MPA obtenues dans une solution aqueuse de NaOH à 1 mM.

Une concentration de 0,1 mM en NaOH a très peu d'effet sur l'état d'agrégation des Au-NPs comme le montre le spectre d'absorbance UV-vis après deux lavages, qui est similaire à celui obtenu lors de la fonctionnalisation des Au-NPs avec 200 MPA/nm² dans l'eau. Pour $C_{\text{NaOH}} = 1$ mM, après deux lavages, la suspension est rouge et aucun pic ou épaulement n'apparaît. Ces conditions permettent bien d'obtenir des nanoparticules bien dispersées. Ces observations sont confirmées par les images TEM obtenues qui montrent des nanoparticules non agrégées. Enfin, pour $C_{\text{NaOH}} = 10$ mM, on observe l'apparition d'une large bande d'absorption autour de 650 nm et la suspension vire du rouge au bleu/noir mettant en évidence l'agrégation des Au-NPs.

Ces résultats peuvent s'expliquer de la manière suivante :

- Pour $C_{\text{NaOH}} = 0,1 \text{ mM}$, l'augmentation du pH de la suspension n'est pas suffisant, même si le $\text{pH} > \text{pK}_{\text{aMPA}}$. Seulement 10% supplémentaires des fonctions acides carboxyliques ont été converties en fonctions carboxylates et les fonctions sous forme acides carboxyliques restent majoritaires à la surface des Au-NPs ce qui se traduit par une faible répulsion électrostatique entre les Au-NPs.
- Pour $C_{\text{NaOH}} = 1 \text{ mM}$, on a $\text{pH} > \text{pK}_{\text{aMPA}}$, la majorité des fonctions acides carboxyliques sont ainsi déprotonées, ce qui se traduit par une meilleure répulsion électrostatique entre les Au-NPs.
- Pour $C_{\text{NaOH}} = 10 \text{ mM}$, on a toujours $\text{pH} > \text{pK}_{\text{aMPA}}$, cependant NaOH est en large excès. Dans ce cas, la force ionique est trop importante et les ions en solution écrantent les charges à la surface des Au-NPs, réduisant la portée des répulsions électrostatiques et entraînant l'agrégation des Au-NPs.

Pour la suite des travaux, la fonctionnalisation des nanoparticules d'or avec MPA se fera dans une solution aqueuse de NaOH à 1 mM avec une quantité initiale de MPA égale à 200 molécules/nm² ($C_{\text{MPA}} = 1 \text{ mM}$).

2.2.2. Greffage des Au-NPs@MPA à la surface des nanorubans

Au cours de cette étude, les Au-NPs sont greffées à la surface des nanorubans plutôt que des nanohélices car leur durée de synthèse est beaucoup plus courte (1 jour contre 3 jours). Une fois le greffage à la surface des nanorubans optimisé, il sera effectué dans les mêmes conditions avec les nanohélices afin de pouvoir étudier l'impact des deux morphologies dans les capteurs de déformation

Nous avons dans un premier temps repris le protocole établi par J. Gao *et al.*²⁵ pour le greffage de Au-NPs fonctionnalisées avec le ligand SH-PEG₇-COOH par interaction covalente à la surface des nanorubans. Les fonctions carboxyliques des Au-NPs sont activées par ajout d'une solution aqueuse d'EDC/NHS à 12/60 mM pendant 2 h à 4 °C. Les Au-NPs sont ensuite

centrifugées et redispersées dans de l'eau ultrapure. 50 μ L d'une suspension de nanorubans à 1 mg/mL dans l'éthanol (soit 50 μ g de nanorubans) sont néanmoins ajoutées aux Au-NPs et mis sous agitation pendant une nuit. Les Au-NPs activées sont centrifugées pour éliminer l'excès d'EDC/NHS et redispersées dans l'eau. Cette étape de lavage entraîne leur agrégation comme le montre le changement de couleur immédiat du rouge au bleu/noir (Figure 3.10.a). Les nanorubans modifiés avec l'APTES sont ensuite ajoutées et la suspension est agitée pendant une nuit à température ambiante. Une étape de lavage par centrifugation permet de retirer l'excès de nanoparticules. Les nanorubans@Au-NPs obtenues via ce protocole sont présentés sur la Figure 3.10.a. On observe une bonne densité de Au-NPs à la surface des nanorubans, mais aussi une forte agrégation des Au-NPs autour des nanorubans. Ces nanostructures ne conviennent pas à l'application finale qui nécessite un alignement des nanorubans entre deux électrodes. En effet, l'agrégation est ici trop importante et résulterait en un dépôt non ordonné des objets. Lors de nos expériences, nous avons pu constater que l'agrégation des Au-NPs se faisait lors de l'étape de lavage des Au-NPs activées. Nous avons donc établi un nouveau protocole en supprimant cette étape (Figure 3.10.b).

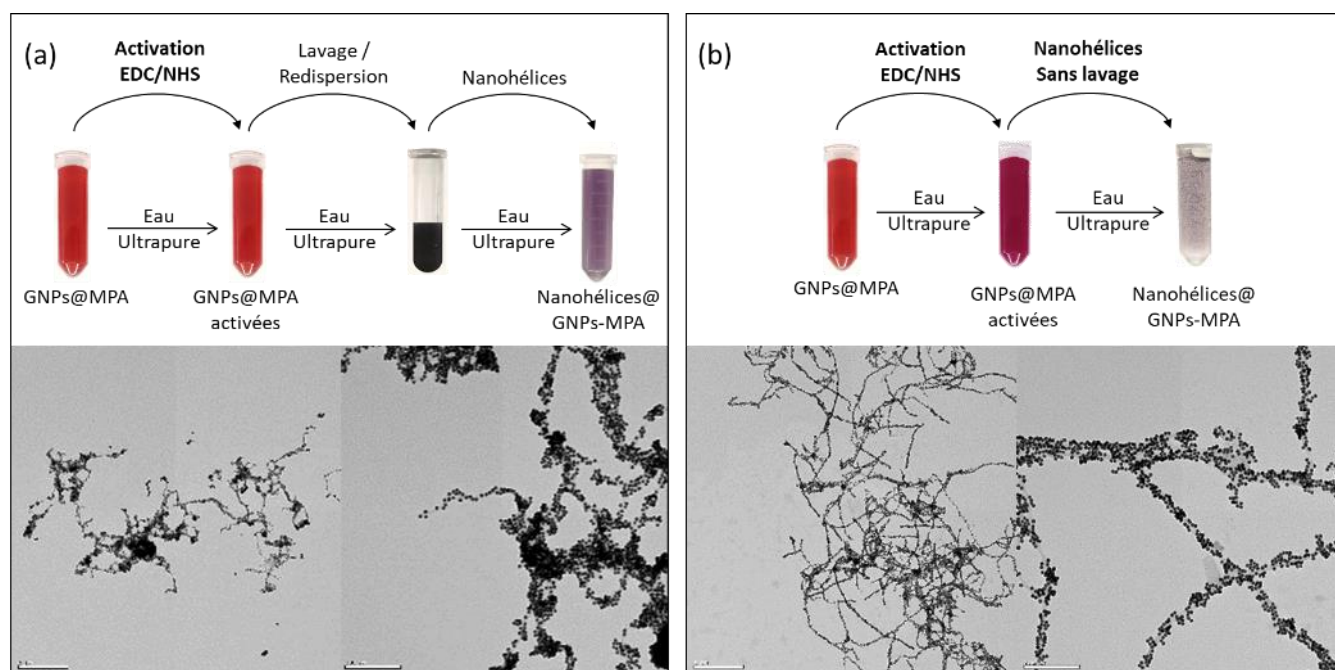


Figure 3.10 : Schéma du procédé de greffage des nanoparticules d'or à la surface des nanohélices (a) avec et (b) sans étape de lavage après activation avec EDC/NHS et image TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues.

- Ajout des nanorubans sans lavage des Au-NPs activées :

Le nouveau protocole pour le greffage des nanoparticules d'or à la surface des nanorubans consiste à réduire la quantité d'EDC/NHS ajoutée lors de l'étape d'activation afin de diminuer leur excès et ainsi de pouvoir s'affranchir de l'étape de lavage avant l'ajout des nanorubans (Figure 3.10.b). Précédemment, nous utilisons 0,5 mL d'une solution d'EDC/NHS de concentration 12/60 mM pour 0,5 mL d'une suspension de nanoparticules d'or de concentration en particules de 140 nM. Cela correspond à environ 270 molécules/nm². Or il a été montré dans plusieurs articles scientifiques que la densité de greffage des ligands sur des nanoparticules d'or est d'environ 1 à 5 molécules/nm². Lors de l'activation, il y a donc un excès d'EDC/NHS d'environ 100 équivalents molaires. Nous avons donc divisé par 10 la quantité utilisée soit 0,5 mL d'une solution de concentration 1,2/6,0 mM et nous avons dans le même temps éliminé l'étape de lavage qui était à l'origine de l'agrégation des Au-NPs. Après ajout des nanorubans, lavage par centrifugation et redispersion dans l'eau, nous obtenons des nanorubans uniformément recouvertes de nanoparticules sans aucune agrégation. De plus les nanorubans sont correctement dispersées et nous n'observons pas de Au-NPs non greffées.

D'autres concentrations d'EDC/NHS ont été utilisées pour l'activation des Au-NPs. Une concentration deux fois plus faible (0,6/3,0 mM) conduit à un greffage moins dense en raison d'une moins bonne activation des fonctions carboxyliques à la surface des nanoparticules. Une concentration deux fois plus importante (2,4/12,0 mM) conduit à une agrégation des nanoparticules, agrégation qui reste cependant moins importante que l'agrégation observée avec l'étape de lavage.

- Greffage des Au-NPs en milieu tamponné (pH = 7,4) :

D'après le catalogue « Crosslinking Technical Handbook » fourni par ThermoScientific, la conjugaison du NHS Ester avec les amines est optimale pour un pH compris entre 4,5 et 7,2. C'est pourquoi la réaction de couplage entre des nanoparticules et des protéines se fait souvent dans un solvant tamponné tel que le tampon phosphate salin^{32,33} (abrégié PBS, de l'anglais phosphate buffered saline) permettant de travailler à un pH = 7,4. Dans notre cas, pour le couplage des nanoparticules d'or à la surface des nanorubans, nous avons essayé de disperser les nanoparticules d'or dans le PBS mais cela conduit à l'agrégation des nanoparticules avant

même l'étape d'activation, ce qui résulte en un greffage à la surface des nanorubans inhomogène et non satisfaisant. L'explication se trouve dans la force ionique élevée du PBS. En effet, la composition du PBS permettant de maintenir un pH constant à 7,4 est la suivante : 137 mM de NaCl, 2,7 mM de KCl, 10 mM de Na₂HPO₄ et 1,8 mM de KH₂PO₄. La forte concentration en ions dans la suspension écrante les charges des ligands à la surface des Au-NPs ce qui conduit à l'agrégation de ces dernières. Dans les exemples de la littérature ce problème d'agrégation est évité car les nanoparticules sont fonctionnalisées avec des ligands de type SH-PEG-R, elles sont donc stabilisées par la répulsion stérique des chaînes de PEG qui empêchent les nanoparticules de rentrer en contact et donc de s'agréger même en milieu salin.

- Greffage des Au-NPs en milieu basique :

Nous avons alors essayé d'améliorer le greffage des Au-NPs en contrôlant le pH de la suspension par ajout d'une base dans le milieu réactionnel. Les Au-NPs@MPA sont dispersées dans une solution aqueuse de NaOH à 1 mM (pH = 8,3). Lors de l'activation avec EDC/NHS, aucun changement de couleur n'est observé contrairement à l'activation dans l'eau ultrapure où l'on note un changement de couleur de rouge à légèrement violet. Cela montre que les Au-NPs@MPA dans 1 mM de NaOH sont plus stables. Après ajout des nanorubans (50 µL à 1 mg/mL) et lavage par centrifugation, on obtient une suspension de nanorubans@Au-NPs-MPA dans l'eau. On observe là aussi une différence de couleur entre la suspension de nanorubans@Au-NPs pour des Au-NPs activées dans l'eau et dans 1 mM de NaOH, qui sont violette et rouge respectivement. Les nanorubans@Au-NPs sont observées au TEM (Figure 3.11).

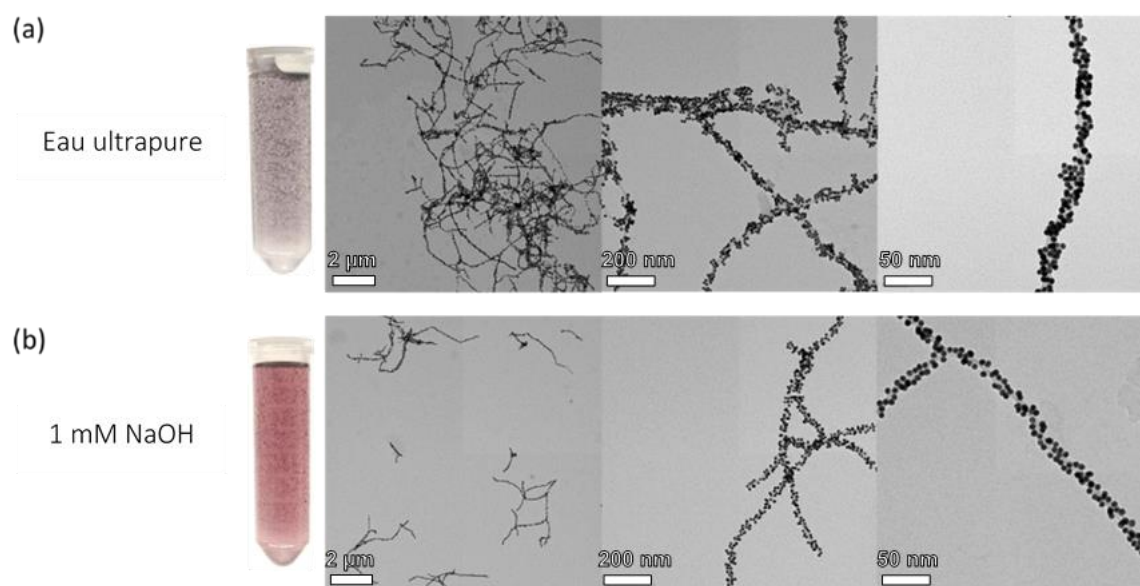


Figure 3.11 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs-MPA obtenues (a) dans l'eau ultrapure (b) dans 1 mM NaOH.

On observe une meilleure dispersion des nanorubans@Au-NPs lorsque la réaction se fait dans 1 mM de NaOH ainsi qu'un dépôt plus homogène des nanoparticules à la surface des nanorubans. Cependant, ce greffage est moins dense que celui réalisé dans l'eau ultrapure, ce qui devrait entraîner une moins bonne conduction électrique le long des nanorubans@Au-NPs. Bien qu'il soit difficile de mesurer de façon précise la distance séparant deux nanoparticules sur les images de MET en raison de la non-homogénéité du greffage et du caractère 3D des objets, on peut cependant estimer qualitativement cette distance par la mesure de l'absorbance UV-Vis. En effet, la longueur d'onde du maximum d'absorbance change avec la distance séparant deux nanoparticules³⁴. Lorsque la distance entre deux nanoparticules diminue, la longueur d'onde du maximum d'absorbance se décale vers le rouge, d'où l'observation d'un changement de couleur. Ici, nous avons noté un décalage de la bande plasmon des Au-NPs vers le rouge après le greffage sur les nanorubans. La longueur d'onde du maximum d'absorbance est de 530 nm pour un greffage dans 1 mM de NaOH et de 540 nm pour un greffage dans l'eau, indiquant une distance interparticulaire en moyenne plus faible lorsque la réaction a lieu dans l'eau ultrapure. Étant donné qu'aucun agrégat de Au-NPs n'a été observé en TEM dans les deux cas, on peut attribuer cette variation de la longueur d'onde du maximal d'absorption à la distance moyenne séparant deux Au-NPs à la surface des nanorubans.

- Optimisation du ratio nanorubans/Au-NPs :

Enfin, lors du lavage des nanorubans@Au-NPs par centrifugation et redispersion dans l'eau permettant d'éliminer les nanoparticules d'or n'ayant pas réagi, nous avons pu observer que le surnageant était incolore. Cela signifie que toutes les Au-NPs activées ont réagi avec les nanorubans. Autrement dit, la surface des nanorubans est en excès par rapport à la quantité de nanoparticules en suspension et elle n'est donc probablement pas saturée en Au-NPs. La diminution de la quantité de nanorubans ajoutée lors du greffage permettra donc d'ajuster le ratio nanorubans/Au-NPs. Jusque-là, nous ajoutions 50 μg de nanorubans pour 140 nM de Au-NPs. Nous avons donc ajouté 40 μg , 30 μg et 20 μg pour ces nouvelles expériences. La Figure 3.12 montre les résultats obtenus pour les différentes quantités de nanorubans ajoutées, dans l'eau et dans 1 mM de NaOH. Les photos en haut à gauche de chaque image TEM montrent la suspension de nanorubans@Au-NPs après centrifugation.

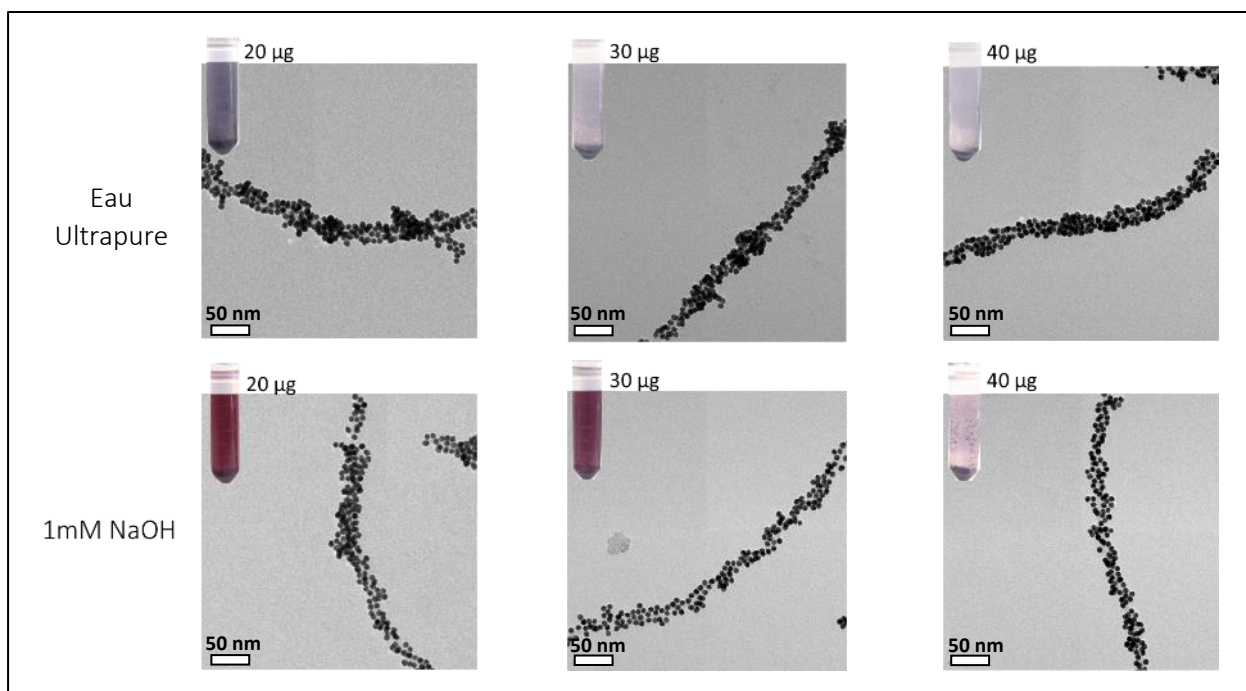


Figure 3.12 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par interactions covalentes dans différentes conditions de pH (Eau ultrapure et 1 mM de NaOH) avec différentes quantités de nanorubans (20 μL , 30 μL , 40 μL à 1 mg/mL) pour 140 nM de Au-NPs.

Comme précédemment, les images TEM montrent que le greffage des Au-NPs est plus dense lorsque la réaction se fait dans l'eau. Les photos des tubes après centrifugation, montrent que lorsque la quantité de nanorubans diminue, le surnageant passe d'incolore à coloré (bleu pour une réaction dans l'eau ultrapure et rouge pour une réaction avec 1 mM de NaOH). Lorsque la réaction a lieu dans l'eau le surnageant passe d'incolore (toutes les nanoparticules ont réagi) à coloré rouge entre 20 à 30 μL de nanorubans à 1 mg/mL, alors qu'avec la solution de 1mM de NaOH, cette transition est observée entre 30 à 40 μL de nanorubans à 1 mg/mL. Ces observations concordent avec l'analyse des images TEM obtenues, où l'on peut voir une meilleure densité de greffage lors de la réaction dans l'eau. En effet, la densité de greffage étant plus faible dans 1 mM de NaOH, une quantité plus importante de nanorubans est nécessaire pour réagir avec les Au-NPs. Il est cependant difficile de dire d'après les images MET, que le taux de greffage augmente avec la diminution de la quantité de nanorubans comme nous l'avions prévu.

2.3. Greffage des Au-NPs fonctionnalisées avec MPA /PEG

2.3.1. *Fonctionnalisation des Au-NPs avec différents ratios PEG/MPA*

La fonctionnalisation et le greffage des Au-NPs avec MPA ont été optimisés, mais les Au-NPs@MPA obtenues restent très sensibles aux paramètres externes (température, pH, force ionique) et ont tendance à s'agréger. L'ajout du ligand SH-PEG₇-COOH en faible quantité peut permettre d'apporter une stabilisation aux Au-NPs par l'apport d'un effet de répulsion stérique. Nous avons donc effectué la fonctionnalisation des Au-NPs avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH (MPA / PEG : 100/0, 90/10, 75/25, 50/50, 25/75 et 0/100). Les conditions de réactions sont les mêmes que précédemment. Pour 0,5 mL de Au-NPs de diamètre 10 nm à 34 nm, sont ajoutés 0,5 mL d'une solution aqueuse d'un mélange de ligand MPA et PEG de concentration totale 1 mM. Par exemple, pour une fonctionnalisation avec un ratio MPA/PEG de 75/25, on prépare une solution aqueuse de concentration 0,75 mM en MPA et de 0,25 mM en PEG que l'on ajoute aux Au-NPs. Les Au-NPs obtenues sont notées Au-NPs@MPA_xPEG_{100-x}. Après réaction et plusieurs lavages par centrifugation et redispersion dans l'eau ultrapure, les différentes solutions présentent toutes une couleur rouge indiquant l'absence d'agréation.

Les Au-NPs@MPA_xPEG_{100-x} obtenues sont analysées par ATR-FTIR pour étudier l'adsorption simultanée des ligands à la surface des Au-NPs. La Figure 3.13.a montre les spectres infrarouges des solutions utilisées pour la fonctionnalisation des Au-NPs avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH, la Figure 3.13.b montre les spectres infrarouges des Au-NPs fonctionnalisées avec ces mêmes ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH. Le spectre bleu (en haut) correspond au ligand MPA avant greffage (a) et après greffage (b) sur les Au-NPs, alors que le spectre rouge (en bas) correspond au ligand SH-PEG₇-COOH avant greffage (a) et après greffage (b) sur les Au-NPs. A partir de ces deux spectres, on peut distinguer deux pics caractéristiques de MPA et de SH-PEG₇-COOH respectivement. Le pic à 1250 cm⁻¹ caractéristique du MPA représente la vibration par élongation de la liaison C–O de la fonction carboxyle. Tandis que le pic à 1100 cm⁻¹ caractéristique de SH-PEG₇-COOH représente la vibration par élongation des liaisons C–O–C des chaînes de polyéthylène glycol. Avec l'addition du ligand SH-PEG₇-COOH dans la solution et à la surface des GNP, on observe l'apparition puis l'augmentation progressive du pic à 1100 cm⁻¹, accompagné de la diminution du pic à 1240 cm⁻¹, indiquant une adsorption compétitive des deux ligands.

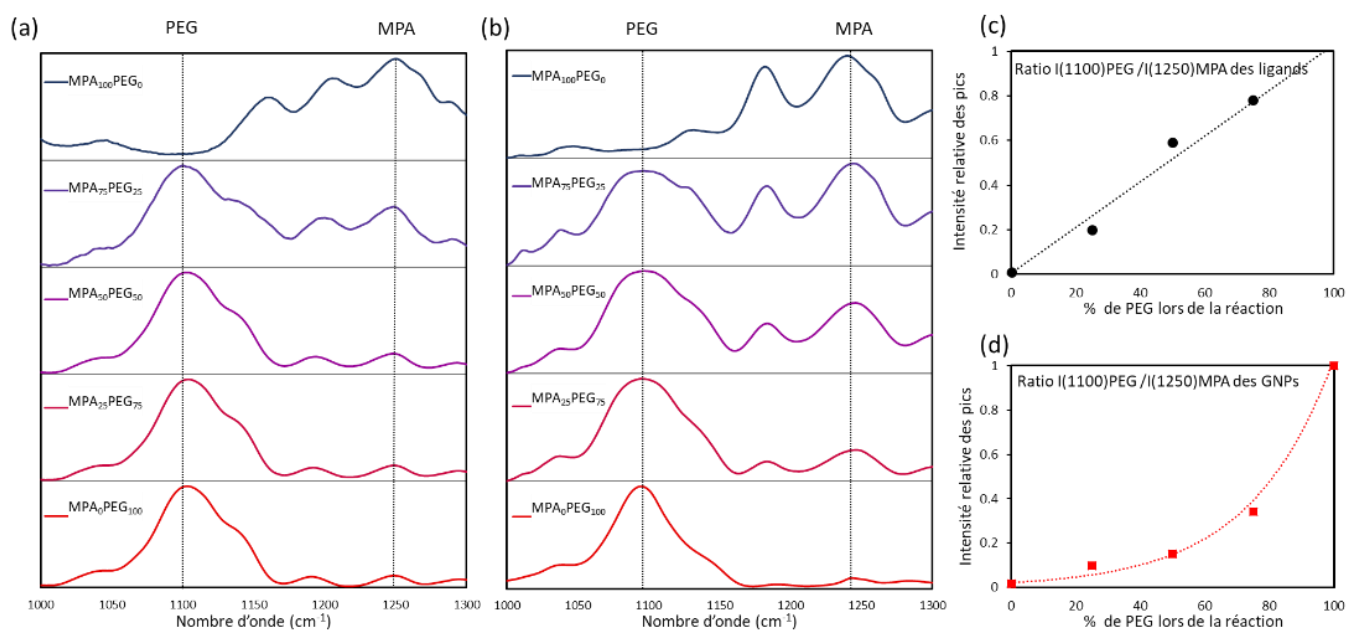


Figure 3.13 : Spectres infrarouges des différents ratios de ligands MPA et SH-PEG-COOH (a) en solution, (b) une fois greffés à la surface des Au-NPs. Evolution du rapport des intensités des pics à 1100 cm⁻¹ (PEG) et 1250 cm⁻¹ (MPA) (c) en solution et (d) après greffage en fonction du pourcentage initial de SH-PEG₇-COOH.

La comparaison des spectres infrarouges avant et après adsorption des ligands à la surface des Au-NPs montre un changement d'intensité des pics à 1250 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} , ainsi qu'un déplacement du pic à 1240 cm^{-1} pour les ligands seuls à 1250 pour les ligands à la surface des Au-NPs. Pour un mélange de MPA et de SH-PEG₇-COOH, l'intensité du pic de MPA est plus importante une fois les ligands greffés à la surface des Au-NPs. Par exemple, lorsque la fonctionnalisation est effectuée avec un mélange de 50 % de PEG et de 50 % de MPA, on voit avant greffage une large prédominance du pic à 1100 cm^{-1} (PEG) par rapport au pic à 1240 cm^{-1} (MPA), tandis qu'après la réaction avec les Au-NPs, les intensités de ces pics sont quasiment équivalentes.

Les Figures 3.13.c et 3.13.d montrent le rapport d'intensité normalisé des pics à 1100 cm^{-1} et à 1240 cm^{-1} en fonction du ratio initial de PEG et de MPA pour des ligands en solution et pour des ligands à la surface des Au-NPs respectivement. Le rapport des deux pics évolue différemment pour les ligands en solutions et pour les ligands greffés aux Au-NPs. En effet, les ligands greffés aux Au-NPs n'évoluent pas de manière linéaire, mais de façon exponentielle. Pour une même quantité initiale de PEG, le rapport d'intensité normalisé des pics à 1100 cm^{-1} et 1250 cm^{-1} est plus faible une fois les ligands greffés à la surface des Au-NPs par rapport aux ligands en solution. Par exemple, pour une solution initiale composée de 50 % molaire de SH-PEG₇-COOH et de 50 % molaire de MPA le rapport d'intensité normalisé des pics est d'environ 0,56, tandis qu'après fonctionnalisation des Au-NPs avec cette solution, ce rapport est d'environ 0,2. Différentes hypothèses peuvent être énoncées pour expliquer ces différences. Le MPA ($\sim 0,6\text{ nm}$) possède une taille largement inférieure au SH-PEG₇-COOH ($\sim 3\text{ nm}$) ce qui le rend plus mobile en solution, il peut donc être plus rapidement transporté à la surface des Au-NPs pour y réagir. Enfin, il existe plusieurs études montrant une relation entre la taille des ligands et leur densité de greffage maximale^{31,35-37}. Plus un ligand est long, plus sa densité de greffage sera faible. Dans le cas de MPA et de SH-PEG₇-COOH, la différence de taille est importante, ainsi, lorsque le ligand SH-PEG₇-COOH a atteint sa densité de greffage maximale, le ligand MPA de par sa petite taille a toujours la possibilité de diffuser et de réagir à la surface des Au-NPs et donc d'atteindre une densité de greffage plus importante.

Nous avons donc montré que la fonctionnalisation des Au-NPs avec un mélange de ligands est possible. Le ratio entre les ligands avant et après greffage est différent, avec une présence plus importante des ligands de petite taille qui peut s'expliquer par leur mobilité plus

importante ainsi que par leur capacité à atteindre des densités de greffage plus importantes. Les ratios de ligands à la surface des Au-NPs ont pu être évalués qualitativement. Par la suite, afin de faciliter la notation, les Au-NPs fonctionnalisées seront nommées en fonction des quantités initiales des ligands avant greffage.

2.3.2. Greffage avec différents ratios MPA / HS-PEG-COOH

Nous avons effectué dans un premier temps, le greffage des Au-NPs sur les nanorubans dans les conditions identiques au protocole optimisé pour les Au-NPs@MPA. Les nanorubans@Au-NPs obtenues pour différents ratios MPA/SH-PEG-COOH sont observées par MET (Figure 3.14). Dans tous les cas, nous avons une bonne dispersion des nanorubans, quelle que soit la composition des ligands. Cependant, on peut voir une diminution de la densité de greffage des Au-NPs avec l'ajout de PEG. L'ajout de longues chaînes de SH-PEG-COOH provoque une répulsion stérique plus importante entre les Au-NPs et donc une meilleure stabilisation. Cependant, cette meilleure stabilisation conduit à une moins bonne densité de greffage. La répulsion entre les nanoparticules est trop importante, même une fois fixées de façon covalente à la surface des nanorubans, les nanoparticules exercent une force de répulsion plus importante qui empêche une seconde nanoparticule de se fixer à proximité.

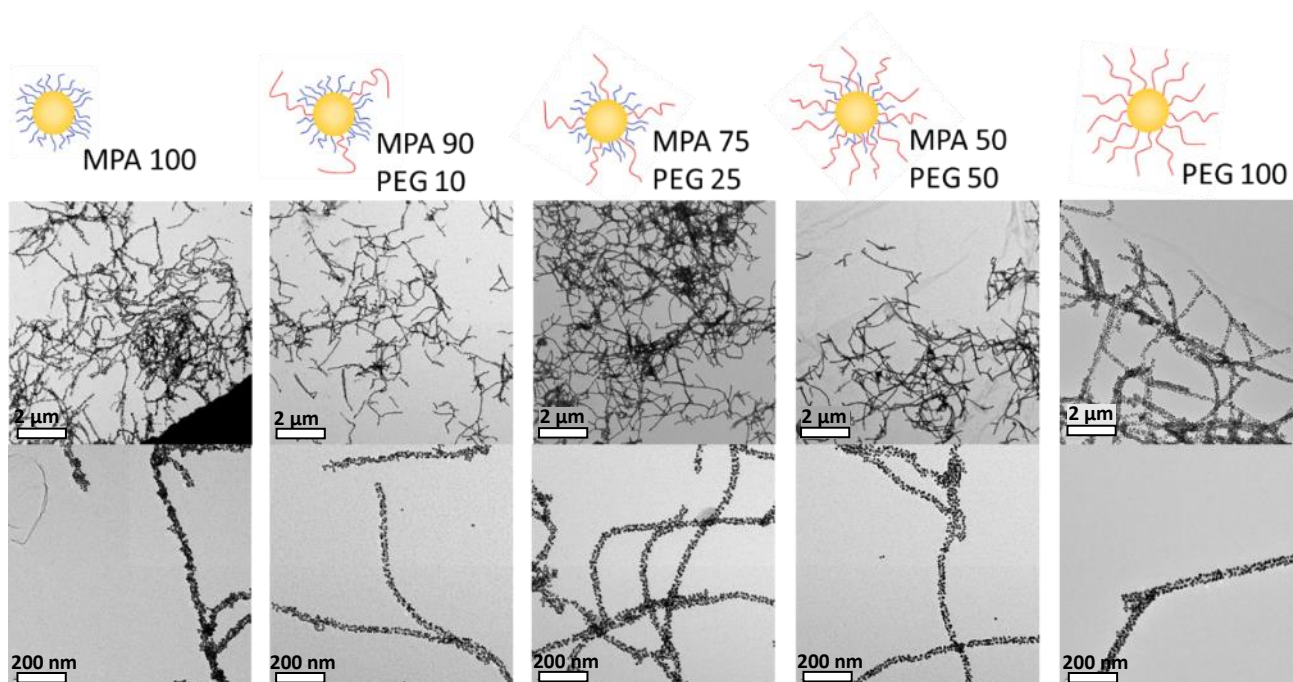


Figure 3.14 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par activation avec EDC/NHS à 1,2/6,0 mM pour différentes compositions surfaciques des Au-NPs à faible grossissement (haut) et fort grossissement (bas). Le pourcentage en PEG augmente de gauche à droite.

- Concentration en EDC/NHS :

L'ajout des chaînes de SH-PEG-COOH permet une meilleure stabilité des Au-NPs par l'apport d'une répulsion stérique, cela nous a permis d'utiliser une quantité d'EDC/NHS plus importante lors de l'activation des fonctions carboxyliques sans les problèmes d'agrégation rencontrés pour les Au-NPs@MPA. Lors de l'activation des fonctions carboxyliques avec EDC/NHS, un intermédiaire NHS-ester est formé. Cet intermédiaire est neutre et diminue donc la charge surfacique des nanoparticules. En réduisant la quantité d'EDC/NHS ajoutée, nous avons réussi à limiter l'agrégation des Au-NPs@MPA lors de l'activation et à obtenir un bon greffage. Cependant, la diminution de cette quantité d'EDC/NHS entraîne dans le même temps une diminution de la réactivité des nanoparticules. Car, si l'agrégation a pu être limitée lors de l'activation, c'est que les Au-NPs étaient stabilisées par répulsion électrostatique, ce qui implique que toutes les fonctions carboxyliques n'avaient pas réagi avec EDC/NHS pour former l'intermédiaire NHS-ester.

Dans le cas des Au-NPs@MPA_xPEG_{100-x}, les chaînes PEG des ligands SH-PEG-COOH induisent une répulsion stérique en plus des répulsions électrostatiques des fonctions carboxyliques. Cette répulsion stérique permet aux Au-NPs de conserver leur stabilité lors de l'ajout d'un excès d'EDC/NHS. Nous avons donc réalisé l'ajout d'une solution d'EDC/NHS de concentration 12/60 mM (concentration identique à l'activation des Au-NPs@PEG²⁵). Les résultats des greffages pour différentes compositions de surface sont présentés sur la Figure 3.15. Comme observé précédemment, le greffage des Au-NPs@MPA dans ces conditions conduit à l'agrégation des nanoparticules et à un greffage inhomogène. Une composition de 90% de MPA et 10% de SH-PEG-COOH (Au-NPs@MPA_{0,9}PEG_{0,1}) permet déjà d'observer une diminution de l'agrégation des Au-NPs autour des nanorubans. Le greffage reste cependant inhomogène et on peut voir un enchevêtrement des nanorubans@Au-NPs. A partir de 25% de PEG et de 75% de MPA, les nanorubans@Au-NPs obtenues présentent une excellente stabilité en solution, il n'y a aucune agrégation des nanoparticules et un greffage dense et homogène est obtenu. Enfin, dans le cas du greffage de Au-NPs@PEG, la densité de greffage est plus faible en comparaison avec Au-NPs@MPA₇₅PEG₂₅ et Au-NPs@MPA₅₀PEG₅₀. La fonctionnalisation des Au-NPs avec un mélange de ligands a donc permis d'utiliser une concentration plus importante en EDC/NHS lors de l'activation des Au-NPs et ce sans agrégation. Cela a conduit à un greffage des Au-NPs à la surface des nanorubans d'une excellente homogénéité et densité.

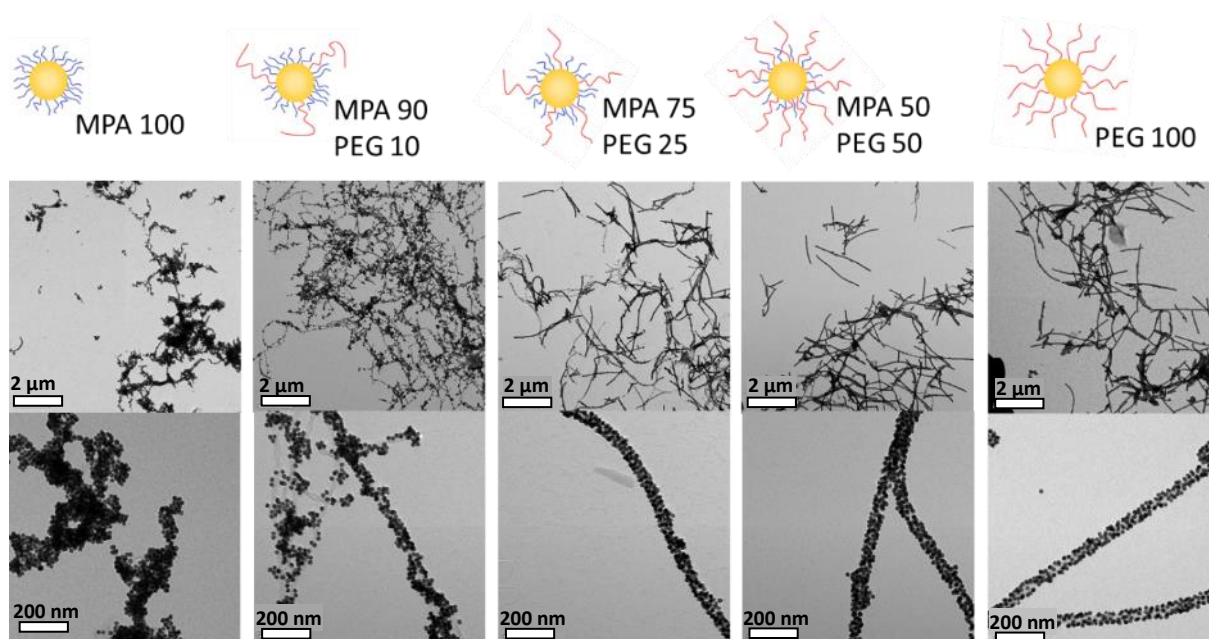


Figure 3.15 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par activation avec EDC/NHS à 12/60 mM pour différentes compositions surfaciques de Au-NPs à faible grossissement (haut) et fort grossissement (bas). Le pourcentage en PEG augmente de gauche à droite.

- Activation avec EDC/sulfo-NHS :

Nous avons également étudié l'activation des Au-NPs fonctionnalisées avec le sulfo-NHS (Figure 3.16). Le sulfo-NHS est une autre forme de succinimide utilisée pour l'activation des fonctions carboxyliques³⁸. Ce composé est connu pour être plus soluble dans l'eau et plus stable face à l'hydrolyse que le NHS. La présence de groupement sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) lors de la formation du NHS-ester permet de conserver les répulsions électrostatiques et donc de maintenir la stabilité colloïdale des nanoparticules au cours du greffage à la surface des nanorubans.

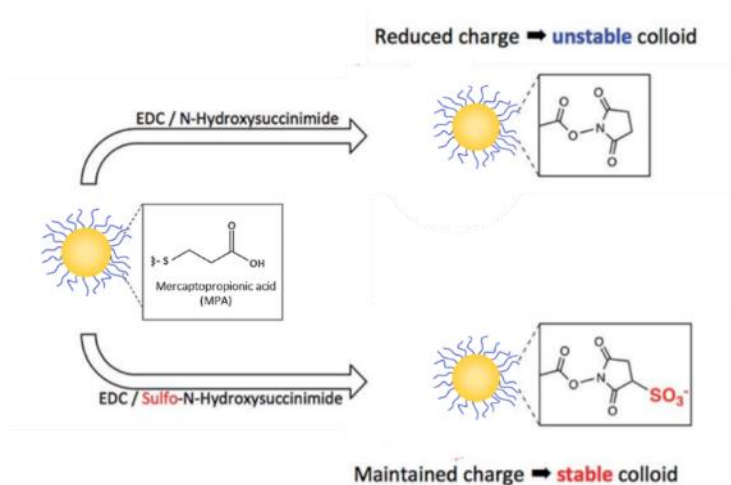


Figure 3.16 : Schéma de la réaction d'activation des fonctions carboxyliques à la surface des Au-NPs par EDC/NHS ou EDC/sulfo-NHS.

Les Au-NPs de différentes compositions de ligands sont activées avec une solution d'EDC/NHS à 12/60 mM. Les nanorubans sont ensuite ajoutés pour effectuer le greffage des Au-NPs. Les résultats des greffages obtenus par activation des Au-NPs avec EDC/sulfo-NHS (12/60 mM) pour différentes compositions de surface des Au-NPs sont montrés en Figure 3.17.

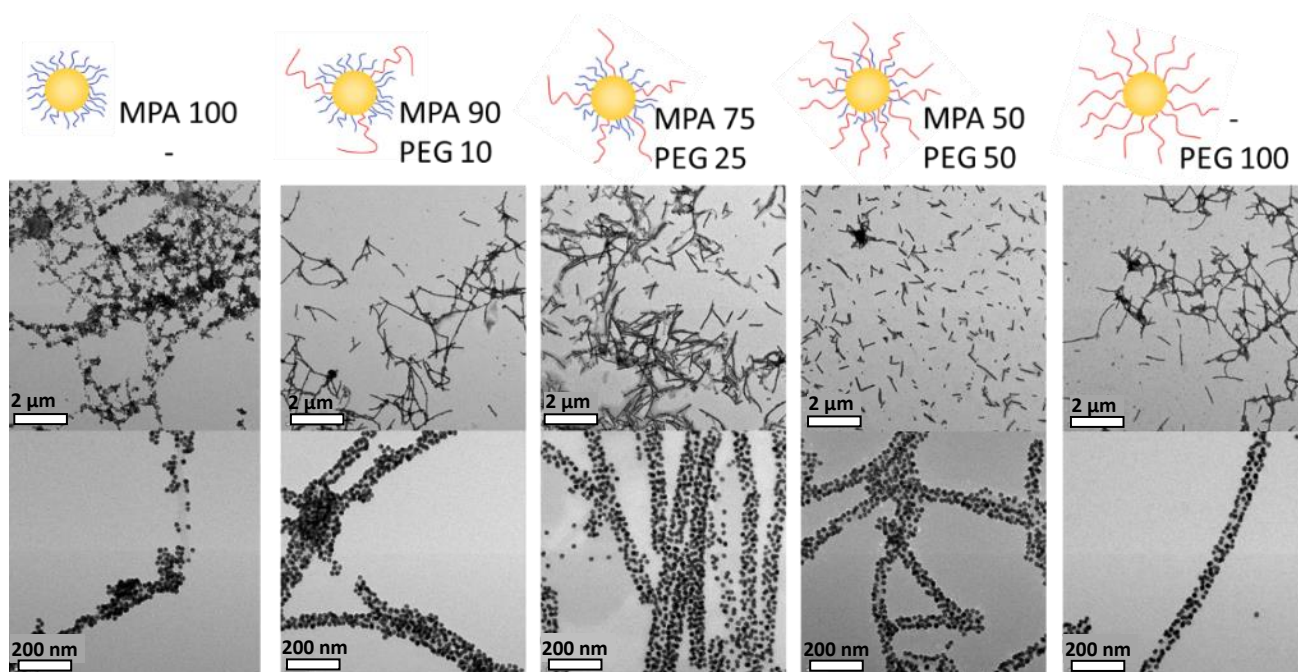


Figure 3.17 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par activation avec EDC/sulfo-NHS à 12/60 mM pour différentes compositions surfaciques des Au-NPs à faible grossissement (haut) et fort grossissement (bas). Le pourcentage en PEG augmente de gauche à droite.

Malgré la présence des groupements sulfonates lors de l'activation et du greffage des Au-NPs@MPA, on observe toujours un greffage non homogène et une agrégation des nanoparticules. La répulsion électrostatique induite par les groupements sulfonates ne suffit pas à stabiliser les Au-NPs@MPA lors de l'étape d'activation. Pour les Au-NPs@MPA₉₀PEG₁₀, Au-NPs@MPA₇₅PEG₂₅, Au-NPs@MPA₅₀PEG₅₀ et les Au-NPs@PEG₁₀₀, on peut voir un greffage plus homogène mais également une diminution de la densité de Au-NPs à la surface des nanorubans par rapport à l'activation des Au-NPs avec NHS. Les répulsions électrostatiques induites par les groupements sulfonates additionnées aux répulsions stériques induites par les

chaines de SH-PEG₇-COOH sont trop importantes et empêchent les nanoparticules de se greffer proches les unes des autres à la surface des nanorubans.

Finalement, les conditions optimales de greffage des Au-NPs sur les nanorubans dépendent du ratio MPA/PEG des Au-NPs. Les résultats des différentes conditions de greffage (pH, concentration, NHS, sulfo-NHS) sont résumés sur le Tableau 3.3. Pour les Au-NPs@MPA et les Au-NPs@MPA₉₀PEG₁₀, les meilleurs greffages sont obtenus pour une activation avec EDC/NHS à 1,2/6,0 mM. Tandis qu'une activation avec EDC/NHS à 12/60 mM permet d'obtenir un meilleur greffage pour les Au-NPs@MPA₇₅PEG₂₅, Au-NPs@MPA₅₀PEG₅₀ et Au-NPs@PEG.

Tableau 3.3 : Conditions optimales de greffage des Au-NPs à la surface des nanorubans en fonction de leur composition de surface.

| Au-NPs@ | C(Au-NPs) | Activation | C(activation) | C(nanorubans) |
|-------------------------------------|-----------|------------|---------------|---------------|
| MPA ₁₀₀ | 140 nM | EDC/NHS | 1,2/6,0 mM | 100 µg/mL |
| MPA ₉₀ PEG ₁₀ | - | - | 1,2/6,0 mM | - |
| MPA ₇₅ PEG ₂₅ | - | - | 12/60 mM | - |
| MPA ₅₀ PEG ₅₀ | - | - | 12/60 mM | - |
| PEG ₁₀₀ | - | - | 12/60 mM | - |

Enfin, nous avons effectué le greffage des nanoparticules d'or sur des nanohélices afin de pouvoir étudier l'impact de la morphologie des nanorubans et des nanohélices sur les performances des capteurs plus tard. Pour obtenir les meilleures densités de greffage, nous avons choisi deux conditions en fonction de la composition surfacique des nanoparticules. Pour les Au-NPs@MPA et les Au-NPs@MPA₉₀PEG₁₀, le greffage se fait dans l'eau ultrapure avec 1,2/6,0 mM de EDC/NHS afin d'éviter l'agrégation observée pour des concentrations d'EDC/NHS plus élevées. Pour les autres Au-NPs, fonctionnalisées avec SH-PEG-COOH et MPA, le greffage se fait dans l'eau ultrapure avec 12/60 mM de EDC/NHS. Les résultats des greffages sont présentés dans la Figure 3.18 ci-dessous, des greffages identiques sont obtenus pour les nanohélices et les nanorubans.

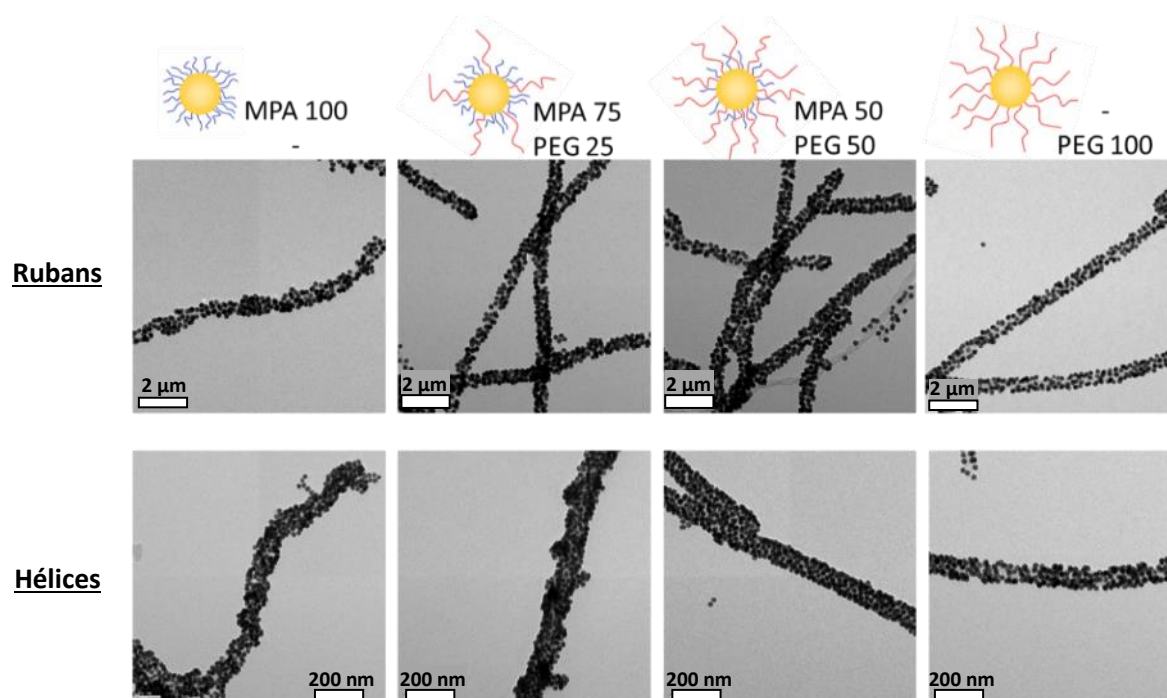


Figure 3.18 : Images TEM des nanohélices@Au-NPs obtenues par activation avec EDC/NHS à 1,2/6,0 mM pour Au-NPs@MPA et activation avec ED/NHS à 12/60 mM pour les Au-NPs avec différents ratios de MPA et SH-PEG₇-COO. Le pourcentage en PEG augmente de gauche à droite.

2.4. Propriétés chiroptiques

Dans la lignée des travaux effectués au sein du groupe, nous avons étudié les propriétés chiroptiques des nanohélices@Au-NPs. Les données obtenues en absorbance UV-vis et en CD permettent d'obtenir une première information sur l'interaction entre les nanoparticules. Les nanoparticules métalliques possèdent une très forte résonance plasmon de surface, largement utilisée en spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS)¹⁹. Le couplage plasmon entre deux nanoparticules d'or est très sensible à la distance les séparant. Lorsque deux particules plasmoniques se rapprochent, leurs résonances se couplent. Cela entraîne une augmentation du signal ainsi qu'un décalage de la longueur d'onde de résonance vers le rouge³⁰. Cette propriété a permis le développement de biocapteurs colorimétriques et de pieds à coulisses moléculaires (*molecular ruler*)³⁹. Il s'agit de capteurs permettant de détecter un analyte qui entraîne l'agrégation des nanoparticules.

Dans notre étude, les Au-NPs sont fonctionnalisées avec différents ratios de MPA et de PEG, qui sont de natures et de longueurs différentes. Ainsi, selon la composition de la surface de la nanoparticule, on devrait obtenir différentes distances entre les nanoparticules révélées par la mesure de l'absorbance. L'optimisation des conditions de fonctionnalisation et d'activation des Au-NPs a permis de maintenir la stabilité des Au-NPs lors de ces différentes étapes, ce qui se caractérise par un spectre d'absorbance stable avec une longueur d'onde maximum d'absorbance à 520 nm. En revanche, un changement de couleur quasi-immédiat est observé lors de leur greffage à la surface des nanohélices. La Figure 3.19 montre les spectres d'absorbance UV-Vis des nanohélices@Au-NPs, pour différentes compositions de surface des Au-NPs. Elle illustre (i) un décalage de la bande vers le rouge indiquant une diminution de la distance interparticulaire en surface des nanohélices et (ii) un élargissement de cette même bande plasmonique avec l'augmentation de la quantité de MPA en surface des Au-NPs après greffage sur les Nanohélices. La diminution de la quantité de SH-PEG-COOH au profit de MPA diminue les répulsions stériques des Au-NPs, permettant à ces dernières de se greffer plus proches les unes des autres à la surface des nanohélices. De plus, l'élargissement de la bande plasmon peut s'expliquer par (i) le grand nombre de Au-NPs à la surface des nanohélices et (ii) l'inhomogénéité du greffage déjà observé en TEM avec la formation d'agrégats.

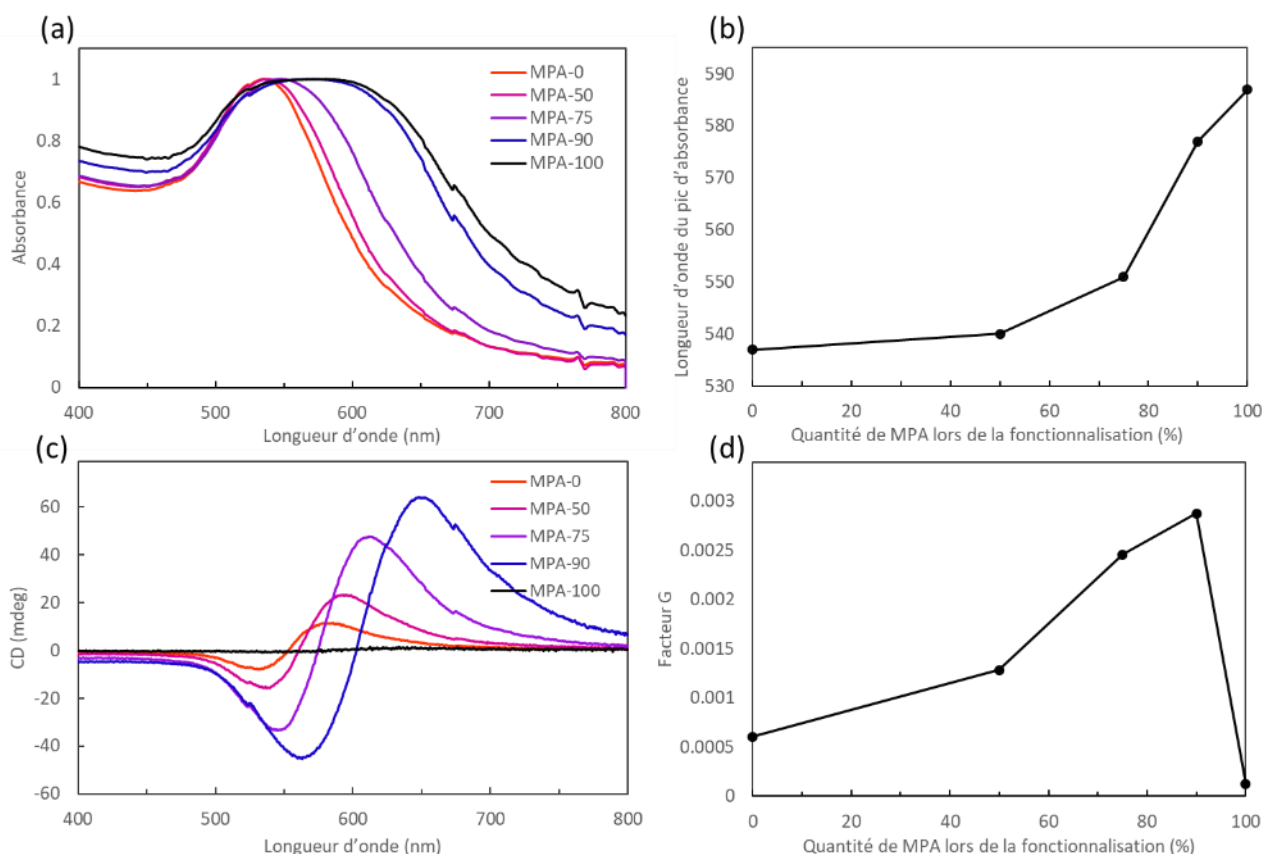


Figure 3.19 : (a) Spectres d'absorption UV-Vis normalisé des nanohélices@Au-NPs obtenues pour différentes compositions de surface des Au-NPs (b) Evolution du maximum d'absorbance en fonction du pourcentage de MPA (c) Spectres CD des nanohélices@Au-NPs obtenues pour différentes compositions de surface des Au-NPs et normalisés par rapport aux spectres d'absorbance (d) Evolution du facteur G en fonction du taux de MPA à la surface des Au-NPs.

Les spectres CD des nanohélices@Au-NPs pour les différentes compositions de surface des Au-NPs sont montrés sur la Figure 3.19.c. Les spectres CD sont normalisés par l'absorbance UV-Vis. La Figure 3.19.d décrit l'évolution du facteur G en fonction du taux de MPA initial lors de la fonctionnalisation. On peut voir que l'intensité des signaux en CD et la valeur du facteur G mesuré augmentent avec le pourcentage en MPA jusqu'à 90% de MPA. Cette augmentation peut s'expliquer par un greffage plus homogène comme nous l'avons vu en TEM, ainsi qu'une distance interparticulaire plus courte et donc une meilleure interaction entre particules. En revanche, la valeur du facteur G chute subitement pour les Au-NPs@MPA car les nanohélices@Au-NPs obtenues à partir de ces Au-NPs montrent un taux d'agrégation élevé et un greffage inhomogène.

Conclusion

Dans ce chapitre, des nanorubans@Au-NPs et des nanohélices@Au-NPs ont été fabriquées par greffage covalent des Au-NPs à la surface des nanorubans et des nanohélices modifiées avec l'APTES. Pour obtenir un effet tunnel, les nanoparticules sont au préalable fonctionnalisées avec des ligands isolants de différentes tailles. La taille des ligands joue un rôle primordial car l'effet tunnel est observé lorsque les nanoparticules sont séparées d'une distance comprise entre 1 et 3 nm.

Dans un premier temps, les Au-NPs ont été fonctionnalisées avec l'acide mercaptopropionique (MPA). Les conditions de fonctionnalisation ont été optimisées pour obtenir des nanoparticules stables en suspension, mais les étapes d'activation et de greffage de ces Au-NPs sur les nanorubans conduisent inévitablement à l'agrégation des nanoparticules et à un greffage parfois inhomogène.

L'utilisation du ligand SH-PEG₇-COOH en faible quantité permet une meilleure stabilisation des Au-NPs par l'induction de répulsions stérique. Cette stabilisation permet de réaliser l'activation des fonctions carboxyliques avec une concentration plus forte en EDC/NHS sans agrégation des nanoparticules. La fonctionnalisation avec une solution initiale d'un mélange équimolaire de SH-PEG₇-COOH et de MPA (50/50) permet d'obtenir le meilleur greffage des Au-NPs à la surface des nanorubans en termes de densité et d'homogénéité.

Par la suite, les nanohélices@Au-NPs et les nanorubans@Au-NPs seront déposées par diélectrophorèse entre des électrodes interdigitées pour la fabrication des capteurs de déformation. Nous pourrions ainsi étudier l'impact de la composition en ligands des Au-NPs et de la morphologie des nanohélices et des nanorubans sur la sensibilité, la stabilité et la flexibilité des capteurs.

Références

- (1) Hammond, P. T. Form and Function in Multilayer Assembly: New Applications at the Nanoscale. *Advanced Materials* **2004**, 16 (15), 1271–1293. <https://doi.org/10.1002/adma.200400760>.
- (2) Fendler, J. H.; Tian, Y. Nanoparticles and Nanostructured Films: Current Accomplishments and Future Prospects. In *Nanoparticles and Nanostructured Films*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 429–461. <https://doi.org/10.1002/9783527612079.ch18>.
- (3) Parak, W. J.; Gerion, D.; Pellegrino, T.; Zanchet, D.; Micheel, C.; Williams, S. C.; Boudreau, R.; Gros, M. A. L.; Larabell, C. A.; Alivisatos, A. P. Biological Applications of Colloidal Nanocrystals. *Nanotechnology* **2003**, 14 (7), R15–R27. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/14/7/201>.
- (4) Fendler, J. H. Chemical Self-Assembly for Electronic Applications. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (10), 3196–3210. <https://doi.org/10.1021/cm010165m>.
- (5) Vossmeier, T.; Stolte, C.; Ijeh, M.; Kornowski, A.; Weller, H. Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity: Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18 (11), 1611–1616. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701509>.
- (6) Farcau, C.; Sangeetha, N. M.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Ressler, L. High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 7137–7143. <https://doi.org/10.1021/nn201833y>.
- (7) Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. *ACS Nano* **2014**, 8 (5), 5154–5163. <https://doi.org/10.1021/nn501204t>.
- (8) Amjadi, M.; Kyung, K.-U.; Park, I.; Sitti, M. Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, 26 (11), 1678–1698. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504755>.
- (9) Lerner, R. G.; Trigg, G. L. *Encyclopedia of Physics*; New York : VCH, 1991.
- (10) Zhu, W.; Esteban, R.; Borisov, A. G.; Baumberg, J. J.; Nordlander, P.; Lezec, H. J.; Aizpurua, J.; Crozier, K. B. Quantum Mechanical Effects in Plasmonic Structures with Subnanometre Gaps. *Nat Commun* **2016**, 7 (1), 11495. <https://doi.org/10.1038/ncomms11495>.
- (11) Wang, Z. L. Novel Nanostructures of ZnO for Nanoscale Photonics, Optoelectronics, Piezoelectricity, and Sensing. *Appl. Phys. A* **2007**, 88 (1), 7–15. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3942-8>.
- (12) McIlroy, D. N.; Zhang, D.; Kranov, Y.; Grant Norton, M. Nanosprings. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79 (10), 1540. <https://doi.org/10.1063/1.1400079>.
- (13) Zhang, H.-F.; Wang, C.-M.; Buck, E. C.; Wang, L.-S. Synthesis, Characterization, and Manipulation of Helical SiO₂ Nanosprings. *Nano Lett.* **2003**, 3 (5), 577–580. <https://doi.org/10.1021/nl0341180>.

- (14) Oda, R.; Huc, I.; Schmutz, M.; Candau, S. J.; MacKintosh, F. C. Tuning Bilayer Twist Using Chiral Counterions. **1999**, 399, 4.
- (15) Brizard, A.; Aimé, C.; Labrot, T.; Huc, I.; Berthier, D.; Artzner, F.; Desbat, B.; Oda, R. Counterion, Temperature, and Time Modulation of Nanometric Chiral Ribbons from Gemini-Tartrate Amphiphiles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (12), 3754–3762. <https://doi.org/10.1021/ja0682172>.
- (16) Sugiyasu, K.; Tamaru, S.; Takeuchi, M.; Berthier, D.; Huc, I.; Oda, R.; Shinkai, S. Double Helical Silica Fibrils by Sol–Gel Transcription of Chiral Aggregates of Gemini Surfactants. *Chem. Commun.* **2002**, No. 11, 1212–1213. <https://doi.org/10.1039/B202799M>.
- (17) Delclos, T.; Aimé, C.; Pouget, E.; Brizard, A.; Huc, I.; Delville, M.-H.; Oda, R. Individualized Silica Nanohelices and Nanotubes: Tuning Inorganic Nanostructures Using Lipidic Self-Assemblies. *Nano Lett.* **2008**, 8 (7), 1929–1935. <https://doi.org/10.1021/nl080664n>.
- (18) Okazaki, Y.; Cheng, J.; Dedovets, D.; Kemper, G.; Delville, M.-H.; Durrieu, M.-C.; Ihara, H.; Takafuji, M.; Pouget, E.; Oda, R. Chiral Colloids: Homogeneous Suspension of Individualized SiO₂ Helical and Twisted Nanoribbons. *ACS Nano* **2014**, 8 (7), 6863–6872. <https://doi.org/10.1021/nn501560w>.
- (19) Tamoto, R.; Lecomte, S.; Si, S.; Moldovan, S.; Ersen, O.; Delville, M.-H.; Oda, R. Gold Nanoparticle Deposition on Silica Nanohelices: A New Controllable 3D Substrate in Aqueous Suspension for Optical Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (43), 23143–23152. <https://doi.org/10.1021/jp307784m>.
- (20) Cheng, J.; Le Saux, G.; Gao, J.; Buffeteau, T.; Battie, Y.; Barois, P.; Ponsinet, V.; Delville, M.-H.; Ersen, O.; Pouget, E.; Oda, R. GoldHelix: Gold Nanoparticles Forming 3D Helical Superstructures with Controlled Morphology and Strong Chiroptical Property. *ACS Nano* **2017**, 11 (4), 3806–3818. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08723>.
- (21) Ratke, L.; Voorhees, P. W. *Growth and Coarsening: Ostwald Ripening in Material Processing; Engineering Materials; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2002.* <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04884-9>.
- (22) Ostwald Ripening of Two-Dimensional Crystals at the Solid-Liquid Interface | *The Journal of Physical Chemistry* <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/j100002a009> (accessed Feb 6, 2020).
- (23) Cheng, J. *Fine-tuned Silica Nanohelices as Platforms for Chiral Organization of Gold Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Chiroptical Analysis*, Université de Bordeaux, 2015.
- (24) Gao, J.; Huang, X.; Liu, H.; Zan, F.; Ren, J. Colloidal Stability of Gold Nanoparticles Modified with Thiol Compounds: Bioconjugation and Application in Cancer Cell Imaging. *Langmuir* **2012**, 28 (9), 4464–4471. <https://doi.org/10.1021/la204289k>.
- (25) Gao, J. *Tuning the Chiroptical Properties of Goldhelices through Their Nanostructure Optimization and Hierarchical Organization*, Université de Bordeaux, 2019.

- (26) Sam, S.; Touahir, L.; Salvador Andresa, J.; Allongue, P.; Chazalviel, J.-N.; Gouget-Laemmel, A. C.; Henry de Villeneuve, C.; Moraillon, A.; Ozanam, F.; Gabouze, N.; Djebbar, S. Semiquantitative Study of the EDC/NHS Activation of Acid Terminal Groups at Modified Porous Silicon Surfaces. *Langmuir* **2010**, *26* (2), 809–814. <https://doi.org/10.1021/la902220a>.
- (27) Wang, C.; Yan, Q.; Liu, H.-B.; Zhou, X.-H.; Xiao, S.-J. Different EDC/NHS Activation Mechanisms between PAA and PMAA Brushes and the Following Amidation Reactions. *Langmuir* **2011**, *27* (19), 12058–12068. <https://doi.org/10.1021/la202267p>.
- (28) Sangeetha, N. M.; Decorde, N.; Viallet, B.; Viau, G.; Ressler, L. Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (4), 1935–1940. <https://doi.org/10.1021/jp310077r>.
- (29) Slot, J. W.; Geuze, H. J. A New Method of Preparing Gold Probes for Multiple-Labeling Cytochemistry. *Eur. J. Cell Biol.* **1985**, *38* (1), 87–93.
- (30) Wang, H. Plasmonic Refractive Index Sensing Using Strongly Coupled Metal Nanoantennas: Nonlocal Limitations. *Sci Rep* **2018**, *8* (1), 9589. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-28011-x>.
- (31) Rahme, K.; Chen, L.; Hobbs, R. G.; Morris, M. A.; O’Driscoll, C.; Holmes, J. D. PEGylated Gold Nanoparticles: Polymer Quantification as a Function of PEG Lengths and Nanoparticle Dimensions. *RSC Adv.* **2013**, *3* (17), 6085–6094. <https://doi.org/10.1039/C3RA22739A>.
- (32) Alegria-Schaffer, A. Chapter Six - General Protein–Protein Cross-Linking. In *Methods in Enzymology*; Lorsch, J., Ed.; Laboratory Methods in Enzymology: Protein Part B; Academic Press, 2014; Vol. 539, pp 81–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-420120-0.00006-2>.
- (33) Vashist, S. K. Comparison of 1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl) Carbodiimide Based Strategies to Crosslink Antibodies on Amine-Functionalized Platforms for Immunodiagnostic Applications. *Diagnostics (Basel)* **2012**, *2* (3), 23–33. <https://doi.org/10.3390/diagnostics2030023>.
- (34) Lassiter, J. B.; Aizpurua, J.; Hernandez, L. I.; Brandl, D. W.; Romero, I.; Lal, S.; Hafner, J. H.; Nordlander, P.; Halas, N. J. Close Encounters between Two Nanoshells. *Nano Lett.* **2008**, *8* (4), 1212–1218. <https://doi.org/10.1021/nl080271o>.
- (35) Hinterwirth, H.; Kappel, S.; Waitz, T.; Prohaska, T.; Lindner, W.; Lämmerhofer, M. Quantifying Thiol Ligand Density of Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1129–1136. <https://doi.org/10.1021/nn306024a>.
- (36) Benoit, D. N.; Zhu, H.; Lilierose, M. H.; Verm, R. A.; Ali, N.; Morrison, A. N.; Fortner, J. D.; Avendano, C.; Colvin, V. L. Measuring the Grafting Density of Nanoparticles in Solution by Analytical Ultracentrifugation and Total Organic Carbon Analysis. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (21), 9238–9245. <https://doi.org/10.1021/ac301980a>.

- (37) Gillich, T.; Acikgöz, C.; Isa, L.; Schlüter, A. D.; Spencer, N. D.; Textor, M. PEG-Stabilized Core–Shell Nanoparticles: Impact of Linear versus Dendritic Polymer Shell Architecture on Colloidal Properties and the Reversibility of Temperature-Induced Aggregation. *ACS Nano* **2013**, 7 (1), 316–329. <https://doi.org/10.1021/nn304045q>.
- (38) Moore, C. J.; Montón, H.; O’Kennedy, R.; Williams, D. E.; Nogués, C.; Crean (née Lynam), C.; Gubala, V. Controlling Colloidal Stability of Silica Nanoparticles during Bioconjugation Reactions with Proteins and Improving Their Longer-Term Stability, Handling and Storage. *J. Mater. Chem. B* **2015**, 3 (10), 2043–2055. <https://doi.org/10.1039/C4TB01915F>.
- (39) Sönnichsen, C.; Reinhard, B. M.; Liphardt, J.; Alivisatos, A. P. A Molecular Ruler Based on Plasmon Coupling of Single Gold and Silver Nanoparticles. *Nat Biotechnol* **2005**, 23 (6), 741–745. <https://doi.org/10.1038/nbt1100>.

Chapitre 4 : Assemblage des nanoparticules d'ATO à la surface des nanohélices

Introduction

Afin d'intégrer à terme les capteurs de déformation transparents sur des écrans tactiles, nous avons travaillé à l'optimisation de la transparence des nanoobjets. Les matériaux de type conducteurs transparents, incluant les oxydes conducteurs transparents (TCO de l'anglais transparent conducting oxides) jouent un rôle majeur dans les applications optoélectroniques en raison de leur combinaison unique de conductivité électronique et de transparence dans le domaine du visible. Ces propriétés les rendent idéaux pour de nombreuses applications optoélectroniques telles que les électrodes transparentes^{1,2}, les cellules photovoltaïques³, les diodes électroluminescentes (LED)⁴, les fenêtres intelligentes⁵⁻⁷, ou encore en tant qu'anodes pour des batteries lithium-ion⁸. L'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) est le TCO le plus utilisé pour la fabrication de films conducteurs transparents. Les films obtenus à partir de l'ITO présentent les meilleures propriétés de transparence (> 90%) combinées aux meilleures propriétés de conductivité (10^4 S.Cm^{-1})⁹. Malgré ces performances inégalées, les matériaux à base d'oxyde d'indium possèdent plusieurs inconvénients majeurs, à savoir la faible abondance de l'indium, sa difficulté d'extraction et son coût. Etant donnée la demande croissante en TCO, la pénurie d'indium pourrait avoir lieu dans un futur proche^{10,11}.

Pour ces raisons, il existe de nombreuses recherches visant à améliorer le recyclage de l'ITO et à trouver des alternatives avec des propriétés comparables voire meilleures en termes de conductivité électrique et de transparence optique, tout en étant productible à grande échelle à faible coût et dans certains cas, compatibles avec des substrats flexibles¹². Parmi les alternatives comme l'oxyde de zinc dopé à l'aluminium (AZO), les nanotubes de carbone ou le graphène, l'oxyde d'étain (SnO_2) est l'un des TCOs les plus couramment utilisés de par sa large disponibilité, son faible coût et son excellente stabilité thermique et chimique. Sa forme minérale est la cassitérite. Il cristallise sous la forme rutile selon le groupe d'espace tétragonal $P4_2/mnm$ (Figure 4.1)¹³. Les atomes d'étain sont entourés par six atomes d'oxygène en coordination octaédrique allongée et les atomes d'oxygène sont entourés par trois atomes d'étain dans un même plan, formant un triangle.

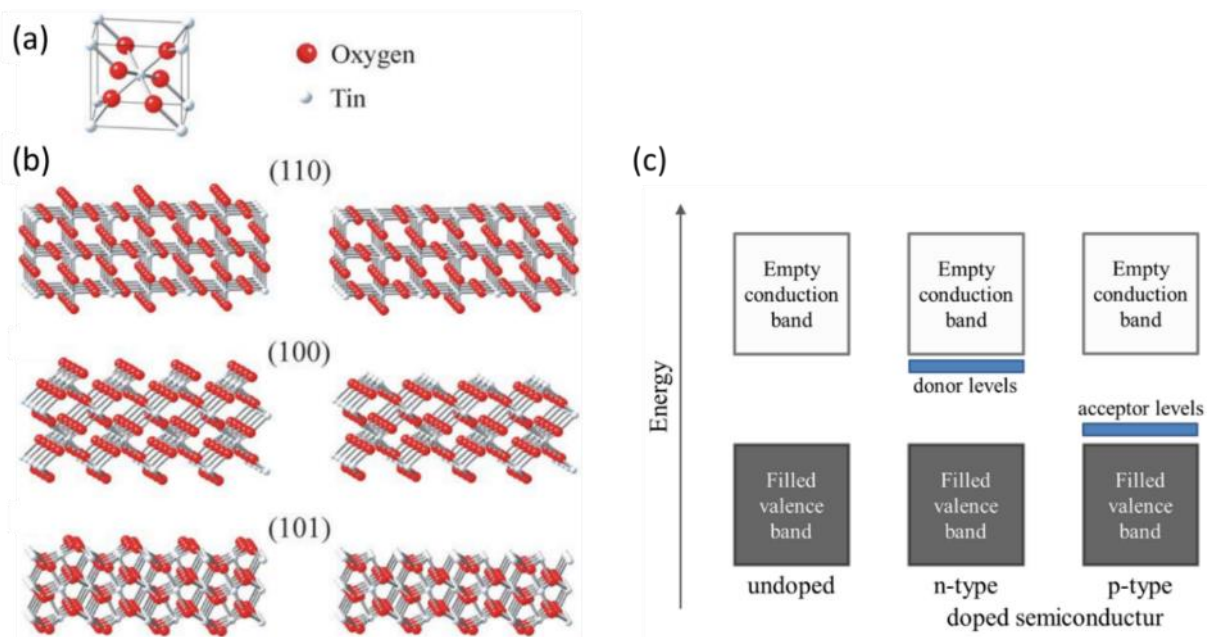


Figure 4.1 : (a) Maille cristalline de type cassitérite de SnO₂, (b) Structures cristallines de SnO₂ selon différentes orientations. Les sphères rouges et blanches représentent les atomes d'oxygène et de d'étain respectivement. Adapté de Batzill et Diebold, 2005. (c) Représentation schématique des diagrammes d'énergie des semi-conducteurs non dopés, avec un dopage de type n et avec un dopage de type p.

SnO₂ est un semi-conducteur à large « gap » (entre 3,5 et 4 eV)¹⁴. Lorsqu'il est sous forme stœchiométrique, il s'agit d'un matériau isolant. En revanche, sous sa forme non stœchiométrique, en particulier lorsqu'il présente un déficit en atomes d'oxygène, il devient conducteur. L'énergie nécessaire à la formation de ces déficits est très faible, c'est pourquoi on observe toujours une conductivité chez SnO₂. La conductivité de SnO₂ peut cependant être améliorée et contrôlée par un dopage extrinsèque. Les dopants les plus étudiés sont l'antimoine (Sb), le fluor (F) et le chlore (Cl). Lors d'un dopage à l'antimoine, l'atome d'antimoine substitue l'étain dans la maille cristalline. L'antimoine possède différents degrés d'oxydation, ainsi, quand Sn (IV) ($r = 0,69 \text{ \AA}$) est substitué par Sb à faible taux de dopage, ce dernier existe principalement sous forme Sb (V) ($r = 0,60 \text{ \AA}$) formant un niveau d'énergie donneur proche de la bande de conduction (dopage de type n) (Figure 4.1.c). À plus fort dopage, l'antimoine peut aussi être présent avec un degré d'oxydation (III) ($r = 0,76 \text{ \AA}$), il joue alors le rôle d'accepteur et forme un niveau d'énergie proche de la bande de valence qui compense en partie les porteurs libérés par Sb(V) ce qui diminue la production de porteurs de charge¹⁵. Ainsi, le changement de conductivité du matériau n'est pas linéairement

proportionnel au taux de dopage en antimoine. De plus, à faible taux de dopage, l'antimoine s'insère dans le cristal en remplaçant l'étain par substitution, tandis que pour des taux de dopage plus élevés, les atomes d'antimoine peuvent occuper des sites interstitiels de SnO_2 ou former d'autres phases cristallines de Sb_2O_3 ou de Sb_2O_5 qui diminuent la pureté du cristal^{15,16}. Enfin, un autre inconvénient du dopage à l'antimoine à des concentrations élevées est une coloration bleue des NPs qui diminue leur transparence. Cette coloration est liée à la diminution de la fréquence plasma (résonance plasmonique de surface) des nanoparticules, qui est une conséquence directe de l'augmentation de la concentration des porteurs de charge¹⁷⁻¹⁹. Il existe donc un compromis entre la conductivité et la transparence dans la région infrarouge.

Plus récemment, des recherches se sont focalisées sur les nanoparticules de petite taille et sur les matériaux poreux, en raison de leurs grandes surfaces spécifiques et de leurs larges perspectives d'application. La méthode consistant à utiliser un motif d'assemblage des nanoparticules (« template-assisted method ») a été largement développée car elle permet d'obtenir une grande variété de morphologies avec des conditions faciles de préparation. Par cette voie, Peters *et al.*¹⁶ ont réalisé la fabrication d'électrodes transparentes macroporeuses à trois dimensions par l'assemblage d'ATO-NPs de diamètre 3 nm sur un motif poreux de poly(méthyle méthacrylate) (PMMA). Il a été démontré que de telles électrodes à grande surface spécifique améliorent les performances de nombreux dispositifs, dont les capteurs électrochimiques^{20,21}, les capteurs de gaz^{22,23}, les catalyseurs^{24,25} et les batteries^{26,27}.

Dans cette étude, nous utiliserons également la méthode de « template assisted » en utilisant les nanohélices et les nanorubans comme motifs afin d'obtenir des nanomatériaux conducteurs 1D qui présentent l'avantage d'être transparents et incolores par rapport aux nanohélices@GNPs obtenues précédemment. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la synthèse des ATO-NPs avec différents taux de dopage en antimoine afin de déterminer lesquelles auront les meilleures propriétés optoélectroniques. Dans une seconde partie, nous verrons les différentes méthodes de stabilisation des ATO-NPs obtenues et leur assemblage à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques. Finalement, nous effectuerons une modification de la surface des ATO-NPs avec des ligands bi-fonctionnels qui nous permettront d'effectuer l'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions covalentes.

1. Synthèse des nanoparticules d'ATO (ATO-NPs)

Les nanoparticules d'ATO disponibles dans le commerce sont généralement présentées sous forme de poudres ou de suspensions agglomérées et sont disponibles avec peu de choix en termes de taux de dopage. De plus, la forte dispersion en taille de ces nanoparticules et notre volonté de contrôler le taux de dopage des suspensions colloïdales nous ont conduits à synthétiser nous-mêmes les nanoparticules d'ATO.

Les nanoparticules de type TCO peuvent être synthétisées par de nombreuses méthodes²⁸ telles que la synthèse hydrothermale^{25,29} ou solvothermale^{30,31}, la synthèse assistée par micro-ondes³²⁻³⁵, la thermolyse³⁶ et l'injection à haute température (hot injection)^{37,38}. Malgré ces nombreuses méthodes de synthèse, il reste néanmoins toujours difficile d'obtenir des nanoparticules d'oxydes métalliques possédant toutes les propriétés requises pour une application industrielle, c'est-à-dire des nanoparticules de taille et de dispersion contrôlées, une bonne conductivité électronique, une forte transparence, une forte cristallinité, et une bonne dispersion dans une large gamme de solvants.

Dans le cadre de notre étude, comme mentionné dans le cas des nanoparticules d'or, les nanoparticules d'ATO doivent avoir un diamètre compris entre 3 et 10 nm pour pouvoir obtenir un assemblage homogène sur nos nanohélices de silice ayant un diamètre d'environ 35 nm et un pas d'environ 65 nm. De plus, la majorité des stratégies permettant d'obtenir des nanoparticules d'ATO bien dispersées repose sur l'utilisation de ligands ou de tensioactifs volumineux qui sont préjudiciables pour avoir une conduction électrique par effet tunnel³⁹⁻⁴¹. La synthèse des nanoparticules d'ATO de taille et de cristallinité contrôlées avec une bonne dispersion représente donc un enjeu primordial dans notre étude.

Les nanoparticules d'ATO avec différents taux de dopage en antimoine sont préparées par voie solvothermale¹⁶. Le taux de dopage en antimoine des ATO-NPs synthétisées varie entre 0 et 10% molaires, en jouant sur les ratios molaires en étain et en antimoine dans les conditions initiales. Les NPs synthétisées avec différents taux de dopage en antimoine sont appelées ATO-X%, où X représente le pourcentage molaire de Sb dans la solution de précurseur. Brièvement, les précurseurs sont dissous dans le tert-butanol et le mélange est chauffé à 120 °C dans un

autoclave fermé hermétiquement. Après réaction, les ATO-NPs sont lavées par trois étapes successives de centrifugation et de redispersion dans l'éthanol, puis dispersées dans l'eau.

1.1. Taille des ATO-NPs

Cette réaction conduit à la formation de nanoparticules agrégées quasi sphériques d'environ 3 nm de diamètre avec une faible distribution en taille comme montré sur les images TEM (Figure 4.2). On observe une diminution de la taille des NPs avec la croissance du taux initial de Sb. Les NPs de SnO₂ pure ont un diamètre moyen de $3,6 \pm 0,6$ nm, tandis que les NPs d'ATO-5% ont un diamètre moyen de $2,9 \pm 0,4$ nm et les NPs d'ATO-10% ont un diamètre moyen de $2,7 \pm 0,5$ nm.

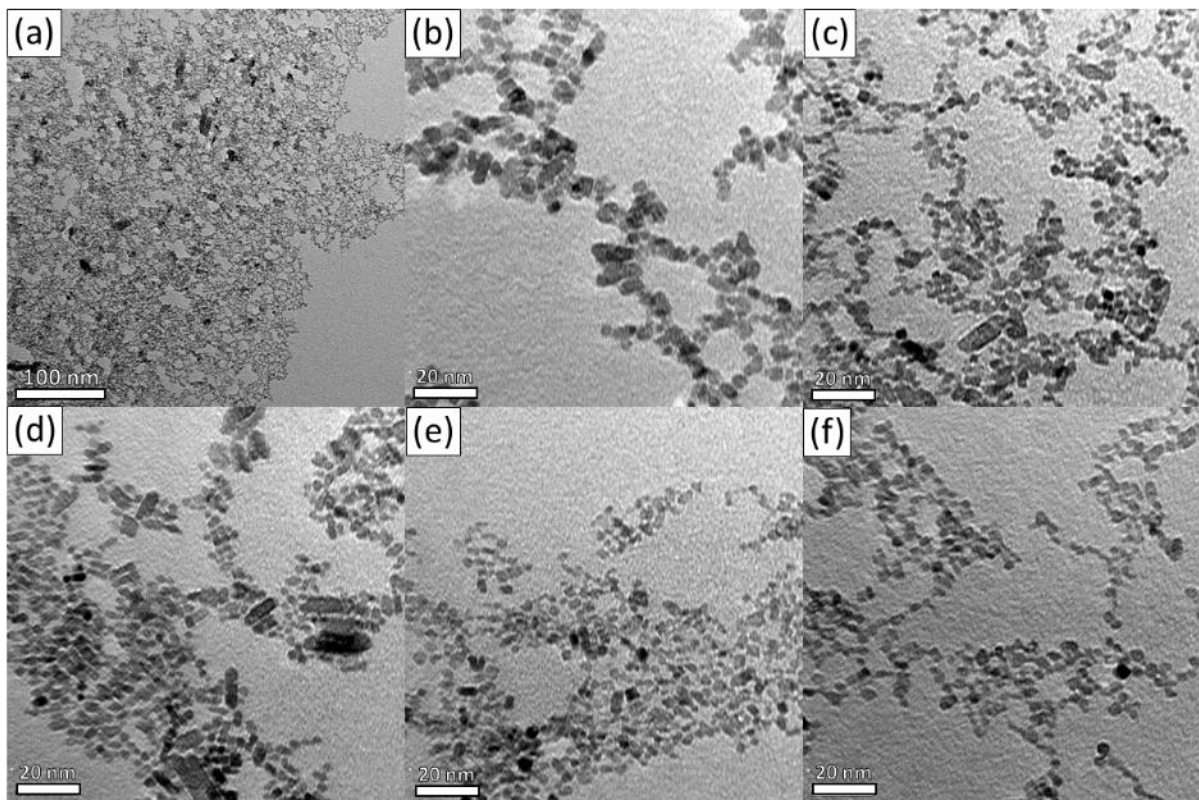


Figure 4.2 : (a) et (b) Images TEM des nanoparticules de SnO₂ pures à différents grossissements, puis de nanoparticules d'ATO avec un taux de dopage de (c) 3 %, (d) 5 %, (e) 8 % et (f) 10 %.

1.2. Cristallinité des ATO-NPs

Les nanoparticules synthétisées sont cristallines comme le montrent les diagrammes par diffraction des rayons X (DRX) obtenus (Figure 4.3). Les diagrammes DRX des nanoparticules synthétisées à partir de mélanges réactionnels contenant différents rapports molaires de Sn et Sb présentent des pics de diffraction qui concordent avec ceux du SnO₂ pur (structure de la cassitérite, groupe spatial P4₂/mnm, fiche ICDD n° 41-1445) sans aucune indication d'une seconde phase comme le trioxyde d'antimoine (Sb₂O₃). Ce qui indique que les nanoparticules obtenues sont des nanostructures cristallines de SnO₂ pures. Les pics observés sont assez larges indiquant la petite taille des nanoparticules comme observé en TEM.

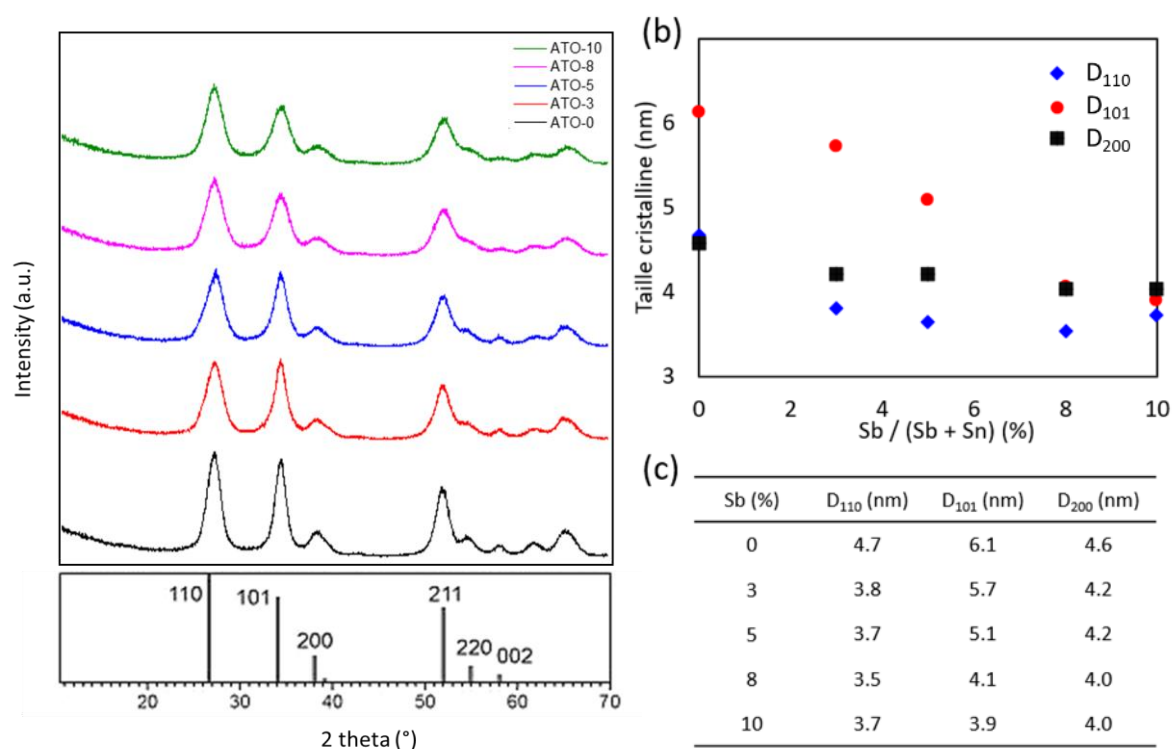


Figure 4.3 : (a) Diagramme de diffraction des rayons-X des ATO-NPs avec différents taux d'antimoine dans la solution précurseur. Les pics correspondent au diagramme de diffraction de la structure cassitérite de SnO₂ (groupe d'espace P4₂/mnm, fiche ICDD 41-1445). (b) Variation de la taille des domaines cristallins en fonction des différents plans (hkl) et du taux de dopage en antimoine et (c) Valeurs des tailles de domaines pour les différents plans (hkl) en fonction du taux de dopage en antimoine.

La taille de domaine selon les différents plans hkl (D_{hkl}) obtenue par l'analyse de la largeur à mi-hauteur à l'aide de l'équation de Scherrer indique la présence d'une anisotropie en taille des ATO-NPs synthétisées avec différents %Sb. Les nanoparticules de SnO₂ non dopées sont allongées dans la direction perpendiculaire au plan (101). Le dopage progressif avec Sb jusqu'à 8 % diminue la taille des cristaux dans toutes les directions et diminue l'anisotropie des ATO-NPs. L'ajout de Sb jusqu'à 10% continue de faire diminuer la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (101) mais résulte en une augmentation de la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan (110) et pas de changement dans la direction perpendiculaire au plan (200) indiquant une augmentation de l'anisotropie. Les NPs d'ATO-8% et ATO-10% ont une morphologie quasi sphérique comme observé en TEM.

Ces résultats sont en accord avec la littérature qui montrent également que l'ajout d'une quantité de Sb supérieur à 10 % dans les NPs pourrait aussi conduire à la diminution de la phase cassitérite et à la formation d'une phase métastable d'oxyde d'antimoine pour des NPs d'ATO¹⁶ comme à la formation d'une phase d'oxyde d'étain dans le cas des NPs d'ITO⁴².

1.3. Propriétés optoélectroniques

Les différents taux de dopage en antimoine dans les nanoparticules se reflètent dans les propriétés optiques des suspensions d'ATO. Les spectres d'absorption ultraviolets-visible-proche infrarouge (UV-vis-NIR) des ATO-NPs à différents taux de dopage en Sn sont représentés sur la Figure 4.4.a. Les nanoparticules de SnO₂ pures ne présentent aucun pic dans la région proche infrarouge, alors que les ATO-NPs à différents %Sb montrent un large pic caractéristique de la résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules. Des signaux SPR similaires ont en effet été observés dans cette région pour des nanoparticules d'ITO^{18,19} similaire à ceux observés pour des métaux nobles.

L'augmentation du taux de Sb conduit à un déplacement du pic de résonance plasmon vers les faibles longueurs d'onde. Les longueurs d'onde des pics SPR pour ATO-3%, ATO-5%, ATO-8% et ATO-10% sont respectivement 2228 nm, 2184 nm, 2136 nm et 2084 nm. D'après le

modèle de Drude-Lorentz, la fréquence SPR (ω_p) (fréquence caractéristique des oscillations des charges électriques) est donnée par l'expression suivante⁴³ :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \quad (4.1)$$

Où N est la densité de porteurs de charges, m^* est la masse du porteur de charge (en kg), e la charge d'un électron (en coulomb) et ϵ_0 est la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,85418782 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^4 \text{ A}^2$).

L'équation 4.1 montre la relation directe entre la fréquence SPR et la concentration en porteurs de charges. Lorsque la concentration en porteurs de charges augmente, la fréquence plasma diminue et donc la longueur d'onde augmente. Ainsi, les NPs d'ATO-10% avec la plus faible longueur d'onde SPR ($\lambda = 2084 \text{ nm}$) possèdent la plus grande densité de porteurs de charges et la densité de porteurs de charges augmente avec le taux de dopage en antimoine.

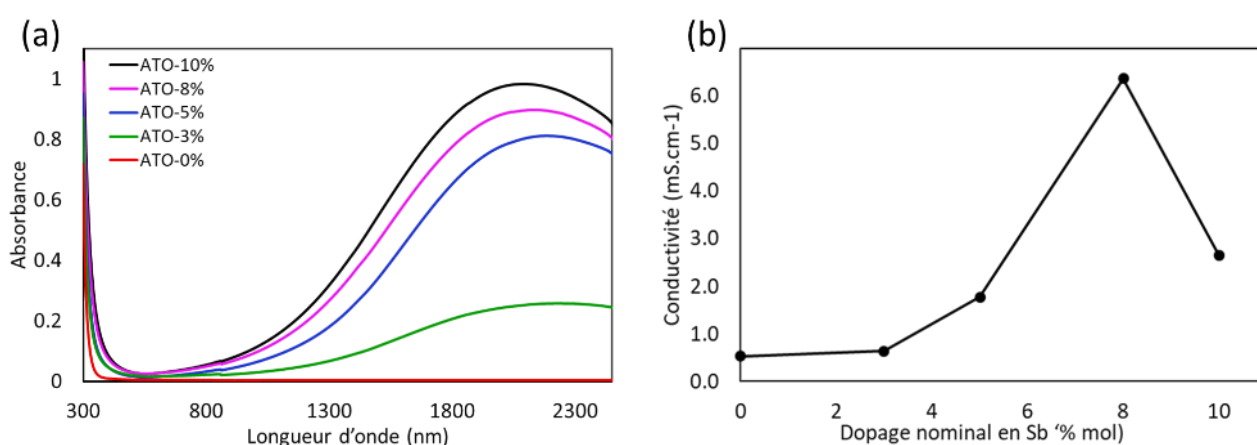


Figure 4.4 : (a) Spectre d'absorbance UV-vis-NIR des ATO-NPs en solution dans l'eau à 5mg/mL à différents taux de dopage en antimoine. (b) Evolution de la conductivité de pastilles d'ATO-NPs en fonction de leur taux de dopage nominal en antimoine.

Les mesures de conductivité ont été effectuées à l'aide d'un système de mesure à 4 pointes sur des nanoparticules d'ATO sous forme de pastilles de diamètre 10 mm et d'épaisseur 0,65 mm, obtenues en pressant 200 mg d'ATO-NPs finement broyées dans une presse hydraulique avec une pression de 5 tonnes/cm². Les pastilles ont été directement utilisées pour la mesure de conductivité sans traitement thermique supplémentaire pour rester au plus près

de leurs conditions d'utilisation dans les dispositifs électroniques. La conductivité (ρ) des pastilles d'ATO-NPs est donnée par la relation⁴⁴ :

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (4.2)$$

Où V est la tension mesurée (en volt), I l'intensité du courant appliqué (en ampère) et s la distance entre les pointes de mesures (en cm).

Les NPs de SnO₂ pures et les NPs d'ATO-3% ont une très faible conductivité de 0,5 mS.cm⁻¹ et 0,6 mS.cm⁻¹ respectivement (Figure 4.4.b). La conductivité augmente rapidement à partir de 5 % de Sb. Une conductivité maximale de 6,3 mS.cm⁻¹ est obtenue pour les NPs d'ATO-8%, tandis qu'une augmentation supplémentaire du dopage nominal conduit à une diminution de la conductivité. Or nous avons vu précédemment d'après les spectres UV-vis-NIR des ATO-NPs que la concentration en porteurs de charges augmente avec le dopage jusqu'à 10 % de Sb. La diminution de la conductivité observée pour les NPs d'ATO-10% peut s'expliquer par la diminution de la mobilité des porteurs de charges, cette dernière s'explique par l'apparition de défauts dans les mailles cristallines⁴². Ainsi, les meilleures performances en termes de conductivité sont obtenues pour des NPs d'ATO-8% et correspondent à la combinaison optimale de concentration et de mobilité des porteurs de charges dans la maille cristalline¹⁶.

2. Assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices via interactions électrostatiques

Les nanoparticules obtenues après synthèse forment des agrégats de taille micrométrique et ne peuvent être utilisées telles quelles pour l'assemblage à la surface des nanohélices. En effet, les nanohélices et les nanorubans ont un diamètre et une largeur de 34 nm et 23 nm respectivement⁴⁵. Il est donc nécessaire d'avoir des nanoparticules d'ATO individuellement dispersées pour obtenir un assemblage homogène. Comme expliqué dans le chapitre 1, il existe plusieurs méthodes de stabilisation des nanoparticules. Nous avons dans un premier temps réalisé la stabilisation des nanoparticules par répulsions électrostatiques en modifiant simplement le pH de la suspension permettant de jouer sur la charge surfacique des nanoparticules. Nous avons ensuite réalisé une stabilisation électrostatique par l'ajout d'agents stabilisants de petite taille. Puis nous avons effectué une modification chimique de la surface des nanoparticules avec différents ligands bi-fonctionnels. La première fonction de ce ligand permet de former une liaison covalente avec la nanoparticule et la seconde fonction est libre pour réagir avec la surface des nanohélices.

2.1. Stabilisation des ATO-NPs par répulsions électrostatiques

Les processus d'agrégation et de sédimentation sont intimement liés. Ils sont à mettre en relation avec les propriétés de surface des NPs qui dépendent non seulement de la composition surfacique et des caractéristiques des NPs mais également des propriétés physico-chimiques du milieu telles que la température, le pH, la force ionique ou la concentration en NPs. En modifiant le pH de la solution, il est possible de déprotomer les fonctions de surface pour former des stannates. Les nanoparticules ainsi obtenues exercent une force de répulsion électrostatique entre elles, permettant une suspension stable. La variation du potentiel zêta en fonction du pH des NPs d'ATO-5% est présentée en Figure 4.5, avec l'image TEM de la suspension correspondante pour un pH donné. Les ajouts de base et d'acide se font avec des petits volumes, ce qui nous permet de considérer que la concentration ATO-NPs reste constante.

On observe une inversion de la charge des NPs de part et d'autre du point de charge nulle. Ce comportement est typique des surfaces d'oxydes métalliques qui se protonent ou se déprotonent en fonction du pH. Les NPs ATO-5% présentent un point de charge nulle de 3,3. Cette valeur est en accord avec les valeurs de la littérature pour les NPs d'oxyde d'étain⁴⁶.

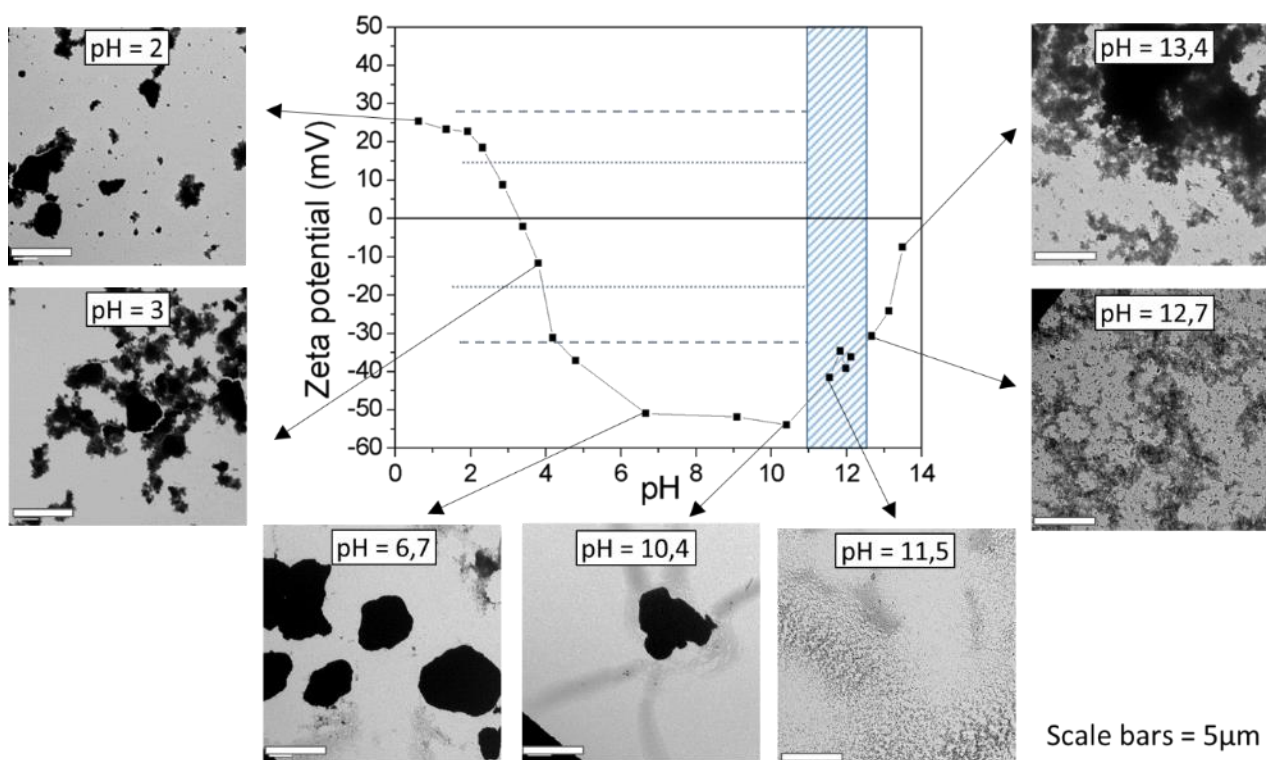


Figure 4.5 : Variation du potentiel zêta des NPs d'ATO dans l'eau à 1 mg/mL en fonction du pH. Le pH est ajusté avec des solutions de soude de concentrations adaptées pour pH > 5 et avec des solutions de HNO₃ adaptées pour pH < 5. Les images TEM correspondent aux points sur la courbe à différents pH.

Il est largement admis, dans la littérature, qu'une suspension est stable lorsque la valeur du potentiel zêta est supérieure à +30 mV ou inférieure à -30 mV⁴⁷⁻⁴⁹. Ainsi, pour un pH inférieur à 4, le potentiel zêta est compris entre -30 et +30 mV et les nanoparticules sont fortement agrégées comme on peut le voir sur les images TEM. Cependant, pour un pH compris entre 6,7 et 10,4, les nanoparticules restent agrégées et précipitent, alors que le potentiel zêta est inférieur à -30 mV. Les surfaces des nanoparticules ne sont pas assez chargées pour induire une répulsion suffisante. Pour obtenir une suspension stable et des nanoparticules bien dispersées, il faut se placer à un pH compris entre 11 et 12,5.

Enfin, pour des valeurs de pH plus élevées, on observe à nouveau une agglomération puis une agrégation des nanoparticules qui peuvent être expliquées par l'augmentation de la force ionique du milieu avec l'ajout progressif de NaOH. Les ions en solution écrantent les charges surfaciques des nanoparticules, ce qui diminue la portée des répulsions électrostatiques.

2.2. Assemblage des ATO-NPs stabilisées par répulsions électrostatiques

Les interactions entre les nanohélices modifiées par l'APTES et les nanoparticules d'ATO reposent principalement sur les interactions électrostatiques attractives (Figure 4.6). La modification de la surface de la silice avec l'APTES résulte en un matériau avec un point de charge nulle aux alentours de $10^{50,51}$. Ainsi, pour avoir une interaction électrostatique attractive entre ces deux objets, il faut se placer dans une zone de pH pour laquelle les nanohélices sont positivement chargées (< 10) et les ATO-NPs négativement (> 4).

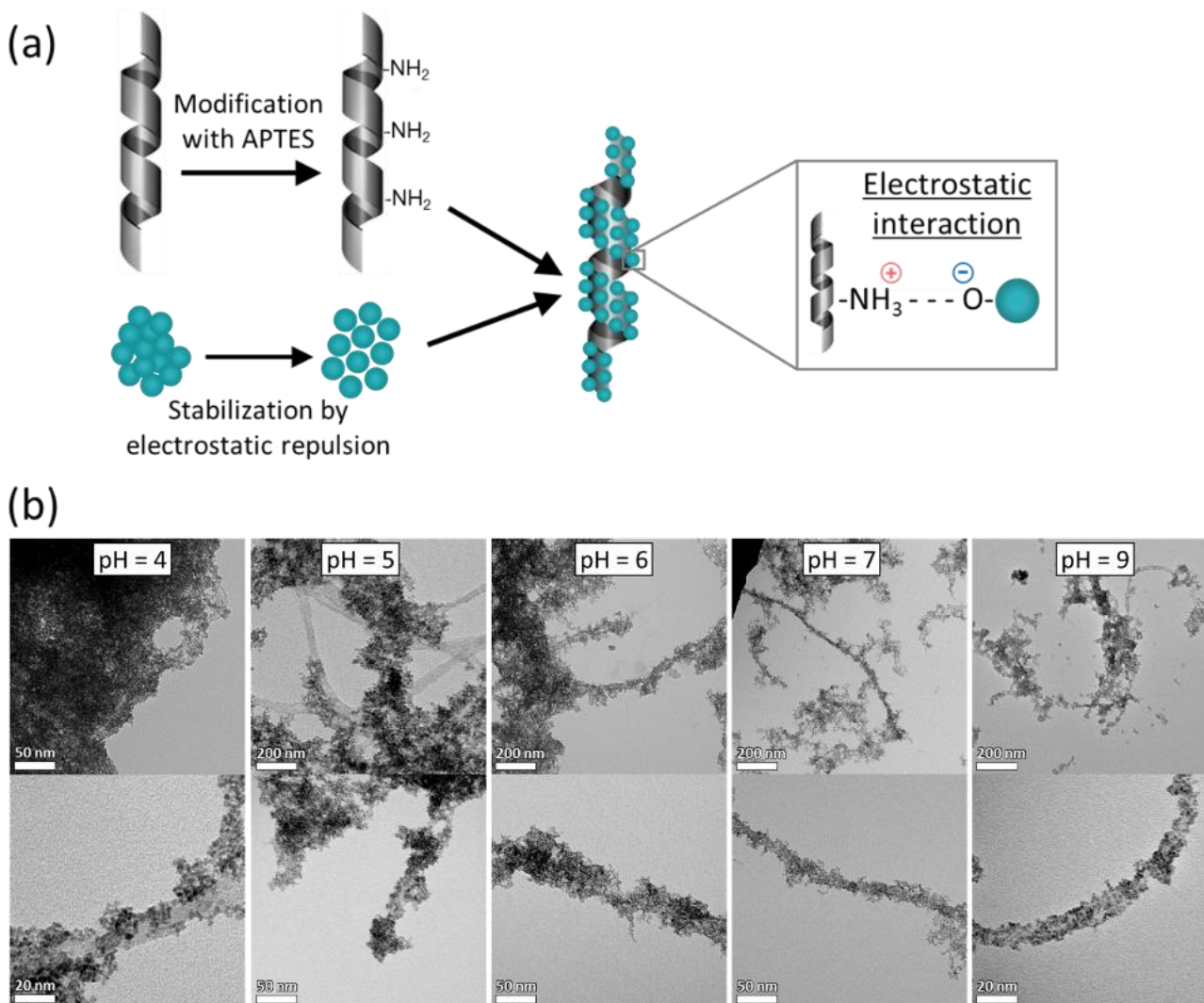


Figure 4.6 : (a) Représentation schématique du greffage des NPs d'ATO sur des nanohélices modifiées avec l'APTES par interactions électrostatiques. (b) Images TEM des greffages obtenus pour différents pH, à faible grossissement (haut) et à fort grossissement (bas).

Les résultats des assemblages des ATO-NPs à la surface des nanohélices à différentes valeurs de pH sont présentés en Figure 4.6.b. Notons que lors de la mesure du potentiel zêta, la concentration en nanoparticules d'ATO était de 1 mg/mL. Ici, lors l'assemblage, la concentration est de 0,1 mg/mL, ce qui explique que l'on observe une plus faible agrégation à pH équivalent. À pH < 5, on voit clairement une agrégation des NPs. Cela conduit à un assemblage inhomogène et peu dense. Trop peu d'ATO-NPs sont correctement dispersées pour pouvoir interagir avec les nanohélices. À pH = 6, on commence à avoir un assemblage dense. Il reste cependant une agrégation trop importante des nanoparticules. À pH = 7, on a un très bon assemblage des nanoparticules avec une très bonne densité et une bonne homogénéité. L'assemblage n'est cependant pas complètement monocouche, on peut voir des petits

agrégats le long des nanohélices. De plus, même après de nombreux lavages, il est difficile d'éliminer les nanoparticules n'ayant pas été assemblées à la surface des nanohélices car elles sont sous forme d'agrégats et précipitent à la même vitesse que les nanohélices. Enfin, lorsque l'on augmente encore un peu plus le pH de la solution à pH = 9, on constate une détérioration des nanohélices en raison des conditions trop basiques du milieu.

L'assemblage par interactions électrostatiques d'ATO-NPs stabilisées à la surface de nanohélices par l'ajout de NaOH dans l'eau ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants. Un pH trop élevé conduit à la destruction des nanohélices, tandis qu'un pH trop faible conduit à l'agrégation des ATO-NPs. Enfin, à pH intermédiaire, les images TEM montrent une légère agrégation des nanoparticules non satisfaisante.

2.3. Stabilisation électrostérique des ATO-NPs avec des agents stabilisants

Une stabilisation électrostérique consiste en une combinaison de répulsion électrostatique et de répulsion stérique induite par de longues chaînes comme des polymères⁵². Elle peut être obtenue de différentes façons. Par la fonctionnalisation des nanoparticules avec des ligands de grande taille et chargés ou par l'ajout d'un agent dispersant dans la suspension⁵³. Les dispersants le plus souvent utilisés sont les polyélectrolytes⁵⁴. Lorsque le polyélectrolyte s'adsorbe en conformation plate autour de la nanoparticule, les répulsions stériques sont de faible portée et le mécanisme de stabilisation est principalement électrostatique. En revanche, si les polyélectrolytes sont adsorbés en conformation brosse, la contribution stérique devient plus importante et permet une plus grande portée de répulsion^{52,53}. Il a été montré que les polyélectrolytes de type acide carboxylique et leurs dérivés possédaient une excellente affinité avec les surfaces des oxydes métalliques (TiO₂, ZnO) par rapport à d'autres groupes fonctionnels tels que les amines⁵⁴.

Dans le cadre de cette étude, la distance interparticulaire joue un rôle primordial dans les performances des capteurs et une distance interparticulaire trop importante empêcherait le transport du courant par effet tunnel. Dans le cas d'une stabilisation avec des dispersants, il

faut s'intéresser à des dispersants de petite taille afin de conserver une distance interparticulaire courte. Le Tableau 4.1 dresse l'ensemble des dispersants utilisés pour la stabilisation d'une suspension d'ATO à 1 mg/mL dans l'eau. Le pH est la valeur de pH à partir de laquelle la suspension trouble au départ devient limpide

Tableau 4.1 : Quantité d'agent stabilisant nécessaire pour la stabilisation d'une suspension aqueuse d'ATO-NPs à 1mg/mL et pH correspondant et comparaison avec NaOH.

| Agent dispersant | NaOH | Acide citrique | Acide tannique | TEA | TMA | Trolamine | Ethanolamine | TETA |
|------------------|------|----------------|----------------|------|------|-----------|--------------|-------|
| Concentration | 5 mM | - | - | 2 mM | 6 mM | 8 mM | 10 mM | 50 mM |
| pH | 11 | - | - | 8,2 | 9,5 | 9,7 | 9,2 | 10,3 |

Avant l'ajout d'agent dispersant, la suspension est trouble à cause de la présence des agrégats de nanoparticules. On note la concentration en dispersant nécessaire pour obtenir une dispersion limpide. Contrairement à ce qui a pu être observé dans la littérature pour les nanoparticules de TiO₂ ou de ZnO⁵⁴, les dispersants possédant des fonctions acide carboxylique (acide tannique et acide citrique) ont une mauvaise affinité avec la surface des nanoparticules d'ATO et ne permettent pas de stabiliser ces nanoparticules. De plus, leur caractère acide contribue à diminuer le pH de la suspension et à le rapprocher de la valeur du point de charge nulle des nanoparticules ce qui favorise l'agrégation. En revanche, les dispersants possédant des fonctions amines possèdent une excellente affinité avec la surface des nanoparticules et permettent une excellente stabilisation. Différents dispersants possédant une ou plusieurs fonctions amines ont été étudiés et les meilleurs résultats ont été obtenus avec la triéthylamine. En effet, seulement 2 mM de TEA sont nécessaires pour stabiliser une suspension d'ATO à 1 mg/mL. On remarque également que le pH de la suspension à partir duquel celle-ci devient limpide est seulement de 8,2, tandis qu'il est nécessaire d'atteindre un pH de 11 lors de la stabilisation électrostatique avec NaOH. L'observation au microscope électronique d'une suspension d'ATO-NPs stabilisée par TEA et d'une suspension d'ATO stabilisée par NaOH, toutes deux à pH 8 confirme ces observations (Figure 4.7).

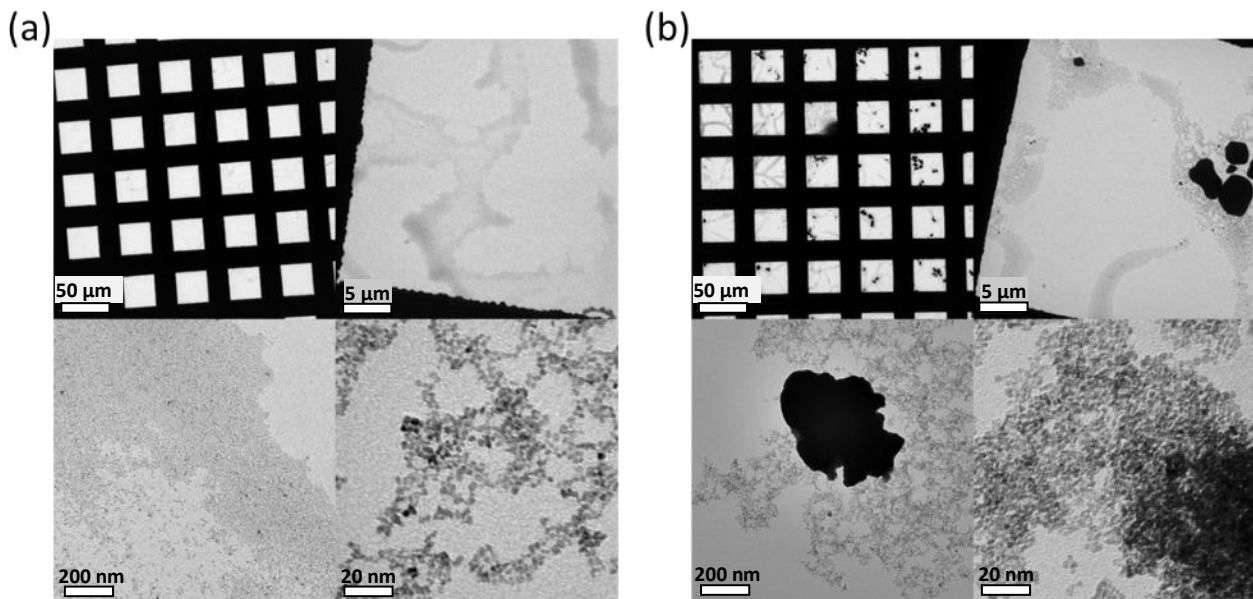


Figure 4.7 : Images TEM à différents grossissements de nanoparticules d'ATO à 1 mg/mL, (a) dispersées avec TEA à pH 8 (b) dispersées avec NaOH à pH 8.

En plus de stabiliser les ATO-NPs à des valeurs de pH plus faibles, la TEA est également capable de disperser les ATO-NPs dans différents solvants organiques (éthanol, isopropanol, DMSO, DMF), particularité qui va s'avérer utile pour la suite, notamment pour l'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices.

2.4. Assemblage des ATO-NPs stabilisées par répulsions électrostatiques

Une fois les nanoparticules dispersées, elles sont déposées à la surface des nanohélices fonctionnalisées avec l'APTES par interactions électrostatiques. Un premier assemblage est réalisé dans l'eau Milli-Q avec différentes quantités de TEA (Tableau 4.2). Le ratio nanohélices/ATO-NPs est fixé à 1:1 en masse. Dans un tube de 2 mL, on ajoute 100 μ L d'ATO-NPs à 1 mg/mL stabilisées avec TEA, 100 μ L de nanohélices dispersées dans l'éthanol à 1mg/mL et on complète avec 800 μ L d'eau Milli-Q. Les résultats des assemblages des ATO-NPs avec différentes quantités de TEA sont montrés en Figure 4.8.

Tableau 4.2 : Tableau représentant les conditions d'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices avec différentes quantités de TEA.

| nanohélices | ATO-NPs | TEA | pH |
|-------------|-----------|--------|------|
| 100 µg/mL | 100 µg/mL | 0,1 mM | 6 |
| - | - | 0,2 mM | 7 |
| - | - | 0,4 mM | 10 |
| - | - | 0,8 mM | 10,8 |

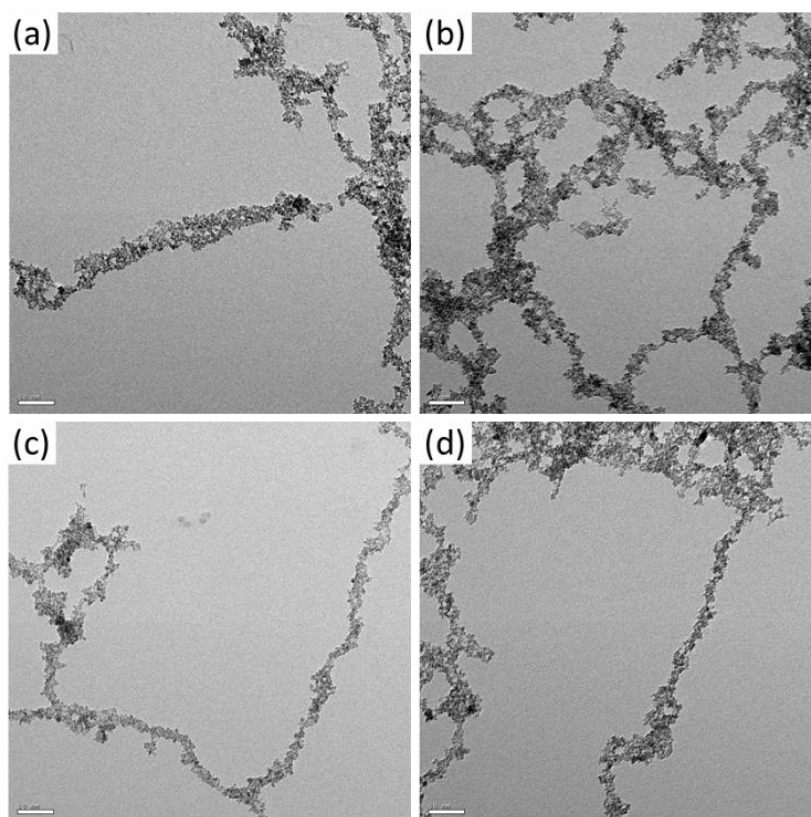


Figure 4.8 : Images TEM des nanohélices@ATO obtenues par interactions électrostatiques dans l'eau avec différentes quantités de TEA lors de la dispersion des NPs d'ATO, (a) 0,1 mM, (b) 0,2 mM, (c) 0,4 mM et (d) 0,8 mM. Barres d'échelle 50nm.

On observe peu de différences au niveau des assemblages des ATO-NPs en fonction du pH de la réaction. Les nanoparticules sont correctement assemblées à la surface des nanohélices avec une bonne densité et une bonne homogénéité. Cependant, la structure des nanohélices ne semble pas tout à fait conservée. Cela peut s'expliquer du fait que la triéthylamine est une base faible qui peut donc dissoudre la silice au même titre que la soude. La structure des nanohélices reste néanmoins mieux conservée que lors de l'assemblage des ATO-NPs stabilisées avec NaOH car le pH est moins élevé.

Les nanohélices de silice sont plus stables dans les solvants organiques⁵⁵, cependant, les solvants organiques possèdent de façon générale une moins bonne capacité à solvater les anions⁵⁶. En conséquence, les répulsions électrostatiques des nanoparticules sont plus faibles et ces dernières sont moins stables. Nous avons donc testé différents solvants organiques peu toxiques pour l'assemblage électrostatique des ATO-NPs stabilisées par TEA, qui sont présentés dans le Tableau 4.3. La première ligne du Tableau montre la capacité du solvant à stabiliser 1mg/mL d'ATO-NPs avec 1 mM de TEA. On peut voir que les solvants non polaires ne sont pas capables de stabiliser les ATO-NPs contrairement aux solvants polaires, ceci en raison du caractère polaire et hydrophile des ATO-NPs lié à leurs groupements hydroxyles présents en surface.

Tableau 4.3 : Tableau représentant les différents solvants testés pour la dispersion d'une suspension d'ATO-NPs à 1mg/mL avec 1mM de TEA et les résultats d'assemblage à la surface des nanohélices

| Solvant | Méthanol | Ethanol | Acétone | DMSO | Isopropanol | Ethylène glycol | cyclohexane |
|-----------------------------|----------|---------|---------|---------|-------------|-----------------|-------------|
| Stabilité des ATO-NPs | oui | oui | oui | oui | oui | oui | non |
| Homogénéité de l'assemblage | faible | élevée | élevée | moyenne | faible | Moyenne | - |
| Densité de l'assemblage | moyenne | élevée | faible | moyenne | moyenne | moyenne | - |
| Agrégation d'ATO-NPs | oui | non | non | oui | oui | oui | - |

Les résultats des assemblages des ATO-NPs stabilisées avec TEA dans différents solvants sont montrés sur la Figure 4.9.

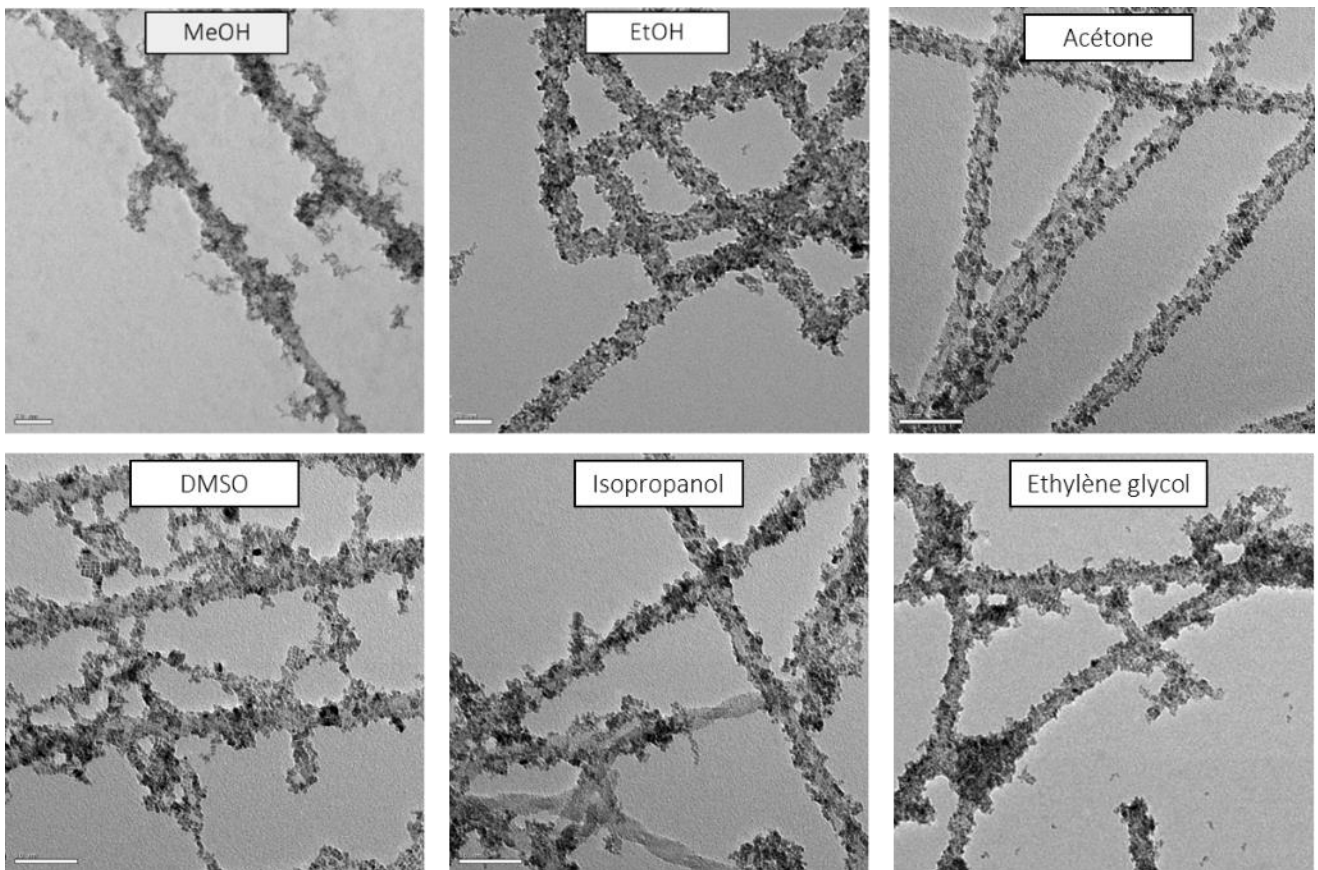


Figure 4.9 : Images TEM des résultats de greffage des ATO-NPs à la surface de nanohélices ou de nanorubans dans différents solvants. Barres d'échelle 50 nm.

On peut voir sur les images TEM que les nanohélices ou les nanorubans sont bien conservés et non dissous après leur assemblage avec les ATO-NPs, quel que soit le solvant. Les réactions dans le méthanol, le DMSO, l'isopropanol et dans l'éthylène glycol résultent cependant en des assemblages inhomogènes, avec des agrégations d'ATO-NPs autour des nanohélices. Tandis que les réactions dans l'éthanol et dans l'acétone résultent en des assemblages homogènes, sans agrégation. Une meilleure densité d'ATO-NPs est obtenue lors de la réaction dans l'éthanol, ce dernier est donc un solvant idéal pour réaliser un assemblage d'ATO-NPs dense et homogène à la surface des nanohélices tout en conservant la structure de ces dernières.

Cependant, lors du dépôt des nanohélices par diélectrophorèse pour la fabrication des capteurs de déformation flexibles (cf. chap 5), nous verrons que les nano-objets dispersées dans l'eau offrent une meilleure reproductibilité et stabilité des dépôts que celles dispersées

dans l'éthanol. Il est donc préférable que les nanohélices@ATO soient dispersées dans l'eau. Nous avons essayé dans un premier temps, de réaliser l'assemblage dans différents mélanges éthanol/eau avec une quantité croissante en eau (99/1, 90/10, 75/25, 50/50). Les résultats sont illustrés en Figure 4.10. On voit sur ces images que lorsque la quantité en eau du mélange augmente, la stabilité des nanohélices, ainsi que la qualité de l'assemblage diminuent. Cette dégradation des nanohélices est due à la dissolution des nanohélices en phase aqueuse basique comme nous l'avons déjà observé lors de l'assemblage dans l'eau des ATO-NPs stabilisées avec NaOH.

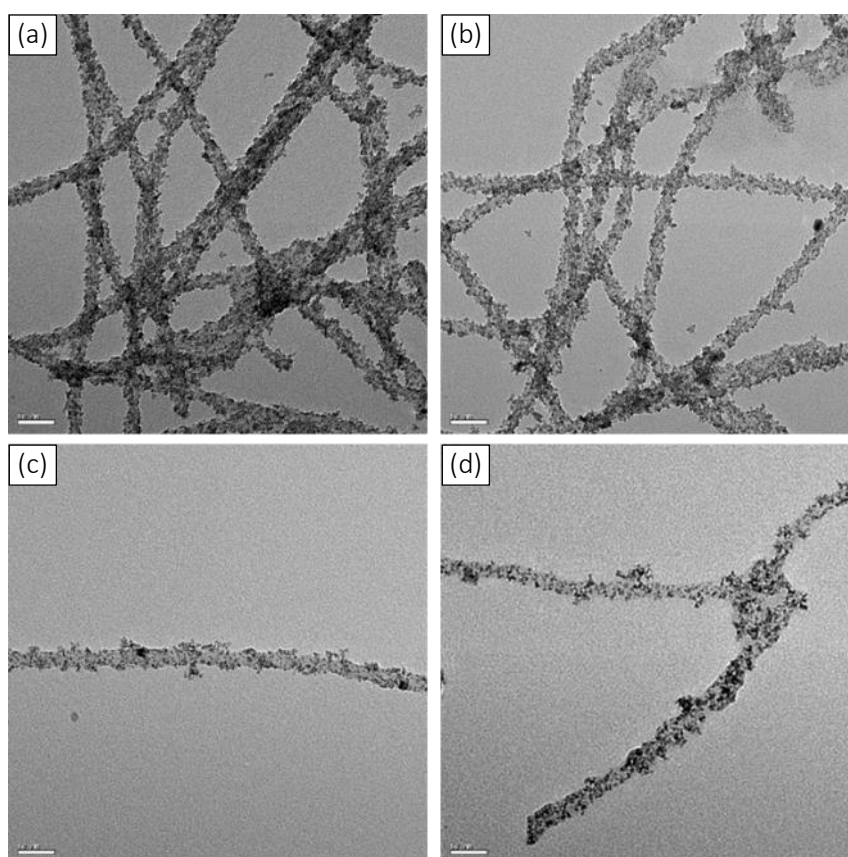


Figure 4.10 : Images TEM des résultats de greffage des ATO-NPs à la surface de nanohélices de silice dans différents ratios eau/éthanol : (a) 1/99, (b) 10/90, (c) 25/75 et (d) 50/50. Barres d'échelle 50 nm.

Finalement une méthode très simple nous a permis d'obtenir des nanohélices@ATO en suspension dans l'eau, en réalisant l'assemblage dans l'éthanol et le lavage par centrifugation et redispersion des nanohélices@ATO dans l'eau. Comme montré précédemment, le caractère basique de TEA est modifié dans l'éthanol, permettant d'obtenir un assemblage dense et homogène tout en conservant l'intégrité des nanohélices de silice. Lors du lavage par

centrifugation, on dilue d'environ cent fois la quantité initiale de TEA. Dès le premier ajout d'eau Milli-Q après la première centrifugation, le pH est égal à 6,8 ($C_{TEA} = 0,01$ mM). Le milieu dispersant est donc neutre et permet de conserver la structure des nanohélices. (Figure 4.11).

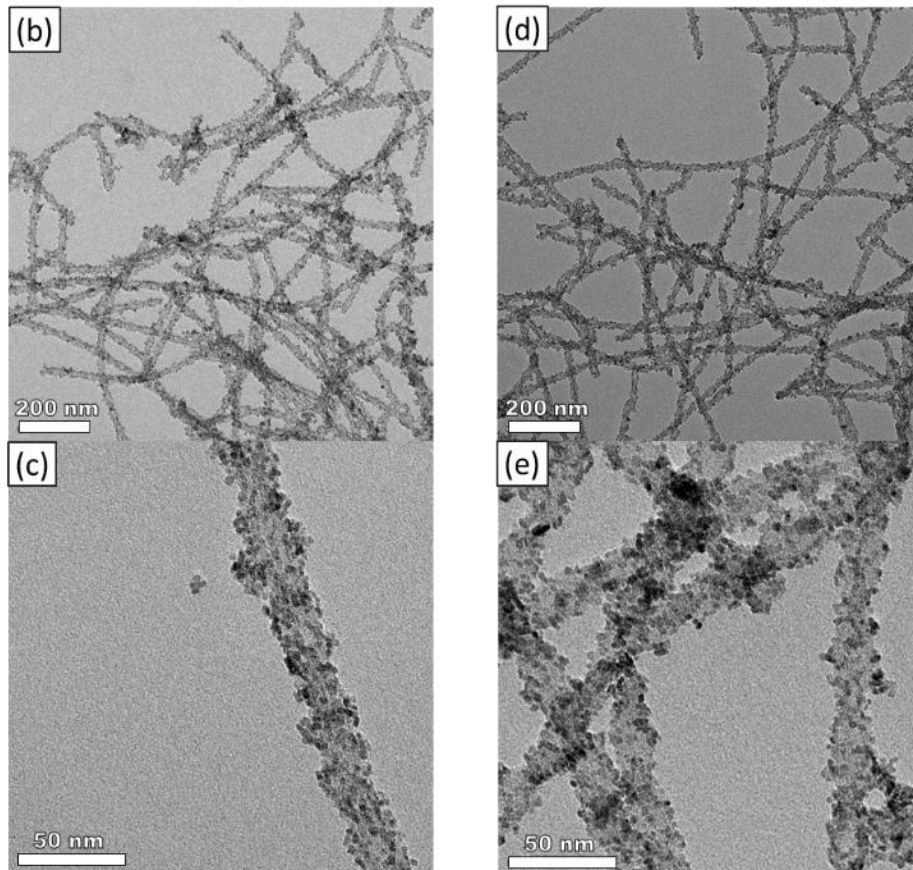
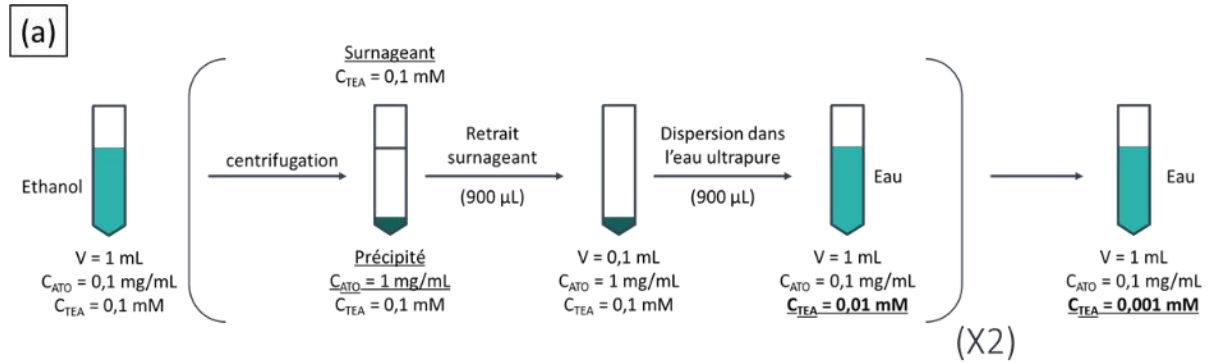


Figure 4.11 : (a) Schéma du procédé de lavage des nanohélices@ATO mettant en évidence la diminution de la quantité de TEA lors de la redispersion. (b) et (c) Images TEM des nanohélices@ATO obtenues par réaction et lavage dans l'éthanol. (d) et (e) Images TEM des nanohélices@ATO obtenues par réaction dans l'éthanol et lavage dans l'eau.

3. Greffage des ATO-NPs à la surface des nanohélices via des interactions covalentes

3.1. Fonctionnalisation des nanoparticules

La dernière méthode de stabilisation des nanoparticules consiste en une modification de la surface avec des ligands bi-fonctionnels. Cette méthode permet non seulement la stabilisation des nanoparticules mais donne également la possibilité de réaliser un assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions covalentes comme dans le cas des Au-NPs.

Les ligands de type acide phosphonique ont montré de très bons résultats pour la fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes métalliques et la liaison M–O–P présente une bonne stabilité sur une large gamme de pH⁵⁷. Lors de la fonctionnalisation en milieu aqueux, la balance entre les ligands fixés de façon covalente et les ligands liés par interactions électrostatiques dépend fortement des conditions expérimentales. Le pH va notamment influencer la charge surfacique des nanoparticules, ainsi que l'espèce prédominante du ligand. Les structures des deux acides phosphoniques utilisés pour la fonctionnalisation des ATO-NPs sont montrées sur la Figure 4.12. L'acide phosphonoacétique (PAA) possède un groupement acide carboxylique tandis que l'acide aminométhylphosphonique (AMPA) possède une fonction amine. En s'inspirant de la fonctionnalisation de nanoparticules d'oxydes métalliques avec différents ligands phosphoniques^{58–61}, nous avons établi le protocole de fonctionnalisation qui est décrit dans le chapitre 2. Brièvement, 50 mL d'une suspension aqueuse d'ATO-NPs à 2 mg/mL stabilisées avec 2 mM de TEA sont versés dans un ballon en verre à fond rond. 50 mL de PAA ou AMPA à 0,05 mM sont ajoutés à la suspension sous agitation forte. Une turbidité apparaît à cet instant et le pH de la suspension est de 2,2 et 2,8 pour PAA et AMPA respectivement. Le pH des deux suspensions est ajusté à une valeur de 5,5 par ajout contrôlé d'une solution de TEA à 1 mM puis elles sont agitées à 400 tours/min à 70 °C pendant 72h. Les NPs fonctionnalisées sont collectées par plusieurs cycles de centrifugation dans l'eau à 15 000 g pendant 60 min jusqu'à ce que le pH du surnageant soit égal à 6. La formation de liaison covalente entre les groupements phosphoniques et la surface des nanoparticules est mise en évidence par résonance magnétique nucléaire (RMN) du phosphore 31 à l'état solide et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance totale atténuée (ATR-FTIR).

Les résultats obtenus en RMN à l'état solide sont montrés sur la Figure 4.12. Les mesures ont été effectuées par polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CP-MAS). La RMN à l'état solide $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP-MAS fournit un aperçu du mode de liaison du groupe phosphonate à la surface des NPs. Pour les deux ligands, on observe trois résonances distinctes déplacées vers les champs forts (δ diminue) et élargies par rapport aux résonances des ligands seuls (en noir). Pour ATO@PAA, on distingue trois pics, dans le cas de ATO@AMPA, on observe deux épaulements autour du pic principal. De plus, l'absence de pic au même déplacement chimique que le ligand seul indique que les nanoparticules fonctionnalisées ont été bien lavées et qu'il ne reste pas de ligand libre. La diminution du déplacement chimique et l'élargissement du pic sont en accord avec la formation de liaison entre un acide phosphonique et un oxyde métallique (SiO_2 , SnO_2 , TiO_2)⁵⁹. L'apparition de plusieurs pics peut être attribuée à la formation de différents types de liaison : physisorption, liaison monodentée, et une combinaison de liaison bidentée et tridentée. En considérant que les acides phosphoniques physisorbés subissent le moins de modifications de leurs champs électroniques, et ceux formant des liaisons bi ou tridentées subissent une plus grande déformation de leurs champs électroniques et en s'appuyant sur des résultats déjà publiés^{58,59,62}, on peut essayer d'assigner les pics ou épaulements aux différentes liaisons formées. Le pic le plus proche de celui du ligand seul (épaulement dans le cas de ATO@AMPA) peut être attribué aux ligands physisorbés. Le second pic plus intense à 9,5 ppm et 11,4 ppm pour ATO@AMPA et ATO@PAA respectivement peuvent être associés aux ligands formants des liaisons monodentées. Enfin, les épaulements à 4,5 ppm et 8,4 ppm pour ATO@AMPA et ATO@PAA respectivement peuvent être attribués aux ligands bi/tridentés.

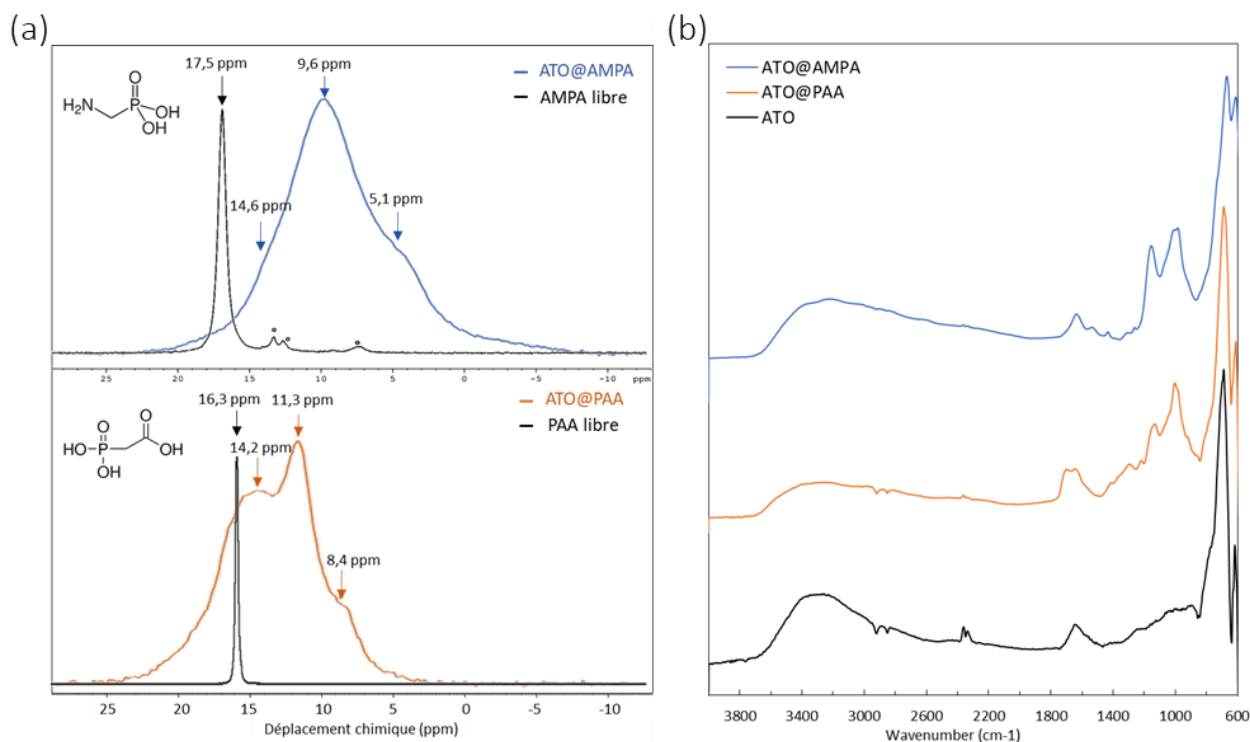


Figure 4.12 : (a) RMN 500 MHz à l'état solide $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP-MAS collecté à 7 kHz avec un temps de contact de 1,8 ms pour ATO@AMPA (bleu) et ATO@PAA (orange), les spectres des ligands seuls sont représentés par les courbes noires. (b) ATR-FTIR des ATO@AMPA (bleu), ATO@PAA (orange) et ATO-NPs (noir) entre 4000 et 600 cm^{-1} .

La fonctionnalisation des ATO-NPs avec les ligands AMPA et PAA est également confirmée par ATR-FTIR (Figure 4.12.b). La courbe noire représente le spectre FT-IR obtenu pour les ATO-NPs. La large bande entre 3000 et 3600 cm^{-1} et peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles (Sn-OH) à la surface des ATO-NPs ou aux molécules d'eau adsorbées à la surface des ATO-NPs^{33,63,64}. La bande à 1630 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau. La bande à 690 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons Sn-O. Après fonctionnalisation des ATO-NPs, on retrouve ces trois bandes caractéristiques des ATO-NPs tout en notant une diminution de l'intensité de la bande des SnO-H entre 3000 et 3600 cm^{-1} (surtout lors de la modification avec PAA) et on observe l'apparition de nouvelles bandes.

Pour les ATO-NPs fonctionnalisées avec les ligands AMPA (ATO@AMPA) (Figure 4.13), on observe l'apparition de trois bandes intenses à 1160 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} et 990 cm^{-1} et deux bandes d'intensité plus faible à 1540 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} . Les bandes à 1540 cm^{-1} et 1430 cm^{-1} peuvent

être attribuées aux vibrations de déformation des amines primaires aux vibrations de déformation des liaisons $-CH_2$ respectivement. Les bandes à 990 , 1000 cm^{-1} peuvent être associées aux vibrations d'élongation symétrique ν_s et antisymétrique ν_{as} des liaisons P-O. Et la bande à 1160 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison P=O. L'attribution de ces pics a été réalisée sur la base des études réalisées par Barja *et al.*⁶⁵ et Zenobi *et al.*⁶⁶ [20], qui ont étudié différents acides phosphoniques en solution aqueuse par ATR-FTIR.

Pour les ATO-NPs fonctionnalisées avec les ligands PAA (ATO@PAA) (Figure 4.13), on observe l'apparition de trois bandes intenses à 1720 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} et d'autres bandes moins intenses. La bande à 1720 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons C=O des groupements carboxyliques⁶⁷. La faible bande à 1430 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations de déformation des liaisons $-CH_2$ comme pour les ATO@AMPA. La bande à 1300 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-O des acides carboxyliques. Enfin, comme pour les ATO@AMPA, les bandes à 980 , 1010 et 1140 cm^{-1} peuvent être associées aux vibrations d'élongation symétrique ν_s et antisymétrique ν_{as} des liaisons P-O et aux vibrations d'élongation de la liaison P=O respectivement.

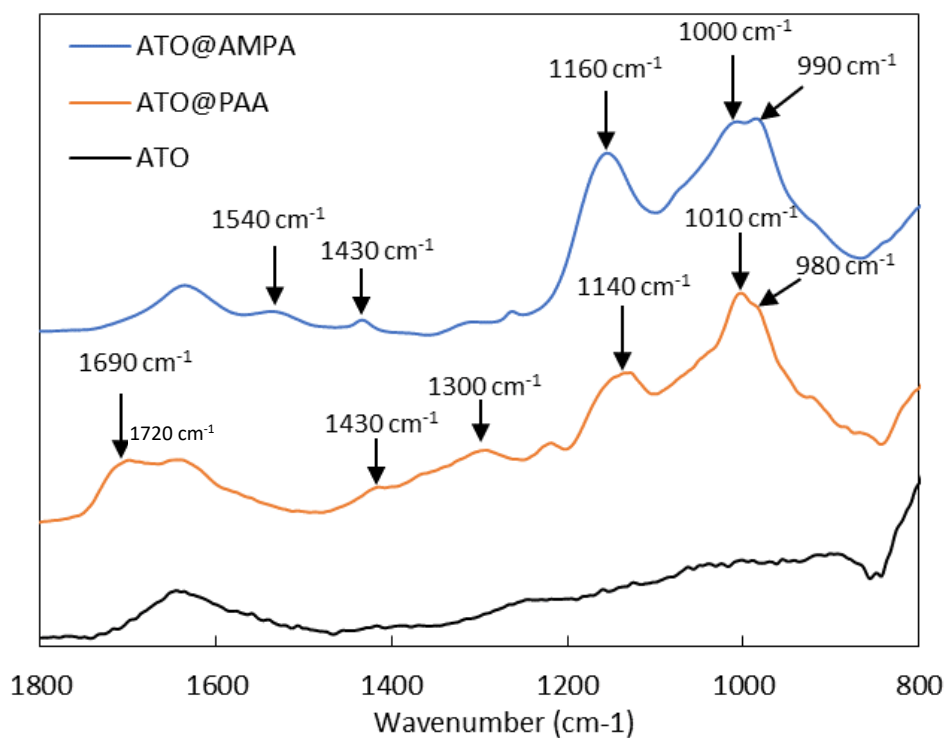


Figure 4.13 : ATR-FTIR des ATO@AMPA (bleu), ATO@PAA (orange) et ATO-NPs (noir) entre 1800 et 800 cm^{-1} .

Pour conclure, nous avons mis en évidence la fonctionnalisation des ATO-NPs avec deux ligands de types acides phosphoniques. La liaison entre les nanoparticules et la fonction phosphonique se fait selon différents modes : physisorption, liaison monodentée, et une combinaison de liaison bidentée et tridentée, avec une majorité de ligands physisorbés et monodentés. Comme pour l'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques, la stabilité des nanoparticules est un paramètre crucial. Après fonctionnalisation, les ATO@PAA et les ATO@AMPA sont agrégées. Les ATO@PAA présentent une fonction carboxylique en surface, ainsi, l'ajout d'une base de type TEA permet de créer une répulsion électrostatique et d'obtenir une suspension stable. Les ATO@AMPA présentent une fonction amine en surface, donc logiquement l'ajout de TEA ne pas permet d'obtenir une suspension stable. De même, l'ajout d'un acide permettant de protoner les fonctions amines pour créer une répulsion stérique ne fonctionne pas. Nous attribuons ce résultat à la forte interaction entre les fonctions amine des ligands AMPA avec la surface des ATO-NPs mise en évidence lors de la stabilisation des ATO-NPs avec différentes molécules. Cette interaction conduit à des ATO-NPs non chargées et donc difficilement dispersables. Ainsi, pour la suite de cette étude qui consiste au greffage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions covalentes, nous nous intéresserons uniquement aux NPs d'ATO@PAA.

3.2. Greffage covalent des nanoparticules d'ATO

De la même façon que pour les nanoparticules d'or, les ATO@PAA peuvent être greffées de façon covalente à la surface des nanohélices par activation des groupements carboxyliques des ATO-NPs avec une solution d'EDC/NHS (Figure 4.14.a). De nombreux paramètres expérimentaux ont été variés, tels que le lavage ou non après activation, la température et la durée de réaction, le pH de la solution et la nature de la base. Les meilleurs résultats de greffage ont été obtenus en mélangeant 1 mL d'une solution aqueuse de EDC/NHS de concentration 5/25 mM à 1 mL d'une suspension d'ATO@PAA à 0,1 mg/mL stabilisées avec 0,1 mM de TEA pour l'étape d'activation. Après une étape de lavage, 800 μ L d'eau Milli-Q et 100 μ L de nanohélices à 1 mg/mL sont ajoutés à 100 μ L d'une suspension d'ATO@PAA activées à 1 mg/mL (Figure 4.14.b).

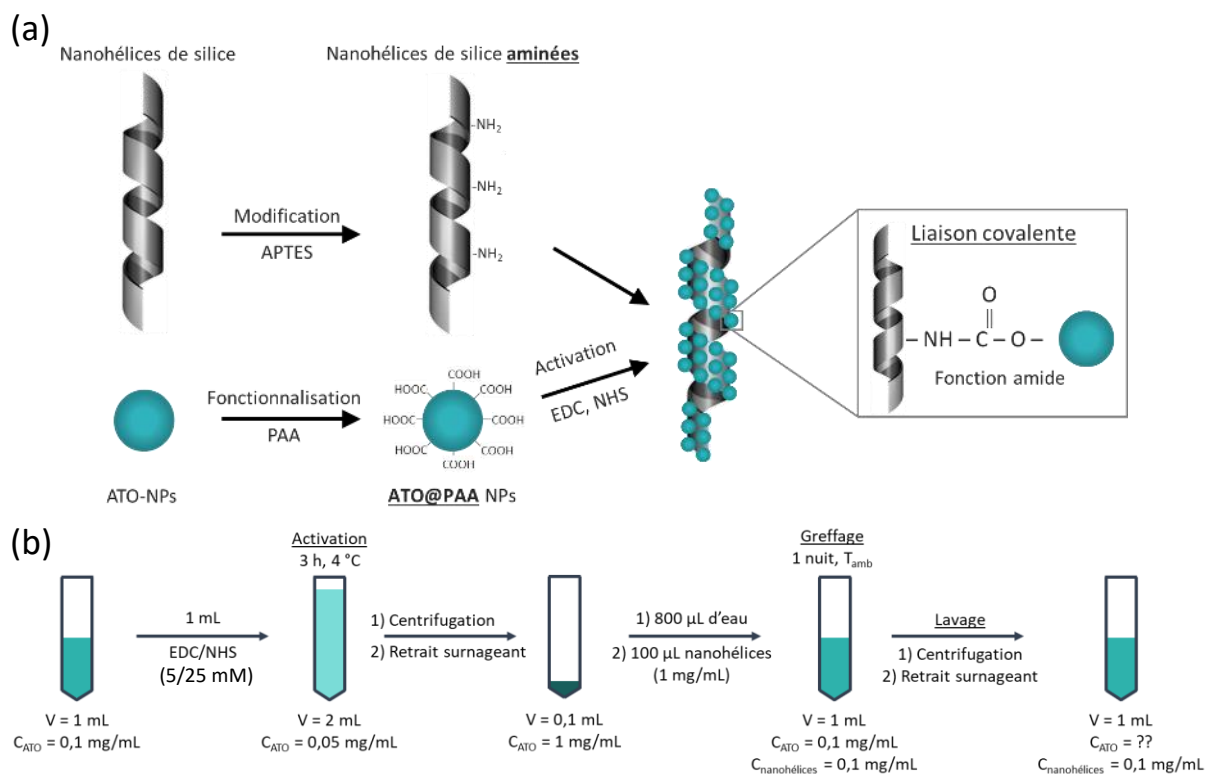


Figure 4.14 : (a) Schéma représentatif de la formation de liaison covalente entre les ATO-NPs et la surface des nanohélices après activation avec EDC/NHS, (b) Schéma représentatif du procédé de greffage covalent des ATO-NPs à la surface des nanohélices.

Le résultat du greffage est montré sur la Figure 4.15. On peut voir à fort grossissement que les ATO-NPs sont bien greffées avec une très bonne densité. Si on observe cependant à plus faible grossissement pour observer le comportement des nanohélices, on peut voir une forte agrégation des nanohélices et certainement une destruction ou une fragmentation des nanohélices en comparaison avec les observations du greffage électrostatique.

Nous avons tout de même mis en évidence la formation de liaisons covalentes entre les ATO-NPs et les nanohélices par ATR-FTIR (Figure 4.15). Les deux courbes représentent des nanohélices@ATO. Les nanohélices@ATO obtenues par interactions électrostatiques sont représentées par la courbe noire et celles obtenues par interactions covalentes par la courbe rouge. Pour les deux types de greffage, on observe plusieurs pics dans la zone encadrée, entre 950 et 1250 cm⁻¹. Ce signal correspond à l’empreinte digitale de la silice. Des pics supplémentaires à 1540 cm⁻¹ et 1640 cm⁻¹ sont observés pour les ATO-NPs greffées par interactions covalentes. Le pic à 1540 cm⁻¹ correspond au mode de vibration par élongation de

la liaison N-H₂, appelé amide II. Le pic à 1640 cm⁻¹ correspond au mode de vibration par élongation de la liaison C=O, appelé amide I. Ces pics caractéristiques mettent en évidence la formation de liaisons covalentes entre les ATO-NPs et les nanohélices. Enfin, le pic à 1720 cm⁻¹ peut provenir de la vibration d'élongation de la liaison C=O d'un acide carboxylique. Ce pic peut être attribué aux fonctions carboxyliques à la surface des ATO-NPs dont la face n'a pas réagi avec les nanohélices.

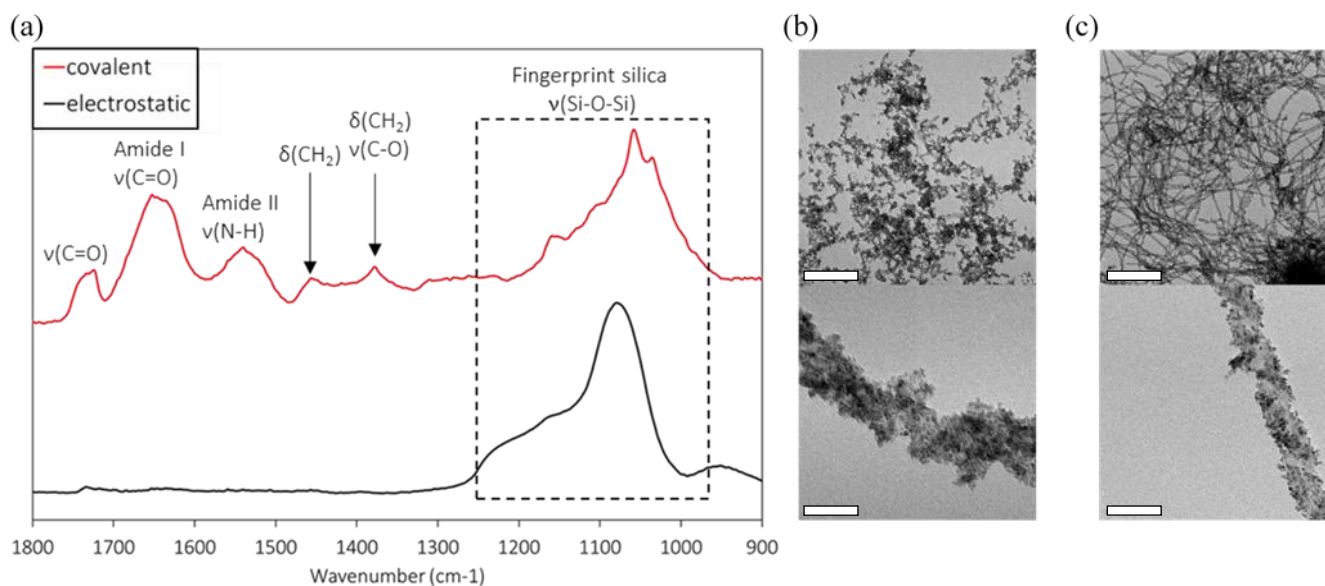


Figure 4.15 : (a) ATR-FTIR des nanohélices@ATO obtenues par greffage covalent en rouge et par interactions électrostatiques en noir. Images TEM des nanohélices@ATO obtenues (b) par interactions covalentes et (c) par interactions électrostatiques à faible et fort grossissement. Barres d'échelle 2 μm et 20 nm.

En conclusion, en se basant sur les résultats obtenus lors du greffage covalent des Au-NPs, nous avons réussi à greffer les ATO-NPs de façon covalente. Cependant, les images TEM montrent une agrégation des nanohélices et des nanoparticules qui n'est pas compatible avec la technique de dépôt utilisée par la suite qui nécessite des nanohélices@ATO-NPs stables et isolées en suspension.

Conclusion

Les nanohélices@ATO-NPs sont obtenues par assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques ou par greffage covalent. Les nanoparticules ont été synthétisées avec différents taux de dopage en antimoine afin de modifier leurs propriétés de conductivité. Le dopage en antimoine n'altère pas la morphologie sphérique des nanoparticules ni leur cristallinité comme l'ont montré les images TEM et les résultats obtenus par DRX. Nous avons montré que les ATO-NPs conservaient une maille cristalline de type cassitérite caractéristique de SnO₂ sans apparition de seconde phase cristalline, mettant en évidence un dopage de Sb par substitution de Sn. La meilleure conductivité a été obtenue pour des ATO-NPs avec un taux de dopage de 8 % en antimoine.

Les ATO-NPs ont ensuite été stabilisées par différentes méthodes. La première méthode de stabilisation par voie électrostatique a permis de stabiliser les nanoparticules en solution aqueuse pour un pH supérieur à 10. Cependant, lors de l'assemblage électrostatique de ces nanoparticules à la surface des nanohélices, nous avons observé une dissolution des nanohélices en raison des conditions basiques. À plus faible valeur de pH, les nanoparticules forment des agrégats et leur assemblage à la surface des nanohélices est inhomogène. Ainsi, la stabilisation électrostatique des ATO-NPs ne permet pas d'obtenir un assemblage homogène et stable à la surface des nanohélices.

La deuxième méthode de stabilisation des ATO-NPs repose sur l'utilisation de petites molécules appelées agents dispersants, ayant une affinité avec la surface des nanohélices. Les dispersants de type amine et en particulier la triéthylamine permettent de stabiliser les nanoparticules d'ATO à pH 7 en milieu aqueux mais aussi dans plusieurs solvants organiques. L'assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices a donc pu être réalisé à plus faible pH dans l'eau mais aussi dans des solvants organiques, ce qui a permis d'obtenir un excellent assemblage des ATO-NPs en termes de densité et d'homogénéité.

Finalement, les ATO-NPs ont été fonctionnalisées avec différents ligands bi fonctionnels qui ont permis de réaliser un greffage covalent des ATO-NPs à la surface des nanohélices. Cependant, l'observation des nanohélices@ATO en TEM révèle un greffage inhomogène et une agrégation des ATO-NPs et des nanohélices. Pour la fabrication des capteurs de déformation, nous utiliserons donc les nanohélices@ATO obtenues par la seconde méthode qui ont montré les meilleurs assemblages en termes de densité, d'homogénéité et de stabilité.

Références

- (1) Müller, V.; Rasp, M.; Rathouský, J.; Schütz, B.; Niederberger, M.; Fattakhova-Rohlfing, D. Transparent Conducting Films of Antimony-Doped Tin Oxide with Uniform Mesostructure Assembled from Preformed Nanocrystals. *Small* **2010**, *6* (5), 633–637. <https://doi.org/10.1002/sml.200901887>.
- (2) Buonsanti, R.; Pick, T. E.; Krins, N.; Richardson, T. J.; Helms, B. A.; Milliron, D. J. Assembly of Ligand-Stripped Nanocrystals into Precisely Controlled Mesoporous Architectures. *Nano Letters* **2012**, *12* (7), 3872–3877. <https://doi.org/10.1021/nl302206s>.
- (3) Tétreault, N.; Arsenault, É.; Heiniger, L.-P.; Soheilnia, N.; Brilllet, J.; Moehl, T.; Zakeeruddin, S.; Ozin, G. A.; Grätzel, M. High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cell with Three-Dimensional Photoanode. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4579–4584. <https://doi.org/10.1021/nl201792r>.
- (4) Puzzo, D. P.; Helander, M. G.; O'Brien, P. G.; Wang, Z.; Soheilnia, N.; Kherani, N.; Lu, Z.; Ozin, G. A. Organic Light-Emitting Diode Microcavities from Transparent Conducting Metal Oxide Photonic Crystals. *Nano Lett.* **2011**, *11* (4), 1457–1462. <https://doi.org/10.1021/nl104036c>.
- (5) Luamsri, N.; Wootthikanokkhan, J.; Wimolmala, E.; Rakkwamsuk, P.; Sangkhun, W. Spectral Selectivity and Stability of Energy-Saving Window Films Based on Poly(Vinyl Chloride) Reinforced with ATO Nanoparticles. *Polymer Testing* **2019**, *80*, 106157. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106157>.
- (6) Gong, S.; He, T.; Zhu, D.; Sundaramurthy, A.; Li, Q.; Shu, X. Preparation of ATO-Incorporated Composite Latex with Tailored Structure and Controllable Size for Highly Spectrum-Selective Applications. *Materials & Design* **2019**, *180*, 107919. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107919>.
- (7) Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. Electrochromics for Smart Windows: Thin Films of Tungsten Oxide and Nickel Oxide, and Devices Based on These. *J. Mater. Chem.* **2006**, *17* (2), 127–156. <https://doi.org/10.1039/B612174H>.
- (8) Meduri, P.; Pendyala, C.; Kumar, V.; Sumanasekera, G. U.; Sunkara, M. K. Hybrid Tin Oxide Nanowires as Stable and High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2009**, *9* (2), 612–616. <https://doi.org/10.1021/nl802864a>.
- (9) *Handbook of Transparent Conductors*; Hosono, H., Paine, D. C., Ginley, D., Eds.; Springer US, 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9>.
- (10) Buchert, M.; Schüler, D.; Bleher, D. *Critical Metals for Future Sustainable Technologies and Their Recycling Potential*; United Nations Environment Programme & United Nations University: Global, **2009**.
- (11) Minami, T. Present Status of Transparent Conducting Oxide Thin-Film Development for Indium-Tin-Oxide (ITO) Substitutes. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (17), 5822–5828. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.10.063>.
- (12) Minami, T. New N-Type Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin* **2000**, *25* (8), 38–44. <https://doi.org/10.1557/mrs2000.149>.

- (13) Batzill, M.; Diebold, U. The Surface and Materials Science of Tin Oxide. *Progress in Surface Science* **2005**, *79* (2–4), 47–154. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.09.002>.
- (14) Xiong, L.; Guo, Y.; Wen, J.; Liu, H.; Yang, G.; Qin, P.; Fang, G. Review on the Application of SnO₂ in Perovskite Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2018**, *28* (35), 1802757. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802757>.
- (15) Shanthi, E.; Dutta, V.; Banerjee, A.; Chopra, K. L. Electrical and Optical Properties of Undoped and Antimony-doped Tin Oxide Films. *Journal of Applied Physics* **1980**, *51* (12), 6243–6251. <https://doi.org/10.1063/1.327610>.
- (16) Peters, K.; Zeller, P.; Stefanic, G.; Skoromets, V.; Němec, H.; Kužel, P.; Fattakhova-Rohlfing, D. Water-Dispersible Small Monodisperse Electrically Conducting Antimony Doped Tin Oxide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (3), 1090–1099. <https://doi.org/10.1021/cm504409k>.
- (17) Nütz, T.; Felde, U. zum; Haase, M. Wet-Chemical Synthesis of Doped Nanoparticles: Blue-Colored Colloids of *n*-Doped SnO₂:Sb. *The Journal of Chemical Physics* **1999**, *110* (24), 12142–12150. <https://doi.org/10.1063/1.479151>.
- (18) Kanehara, M.; Koike, H.; Yoshinaga, T.; Teranishi, T. Indium Tin Oxide Nanoparticles with Compositionally Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies in the Near-IR Region. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (49), 17736–17737. <https://doi.org/10.1021/ja9064415>.
- (19) Ma, K.; Zhou, N.; Yuan, M.; Li, D.; Yang, D. Tunable Surface Plasmon Resonance Frequencies of Monodisperse Indium Tin Oxide Nanoparticles by Controlling Composition, Size, and Morphology. *Nanoscale Res Lett* **2014**, *9* (1), 547. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-547>.
- (20) Simmons, C. R.; Schmitt, D.; Wei, X.; Han, D.; Volosin, A. M.; Ladd, D. M.; Seo, D.-K.; Liu, Y.; Yan, H. Size-Selective Incorporation of DNA Nanocages into Nanoporous Antimony-Doped Tin Oxide Materials. *ACS Nano* **2011**, *5* (7), 6060–6068. <https://doi.org/10.1021/nn2019286>.
- (21) Kwan, P.; Schmitt, D.; Volosin, A. M.; McIntosh, C. L.; Seo, D.-K.; Jones, A. K. Spectroelectrochemistry of Cytochrome *c* and Azurin Immobilized in Nanoporous Antimony-Doped Tin Oxide. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (45), 12367–12369. <https://doi.org/10.1039/C1CC14881H>.
- (22) Ji, X.; Lu, W.; Ma, H. Shape-Controlled Synthesis of Porous Screw-Cap-like Indium Tin Oxide and Its Application for Gas Sensing. *CrystEngComm* **2012**, *14* (21), 7145–7148. <https://doi.org/10.1039/C2CE26181B>.
- (23) Khun Khun, K.; Mahajan, A.; Bedi, R. K. Nanostructured Sb Doped SnO₂ Thick Films for Room Temperature NH₃ Sensing. *Chemical Physics Letters* **2010**, *492* (1), 119–122. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.04.039>.
- (24) Lin, G.; Ma, R.; Zhou, Y.; Hu, C.; Yang, M.; Liu, Q.; Kaskel, S.; Wang, J. Three-Dimensional Interconnected Nitrogen-Doped Mesoporous Carbons as Active Electrode Materials for Application in Electrocatalytic Oxygen Reduction and Supercapacitors. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, *527*, 230–240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.020>.

- (25) Oh, H.-S.; Nong, H. N.; Strasser, P. Preparation of Mesoporous Sb-, F-, and In-Doped SnO₂ Bulk Powder with High Surface Area for Use as Catalyst Supports in Electrolytic Cells. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (7), 1074–1081. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401919>.
- (26) Cui, D.; Zheng, Z.; Peng, X.; Li, T.; Sun, T.; Yuan, L. Fluorine-Doped SnO₂ Nanoparticles Anchored on Reduced Graphene Oxide as a High-Performance Lithium Ion Battery Anode. *Journal of Power Sources* **2017**, *362*, 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.024>.
- (27) Chen, J. S.; Lou, X. W. SnO₂-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries. *Small* **2013**, *9* (11), 1877–1893. <https://doi.org/10.1002/smll.201202601>.
- (28) Niederberger, M.; Pinna, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*; Engineering materials and processes; Springer: Dordrecht Heidelberg London New York], 2009.
- (29) Zhang, J.; Gao, L. Synthesis and Characterization of Antimony-Doped Tin Oxide (ATO) Nanoparticles by a New Hydrothermal Method. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *87* (1), 10–13. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.06.004>.
- (30) Liu, J.; Zhao, Y.; Shi, L.; Yuan, S.; Fang, J.; Wang, Z.; Zhang, M. Solvothermal Synthesis of Crystalline Phase and Shape Controlled Sn₄⁺-Doped TiO₂ Nanocrystals: Effects of Reaction Solvent. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3* (4), 1261–1268. <https://doi.org/10.1021/am2000642>.
- (31) Kunjara Na Ayudhya, S.; Tonto, P.; Mekasuwandumrong, O.; Pavarajarn, V.; Praserttham, P. Solvothermal Synthesis of ZnO with Various Aspect Ratios Using Organic Solvents. *Crystal Growth & Design* **2006**, *6* (11), 2446–2450. <https://doi.org/10.1021/cg050345z>.
- (32) Bilecka, I.; Niederberger, M. Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis. *Nanoscale* **2010**, *2* (8), 1358. <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>.
- (33) Krishnakumar, T.; Pinna, N.; Kumari, K. P.; Perumal, K.; Jayaprakash, R. Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Tin Oxide Nanoparticles. *Materials Letters* **2008**, *62* (19), 3437–3440. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.02.062>.
- (34) Cho, S.; Jung, S.-H.; Lee, K.-H. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: From Basic to Complex Structures. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (33), 12769–12776. <https://doi.org/10.1021/jp803783s>.
- (35) Hammarberg, E.; Prodi-Schwab, A.; Feldmann, C. Microwave-Assisted Synthesis of Indium Tin Oxide Nanocrystals in Polyol Media and Transparent, Conductive Layers Thereof. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (21), 7437–7442. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.02.048>.
- (36) Cozzoli, P. D.; Curri, M. L.; Agostiano, A.; Leo, G.; Lomascolo, M. ZnO Nanocrystals by a Non-Hydrolytic Route: Synthesis and Characterization. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (20), 4756–4762. <https://doi.org/10.1021/jp027533+>.
- (37) Rockenberger, J.; Scher, E. C.; Alivisatos, A. P. A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (49), 11595–11596. <https://doi.org/10.1021/ja993280v>.

- (38) Herman, D. A. J.; Ferguson, P.; Cheong, S.; Hermans, I. F.; Ruck, B. J.; Allan, K. M.; Prabakar, S.; Spencer, J. L.; Lendrum, C. D.; Tilley, R. D. Hot-Injection Synthesis of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanoparticles for T2 Contrast Enhancement in Magnetic Resonance Imaging. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (32), 9221–9223. <https://doi.org/10.1039/C1CC13416G>.
- (39) Ederth, J.; Heszler, P.; Hultåker, A.; Niklasson, G. A.; Granqvist, C. G. Indium Tin Oxide Films Made from Nanoparticles: Models for the Optical and Electrical Properties. *Thin Solid Films* **2003**, 445 (2), 199–206. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01164-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01164-7).
- (40) Suryajaya; Nabok, A. V.; Tsargorodskaya, A.; Hassan, A. K.; Davis, F. Electrostatically Self-Assembled Films Containing II–VI Semiconductor Nanoparticles: Optical and Electrical Properties. *Thin Solid Films* **2008**, 516 (24), 8917–8925. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.11.067>.
- (41) Physics and Properties of Semiconductors—A Review. In *Physics of Semiconductor Devices*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006; pp 5–75. <https://doi.org/10.1002/9780470068328.ch1>.
- (42) Müller, V.; Rasp, M.; Štefanić, G.; Ba, J.; Günther, S.; Rathousky, J.; Niederberger, M.; Fattakhova-Rohlfing, D. Highly Conducting Nanosized Monodispersed Antimony-Doped Tin Oxide Particles Synthesized via Nonaqueous Sol–Gel Procedure. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (21), 5229–5236. <https://doi.org/10.1021/cm902189r>.
- (43) Kittel, C., Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, Wiley, **2004**
- (44) Miccoli, I.; Edler, F.; Pfnür, H.; Tegenkamp, C. The 100th Anniversary of the Four-Point Probe Technique: The Role of Probe Geometries in Isotropic and Anisotropic Systems. *J. Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27 (22), 223201. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/22/223201>.
- (45) Okazaki, Y.; Buffeteau, T.; Siurdyban, E.; Talaga, D.; Ryu, N.; Yagi, R.; Pouget, E.; Takafuji, M.; Ihara, H.; Oda, R. Direct Observation of Siloxane Chirality on Twisted and Helical Nanometric Amorphous Silica. *Nano Lett.* **2016**, 16 (10), 6411–6415. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02858>.
- (46) Zhang, Y.-Z.; Pang, H.; Sun, Y.; Lai, W.-Y.; Wei, A.; Huang, W. Porous Tin Oxide Nanoplatelets as Excellent-Efficiency Photoelectrodes and Gas Sensors. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, 8, 8.
- (47) Kumar, A.; Dixit, C. K. Methods for Characterization of Nanoparticles. In *Advances in Nanomedicine for the Delivery of Therapeutic Nucleic Acids*; Elsevier, 2017; pp 43–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100557-6.00003-1>.
- (48) Gumustas, M.; Sengel-Turk, C. T.; Gumustas, A.; Ozkan, S. A.; Uslu, B. Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems. In *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*; Elsevier, 2017; pp 67–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52725-5.00005-8>.
- (49) Joseph, E.; Singhvi, G. Multifunctional Nanocrystals for Cancer Therapy: A Potential Nanocarrier. In *Nanomaterials for Drug Delivery and Therapy*; Elsevier, 2019; pp 91–116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816505-8.00007-2>.

- (50) Bini, R. A.; Marques, R. F. C.; Santos, F. J.; Chaker, J. A.; Jafelicci, M. Synthesis and Functionalization of Magnetite Nanoparticles with Different Amino-Functional Alkoxysilanes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2012**, *324* (4), 534–539. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.035>.
- (51) Iqbal, M.; Lyon, B. A.; Ureña-Benavides, E. E.; Moaseri, E.; Fei, Y.; McFadden, C.; Javier, K. J.; Ellison, C. J.; Pennell, K. D.; Johnston, K. P. High Temperature Stability and Low Adsorption of Sub-100 Nm Magnetite Nanoparticles Grafted with Sulfonated Copolymers on Berea Sandstone in High Salinity Brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *520*, 257–267. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.01.080>.
- (52) Fritz, G.; Schädler, V.; Willenbacher, N.; Wagner, N. J. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. *Langmuir* **2002**, *18* (16), 6381–6390. <https://doi.org/10.1021/la015734j>.
- (53) Chen, W.-L.; Cordero, R.; Tran, H.; Ober, C. K. *50th Anniversary Perspective* : Polymer Brushes: Novel Surfaces for Future Materials. *Macromolecules* **2017**, *50* (11), 4089–4113. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00450>.
- (54) Faure, B.; Salazar-Alvarez, G.; Ahniyaz, A.; Villaluenga, I.; Berriozabal, G.; De Miguel, Y. R.; Bergström, L. Dispersion and Surface Functionalization of Oxide Nanoparticles for Transparent Photocatalytic and UV-Protecting Coatings and Sunscreens. *Science and Technology of Advanced Materials* **2013**, *14* (2), 023001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/14/2/023001>.
- (55) Okazaki, Y.; Cheng, J.; Dedovets, D.; Kemper, G.; Delville, M.-H.; Durrieu, M.-C.; Ihara, H.; Takafuji, M.; Pouget, E.; Oda, R. Chiral Colloids: Homogeneous Suspension of Individualized SiO₂ Helical and Twisted Nanoribbons. *ACS Nano* **2014**, *8* (7), 6863–6872. <https://doi.org/10.1021/nn501560w>.
- (56) Sarmini, K.; Kenndler, E. Ionization Constants of Weak Acids and Bases in Organic Solvents. *J. Biochem. Biophys. Methods* **1999**, *15*.
- (57) Frantz, R.; Durand, J.-O.; Granier, M.; Lanneau, G. F. Triisopropoxysilyl-Functionalized Oxide Nanoparticles Using a Di-Tert-Butyl Phosphonate Ester as the Surface Grafting Agent. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45* (14), 2935–2937. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.02.076>.
- (58) Holland, G. P.; Sharma, R.; Agola, J. O.; Amin, S.; Solomon, V. C.; Singh, P.; Buttry, D. A.; Yarger, J. L. NMR Characterization of Phosphonic Acid Capped SnO₂ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (10), 2519–2526. <https://doi.org/10.1021/cm062821u>.
- (59) Davidowski, S. K.; Holland, G. P. Solid-State NMR Characterization of Mixed Phosphonic Acid Ligand Binding and Organization on Silica Nanoparticles. *Langmuir* **2016**, *32* (13), 3253–3261. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03933>.
- (60) Queffélec, C.; Petit, M.; Janvier, P.; Knight, D. A.; Bujoli, B. Surface Modification Using Phosphonic Acids and Esters. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (7), 3777–3807. <https://doi.org/10.1021/cr2004212>.
- (61) Quiñones, R.; Rodriguez, K.; Iulicci, R. J. Investigation of Phosphonic Acid Surface Modifications on Zinc Oxide Nanoparticles under Ambient Conditions. *Thin Solid Films* **2014**, *565*, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.06.057>.

- (62) Crucho, C. I. C.; Baleizão, C.; Farinha, J. P. S. Functional Group Coverage and Conversion Quantification in Nanostructured Silica by ^1H NMR. *Anal. Chem.* **2017**, *89* (1), 681–687. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b03117>.
- (63) Xi, L.; Qian, D.; Tang, X.; Chen, C. High Surface Area SnO_2 Nanoparticles: Synthesis and Gas Sensing Properties. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108* (2), 232–236. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.09.023>.
- (64) Farrukh, M. A.; Heng, B.-T.; Adnan, R. Surfactant-Controlled Aqueous Synthesis of SnO_2 Nanoparticles via the Hydrothermal and Conventional Heating Methods. 14.
- (65) Barja, B. C.; dos Santos Afonso, M. Aminomethylphosphonic Acid and Glyphosate Adsorption onto Goethite: A Comparative Study. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (2), 585–592. <https://doi.org/10.1021/es035055q>.
- (66) Zenobi, M. C.; Luengo, C. V.; Avena, M. J.; Rueda, E. H. An ATR-FTIR Study of Different Phosphonic Acids in Aqueous Solution. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2008**, *70* (2), 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.07.043>.
- (67) Wang, J.-J.; Zhang, L.-P.; Huang, L.; Chen, J. Synthesis, Crystal Structures, and Infrared Spectroscopy of a Series of Lanthanide Phosphonoacetate Coordination Polymers. *Journal of Coordination Chemistry* **2012**, *65* (18), 3274–3286. <https://doi.org/10.1080/00958972.2012.713944>.

Chapitre 5 : Fabrication et caractérisation des capteurs de déformation

Introduction

La majorité des applications émergent de l'assemblage colloïdal de nanoparticules issues du couplage des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques des nanoparticules. Basés sur les propriétés de couplage électronique entre nanoparticules, les capteurs de déformation représentent une application prometteuse des assemblages de nanoparticules. La mesure de la déformation peut se faire par différents types de mécanismes comme expliqué dans le chapitre 1. Parmi ces différents mécanismes, la détection de la déformation par effet tunnel est une technologie prometteuse. Un assemblage de nanoparticules conductrices fonctionnalisées avec une couche isolante permet le transport d'électrons d'une nanoparticule à une autre par effet tunnel à travers la barrière isolante. Lors de la déformation de l'assemblage de ces nanoparticules, la distance qui les sépare est modifiée, ce qui modifie également le transport des électrons par effet tunnel et donc la résistance.

En 2008, T. Vossmeier *et al.*¹ ont montré pour la première fois le potentiel des nanoparticules d'or fonctionnalisées par des ligands non-conducteurs en tant qu'éléments constitutif d'un capteur de déformation. Des Au-NPs de diamètre 4 nm fonctionnalisées avec le 1,9-nonanediol sont déposées sur un substrat en polyéthylène oxydé par un auto-assemblage couche par couche, pour constituer un réseau conducteur (Figure 5.1). Les capteurs ainsi formés montrent une réponse réversible et reproductible lors de la déformation du substrat. La sensibilité de ces capteurs, donnée par le facteur de Jauge est comprise entre 10 et 20.

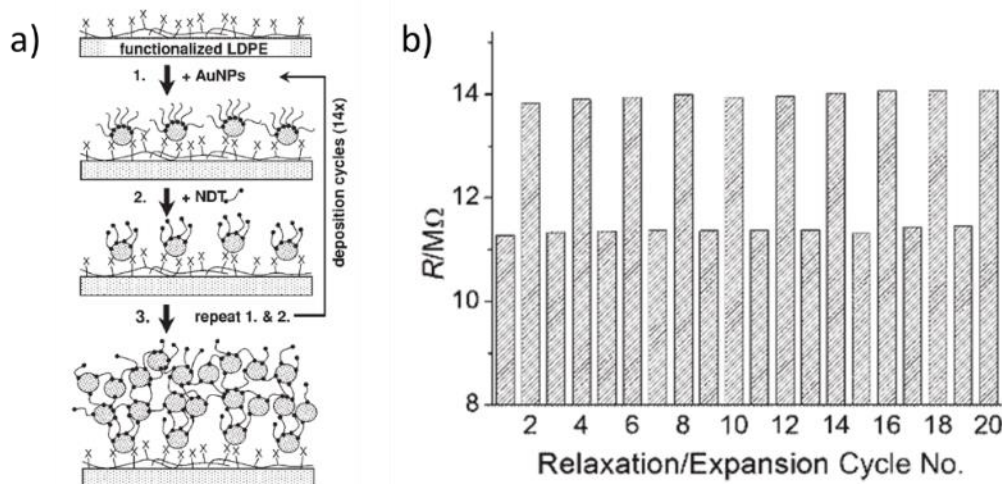


Figure 5.1 : (a) Schéma du procédé de fabrication couche par couche du capteur à base d'AuNPs (b) Variation de la résistance sous déformation et au repos. Adapté de Vossmeier et al., 2008.

En 2011, Farcau *et al.*² ont développé une nouvelle méthode de dépôt par auto-assemblage convectif de nanoparticules d'or fonctionnalisées avec le bis (p-sulfonatophényl) phénylphosphine dihydrate dipotassium (BSPP) sur un substrat en polytéréphtalate d'éthylène (PET). Le dépôt se fait par une méthode stop and go (SG-CSA), schématisée en Figure 5.2 et permet d'obtenir des lignes de nanoparticules de hauteur et de largeur contrôlées. Les facteurs de jauge des capteurs fabriqués sont compris entre 35 et 41.

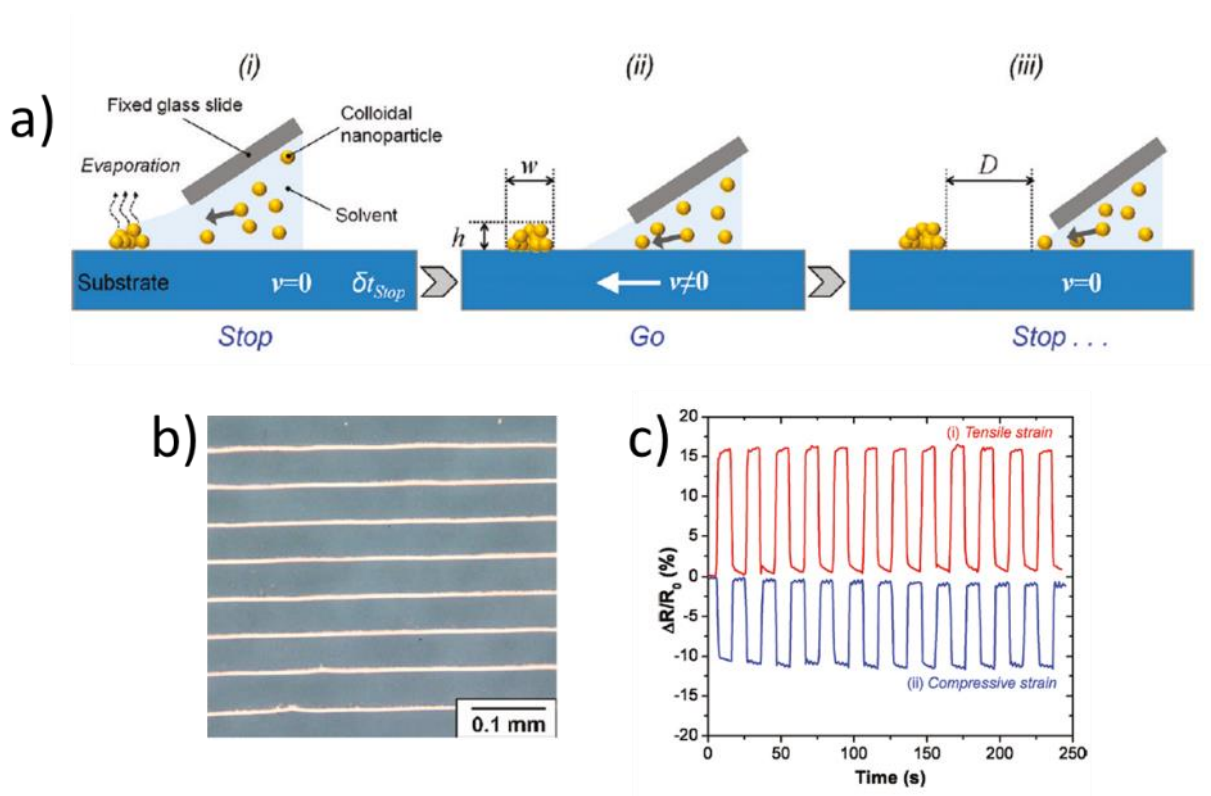


Figure 5.2 : Schéma du procédé de dépôt des Au-NPs par auto-assemblage convectif stop and go (b) Cliché microscopique des lignes de nanoparticules obtenues (c) Variation de la résistance sous déformation extensive (rouge) et compressive (bleue). Adapté de Farcau et al., 2011.

La même équipe a étudié l'impact de la taille des nanoparticules³ et la nature du ligand⁴ sur les performances des capteurs de déformation (Figure 5.3). Ils ont montré que le facteur de jauge était linéairement proportionnel à la taille des nanoparticules et pouvait atteindre une valeur de 190. Cependant les capteurs présentant les meilleures sensibilités affichaient également une plus grande hystérésis. Finalement, les meilleures performances globales ont été obtenues avec les Au-NPs de 14 nm ($g = 35$). À partir de ces résultats, des nanoparticules d'or de diamètre 14 nm fonctionnalisées avec différents ligands ont été synthétisées et

déposées par SG-CSA sur des substrats en PET⁴. Les nanoparticules fonctionnalisées avec l'acide 11-mercapto-undécanoïque (MUDA) de formule HS-(CH₂)₁₀-COOH affichent un facteur de jauge de 26, tandis que les Au-NPs fonctionnalisées avec l'acide mercaptopropionique (MPA) de formule HS-(CH₂)₂-COOH ont un facteur de jauge de 47. Ces observations montrent l'influence de la taille du ligand sur les performances des capteurs.

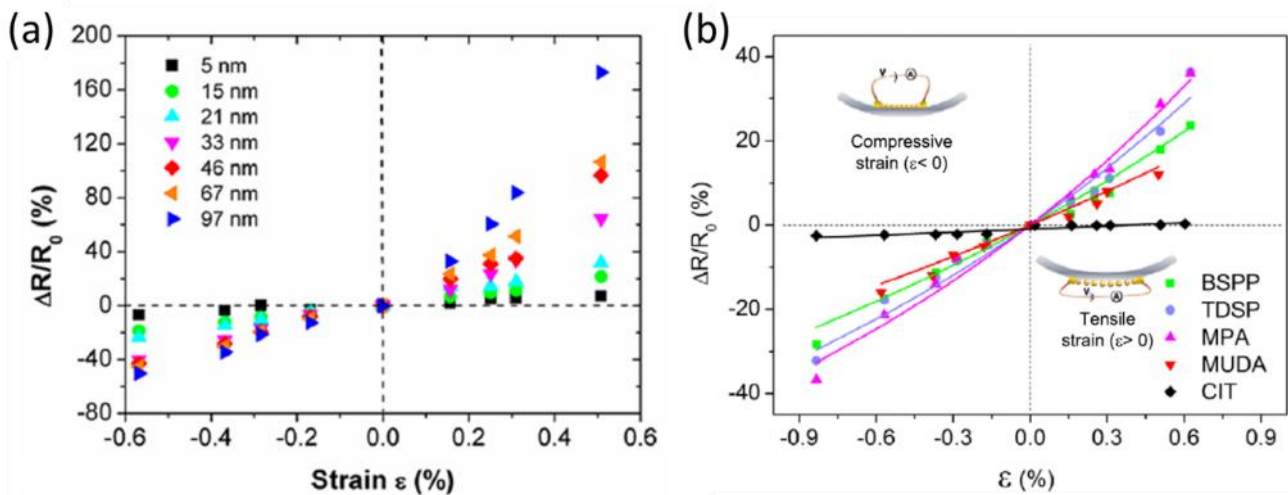


Figure 5.3 : (a) Variation de la résistance des capteurs de déformation en fonction de la taille des Au-NPs. Adapté de Sangeetha et al., 2013. (b) Variation de la résistance des capteurs en fonction des ligands pour des capteurs à base d'AuNPs de 14 nm. Adapté de Moreira et al., 2013.

Plus récemment des capteurs de déformation transparents à base de nanoparticules ont été développés pour pouvoir répondre aux exigences de l'électronique transparente comme dans le cas des écrans tactiles⁵⁻⁸. La plupart des capteurs de déformation transparents à base de nanoparticules sont fabriqués à partir de nanoparticules d'ITO. Sangeetha *et al.* ont réalisé un capteur capable de détecter plusieurs déformations simultanément à partir d'un film de nanoparticules d'ITO de 17 nm avec un dopage en Sn de 7 % et fonctionnalisées par des ligands oléate, octanoate ou butanoate (Figure 5.4)⁵. La résistivité des films de NPs est contrôlée avec la taille des ligands. Une sensibilité de 24 et une transmittance de 98 % ont été obtenues pour un film à base de d'ITO NPs fonctionnalisées avec le butanoate.

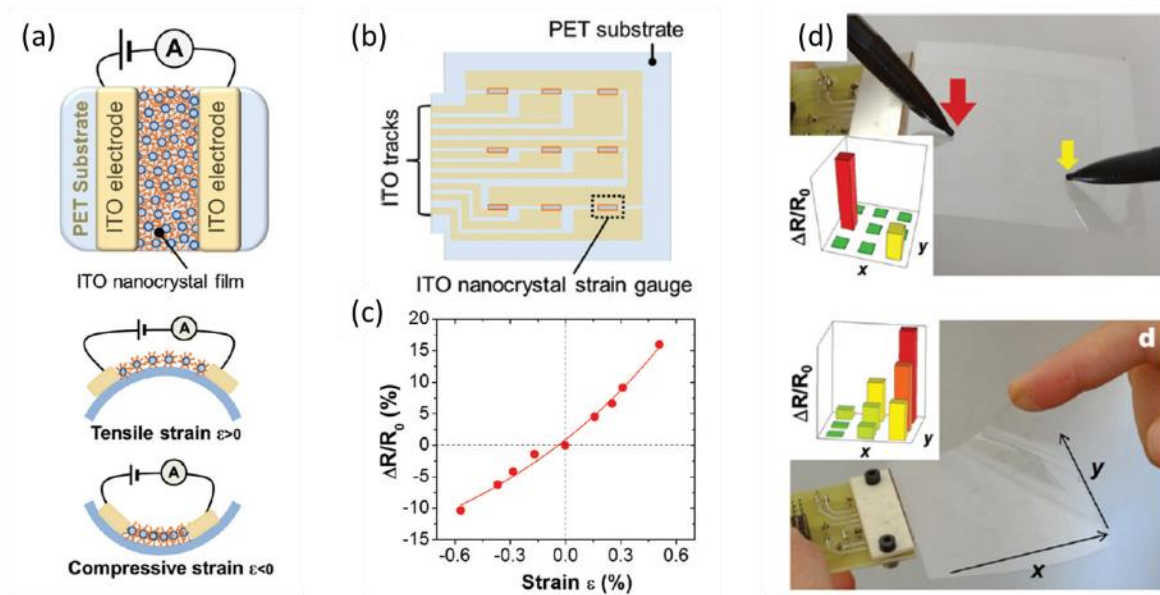


Figure 5.4 : (a) Schéma représentatif d'un capteur déformation flexible transparent à base d'un film de NPs d'ITO vue de dessus et vue transverse sous déformation extensive et compressive, (b) prototype d'un capteur multitouche basé sur une matrice de capteur 3 x 3 (c) Variation relative de la résistance d'un capteur à base NPs d'ITO de 17 nm fonctionnalisées avec le butanoate, (d) détection multipoints avec différentes intensités. Adapté de Sangeetha et al., 2015.

Lee *et al.* ont fabriqué des capteurs de déformation flexibles transparents à base de NPs d'ITO non fonctionnalisées, avec un contrôle du facteur de jauge de 18 à 157 (Figure 5.5)⁶. Les NPs d'ITO sont assemblées en lignes par dip-coating à l'aide d'un motif photorésistif qui est ensuite éliminé. Les propriétés électriques et dimensionnelles des capteurs telles que la hauteur des lignes et la résistance sont contrôlées par la vitesse d'assemblage des NPs. Les meilleures valeurs de sensibilité sont obtenues pour une vitesse de retrait plus rapide (120 mm/h) qui correspond à un dépôt de plus faible hauteur avec une plus faible résistance. Ces résultats semblent montrer qu'un alignement des NPs d'ITO en lignes parallèles permet d'améliorer les performances des capteurs en termes de stabilité. Cette configuration permet de minimiser le transport électrique dans la direction orthogonale à la déformation.

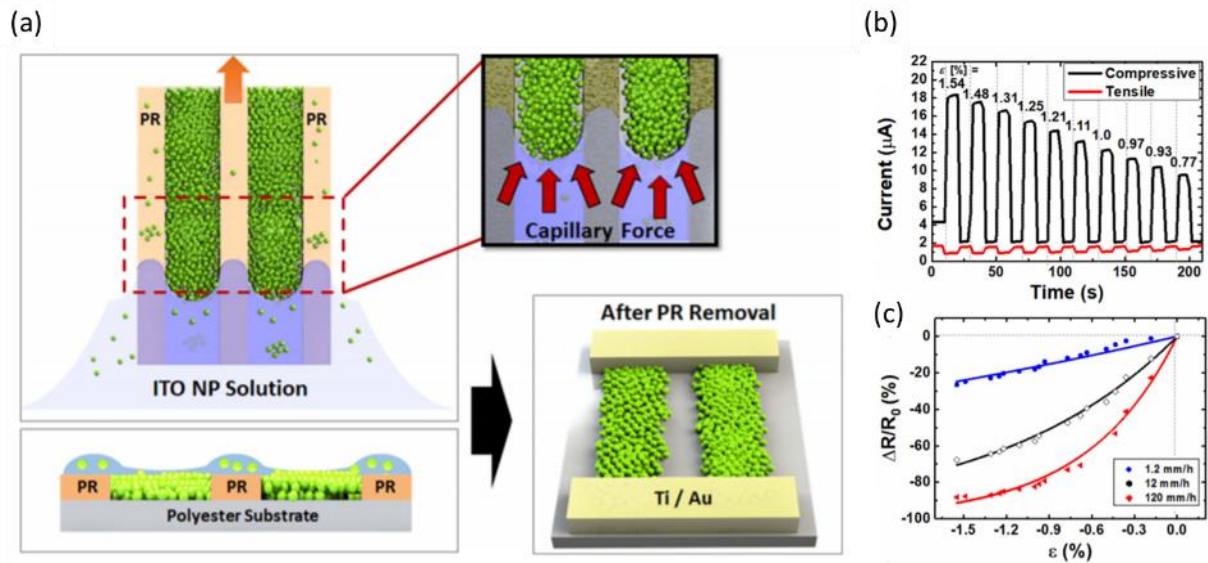


Figure 5.5 : (a) Représentation schématique du procédé d’assemblage en lignes des NPs d’ITO à l’aide d’un motif photorésistif, (b) réponse d’un capteur à base de NPs d’ITO sous déformation compressive et extensive et (c) Variation relative de la résistance en fonction de la déformation pour une déformation compressive. Adapté de Lee et al., 2017.

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons synthétisé des nanohélices@Au-NPs et des nanohélices@ATO. L’alignement contrôlé de ces nano-objets est une condition préalable essentielle pour la fabrication de capteurs de déformation flexible fonctionnels. Dans le présent chapitre, nous présentons comment les différents nano-objets synthétisés peuvent être organisés hiérarchiquement en matériaux assemblés à 2 dimensions. Les différentes stratégies mises au point pour l’obtention de films de nano-objets reposent sur l’utilisation des forces électrostatiques, magnétiques, mécaniques ou capillaires. Parmi toutes les méthodes existantes, nous avons choisi de réaliser le dépôt et l’alignement de ces nano-objets par diélectrophorèse (DEP) pour les raisons suivantes : (1) les nanohélices@Au-NPs sont polarisables donc adaptées au dépôt par DEP qui requiert précisément ce type d’objets polarisables. La polarisabilité de nos objets a notamment été mise en évidence par la présence d’une bande plasmon, due à la déformation du nuage électronique des nanoparticules, observée aux alentours de 550 nm et de 2100 nm pour les Au-NPs et les ATO-NPs respectivement. De plus le dépôt d’AuNPs par DEP a déjà été réalisé, confirmant la polarisabilité des Au-NPs^{9,10}. (2) Le dépôt des objets se fait directement sur un substrat sur lequel sont déposées des électrodes préfabriquées et ne nécessite pas d’étape de lithographie supplémentaire. (3) Cette méthode permet de réaliser un dépôt des objets entre les électrodes préfabriquées tandis que les autres méthodes résultent en un dépôt sur toute la surface du

substrat. Ainsi, le dépôt par DEP permet de réduire la quantité d'objets nécessaires. (4) Les dépôts de nanostructures 1D par DEP montre de très bon résultats car ils permettent d'obtenir des chemins de percolation entre les électrodes avec de faibles quantités de matériaux¹¹⁻¹³

Les capteurs obtenus suite aux dépôts par DEP sont ensuite caractérisés à l'aide d'un banc de flexion à trois points. La variation de la résistance lors de la déformation est mesurée à l'aide d'un oscilloscope. La performance d'un capteur de déformation est déterminée par de nombreux paramètres que nous avons étudiés dans ce chapitre : la flexibilité, la sensibilité, la linéarité de la réponse, l'hystérésis, le temps de réponse et de rétablissement et enfin la durée de vie.

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec l'équipe Microsystèmes électromécaniques (MEMS) du Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes (LAAS) sous la supervision du *Dr. Christian Bergaud* que je remercie de m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour son expertise et son implication lors de mes visites. Les dépôts de nanohélices et les mesures de variation de résistance au cours de la flexion ont été effectués avec l'aide de la doctorante *Aarushee Rangra* qui a également réalisé la fabrication des électrodes interdigitées sur lesquelles les dépôts ont été effectués. Un programme Matlab a été développé par le *Dr. Vincent Mansard* permettant de calculer les facteurs de jauge des capteurs à partir des mesures de résistance.

1. Assemblage des nanohélices DEP

Le dépôt de nano-objets par DEP se fait le plus souvent sur un substrat avec des électrodes interdigitées (Figure 5.6). Dans cette étude, nous avons examiné différentes morphologies d'électrodes. Une goutte de 10 μL d'une suspension de nanohélices@Au-NPs est déposée sur le substrat. Un courant alternatif est ensuite appliqué aux bornes des électrodes. Ce courant crée des lignes de champs entre les électrodes. Selon les paramètres choisis (fréquence, amplitude), les objets polarisables en suspension sont attirés vers les lignes de champs à fort potentiel, soit entre les électrodes. Cette opération dure quelques secondes et la goutte est ensuite éliminée. Le substrat est rincé à l'éthanol et séché sous flux d'azote.

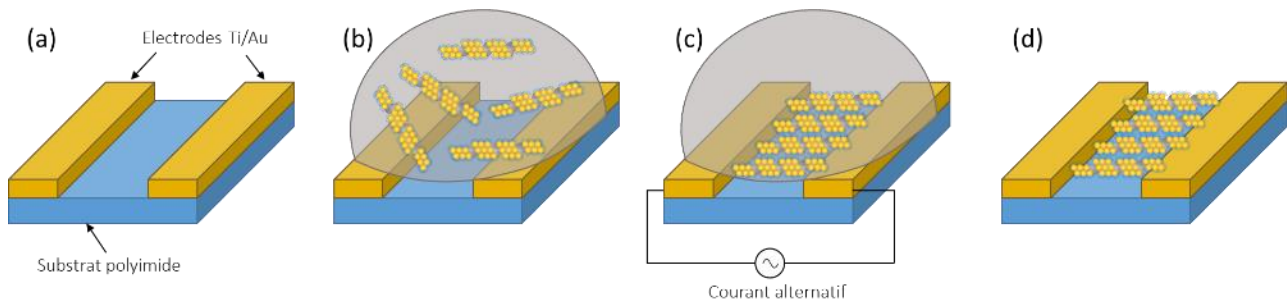


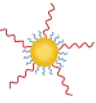


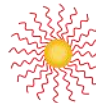

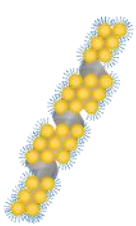
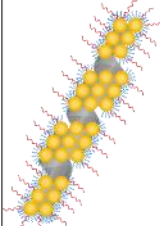
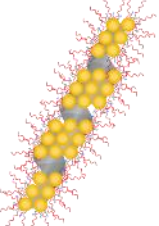
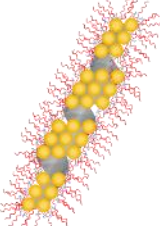
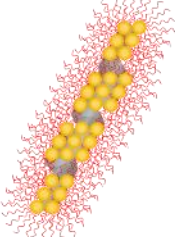

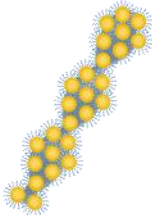
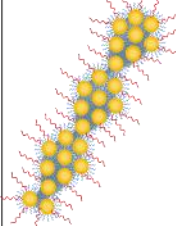
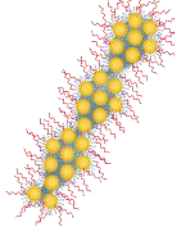
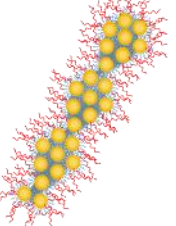
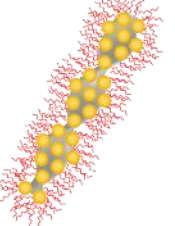


Figure 5.6 : Schéma représentatif du procédé de dépôt des nanohélices par DEP.

Les différentes morphologies des nano-objets en suspension, les compositions de surface des Au-NPs greffées sur les nanostructures de silice sont présentées dans le Tableau 5.1. Pour rappel, les Au-NPs ont un diamètre de $10 \pm 0,8$ nm, les deux ligands MPA et SH-PEG₇-COOH ont une taille de 0,6 nm et 3,0 nm respectivement. Les nanohélices et les nanorubans ont une largeur de 34 nm et 20 nm respectivement¹⁴. Les Au-NPs sont fonctionnalisées avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH pour jouer sur la densité de greffage d'Au-NPs à la surface des nanohélices et des nanorubans.

Tableau 5.1 : Représentation schématique des différentes morphologies (nanoparticules, nanohélices et nanorubans), des différentes compositions surfaciques des Au-NPs et de leur greffage à la surface des nanostructures de silice.

| Morphologies | Ratio MPA/PEG | | | | |
|---|--|--|--|---|--|
| | MPA ₁₀₀ | MPA ₇₅ PEG ₂₅ | MPA ₅₀ PEG ₅₀ | MPA ₂₅ PEG ₇₅ | PEG ₁₀₀ |
|  Nanoparticules |  |  |  |  |  |
|  Nanohélices |  |  |  |  |  |
|  Nanorubans |  |  |  |  |  |

1.1. Design des électrodes et essais préliminaires

Il existe peu d'exemples dans la littérature de dépôt par DEP avec des distances entre électrodes de plus de 20 μm ¹⁵, la plupart des expériences se font en effet avec des électrodes séparées d'une distance inférieure à 5 μm ^{11,12,16-18}. De plus, Abdulhameed *et al.* ont montré que la dimension et la géométrie des électrodes avaient une influence sur la distribution des champs électriques et donc sur le dépôt des objets¹⁹. Dans leur approche, différentes morphologies d'électrodes ont été étudiées pour le dépôt de nanotubes de carbone (CNTs) et la meilleure densité de CNTs a été obtenue pour des électrodes rectangulaires.

Nous avons réalisé dans un premier temps, des essais de dépôts sur les électrodes flexibles utilisées couramment par la société Nanomade, schématisées sur les Figures 5.7.a et 5.7.b. Ce sont des électrodes d'or interdigitées de hauteur 100 nm et de distance inter-

électrodes $50\ \mu\text{m}$ sur un substrat en polyimide. Les premiers tests sur ces électrodes ont montré qu'elles n'étaient pas adaptées au dépôt des nanohélices par DEP car la distance entre les électrodes est trop importante et ne permet pas de créer de champ électrique assez puissant pour déposer des nanohélices Au-NPs de longueur comprise entre $500\ \text{nm}$ et $2\ \mu\text{m}$. De plus, pour pouvoir créer un chemin de conduction entre deux électrodes, il faudrait que les nanohélices créent un chemin de percolation sur $50\ \mu\text{m}$, ce qui nécessiterait une quantité trop importante de matière.

Ainsi, de nouvelles électrodes ont été fabriquées par nos collaborateurs de l'équipe Microsystèmes électromécaniques (MEMS) au LAAS. Les électrodes sont en alliage de Ti/Au de hauteur $100\ \text{nm}$, préparées par photolithographie sur un substrat en polyimide d'épaisseur $130\ \mu\text{m}$. Elles présentent une géométrie de type créneau avec une distance minimale entre les électrodes de $3\ \mu\text{m}$ (Figure 5.7.c) où se feront les dépôts.

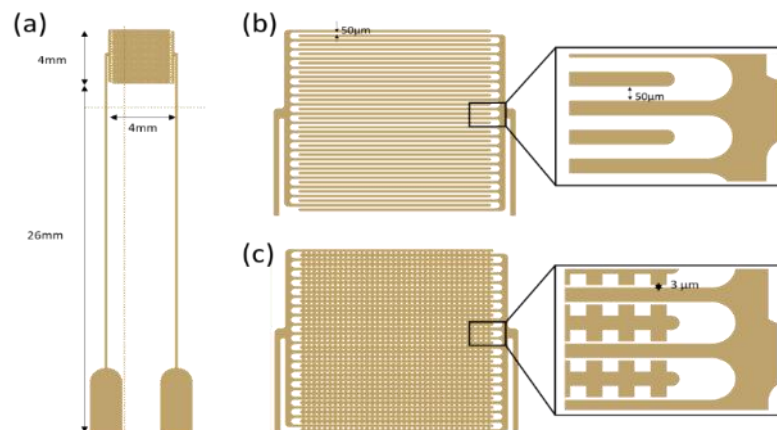


Figure 5.7 : Schéma des électrodes interdigitées (a) Dimensions caractéristiques des électrodes (b) de Nanomade avec une distance inter-électrodes de $50\ \mu\text{m}$ (c) et les électrodes fabriquées par l'équipe MEMS avec une distance inter-électrodes de $3\ \mu\text{m}$.

Des études préliminaires ont également été effectuées par l'équipe MEMS afin de déterminer les meilleures conditions expérimentales pour le dépôt des nanohélices. Dans un premier temps, la concentration en Au-NPs est fixée à $0,01\ \text{mg/mL}$. Un paramètre crucial pour les dépôts des nano-objets 1D est la fréquence appliquée entre les électrodes⁹. Si les objets en suspension sont plus polarisables que le milieu dispersant, alors le dipôle induit le long de leur longueur subit une force qui va attirer les objets vers les potentiels plus élevés, c'est-à-dire entre les électrodes. Il s'agit du régime DEP positif qui a lieu en dessous d'un seuil

caractéristique appelé fréquence de coupure⁹. Au-delà de cette fréquence, les objets deviennent moins polarisables que le milieu dispersant et sont repoussés vers les champs électriques plus faibles. Cette fréquence de coupure dépend de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique des objets en suspension et de la constante diélectrique du milieu dispersant. Cette fréquence de coupure peut être contrôlée afin de séparer différents objets en solution ayant des polarisabilités différentes¹³.

Les études menées au sein de l'équipe MEMS ont montré que la fréquence de coupure des nanohélices@Au-NPs se situe aux alentours de 50 kHz avec de légères variations selon la nature des ligands des Au-NPs, la morphologie des nanorubans et des nanohélices et leurs longueurs. Cet aspect constituera une partie des travaux de thèse d'Aarushee Rangra. Afin de se placer dans le régime DEP positif, la fréquence choisie doit être inférieure à 50 kHz. Des dépôts ont été réalisés à différentes fréquences avec des nanohélices@Au-NPs et les résultats des dépôts ont été observés en MEB. Les meilleurs résultats d'alignement, d'homogénéité et de reproductibilité ont été obtenus pour une fréquence de 35 kHz. Dans la suite de cette étude, tous les dépôts ont donc été réalisés à cette fréquence de 35 kHz

Les dépôts obtenus sont également observés en MEB. Généralement, les échantillons observés en MEB requièrent une étape de métallisation. La métallisation par pulvérisation cathodique d'or permet de rendre la surface de l'échantillon conductrice pour permettre l'écoulement des électrons en excès. Cela évite que l'échantillon ne se charge quand il est exposé au faisceau d'électrons dans le MEB. Cependant, nos échantillons étant conducteurs avec les électrodes interdigitées et les dépôts de nanohélices conductrices, nous avons essayé d'observer les dépôts sans cette étape de métallisation car cela nous permettrait de réutiliser les capteurs et de procéder plusieurs dépôts successifs sur un même capteur. Les images des dépôts réalisés avec et sans métallisation présentées en Figure 5.8 montrent que les échantillons non métallisés présentent des taches blanches entre les électrodes (Figure 5.8.a). Ces taches sont dues à l'accumulation des électrons du faisceau sur le substrat en polyimide. Après métallisation, ces taches blanches disparaissent en raison d'un meilleur écoulement des électrons et la résolution des images est nettement supérieure (Figure 5.8.b). Ainsi, afin d'obtenir une meilleure qualité d'images, l'étape de métallisation est nécessaire.

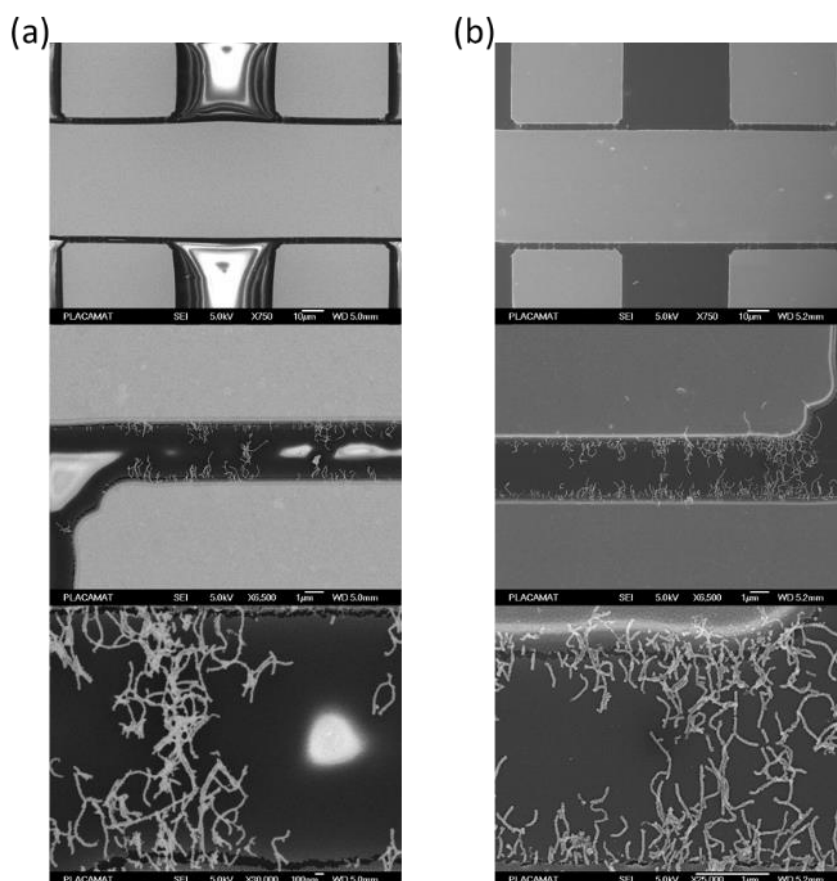


Figure 5.8 : Images MEB à différents grossissements de nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀ déposées par DEP sur des électrodes interdigitées séparées de 3 μm (a) avant métallisation, (b) après métallisation par évaporation cathodique d'or.

1.2. Effet du solvant de dépôt

Le choix du solvant est également déterminant pour le dépôt des nanohélices@Au-NPs¹². Les nanohélices@Au-NPs ont été dispersées dans l'eau ou dans l'éthanol. Dans un premier temps, nous avons pu constater que les nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ restent stables dans l'eau mais s'agrègent dans l'éthanol, les autres nanohélices@Au-NPs-MPA_xPEG_{1-x} (pour lesquelles les Au-NPs sont fonctionnalisées avec différents ratios de SH-PEG₇-COOH et de MPA) sont stables dans les deux solvants. Les dépôts sont donc réalisés pour des Au-NPs fonctionnalisées avec différents taux de MPA et de SH-PEG₇-COOH pour lesquels la comparaison est possible.

La Figure 5.9 montre deux types de dépôts obtenus dans l'éthanol et dans l'eau. Les conditions expérimentales sont identiques pour les deux dépôts. Une goutte de 10 μL de nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀ à 0,01 mg/ est déposée sur les électrodes préfabriquées, un courant alternatif est appliqué aux bornes des électrodes avec une amplitude de 5 mV et une fréquence de 35 kHz pendant 30 secondes. Après avoir coupé le courant, les électrodes sont rincées à l'éthanol et séchées sous flux d'azote. Les dépôts dans l'eau et dans l'éthanol permettent d'obtenir des résistances de 12 k Ω et 50 k Ω respectivement.

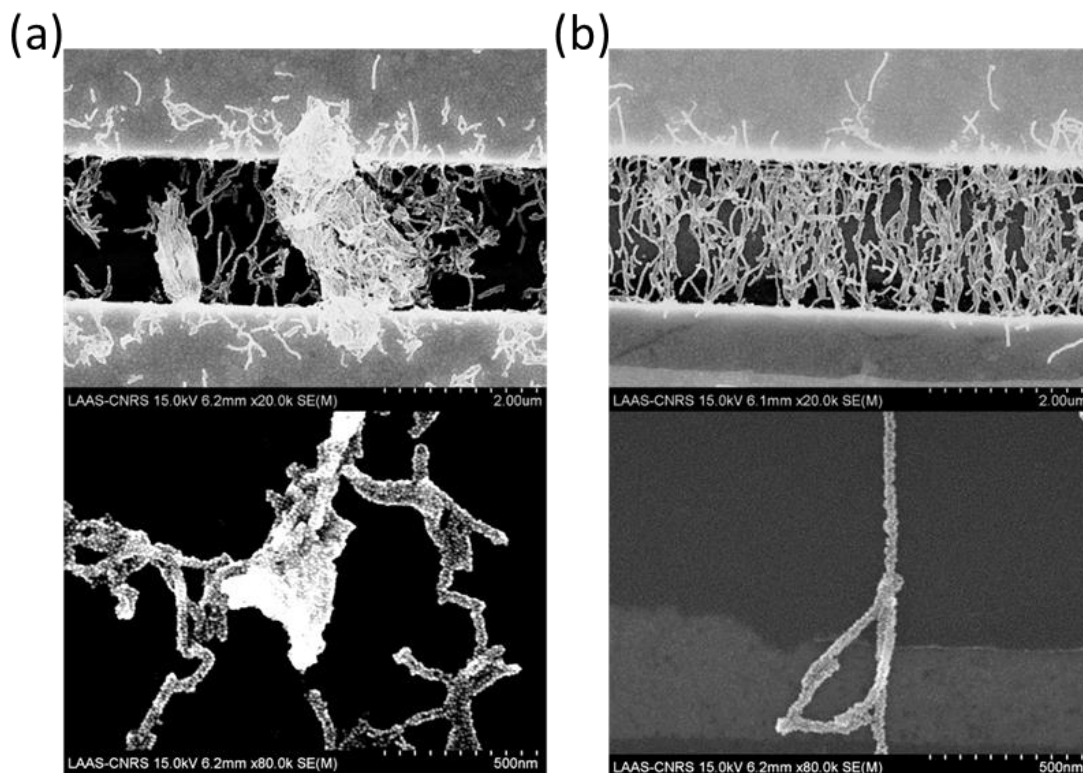


Figure 5.9 : Images MEB des dépôts de nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀ par DEP (a) dans l'éthanol (b) dans l'eau à faible grossissement (en haut) et à fort grossissement (en bas).

Les observations en MEB permettent de comprendre les différences de résistance mesurées pour les deux dépôts. Lorsque le dépôt est réalisé dans l'eau, les nanohélices@Au-NPs sont correctement alignées entre les électrodes et le dépôt est homogène. Lorsque les nanohélices@Au-NPs sont déposées dans l'éthanol, le dépôt entre les électrodes est beaucoup moins homogène et les nanohélices@Au-NPs sont agrégées. Dans l'eau, les nanohélices@Au-NPs sont stables quelle que soit la composition des ligands à la surface des Au-NPs, en raison de la répulsion électrostatique du MPA et de la stabilisation stérique des chaînes de SH-PEG₇₋

COOH. En revanche, dans l'éthanol, la portée des répulsions électrostatiques est fortement réduite. Ainsi, la diminution du ratio SH-PEH₇-COOH/MPA à la surface des Au-NPs diminue les répulsions stériques qui ne sont plus compensées par les répulsions électrostatiques. Cela conduit à la déstabilisation et à l'agrégation des nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀ en suspension. Par conséquent, le dépôt des nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀ dans l'éthanol conduit également à la formation d'agrégats entre les électrodes. La présence de ces agrégats peut être à l'origine de la résistance plus faible mesurée pour le dépôt dans l'éthanol ($R = 12 \text{ k}\Omega$) par rapport au dépôt dans l'eau ($R = 50 \text{ k}\Omega$). En effet, dans les agrégats, les Au-NPs sont très proches les unes des autres, ce qui favorise la conduction électrique et donc la diminution de la résistance. De plus, ces agrégats ont une vitesse de sédimentation plus rapide, il est donc possible qu'une partie du dépôt des nanohélices@Au-NPs se fasse par sédimentation parallèlement au dépôt par DEP. Cela peut contribuer à la diminution rapide de la résistance. Enfin, l'éthanol étant un solvant relativement volatil, lorsque le dépôt est effectué pendant une durée de 30 secondes, on peut voir que le solvant est partiellement évaporé, cela conduit à une augmentation de la concentration des nanohélices@Au-NPs dans la suspension et donc un dépôt plus rapide est plus difficile à contrôler.

A contrario, l'eau étant un solvant peu volatil, le volume d'eau au cours du dépôt ne varie pas, la concentration de la suspension ne varie donc pas. De plus, les nanohélices@Au-NPs étant correctement stabilisées dans l'eau, le dépôt par sédimentation peut être négligé. Afin de confirmer que le dépôt des nanohélices@Au-NPs dans l'eau se fait effectivement par l'effet de la DEP et non par sédimentation, une goutte de suspension a été déposée sur les électrodes pendant 30 secondes dans les mêmes conditions que précédemment sans appliquer de champ électrique. Après 30 secondes, les électrodes sont rincées à l'éthanol et la résistance mesurée est alors supérieure à $50 \text{ M}\Omega$ (limite de mesure l'ohmmètre), contre $50 \text{ k}\Omega$ pour un dépôt par DEP. La même expérience a été réalisée avec des temps plus longs. Après 10 minutes, la résistance est toujours supérieure à la limite de détection de l'ohmmètre. Cette observation permet de confirmer que le dépôt des nanohélices@Au-NPs se fait bien par l'action du champ électrique sur les nano-objets en solution et que l'on peut négliger la sédimentation.

De plus, l'observation des dépôts par MEB (Figure 5.10) montre que les dépôts de nanohélices sont localisés et alignés dans la zone où la distance entre les électrodes est la plus

faible (3 μm). Cette observation permet de confirmer que le dépôt des nanohélices@Au-NPs est effectivement obtenu par l'effet DEP. S'il y avait un dépôt par sédimentation, les nanohélices@Au-NPs seraient disposées de façon aléatoire sur toute la surface du substrat. Ces observations nous ont permis de conclure que l'eau est un solvant idéal pour obtenir un dépôt de nanohélices@Au-NPs homogène, localisé et contrôlé. Dans la suite de cette étude, toutes les dépôts sont réalisés avec des nanohélices@Au-NPs suspendues dans l'eau.

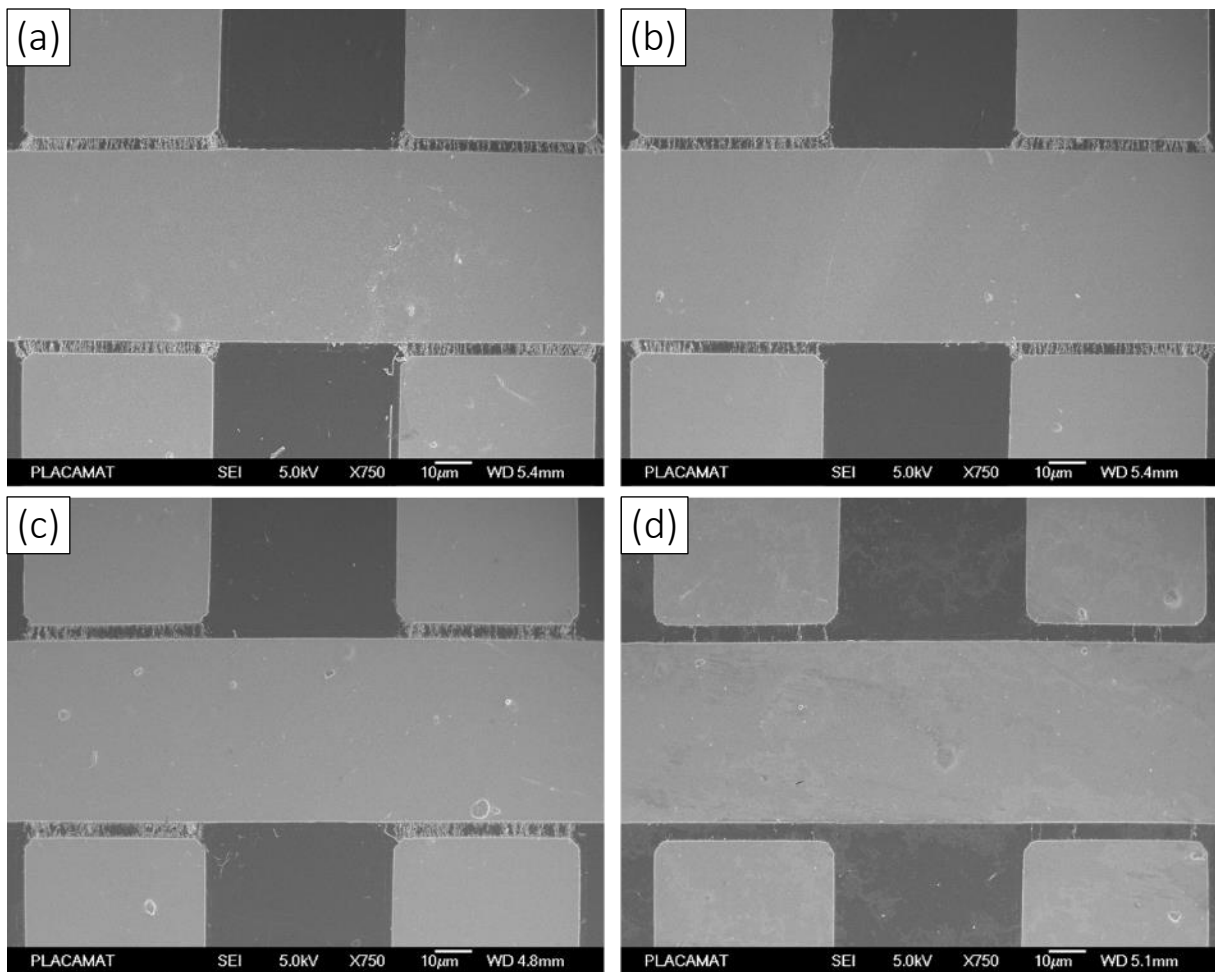


Figure 5.10 : Images MEB des dépôts par DEP pour (a) et (b) des nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, (c) des nanohélices@Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅ et (d) des nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀.

1.3. Temps de dépôt

La résistance nominale des capteurs de déformation est un paramètre important, en effet, plusieurs articles montrent une relation entre la résistance du capteur et son facteur de jauge. En conséquence, le contrôle de la résistance au cours du dépôt est un paramètre primordial afin de déterminer de quelle façon évolue le facteur de jauge de notre système en fonction de la résistance. Après chaque dépôt, la résistance des capteurs est mesurée à l'aide d'un ohmmètre.

Nous avons étudié l'évolution de la résistance des capteurs en faisant varier les temps de dépôt. Des dépôts ont été réalisés avec des suspensions de nanohélices@Au-NPs dans l'eau avec des Au-NPs fonctionnalisées avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH. Les résultats obtenus pour les nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, nanohélices@Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅ et nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀ sont présentés en Figure 5.11.

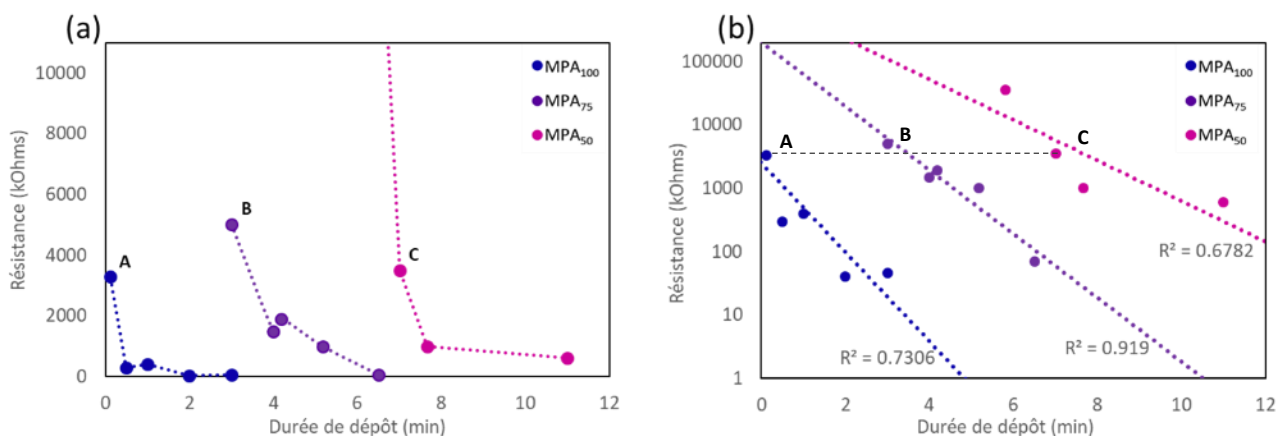


Figure 5.11 : Variation de la résistance nominale des capteurs en fonction de la durée de dépôt par DEP des nanohélices@Au-NPs fonctionnalisées avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH (100/0, 75/25 et 50/50) (a) en échelle normale, (b) en échelle logarithmique.

Nous pouvons voir sur la Figure 5.11.a, que pour chaque suspension, la résistance diminue avec le temps de. Cette observation est cohérente avec les premiers résultats obtenus précédemment et s'explique par le fait qu'un dépôt plus long permet d'augmenter la quantité de nanohélices@Au-NPs déposée entre les électrodes et donc la conductivité. Nous pouvons noter que les temps de dépôts requis pour obtenir une résistance équivalente sont très différents selon la nature des ligands utilisés. Nous avons obtenu trois résistances de même

ordre de grandeur pour les trois suspensions étudiées pour différents temps de dépôts que nous avons signalées par les points A, B et C sur la Figure 5.11.a. Ces trois points correspondent à des valeurs de résistance de 3300 k Ω , 5000 k Ω et 3500 k Ω pour A, B et C respectivement. Les temps nécessaires pour atteindre ces valeurs de résistance sont 7 secondes pour les Au-NPs-MPA₁₀₀, 3 minutes pour Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅ et 7 minutes pour Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀. On voit donc bien que des temps de dépôt très courts sont nécessaires pour obtenir des résistances de l'ordre du millier de k Ω pour les Au-NPs-MPA₁₀₀, alors que des temps moyens et longs sont nécessaires pour les Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅, Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀.

Cette différence peut s'expliquer par la distance interparticulaire des Au-NPs une fois greffées à la surface des nanohélices. Comme nous avons pu le constater en TEM, les nanohélices@Au-NPs obtenues avec les Au-NPs-MPA₁₀₀ montrent un greffage non-homogène, et des zones de fortes agrégations des Au-NPs. Dans ces zones, la distance inter-particules est très faible, ce qui résulte en une meilleure conductivité. Pour les Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅, il n'y a pas d'agrégations des Au-NPs et malgré les bonnes densité et homogénéité des greffages obtenus, celles-ci possèdent une distance inter-particules plus importante pouvant résulter en une conductivité globale des nanohélices@Au-NPs plus faible. Le phénomène est encore accentué quand on augmente le taux de PEG pour obtenir des nanohélices@Au-NPs-PEG₁₀₀. Pour ces dernières, il est impossible d'abaisser la résistance du capteur même avec plusieurs longs dépôts. Il en résulte qu'il est impossible de fabriquer des capteurs avec ces nano-objets.

La Figure 5.11.b montre les mêmes résultats en échelle logarithmique. Cette représentation permet de mieux illustrer l'effet du temps de dépôt sur la résistance du capteur. On observe une diminution exponentielle de la résistance en fonction du temps de dépôt. Ces résistances diminuent avec des vitesses différentes pour des compositions de surface des Au-NPs différentes, ce qui montre bien que les effets d'écrantage liés aux longueurs de chaîne du PEG sont exacerbés par l'augmentation de la concentration de ce dernier en surface. On observe une relativement forte dispersion aléatoire autour de la loi exponentielle. Le contrôle des temps de dépôts permet donc un premier contrôle approximatif de la résistance des capteurs et les temps de dépôts varient selon la nature des ligands.

1.4. Amélioration de la résistance par un dépôt multicouche

Nous avons voulu tenter d'améliorer le contrôle de la résistance des capteurs par une autre méthode, consistant à réaliser plusieurs dépôts de nanohélices@Au-NPs sur un même capteur. À partir des résultats précédents concernant le contrôle de la résistance par la durée du temps de dépôt, nous avons ajusté les durées de dépôt en fonction de la composition de surface des Au-NPs puisque les temps de dépôt semblent proportionnels à la quantité de SH-PEG₇-COOH à la surface des Au-NPs. Les temps de dépôt choisis sont de 10 secondes pour les nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, 30 secondes pour les nanohélices@Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅ et 1 minute pour les nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀. La résistance est mesurée après chaque dépôt à l'aide d'un ohmmètre et la concentration des Au-NPs est fixée à 0,02 mg/mL, soit deux fois plus concentrée que précédemment, pour pouvoir réaliser les dépôts plus rapidement.

La Figure 5.12 montre les valeurs de résistance obtenues en fonction du nombre de dépôts pour différentes compositions de ligands à la surface des AuNPs. Chaque courbe correspond à la moyenne des points obtenus pour deux capteurs sur lesquels le même nombre de dépôts a été réalisé. Comme lors du contrôle de la résistance par la durée du temps de dépôt, on obtient une diminution exponentielle de la résistance en fonction du nombre de dépôts illustrée par la Figure 5.12.b.

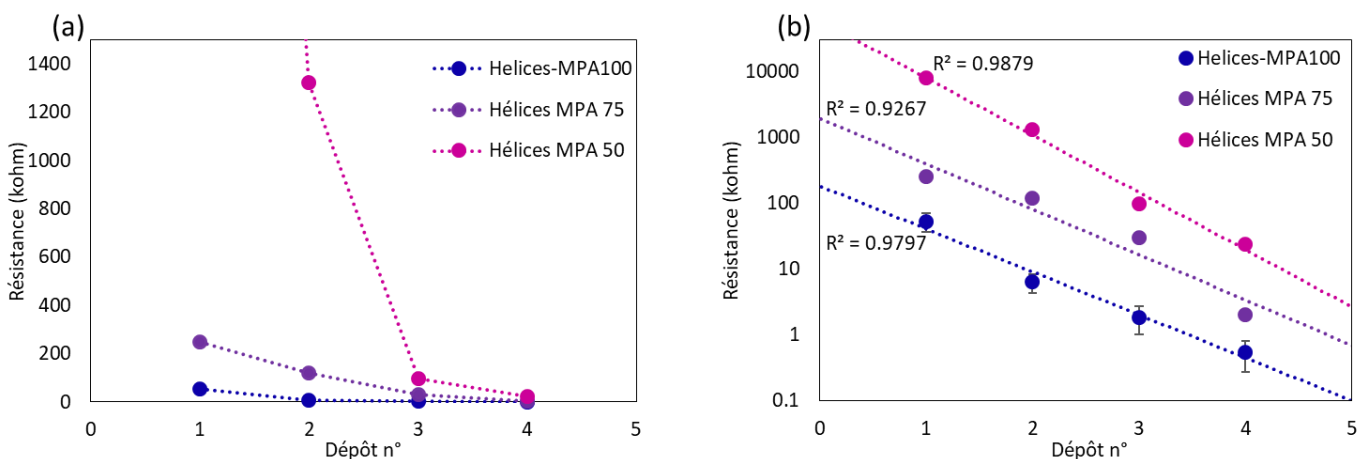


Figure 5.12 : Variation de la résistance nominale des capteurs en fonction du nombre de dépôts par DEP des nanohélices@Au-NPs fonctionnalisées avec différents ratios de MPA et de SH-PEG₇-COOH (100/0, 75/25 et 50/50) (a) en échelle normale, (b) en échelle logarithmique. Chaque courbe représente un capteur sur lequel ont été faits plusieurs dépôts.

On observe une plus faible distribution aléatoire des points autour de la loi exponentielle en comparaison avec le contrôle de la résistance par le temps de dépôts. Ceci est probablement lié au fait que dans le cas précédent il y a un appauvrissement local de la concentration en nanohélices@Au-NPs alors qu'ici on recommence à chaque fois un nouveau dépôt avec une suspension homogène.

La Figure 5.13 montre les images MEB obtenues pour une couche (a), trois couches (b) et cinq couches (c) de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ déposées par DEP. Sur les graphiques de la Figure 5.12, les points d'une même courbe correspondaient à un seul capteur sur lequel plusieurs dépôts ont été réalisés. Dans le cas présent, les trois images correspondent à trois capteurs différents car les capteurs doivent être métallisés par pulvérisation cathodique d'or pour l'observation en MEB, ce qui rend impossible leur réutilisation après observation.

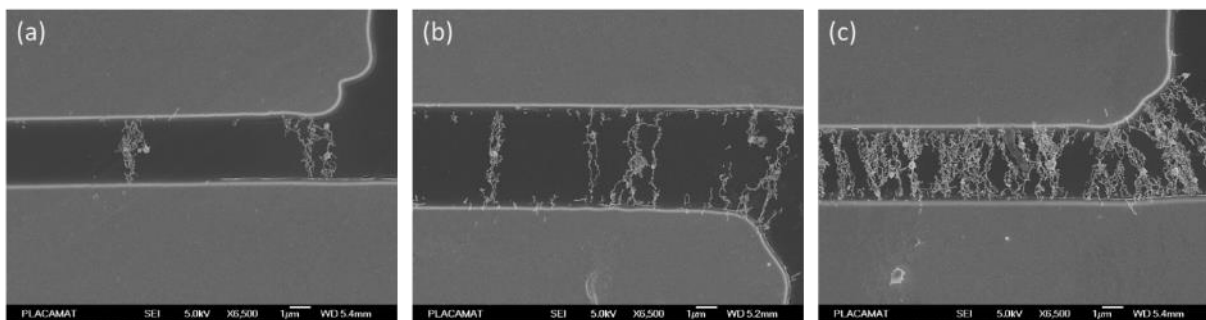


Figure 5.13 : Clichés MEB des dépôts de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ par DEP sur des électrodes interdigitées après (a) un dépôt, (b) trois dépôts, (c) cinq dépôts de 10 secondes. Barres d'échelle 1 µm.

La quantité de nanohélices@Au-NPs déposée augmente clairement avec le nombre de dépôts. Après un dépôt, quelques nanohélices@Au-NPs forment déjà un chemin de percolation entre les deux électrodes. Après trois dépôts effectués, on observe une augmentation du nombre d'objets déposés et du nombre de chemins de percolation entre les électrodes. Ceci est cohérent avec la diminution de la résistance observée en fonction du nombre de dépôts. Enfin, après 5 dépôts, les nanohélices@Au-NPs sont disposées de façon dense et homogène entre les électrodes. Ces résultats montrent que le dépôt des nanohélices@Au-NPs entre les

électrodes par plusieurs dépôts successifs permet d'effectuer un dépôt homogène et localisé avec un meilleur contrôle de la résistance des capteurs.

1.5. Dépôt des Au-NPs par DEP

Afin de pouvoir comparer par la suite, les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs avec les capteurs à base d'Au-NPs dans le but de déterminer l'impact des nanohélices sur les performances des capteurs, nous avons appliqué la même méthode de dépôt par DEP avec des Au-NPs seules. Cette méthode de dépôt appliquée à des nanoparticules conduit à la formation de nanofils de nanoparticules entre les électrodes¹⁰. Ces nanofils peuvent atteindre plusieurs millimètres de longueur et présentent une excellente conductivité. Ici, des premiers essais ont été réalisés avec une suspension colloïdale d'Au-NPs de concentration identique à la concentration en Au-NPs utilisée pour les dépôts de nanohélices@Au-NPs, soit 0,02 mg/mL. Même avec des temps de dépôt très longs (> 10 min), aucune variation de la résistance n'a pu être observée quels que soient les ligands à la surface des Au-NPs. Ainsi, la concentration des Au-NPs a dû être multipliée par dix, soit 0,2 mg/mL pour pouvoir observer une diminution de la résistance.

Les Au-NPs déposées sont observées au MEB (Figure 5.14). La première image correspondant à des Au-NPs-MPA₁₀₀ déposées par DEP pendant 1 minute, montre la formation de filaments entre les électrodes. La plupart atteignent une longueur d'environ 1 μm ce qui n'est pas suffisant pour créer un chemin de percolation, même si certains fils d'AuNPs plus longs parviennent à créer un chemin de percolation entre deux électrodes permettant le passage du courant. La résistance de ce capteur est de 10 k Ω . Cependant, les dépôts d'AuNPs par cette méthode ne sont pas reproductibles, de très gros écarts de résistances finales ont été obtenus (de deux ou trois ordres de grandeur) pour des temps de dépôt identiques.

Pour les Au-NPs-PEG₁₀₀, aucune variation de la résistance n'est observée même après 10 min de dépôt par DEP. Les images MEB obtenues montrent que très peu de nanoparticules ont été déposées.

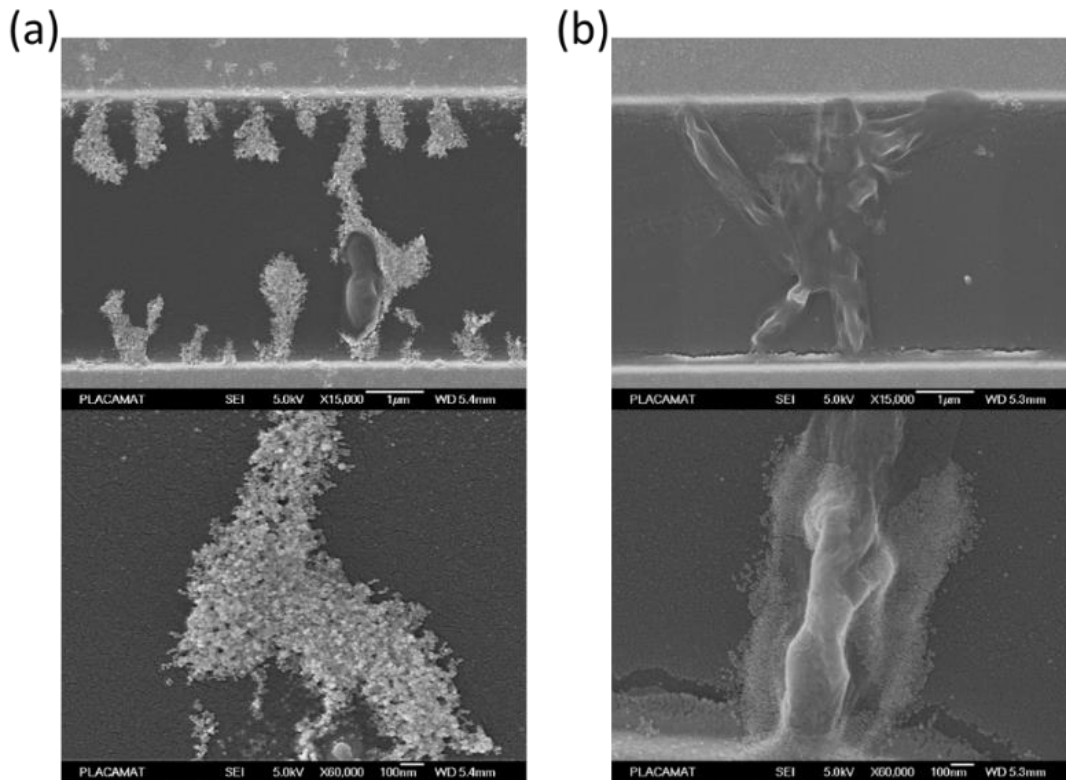


Figure 5.14 : Images MEB de dépôts par DEP de (a) Au-NPs-MPA₁₀₀ pour un dépôt de 10 secondes (b) Au-NPs-PEG₁₀₀ pour un dépôt de 10 minutes.

Les conditions de dépôt par DEP optimisées pour les nanohélices ne le sont pas pour les Au-NPs seules. Il faudrait donc modifier les paramètres pour les adapter aux Au-NPs seules. Etant donné que nous nous sommes plus concentrés sur l'optimisation des paramètres de dépôt par DEP pour les nanohélices, nous avons choisi d'utiliser une méthode de dépôt facile à mettre en œuvre pour les Au-NPs seules. Les différentes suspensions d'AuNPs seront donc simplement déposées par la méthode d'évaporation d'une goutte présentée dans le chapitre 1. 10 µL d'une suspension d'AuNPs sont déposés sur les électrodes préfabriquées et chauffés à 60 °C. L'évaporation du solvant crée un flux convectif qui entraîne les Au-NPs vers les plus faibles hauteurs. Le chauffage à 60 °C permet d'accélérer l'évaporation du solvant et d'éviter que les Au-NPs ne soient déposées que sur les bords de la goutte (« coffee ring effect »). Cette méthode de dépôt permet d'obtenir facilement un film de nanoparticules.

Pour conclure, la méthode de dépôt par DEP permet un contrôle fin de la quantité de nano-objets déposés avec un bon alignement. Les principaux avantages de cette méthode sont : la faible quantité de nano-objets nécessaire en suspension et la forte localisation des

nano-objets entre les électrodes. Si l'on considère la zone active comme la somme des surfaces entre les électrodes séparées de 3 μm , elle représente environ 3 % de la surface totale des électrodes interdigitées. Ainsi, la méthode de dépôt par DEP permet de déposer les nano-objets dans ces 3 % de zone active ce qui permet d'optimiser fortement les quantités de nano-objets à produire et donc de réduire les coûts de production des capteurs. À l'inverse, les autres méthodes de dépôt ne permettent pas une aussi forte localisation des nano-objets entre les électrodes et impliquent systématiquement un excès de nano-objets déposé en dehors de la zone active. De plus l'optimisation des paramètres de dépôt tels que la fréquence, l'amplitude du courant, la concentration de la suspension et les temps de dépôt nous ont permis de contrôler la résistance des capteurs et donc leurs performances. Cependant, les paramètres de la DEP à utiliser sont aussi fonction de la morphologie et de la nature des objets déposés, ainsi pour réaliser le dépôt de nanoparticules seules, il faudrait adapter les conditions.

2. Caractérisation des capteurs à base de nanohélices@Au-NPs

Les capteurs de déformations sont caractérisés à l'aide d'un banc de flexion à trois points Mark 10 ESM et la mesure de la variation de la résistance lors de la déformation se fait avec un oscilloscope Keithley DMM6500 relié aux électrodes par des pinces crocodiles. La déformation est appliquée par une pointe se déplaçant du haut vers le bas, tandis que le substrat est maintenu par deux supports. La vitesse de descente de la pointe et la force appliquée peuvent être contrôlées avec une bonne précision lors de la déformation.

La Figure 5.15 montre la variation relative de la résistance en fonction de la déformation appliquée au capteur à base de nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀. Pour les tests à forte déformation ($\epsilon > 1\%$), les capteurs sont collés sur des substrats en PET d'épaisseur 800 μm et pour les tests à faible déformation ($\epsilon < 1\%$), les capteurs sont collés sur des substrats en verre d'épaisseur 300 μm . Une valeur positive de la déformation ($\epsilon > 0\%$) correspond à une déformation d'extension, où les nanoparticules s'éloignent les unes des autres entraînant une augmentation de la résistance du capteur. Lorsque la déformation est négative ($\epsilon < 0\%$), il s'agit d'une déformation de compression, les nanoparticules se rapprochent alors les unes des autres entraînant une diminution de la résistance du capteur.

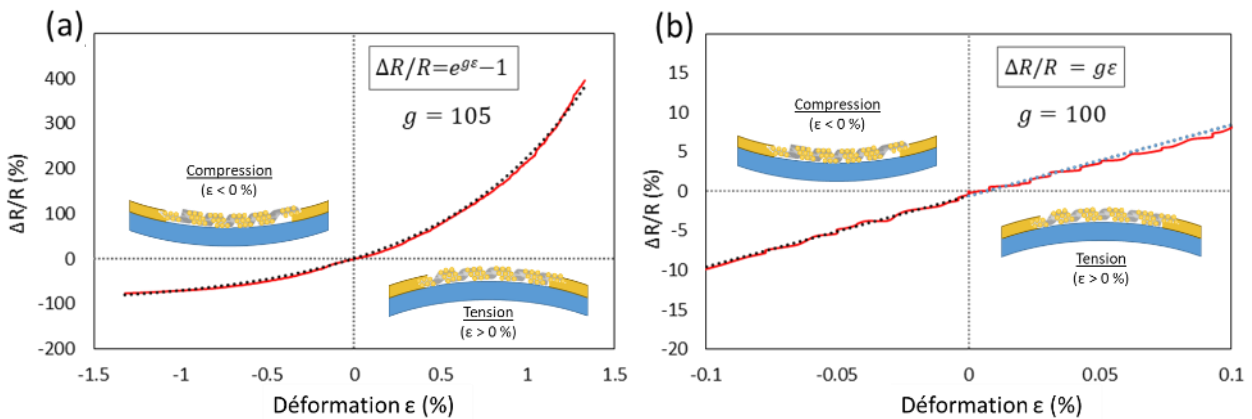


Figure 5.15 : Variation relative de la résistance $\Delta R/R_0$ en fonction de la déformation appliquée pour des capteurs de déformation à base de nanohélices@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀, (a) à forte déformation et (b) à faible déformation.

A forte déformation ($> 1\%$) (Figure 5.15.a), On observe une variation exponentielle de la résistance électrique. La variation relative de la résistance peut atteindre une valeur de 400 % pour une déformation de 1,4 %. Cette variation exponentielle et la forte sensibilité sont représentatives d'une variation de la conduction par effet tunnel dans l'assemblage de nanoparticules. Le facteur de jauge (g) est calculé à partir de la relation²⁰ :

$$\frac{\Delta R}{R} = e^{g\varepsilon} - 1 \quad (5.1)$$

Où R est la résistance du capteur sans déformation, ΔR représente la différence entre la résistance initiale sans déformation et la résistance mesurée sous une déformation ε et g est un facteur qui rend compte de la sensibilité de la jauge de contrainte en fonction des éléments qui la constituent : le diamètre des nanoparticules d , la distance interparticulaire l et la conduction par effet tunnel des électrons le long des ligands organiques β ²⁰.

$$g = \beta(d + l) \quad (5.2)$$

Dans la limite des faibles déformations (Figure 5.15.b), la réponse devient linéaire et la relation se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{\Delta R}{R} = g\varepsilon \quad (5.3)$$

Lors de la caractérisation des capteurs de déformation, les deux régimes seront étudiés. Le régime linéaire, à faible déformation dans lequel aucune hystérésis n'est observée et la résistance du capteur revient rapidement à sa valeur nominale qui nous permet de faire des mesures en cyclage et d'étudier la stabilité des capteurs. Puis le régime exponentiel, à plus grande déformation, dans lequel la résistance augmente de façon exponentielle avec la déformation. Cette augmentation s'accompagne cependant de phénomènes d'hystérésis et le retour à la résistance avant déformation (R_0) se fait très lentement ou ne se fait pas dans certains cas.

2.1. Mesure des performances des capteurs sous faible déformation

Dans un premier temps, les capteurs de déformation sont caractérisés en régime linéaire afin de se placer dans une zone de déformation réversible et afin de pouvoir réaliser des tests en cyclage. Les tests de cyclage sont effectués sur un banc de flexion à trois points dont le fonctionnement et les caractéristiques ont été décrits dans le chapitre 2. Brièvement, le capteur est collé sur deux lames en verre d'épaisseur totale 300 μm . Les lames de verre sont ensuite posées sur deux cylindres séparés d'une distance de 50 mm. Des pinces crocodiles sont fixées au capteur pour pouvoir mesurer la résistance. Un troisième cylindre effectue une pression sur le capteur (Figure 5.16). En cyclage, le capteur est systématiquement placé sur la face inférieure du substrat. Cela permet d'éviter tout contact de la sonde avec le capteur, lorsque celui-ci n'a pas été encapsulé, c'est notamment le cas pour les capteurs obtenus par des dépôts successifs où les capteurs sont caractérisés pour chaque couche déposée. Le logiciel d'acquisition de données permet d'obtenir simultanément la résistance du capteur, la distance parcourue par la sonde et la force exercée par la sonde sur le capteur au cours du temps.

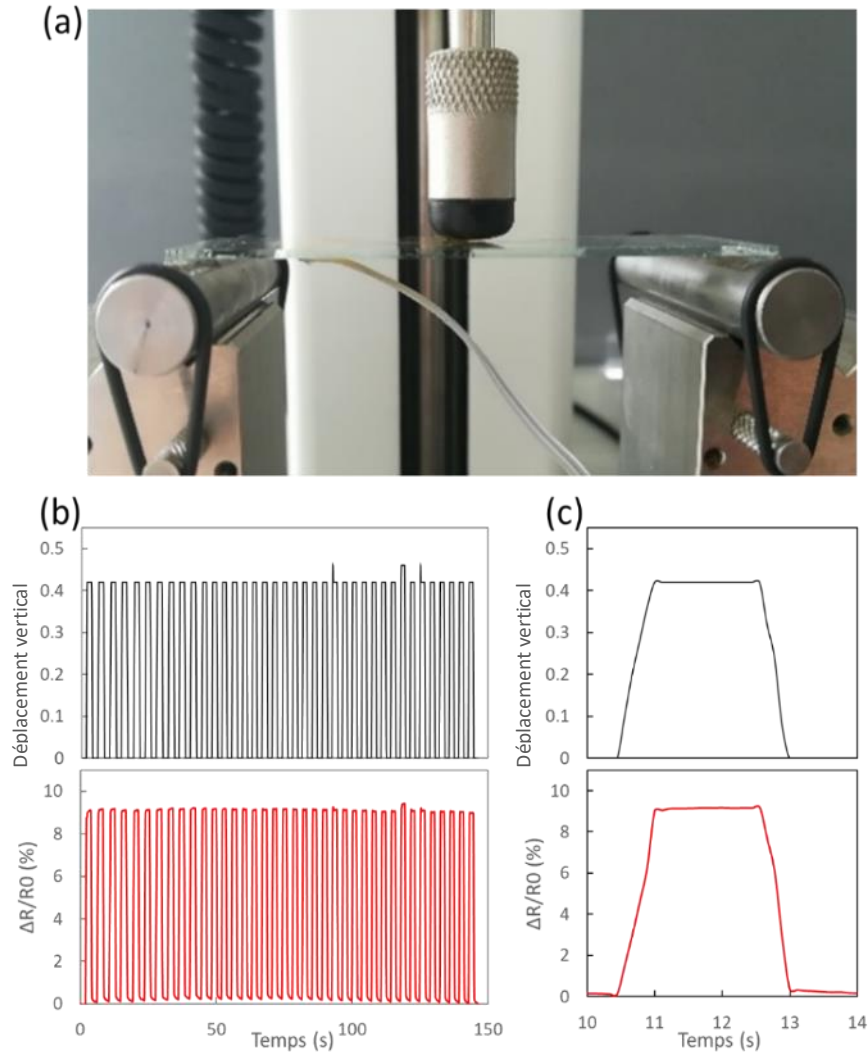


Figure 5.16 : (a) Photographie du dispositif de banc de flexion à trois points, (b) Graphes représentant la distance parcourue par la sonde à partir du point de contact avec le substrat et la variation relative de la résistance correspondante sur 40 cycles et (c) sur un cycle.

Les Figures 5.16.b et 5.16.c montrent la distance parcourue verticalement par la sonde à partir du point de contact avec le substrat, notée Δl (en noir) et la variation relative de la résistance correspondante (en rouge) pour 40 cycles et pour un cycle respectivement. Le capteur caractérisé ici est obtenu à partir de deux dépôts successifs de nanorubans@Au-NPs- $MPA_{50}PEG_{50}$, il est collé sur un substrat en verre d'épaisseur $300 \mu\text{m}$ et possède une résistance nominale $R_0 = 5,1 \text{ k}\Omega$. La variation relative de la résistance est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_{mesurée} - R_0}{R_0} \quad (5.4)$$

Où R_0 est la résistance nominale du capteur au repos.

La déformation est calculée à partir de la distance parcourue par la sonde à partir de la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{6 * (e_1 + 2e_2) * \Delta l}{L^2} \quad (5.5)$$

Où e_1 représente l'épaisseur du substrat en verre ($e_1 = 300 \mu\text{m}$) ou en PET ($e_1 = 800 \mu\text{m}$) sur lequel est collé le capteur pour le test, e_2 représente l'épaisseur du substrat flexible en polyimide ($e_2 = 130 \mu\text{m}$) et L la distance séparant les deux cylindres supports ($L = 50 \text{ mm}$). Lorsque la sonde parcourt $0,42 \text{ mm}$ comme sur la Figure 5.16, cela équivaut à une déformation $\varepsilon = 0,05 \%$. Une valeur de facteur de jauge est calculée pour chaque cycle à partir de la différence entre la résistance au repos et la résistance sous déformation. Cette méthode de mesure permet de vérifier la reproductibilité et la stabilité du signal mesuré. Le facteur de jauge du capteur est considéré stable lorsque le facteur de jauge mesurée pour chaque cycle est identique.

2.1.1. Effet du nombre de couches déposées par DEP sur la sensibilité des capteurs

Les résultats précédents ont montré que la résistance nominale des capteurs pouvait être contrôlée en jouant soit sur les temps de dépôt soit sur le nombre de dépôts avec un meilleur contrôle pour la seconde méthode. Nous avons donc étudié l'effet du nombre de couches déposées (lié à la résistance) sur les valeurs de facteur de jauge des capteurs. La Figure 5.17 montre le comportement en cyclage (entre 8 et 10 cycles) d'un capteur de déformation constitué de nanohélices@AuNPs-MPA₁₀₀ avec une déformation de $0,05 \%$ et un temps de 4 secondes par cycles.

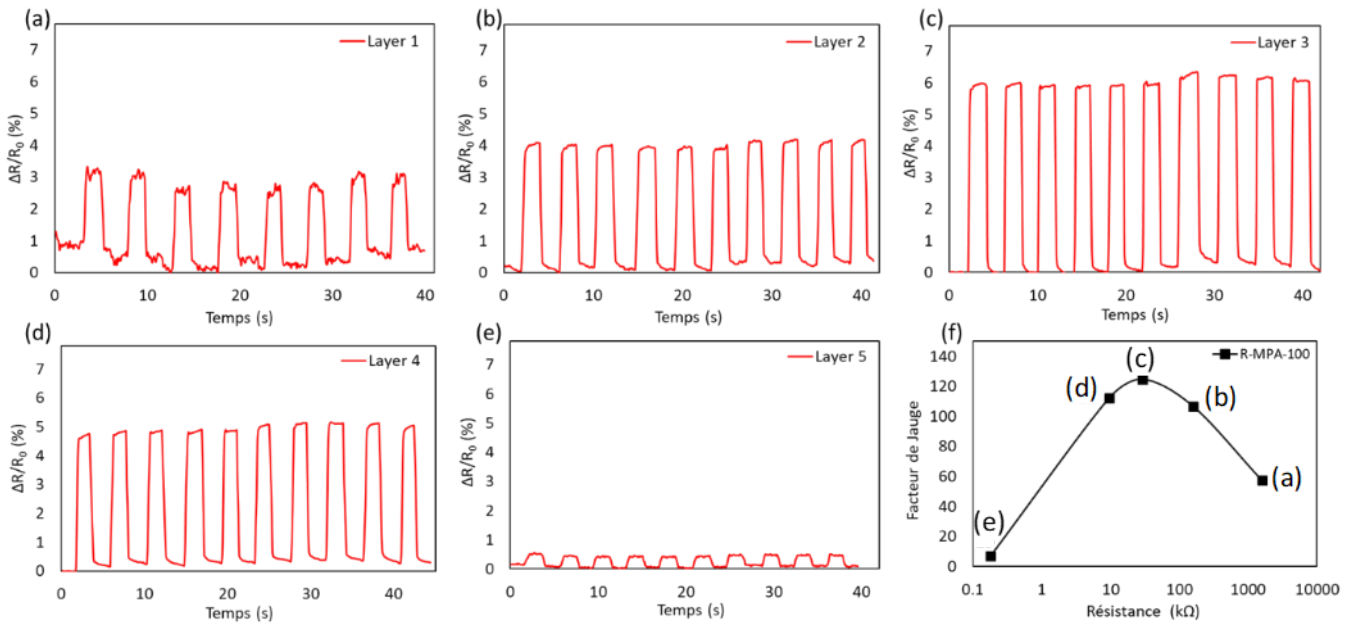


Figure 5.17 : (a-e) Cyclage en flexion extensive des capteurs formés de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ du même capteur ayant subi de un à cinq dépôts. (f) Valeurs de facteurs de jauge obtenues pour les différents nombres de dépôts tracés en fonction de la résistance des capteurs.

Le premier graphe (a) correspond à un capteur constitué d'un seul dépôt de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ et présentant une résistance de 1600 kΩ. Le signal obtenu en cyclage est assez bruité et la résistance au repos n'est pas constante. La variation relative de la résistance mesurée est d'environ 2,5 %. Un second dépôt (b) sur ce même capteur permet de diminuer la résistance par 10 ($R = 160 \text{ k}\Omega$) et d'obtenir une bonne amélioration du rapport signal sur bruit et une résistance au repos plus stable. De plus, la variation relative de la résistance est maintenant de 4 % pour une même déformation. Ceci se traduit par une amélioration du facteur de jauge comme indiqué sur le graphique (f) représentant l'évolution du facteur de jauge en fonction de la résistance. Un troisième dépôt (c) permet d'obtenir une résistance de 30 kΩ et d'améliorer un peu plus la valeur du facteur de jauge, tandis qu'un quatrième dépôt (d) se traduit par une légère diminution de ce même facteur de jauge. Enfin, le cinquième dépôt (e) nous a permis d'obtenir une résistance de 180 Ω. On peut voir qu'à cette valeur de résistance, le facteur de jauge correspondant chute drastiquement pour atteindre des valeurs typiques des capteurs de déformation conventionnels métalliques ($g = 2$). L'évolution du facteur de jauge (g) en fonction de R et donc en fonction du nombre de dépôts montre qu'il y a un nombre de dépôts optimal au-delà duquel g diminue à nouveau.

Il existe donc une sensibilité maximale obtenue pour une résistance comprise entre 1 et 100 k Ω comme cela a pu être observé pour des capteur à base de nanoparticules de platine²¹. Comme nous l'avons vu, des valeurs de résistances élevées correspondent à des faibles quantités de nanohélices@Au-NPs déposées entre les électrodes. Il existe donc un faible nombre de chemin de conduction, ce qui peut expliquer le rapport signal sur bruit relativement élevé des capteurs obtenus à partir d'un seul dépôt. De plus, ces capteurs présentent une mauvaise stabilité, en effet, la rupture d'un chemin de conduction est plus dommageable que dans le cas d'un capteur constitué d'un grand nombre de chemins de conduction. La diminution de la résistance des capteurs lors du second dépôt, s'accompagne d'une augmentation de la sensibilité et une meilleure stabilité. La diminution de la résistance traduit un dépôt plus important de nanohélices, donc un plus grand nombre de chemins de conduction entre les électrodes et un signal plus stable et moins bruité.

Enfin, la diminution de la sensibilité des capteurs avec le nombre de dépôts peut s'expliquer par cette même augmentation des chemins de conduction. La dépendance exponentielle de la conductivité avec la distance interparticulaire est réduite à cause de l'augmentation de chemins de conduction²¹. De plus, avec l'augmentation du nombre de dépôts, le système passe graduellement d'une configuration 2D à une configuration 3D. L'ensemble des chemins de percolation ne se fait plus seulement dans le plan (x,y), mais dans l'espace (x,y,z). Dans ce cas, le confinement plus faible des électrons contribue à diminuer le facteur de jauge^{22,23}.

La même observation a été faite pour des capteurs fabriqués avec des nanohélices@Au-NPs avec différentes compositions de ligands à la surface des Au-NPs (Au-NPs-MPA₁₀₀, Au-NPs-MPA₇₅PEG₂₅, Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀, Au-NPs-MPA₂₅PEG₇₅) (Figure 5.18). Chaque courbe représente un capteur sur lequel plusieurs dépôts successifs ont été réalisés. La même tendance est observée pour tous les capteurs avec une augmentation du facteur de jauge entre le premier et le second dépôt puis une diminution de la valeur du facteur de jauge avec le nombre de dépôts jusqu'à une valeur quasi-nulle.

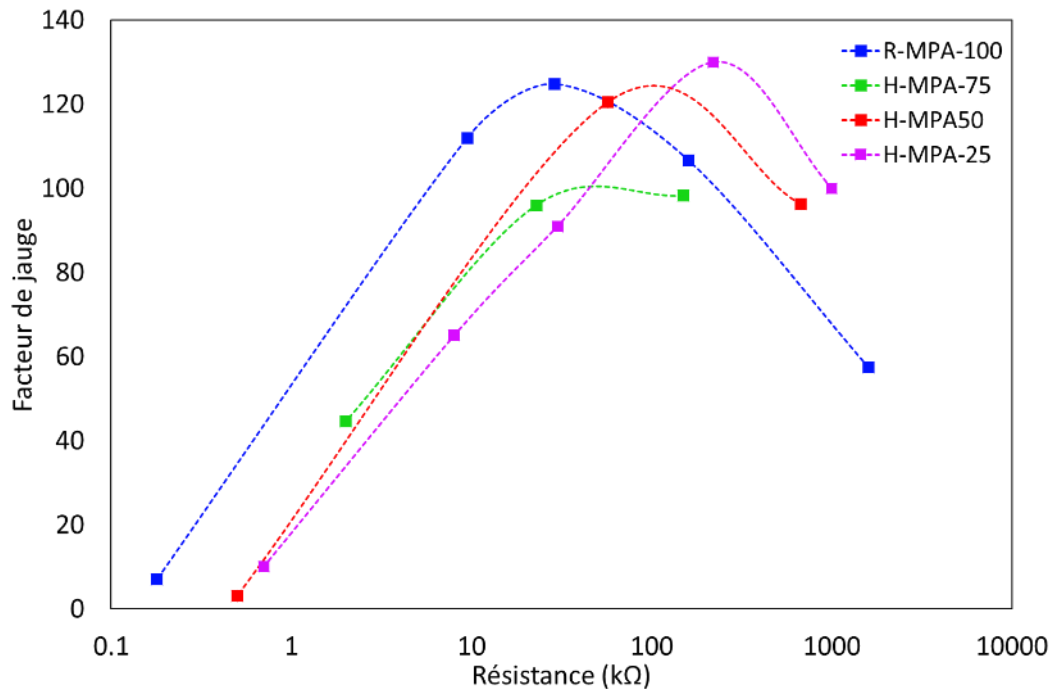


Figure 5.18 : Evolution du facteur de jauge en fonction de la résistance nominale des capteurs pour différentes compositions de ligands à la surface des Au-NPs.

Ces résultats montrent qu'il existe une zone de résistance optimale entre 10 et 1000 kΩ permettant d'obtenir le meilleur facteur de jauge. Ce dernier peut atteindre des valeurs comprises entre 100 et 130. Ces valeurs sont en adéquation avec les valeurs de facteur de jauge des capteurs de déformation à base de nanoparticules (Tableau 5.2) et sont très largement supérieures aux sensibilités des jauges de contraintes à fils résistants qui sont de l'ordre de 2.

Tableau 5.2 : Performances des capteurs de contrainte flexibles et extensibles de la littérature.

| Type de nanoparticules | Flexion / traction | Type de capteur | Déformation appliquée (%) (min – max) | Facteur de jauge (min – max) | Linéarité | Réf |
|--------------------------------------|--------------------|-----------------|---------------------------------------|------------------------------|-----------------------|----------|
| Film d’AuNPs réticulées sur PET | Flexion | Résistif | 0,25 – 3 % | 18 - 24 | | [24] |
| Film d’AuNPs sur verre | Flexion | Résistif | 0,05 – 0,5 % | 50 - 200 | | [20] |
| Film d’AuNPs sur plusieurs substrats | Flexion | Résistif | 0,02 – 0,3 % | 35 - 250 | | [25] |
| Lignes d’AuNPs | Flexion | Résistif | 0.01 – 0.8 % | 12 - 190 | | [2,4,22] |
| Lignes de Pd-NPs | Flexion | Résistif | 0.06 – 0.2 % | 0 - 390 | | [26] |
| Pt-NPs sur substrat SiO ₂ | Flexion | Résistif | 0.06 – 0.15 % | 2 – 75 | | [21] |
| ITO NPs | Flexion | Résistif | 0 - 2% | 4000 | non linéaire | [27] |
| Composite Ag NPs – élastomère | Traction | Résistif | 0.1 – 1.4 % | 10 | | [28] |
| Ag NWs - PDMS | Traction | Résistif | 0 – 70 % | 2 – 14 | Linéaire jusqu’à 40 % | [29] |
| CNTs sur film polymère | Traction | Résistif | 0 – 250 % | 0.06 – 0.82 | | [30] |
| Au NWs | Traction | Résistif | 1 - 100 % | 10 | non linéaire | [31] |
| Composite graphène - cellulose | Traction | Résistif | 0 – 100 % | 7.1 | | [32] |
| ZnONWs–PDMS | Traction | Résistif | 0 - 50 % | 116 | linéaire | [33] |
| Noir de carbone - élastomère | Traction | Résistif | 0 - 80 % | 20 | non linéaire | [34] |
| CNTs | Traction | Capacitif | 0 - 100 % | 1 | linéaire | [35] |
| Ag NWs sur PDMS | Traction | Capacitif | 0.1 – 90 % | 1 | linéaire | [36] |
| CNTs | Traction | Capacitif | 0 - 300 % | 1 | linéaire | [37] |
| Ag NWs | Pression | Capacitif | 0 - 50 % | 0.7 | linéaire | [38] |

2.1.2. Effet de la morphologie des nano-objets déposés sur la sensibilité des capteurs

La Figure 5.19 représente l'ensemble des valeurs de facteur de jauge obtenues pour des capteurs à base de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ et Au-NPs-MPA₁₀₀ sous forme d'histogramme. Comme expliqué dans la première partie de ce chapitre, nous avons mis en place un protocole permettant de contrôler la résistance au cours des dépôts afin d'obtenir des capteurs avec une large gamme de résistance. Il reste cependant très difficile d'obtenir une valeur exacte de résistance, les résultats sont donc représentés sous forme d'histogramme dans lequel les valeurs de facteur de jauge sont regroupées par ordre de grandeur (de 1 à 10 k Ω , de 10 à 100 k Ω , de 100 à 1000 k Ω , etc.)

En accord avec les résultats précédents, nous observons une augmentation suivie d'une diminution du facteur de jauge en fonction de la résistance. Nous pouvons aussi voir que les valeurs d'écart-type mesurées sont très élevées, ce qui met en évidence la grande disparité des facteurs de jauge mesurés. Aussi, nous pouvons voir que les différences de facteur de jauge observées entre les nanohélices@Au-NPs et les nanorubans Au-NPs sont non-significatives. En revanche, les différences de facteur de jauge observées entre les nanohélices/nanorubans et les Au-NPs seules sont significatives. Les valeurs moyennes de facteur de jauge les plus élevées sont obtenues pour des résistances de capteurs comprises entre 100 et 10 000 k Ω quelle que soit la morphologie des nanostructures déposées. Pour les nanohélices@Au-NPs et pour les nanorubans @Au-NPs, les valeurs moyennes de facteur de jauge les plus élevées sont proches de 150, tandis que pour les Au-NPs seules, les meilleures valeurs sont légèrement supérieures à 50. Les valeurs obtenues pour les capteurs de déformation à base d'AuNPs seules sont en accord avec des résultats déjà publiés pour des Au-NPs de taille équivalente (15 nm), qui montrent une sensibilité d'environ 35.

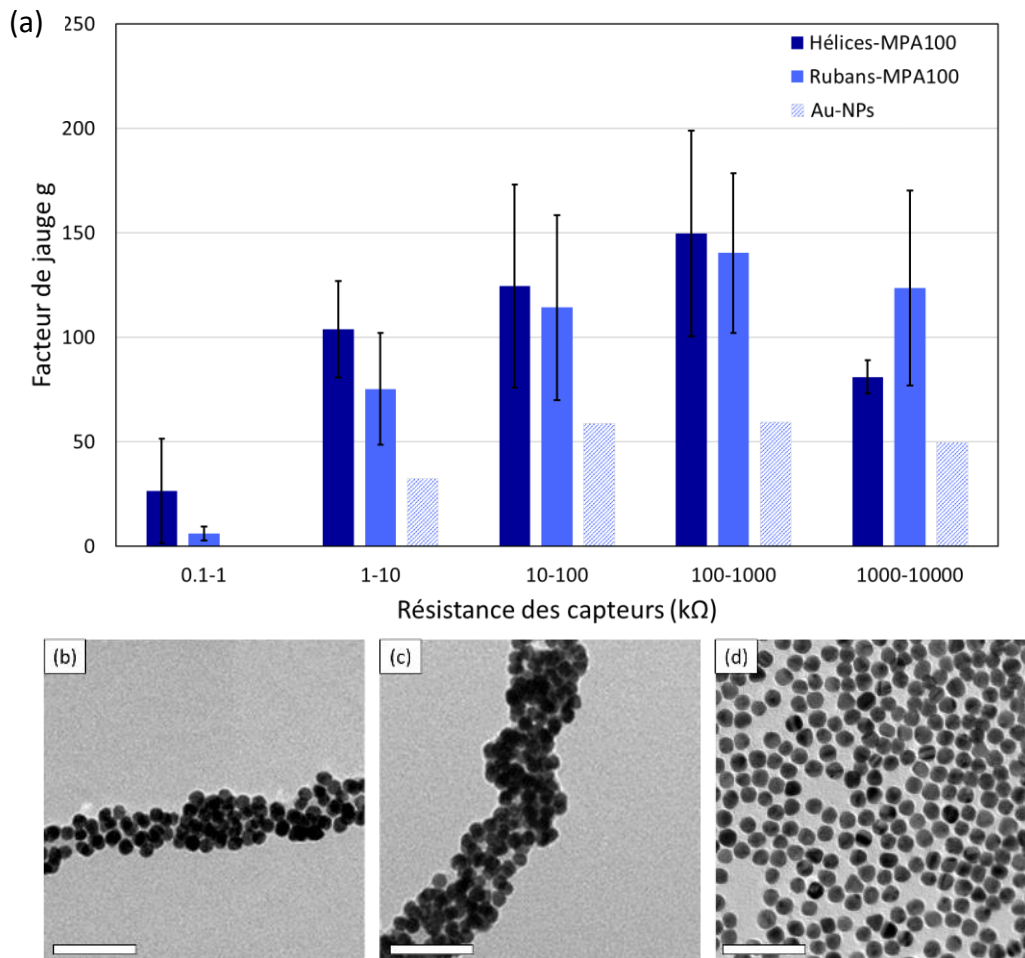


Figure 5.19 : (a) Variation du facteur de jauge en fonction de la résistance pour des nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, des nanorubans@Au-NPs-MPA₁₀₀ et des Au-NPs-MPA₁₀₀. Images TEM des (b) nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, (c) des nanorubans@Au-NPs-MPA₁₀₀ et (d) des Au-NPs-MPA₁₀₀. Barres d'échelle 100 nm.

Ces résultats montrent que l'apport de la morphologie des nanohélices ou des nanorubans permet d'améliorer la sensibilité des capteurs. Les images TEM de la Figure 5.19 montrent les différentes morphologies utilisées. Sur ces images, les nanoparticules d'or à la surface des nanohélices et des nanorubans sont déjà bien organisées et à ce stade il ne reste qu'à contrôler l'alignement des nano-objets longilignes. Cet alignement des objets entre les électrodes par DEP permet une conduction électronique selon une seule direction de l'espace, limitant les chemins de conduction transverse à la déformation. Dans le cas des Au-NPs seules, leur dépôt par évaporation d'une goutte conduit à la formation d'un film de nanoparticules à deux dimensions et dans ce cas, la conduction se fait selon toutes les directions de ce plan. Cette augmentation du nombre de chemins de conduction a pour conséquence une diminution de la sensibilité.

De plus, le greffage des Au-NPs à la surface des nanohélices ou des nanorubans permet d'obtenir une très faible distance interparticulaire par rapport au dépôt des Au-NPs seules par évaporation d'une goutte. Ainsi, la conductivité d'une ligne de nanohélices@Au-NPs est plus importante que la conductivité d'une ligne d'AuNPs. Une plus grande quantité d'AuNPs est alors nécessaire pour obtenir une résistance équivalente à celle obtenue avec des nanohélices@Au-NPs ou des nanorubans Au-NPs. En conséquence, la probabilité d'obtenir des multicouches d'AuNPs empilées augmente ce qui diminue le facteur de jauge comme expliqué lors du dépôt multicouche des nanohélices@Au-NPs.

Enfin, la différence de densité de greffage entre les nanohélices@Au-NPs et les nanorubans Au-NPs est peu évidente d'après les observations faites en TEM. Cela explique la faible différence de facteurs de jauge mesurée pour ces deux morphologies.

2.1.3. Effet de la composition de ligands des Au-NPs

Des capteurs de déformation ont été fabriqués avec différentes compositions de ligands (MPA/PEG) à la surface des Au-NPs (100/0, 75/25, 50/50) et différentes morphologies (nanorubans, nanohélices et Au-NPs seules) afin d'étudier l'influence de ces ligands sur la sensibilité des capteurs. Ici, les nanohélices@Au-NPs et les nanorubans Au-NPs sont confondus et appelés nanohélices@Au-NPs. La Figure 5.20 montre les valeurs de facteur de jauge obtenues pour des capteurs à base de nanohélices/nanorubans Au-NPs (a) et à base d'AuNPs seules (b).

Comme nous l'avons vu lors de la comparaison entre les nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, les nanorubans@Au-NPs-MPA₁₀₀ et les Au-NPs-MPA₁₀₀, on observe des valeurs de facteurs de jauge nettement supérieures pour les nanohélices@Au-NPs que pour les Au-NPs seules, quelle que soit la composition en ligands des Au-NPs. Les valeurs de facteur de jauge les plus élevées sont également obtenues pour des résistances comprises entre 10 et 1000 k Ω et les valeurs plus faibles pour des résistances très basses (< 1 k Ω) et très hautes (> 1000 k Ω). Pour les capteurs fabriqués à partir d'AuNPs seules (Figure 5.20.b), la variation du facteur de jauge en fonction de la résistance est moins importante, les valeurs les plus élevées sont comprises entre 60 et 80 et sont obtenues pour des résistances comprises entre 10 et 1 000 k Ω .

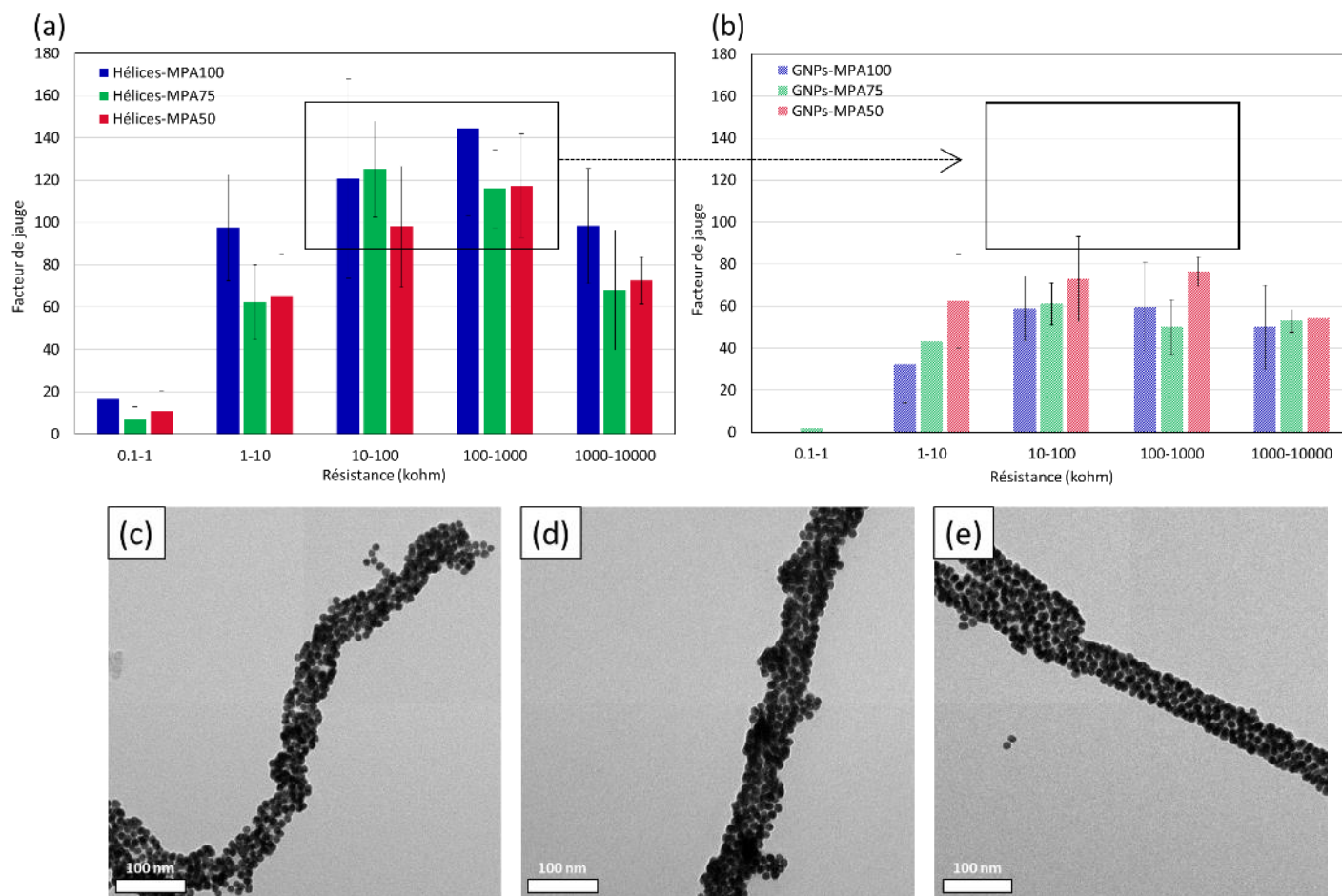


Figure 5.20 : (a) Variation du facteur de jauge des capteurs à base de nanohélices@Au-NPs pour différentes compositions de ligands sur les Au-NPs. (b) Variation du facteur de jauge des capteurs à base d'AuNPs seules pour différentes compositions de ligands sur les Au-NPs. Images TEM de nanohélices@Au-NPs pour des compositions en ligands de (c) MPA₁₀₀, (d) MPA₇₅PEG₂₅ et (e) MPA₅₀PEG₅₀. Barres d'échelle 100 nm.

Nous n'observons pas de différence notable dans le comportement des capteurs de déformation en fonction de la composition en ligands des Au-NPs. Pour rappel, le MPA et le SH-PEG-COOH sont deux ligands de tailles différentes, 0,6 nm pour MPA et 3 nm pour SH-PEG-COOH (en conformation étirée). L'ajout de différents pourcentages de PEG à la surface des Au-NPs a pour effet de réduire les problèmes d'agrégation lors des étapes d'activation et de greffage et rend la procédure plus reproductible. Cependant, les densités de greffage des Au-NPs à la surface des nanohélices sont peu différentes (Figure 5.20). Il est possible que lors de l'activation et du greffage des Au-NPs, les chaînes de PEG se trouvent en configuration champignon plutôt qu'en configuration brosse, ce qui peut réduire la portée des répulsions stériques. Il faut noter également que les pourcentages de ligands indiqués correspondent aux

pourcentages initiaux des ligands de la solution de fonctionnalisation. Or, les observations en ATR-FTIR (section 3.2.3) ont montré que le pourcentage de MPA à la surface des Au-NPs était plus important que le pourcentage nominal. Pour ces raisons, malgré la différence de taille entre les deux ligands, il semble que la variation de l'épaisseur de la couche isolante diminue peu en fonction du ratio MPA/PEG, ce qui peut expliquer la faible variation de la sensibilité en fonction de ce même ratio.

Par ailleurs l'équation (5.2) exprime la variation de la sensibilité des capteurs en fonction du diamètre des nanoparticules, de la distance interparticulaire sans déformation et de la décroissance de la conduction par effet tunnel des électrons le long des ligands organiques (β). La décroissance de la conduction par effet tunnel est déterminée par la barrière énergétique à franchir par un électron entre deux nanoparticules³⁹. De nombreux groupes ont mesuré les valeurs β des alcanes dans diverses conditions, y compris les monocouches auto-assemblées à grande échelle⁴⁰, des dispositifs à l'échelle nanométrique^{41,42}, et au niveau d'une molécule unique⁴³. Bien qu'il existe des différences dans les divers systèmes, généralement la valeur β est autour de 10 nm^{-1} . Il a été montré que pour des nanoparticules de diamètre 10 nm une variation de la distance interparticulaire sans déformation de 1 nm a une influence négligeable sur la sensibilité des capteurs. En d'autres termes, un capteur constitué d'un film de NPs de diamètre 10 nm séparées de 1 nm les unes des autres et un capteur constitué d'un film de NPs de diamètre 10 nm séparées de 2 nm les unes des autres auront des sensibilités identiques. Or les images TEM des différents greffages en fonction de la composition en ligands (Figure 5.20) montrent que nous sommes dans cette situation. En effet, la distance interparticulaire des Au-NPs greffées sur les nanohélices varie très peu, ce qui explique le faible écart de sensibilité mesuré.

2.1.4. Limite de détection des capteurs

Les capteurs de déformation doivent avoir une gamme de sensibilité et une limite de détection de la charge ou de la déformation adaptée à l'application souhaitée. Par exemple, les capteurs destinés à une application de type E-skin devraient avoir un seuil de détection moyen d'environ 0,158 grammes sur la paume et d'environ 0,055 grammes sur le bout des doigts pour

être comparables à la sensibilité de la peau humaine^{44,45}. Ainsi, pour ce type d'applications, de très faibles déformations doivent pouvoir être détectées.

Les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ et d'AuNPs-MPA₁₀₀ sont caractérisés sur un banc de déformation à trois points en cyclage avec une déformation croissante. La déformation appliquée au capteur varie de 0,002 % à 0,031 % avec un pas d'environ 0,004 % entre chaque cycle. La résistance est mesurée durant le cyclage et la variation relative de la résistance est tracée en fonction du temps sous la courbe de déformation correspondante (Figure 5.21). Les deux graphiques montrent une variation relative de la résistance croissante avec l'augmentation de la déformation appliquée. Dans le cas du capteur à base de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀, on peut voir dès le premier cycle ($\epsilon = 0,002\%$) une variation significative de la résistance ($\Delta R/R \approx 0,5\%$) avec un rapport signal sur bruit assez bon. Les cycles suivants avec une déformation supérieure résultent en une variation nette de la résistance avec un très bon rapport signal sur bruit. Le capteur à base d'AuNPs-MPA₁₀₀ présente une variation relative de la résistance plus bruitée lors du premier cycle ($\epsilon = 0,002\%$). On obtient une variation relative de la résistance significative à partir du deuxième cycle ($\epsilon = 0,005\%$) mais toujours assez bruitée. Le rapport signal sur bruit devient bon à partir du troisième cycle ($\epsilon = 0,012\%$).

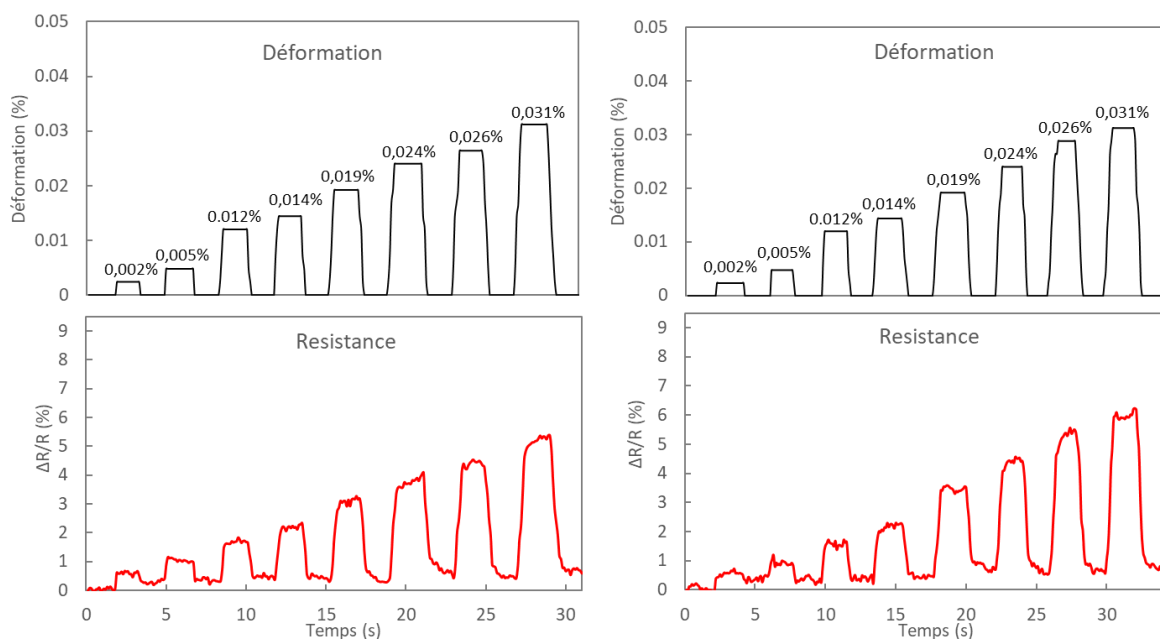


Figure 5.21 : Variation de la résistance relative (rouge) en fonction du temps en cyclage pour une déformation croissante (noir) pour des capteurs à base de (a) nanohélices@Au-NPs et de (b) Au-NPs seules.

Le seuil de détection de nos capteurs à base d'AuNPs-MPA₁₀₀ est estimé aux alentours de 0,01 % de déformation. Cette valeur est en adéquation avec les valeurs mesurées dans la littérature pour des capteurs de déformation à base de nanoparticules qui sont comprises entre 0,01 % et 0,25 % (Tableau 5.2). L'utilisation de nanohélices permet de détecter des déformations encore plus faibles que celles détectées avec les Au-NPs seules. En effet, des déformations jusqu'à 0,002 % ont pu être détectées avec un rapport signal sur bruit satisfaisant. Ce seuil de détection est environ cinq fois plus faible que les valeurs reportées jusqu'à présent à notre connaissance⁴⁵.

2.1.5. Stabilité du signal

La linéarité du signal mesuré est un paramètre important des capteurs de déformation. Les capteurs de déformation à base de nanoparticules ont une réponse linéaire pour des déformations faibles ($\epsilon < 1\%$) et une réponse exponentielle pour des déformations supérieures. Des capteurs non-linéaires rendent le procédé de calibration plus complexe et plus sensible. Généralement, les capteurs avec de fortes sensibilités ont également une forte non-linéarité et fonctionnent dans des gammes de déformation faibles. Ainsi, la fabrication de capteurs de déformation avec une large gamme de déformation, une forte sensibilité et une forte linéarité reste un défi majeur⁴⁶. Nous avons montré précédemment que les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs possédaient une sensibilité plus élevée que les capteurs à base d'AuNPs seules. Nous souhaitons à présent déterminer la linéarité du signal de ces capteurs ainsi que l'impact des nanohélices sur ce paramètre.

La Figure 5.22 montre les performances des capteurs en cyclage long. Le premier graphe (5.22a) correspond à un capteur à base d'AuNPs-MPA₁₀₀ et le second graphe (5.22b) correspond à un capteur à base de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀. La comparaison des deux permet de déterminer l'effet des nanohélices sur la stabilité et la reproductibilité du signal en cyclage. La déformation appliquée aux deux capteurs est de 0,060 % pour le premier et de 0,058 % pour le second. Ces deux valeurs sont quasi identiques et sont toutes deux dans le régime linéaire.

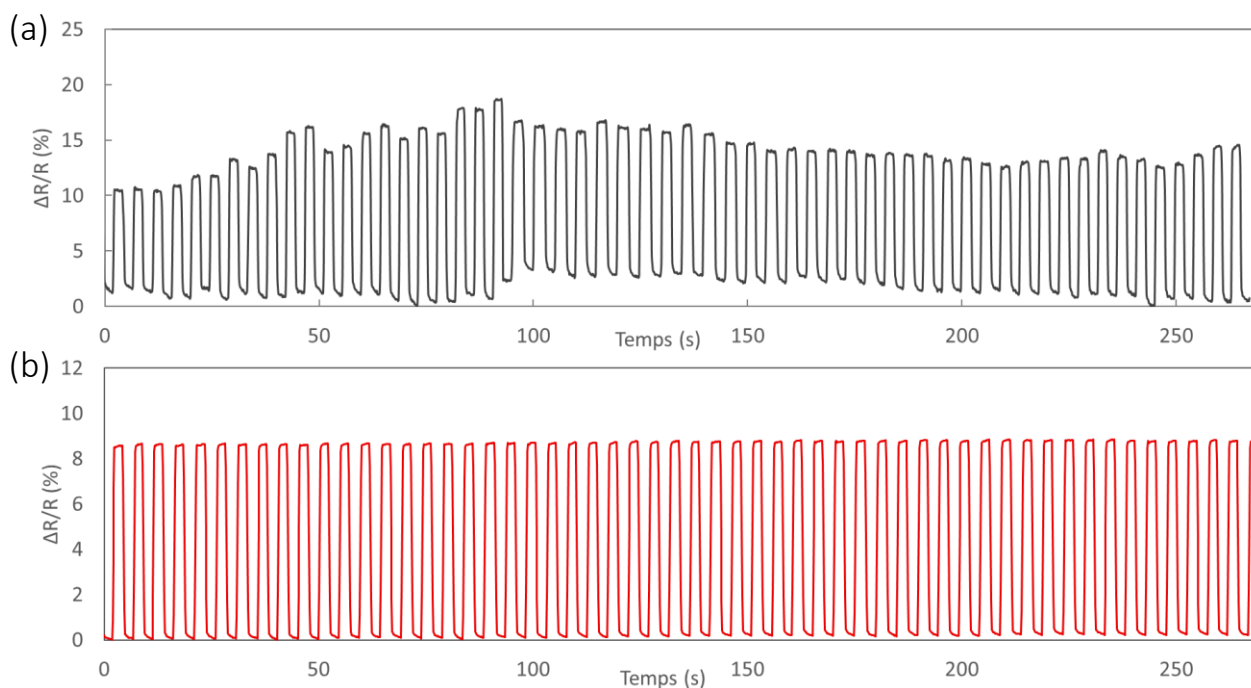


Figure 5.22 : Variation relative de la résistance en cyclage pour des capteurs (a) à base d'AuNPs seules et (b) à base de nanohélices@Au-NPs.

Le premier capteur à base d'AuNPs-MPA₁₀₀ montre un signal instable au cours du cyclage (Figure 5.22a) tandis que le capteur constitué de nanohélices@Au-NPs montre un comportement stable au cours des différents cycles de déformation (Figure 5.22.b). Le capteur constitué d'Au-NPs montre une variation relative de la résistance nominale (valeur basse) stable avec une variation inférieure à 3% entre chaque cycle (Figure 5.22.a). Cependant, la variation de la résistance lors des différents cycles de déformation montre la mauvaise stabilité du capteur. En effet, lors d'une déformation de 0,60 %, la variation relative de la résistance atteint des valeurs comprises entre 10 et 20 %. Ce comportement rend la calibration du capteur très difficile. Pour le capteur constitué de nanohélices@Au-NPs on observe un signal stable tout au long de la mesure (Figure 5.22.b). La variation de la résistance atteint pour chaque cycle une valeur comprise entre 8,3 et 8,9 % et elle revient toujours à une valeur proche de 0 % après relaxation. Même si la variation relative de la résistance est plus faible, la stabilité du signal rend le capteur beaucoup plus intéressant pour des applications où l'on souhaite obtenir une valeur exacte de la déformation car il peut être facilement calibré.

Cette variation importante du signal au cours du cyclage pour des capteurs constitués d'Au-NPs seules peut être due à une déstabilisation des assemblages de nanoparticules lors de la déformation du substrat. Ce type de signal n'a jamais été observé pour les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs, ce qui montre que l'utilisation des nanohélices permet d'apporter une stabilité aux capteurs lors de leur utilisation en cyclage.

2.1.6. Hystérésis

L'hystérésis d'un capteur de déformation est la différence de la variation relative de la résistance lorsque le capteur subit une déformation et lorsqu'il revient à son état initial. Le paramètre d'hystérésis devient important lorsque les capteurs de contrainte sont soumis à une charge dynamique ou cyclique, comme lors de l'utilisation des capteurs comme peau électronique ou pour des capteurs de pulsation cardiaque par exemple. Lorsque le phénomène d'hystérésis est trop important, des variations irréversibles de la résistance peuvent apparaître, rendant les capteurs moins performants. De façon générale, les capteurs de type capacitif présentent de meilleures performances sur ce point que les capteurs de contrainte de type résistif qui présentent systématiquement une hystérésis^{29,31,34,37}.

Nous avons donc voulu vérifier ce point important sur nos capteurs. Les Figures 5.23.a et 5.23.b représentent la variation relative de la résistance en fonction de la déformation pour les capteurs à base d'AuNPs-MPA₁₀₀ et de nanohélices@Au-NPs-MPA₁₀₀ respectivement. Le capteur constitué d'Au-NPs montre une forte hystérésis avec une différence importante de la résistance relative lorsqu'il subit une déformation et lorsqu'il revient à son état initial, tandis que dans le cas du capteur constitué de nanohélices@Au-NPs, cette différence est nettement plus faible. L'hystérésis des capteurs de déformation à base de nanoparticules est attribuée au fait que l'assemblage de nanoparticules est incapable de revenir à son état d'origine dans le temps imparti par l'échelle de temps de l'expérience en raison d'une faible interaction entre les nanoparticules et le substrat. La faible hystérésis observée pour les nanohélices@Au-NPs montre bien l'intérêt du greffage des Au-NPs sur les nanostructures de silice.

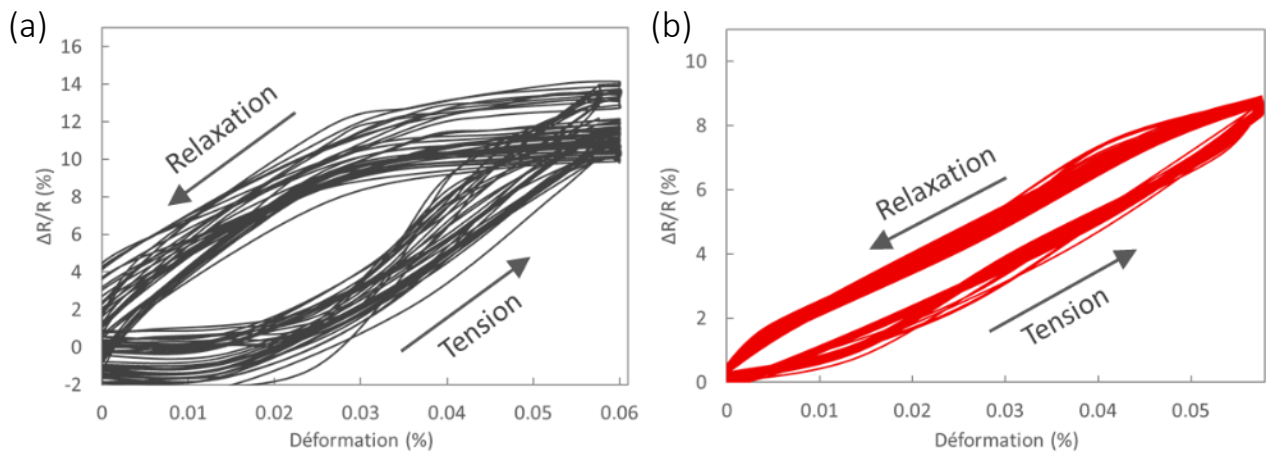


Figure 5.23 : Variation relative de la résistance en fonction de la déformation pour des capteurs (a) à base d'AuNPs seules et (b) à base de nanohélices@Au-NPs.

2.1.7. Stabilité des capteurs dans le temps

Un autre aspect important des capteurs est leur stabilité au cours du temps, permettant leur utilisation sur une longue durée. La dégradation des performances des capteurs de déformation est souvent liée à la fatigue et à la déformation plastique des substrats de type polymère ou à des fractures dans les assemblages de nanoparticules. La Figure 5.24 montre la variation relative de la résistance en réponse à plusieurs cycles de déformation constante pour un capteur à base de nanorubans@Au-NPs-MPA₅₀PEG₅₀. Le graphe (a) correspond à un test réalisé le jour même où le dépôt a été effectué, les graphes (b) et (c) ont été effectués à un mois et deux mois d'intervalle respectivement du graphe (a). Les deux premiers tests ont été réalisés avec une déformation de 0,065 % et le dernier test avec une déformation de 0,29 %. Le capteur garde une bonne réponse à la déformation au cours du temps, jusqu'à deux mois après fabrication ce qui constitue déjà une bonne stabilité. Les facteurs de jauge mesurés sont respectivement 126 ± 3 , 120 ± 3 et 115 ± 3 après fabrication, après 1 mois et après 2 mois.

Cette diminution bien que légère reste significative et doit être mieux limitée afin d'obtenir des capteurs avec une sensibilité stable sur une longue période. La stabilité des facteurs de jauge dépend de leur environnement et de leurs conditions de stockage. En effet, il a été montré que

les assemblages de nanoparticules peuvent être sensibles à l'humidité relative, cette propriété se révèle utile pour la fabrication de capteurs d'humidité ou d'autre vapeurs²⁴. Au cours de notre étude, les capteurs ont été protégés de l'humidité par un simple film adhésif permettant de créer une barrière avec l'atmosphère extérieure. Un moyen d'améliorer la stabilité des capteurs au cours du temps serait donc de développer un meilleur film anti-humidité.

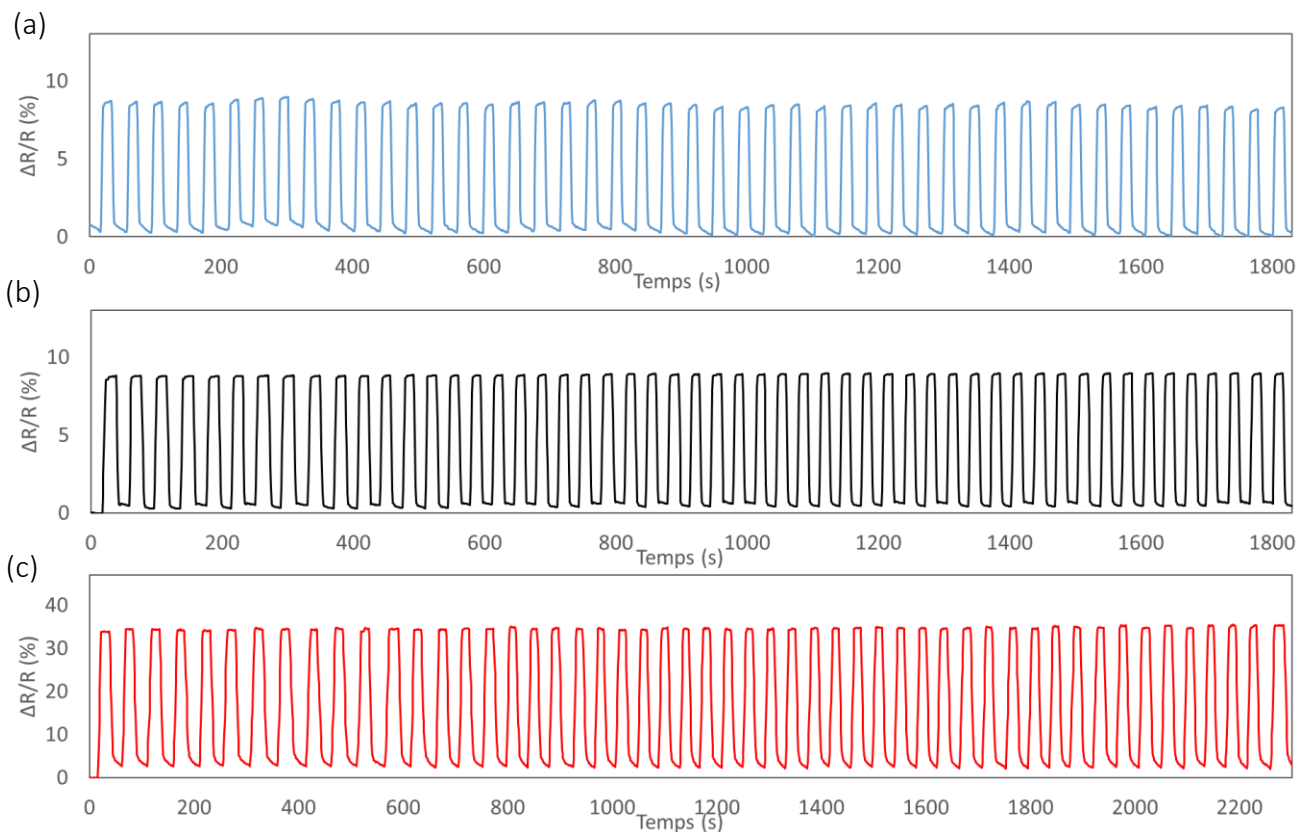


Figure 5.24 : Variation relative de la résistance en cyclage avec une déformation constante de 0,06 % pour (a) et (b) et de 0,2% pour (c) pour des capteurs à base de nanohélices@Au-NPs (a) après fabrication, (b) après 1 mois, (c) après 2 mois.

Pour conclure, les capteurs de déformation fabriqués avec des nanohélices@Au-NPs montrent un comportement stable et reproductible tout au long des essais de cyclage. De plus, la résistance électrique à vide reste stable tout au long de la mesure jusqu'à une déformation de 0,29 %. Une légère diminution du facteur de jauge a cependant été observée sur une longue période. Les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs montrent une meilleure stabilité de la résistance et une meilleure reproductibilité du signal. De plus, l'utilisation de nanohélices permet de détecter des déformations plus faibles que les capteurs à base d'Au-NPs seules et à réduire l'hystérésis des capteurs.

2.2. Mesure des performances des capteurs sous forte déformation

Dans le cas d'une conduction par effet tunnel, la résistance électrique entre deux nanoparticules dépend de façon exponentielle de la distance qui les sépare. Le facteur de jauge (g) est calculé à partir de la relation donnée précédemment :

$$\frac{\Delta R}{R} = e^{g\varepsilon} - 1 \quad (5.6)$$

Où R est la résistance du capteur sans déformation, ΔR représente la différence entre la résistance initiale sans déformation et la résistance mesurée sous une déformation ε .

Tous les capteurs n'ont pas été caractérisés à forte déformation ($> 0,5\%$) en raison de la possibilité de la déstabilisation des nanoparticules ou des nanohélices pouvant causer des déformations irréversibles. Les tests à forte déformation ont été réalisés pour des capteurs fabriqués à partir de dépôts multicouches avec une résistance comprise entre 1 et 1000 k Ω . Dans cette partie, les capteurs sont collés sur un substrat en PET d'épaisseur 0,8 mm pour pouvoir atteindre des déformations plus importantes.

La Figure 5.25 montre l'allure typique de la résistance mesurée lors des trois étapes successives : la déformation (a), la relaxation lente (b) et le retour à l'équilibre (c). La première partie est l'étape de déformation, la pointe supérieure réalise une déformation du substrat avec une vitesse constante de 10 mm/min jusqu'à une déformation finale de 700 %. On observe bien une variation exponentielle de la résistance en fonction du temps, caractéristique des capteurs à base de nanoparticules. La deuxième partie (b) correspond à la relaxation progressive du capteur. Au départ, le capteur est à son maximum de déformation et la pointe se retire à une vitesse constante 5 mm/min jusqu'à ne plus être en contact avec le capteur ($t = 12$ min) On observe une diminution exponentielle en fonction du temps. Enfin la dernière partie correspond à la variation de la résistance pour un capteur au repos, après avoir subi une forte déformation (c). Cette dernière partie nous permet d'estimer le temps nécessaire au capteur pour retrouver sa résistance de départ. Nous pouvons constater que la résistance du capteur après la déformation ($R = 805$ k Ω à $t = 12$ min) est largement supérieure à la résistance de départ ($R = 413$ k Ω), puis elle diminue très lentement vers sa valeur initiale. Ici, après avoir laissé

le capteur 15 minutes au repos, la résistance ne revient pas à sa valeur de départ et la variation relative de la résistance est de 77 %, ce qui reste une valeur très élevée. Ce capteur a ensuite été laissé au repos 24 h et la résistance était alors de 600 k Ω soit une variation relative par rapport à la résistance de départ ($R = 805$ k Ω) de 45 %.

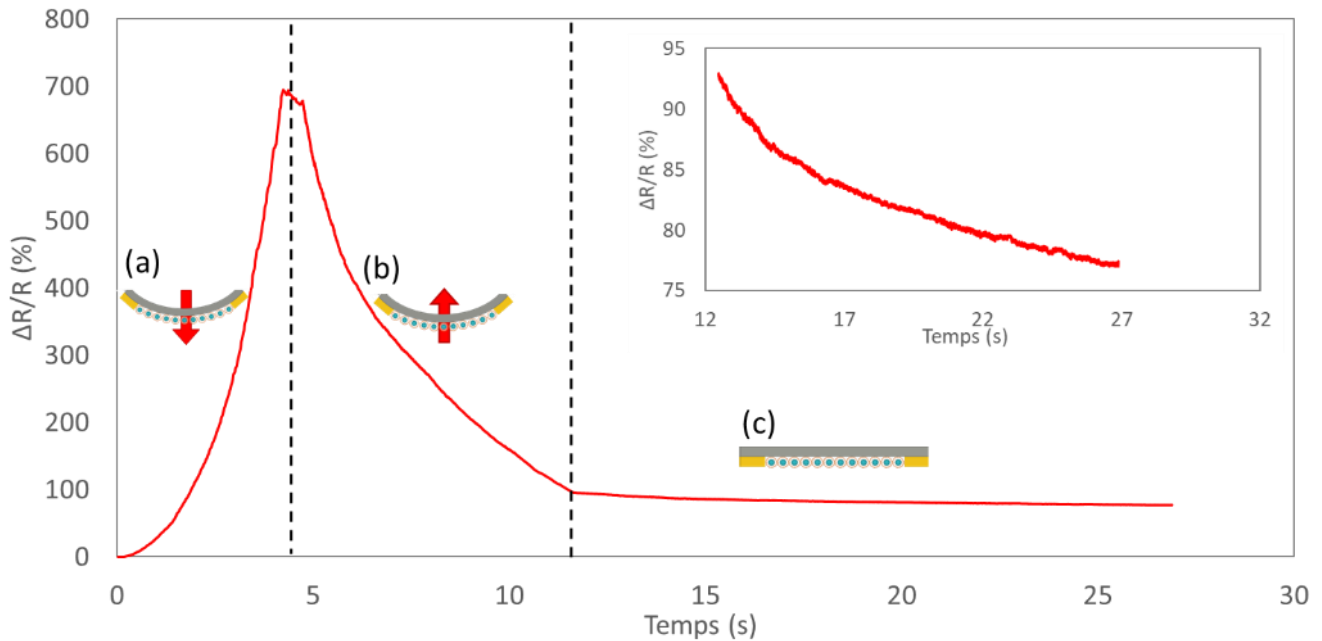


Figure 5.25 : Variation de la résistance d'un capteur à base de nanohélices@Au-NPs au cours du temps pour une déformation maximale $\epsilon = 1,5$ %.

Ainsi, une forte déformation de nos capteurs cause un changement de la résistance qui semble irréversible. Ce changement de résistance est dû à une réorganisation des nano-objets entre les électrodes qui a pour conséquence la rupture des chemins de percolation entre les électrodes et se traduit par une augmentation de la résistance. La rupture des chemins de percolation peut être due à la séparation de deux nanohélices@Au-NPs en contact avant la déformation ou bien à la rupture d'une nanohélices@Au-NPs. Dans les deux cas, cela montre que les propriétés de flexibilité apportées par les nanohélices sont efficaces seulement sur de faibles déformations.

En conclusion, les capteurs obtenus à base de nanohélices@Au-NPs montrent des comportements similaires aux capteurs à base de nanoparticules dans la littérature. Les résultats obtenus pour des faibles déformations sont proches des meilleurs résultats présentés dans la littérature. Les capteurs présentent une excellente reproductibilité du signal avec une

faible hystérésis permettant une calibration facile et efficace. L'utilisation de nos capteurs de déformation à haute déformation se heurte au problème de non linéarité et au retour à l'équilibre de la résistance qui se fait très lentement ce qui limite leur utilisation dans ce domaine. La technologie à base de nanohélices@Au-NPs permet d'avoir de très bons résultats jusqu'à environ 0,5 % de déformation. Au-delà, on entre le domaine des capteurs hautement extensibles qui reposent sur des technologies de fabrication très différentes à base de composite d'élastomère et de charges conductrices (Tableau 5.2). Enfin, les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs sont stables au cours du temps, une légère diminution d'environ 7% de la sensibilité a été observée sur 3 mois. Cette diminution peut-être facilement contrôlée avec une étude plus approfondie sur l'encapsulation des capteurs.

3. Capteurs de déformation transparents à base de nanohélices@ATO

3.1. Dépôt des nanohélices@ATO et contrôle de la résistance

Dans l'objectif de fabriquer des capteurs de déformation transparents, nous avons effectués des premiers essais de fabrication de capteurs de déformation à base de nanohélices@ATO. Comme pour les nanohélices@Au-NPs, les nanohélices@ATO ont été déposées par DEP. Les nanohélices@ATO déposées sont celles obtenues par interaction électrostatique entre les nanohélices et les nanoparticules d'ATO. Elles sont dispersées dans l'eau à une concentration de 0,1 mg/mL. Une goutte de la suspension est déposée sur le substrat avec les électrodes préfabriquées (distance inter-électrodes = 3 μm), un courant alternatif d'amplitude 5 mV et de fréquence 35 kHz est appliqué aux bornes des électrodes. L'efficacité du dépôt est vérifiée dans un premier temps par la mesure de la résistance après un rinçage à l'éthanol et un recuit de 10 s à 50 °C. Les Figures 5.26.a et 5.26.b représentent les images MEB de deux capteurs obtenu pour un et trois dépôts de 5 min respectivement.

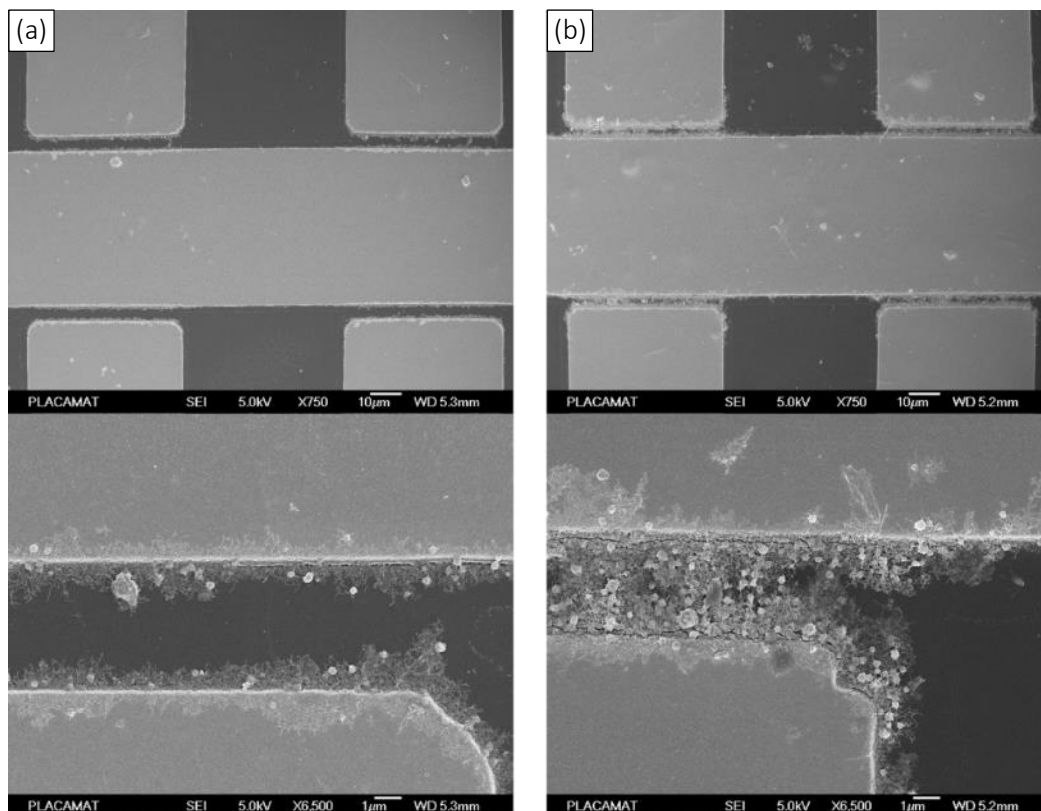


Figure 5.26 : Images MEB des dépôts de nanohélices@ATO par DEP (a) et (b) après un dépôt de 5 min, (b) et (c) après trois dépôts de 5 min dans l'eau.

L'observation des capteurs en MEB permet de confirmer que la DEP est efficace pour le dépôt des nanohélices@ATO. Le premier capteur réalisé avec un seul dépôt montre que le dépôt des nanohélices@ATO commence par se faire sur les bords des électrodes. Un seul dépôt de 5 minutes ne permet cependant pas d'obtenir des chemins de conduction entre les deux électrodes, les nanohélices@ATO restent localisées sur les bords des électrodes. En revanche, le capteur fabriqué avec trois dépôts de 5 minutes montre une quantité suffisante de nanohélices@ATO permettant d'avoir des chemins de conduction entre les électrodes.

Le dépôt des nanohélices@ATO-NPs est cependant moins bien localisé que le dépôt des nanohélices@Au-NPs. En effet, dans le cas des nanohélices@Au-NPs, nous avons mis en avant la qualité et l'efficacité du dépôt par DEP qui se faisait uniquement dans la zone ciblée, à savoir entre les électrodes. En revanche, le dépôt des nanohélices@ATO ne se fait pas uniquement dans cette zone, mais également sur les électrodes et dans les zones non ciblées (zone où la distance inter-électrodes est de 50 μm). De plus, nous observons des agrégats de nanoparticules qui n'avaient pas été observés dans le cas des nanohélices@Au-NPs. Ici, les nanoparticules d'ATO sont maintenues à la surface des nanohélices par des interactions électrostatiques. Ces interactions sont plus faibles que les interactions covalentes qui sont à l'origine des nanohélices@Au-NPs et donc les NPs d'ATO peuvent plus facilement se détacher des nanohélices et former des agrégats lors des dépôts.

Malgré la différence de quantité de nanomatériau déposée, la résistance à vide des capteurs est de 200 M Ω dans les deux cas. Cette valeur de résistance très élevée est certainement due à la taille des NPs d'ATO de 3 nm qui ont une faible conductivité. Il a en effet été montré que lorsque la taille des nanoparticules diminue, la conductivité diminue également.⁴⁷

3.2. Caractérisation des capteurs à base de nanohélices@ATO

Comme pour les capteurs à base de nanohélices@Au-NPs, les capteurs à base de nanohélices@ATO sont caractérisés à l'aide d'un banc de flexion à trois points. Les résultats obtenus en cyclage pour un capteur à base de nanohélices@ATO_{8%} sont montrés sur la Figure

5.27. Nous avons choisi de réaliser des essais avec des nanoparticules d'ATO avec un taux de dopage nominal en antimoine à 8 % car ce sont les nanoparticules qui ont montré les meilleures propriétés de conductivité électronique. Les graphes (a), (b) et (c) représentent les comportements des capteurs en cyclage obtenus avec un dépôt, deux dépôts et trois dépôts de 5 minutes respectivement. Les trois capteurs présentent une résistance à vide d'environ 200 MΩ.

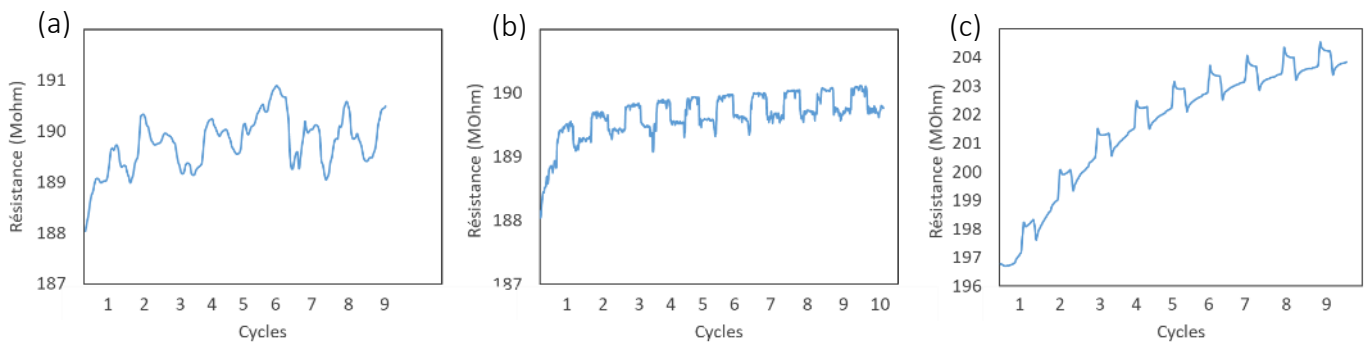


Figure 5.27 : Variation de la résistance lors d'une déformation ($\epsilon = 0,5\%$) en cyclage pour des capteurs à base de nanohélices@ATO obtenus à partir (a) d'un seul dépôt, (b) de 2 dépôts et (c) de 3 dépôts de 5 minutes chacun.

Les premiers essais de fabrication de capteurs transparents à base de nanohélices@ATONPs montrent bien un comportement de type capteur de déformation avec une variation de la résistance lors de la déformation. Pour le capteur obtenu à partir d'un dépôt de 5 min (Figure 5.27.a), on observe une variation aléatoire de la résistance lors des déformations avec un bruit très important. Le capteur obtenu à partir de deux dépôts de 5 minutes de nanohélices@ATO montre une variation de la résistance lors de la déformation avec une augmentation progressive de cette dernière. Enfin, le capteur obtenu à partir de trois dépôts montre également une variation de la résistance lors des cycles de déformation avec une réduction du bruit par rapport au capteur fabriqué avec deux cycles de DEP mais avec une variation importante de la résistance à vide du capteur au cours du temps. Ces deux capteurs présentent une sensibilité de l'ordre de 1.

La faible sensibilité des capteurs à base de nanohélices@ATO-NPs est une conséquence de la faible conductivité des nanoparticules. Tout d'abord, l'augmentation du temps et du nombre de dépôts ne permet pas de baisser la résistance des capteurs qui reste supérieure à plusieurs centaines de MΩ. Or nous avons vu pour les capteurs constitués de nanohélices@Au-

NPs, que les valeurs élevées de résistance (jusqu'à 10 M Ω) donnaient de faibles de sensibilité. Ici, les résistances sont dix fois supérieures à celles obtenues avec les nanohélices@Au-NPs ce qui peut expliquer la très faible sensibilité des capteurs. De plus, il est nécessaire de faire au minimum deux dépôts pour observer une variation de la résistance avec la déformation. Or comme le montre les images MEB de la Figure 5.26, ces dépôts résultent en des assemblages multicouches et désordonnés de nanohélices@ATO-NPs. Cela a pour conséquence l'augmentation du nombre de chemins de conduction et la formation d'une configuration 3D. L'ensemble des chemins de percolation ne se fait plus uniquement dans le plan (x,y), mais aussi dans l'espace (x,y,z). Dans ce cas, le confinement plus faible des électrons dans la configuration 3D contribue à diminuer le facteur de jauge^{22,23}.

Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la résistance électrique à vide (sans déformation) des capteurs de déformations à base de nanohélices@Au-NPs pouvait être ajustée sur une large gamme allant de quelques k Ω à plusieurs M Ω en fonction de la nature des ligands à la surface des Au-NPs et du temps ou du nombre de dépôts effectués par DEP. Les images MEB des différents dépôts montrent un alignement des nanohélices@Au-NPs localisées entre les électrodes. La conduction électrique entre les électrodes se fait par percolation de plusieurs nanohélices. Les résultats obtenus de dépôts par DEP montrent que cette technique est parfaitement adaptée à la fabrication de capteurs de déformation à base de nanomatériaux 1D car elle requiert une très faible quantité de matériaux (0,01 mg/mL) et permet de déposer les nanomatériaux spécifiquement dans la zone active.

Nous avons également réalisé des caractérisations électromécaniques de ces capteurs de déformation constitués de nanohélices@Au-NPs à l'aide d'un banc de flexion à trois points. Nous avons observé une variation exponentielle de la résistance des capteurs avec la déformation dans le domaine élastique du substrat, jusqu'à 1,5 % pour le PET. Cette variation exponentielle de la résistance est typique des capteurs de déformation à base de nanoparticules reportés dans la littérature. Ce comportement peut être intéressant pour détecter l'apparition de fissures ou de craquelures dans des matériaux, mais pose problème pour une utilisation où le capteur serait soumis à de nombreuses déformations rapides notamment à cause d'un retour très lent à la résistance à vide. Lorsque le capteur est soumis à de faibles déformations ($\epsilon < 0,5$ %), la variation de la résistance est linéaire avec une très forte sensibilité. Le capteur de déformation peut alors être caractérisé en cyclage de déformation et trouver des applications dans les écrans tactiles ou des capteurs cardiaques.

La sensibilité des capteurs varie en fonction de la résistance nominale du capteur, il existe une zone de résistance optimale entre 10 et 1000 k Ω permettant d'obtenir le meilleur facteur de jauge pouvant atteindre des valeurs comprises entre 100 et 130. La composition des ligands à la surface des Au-NPs n'a montré que peu d'influence sur la sensibilité des capteurs. En revanche, l'ajout de SH-PEG-COOH en faible quantité permet de mieux stabiliser les nanohélices@Au-NPs en solution, ce qui permet de conserver les suspensions plus longtemps.

La comparaison des capteurs de déformation à base de nanohélices@Au-NPs (Figure 5.28.a) avec des capteurs de déformation constitués d’Au-NPs seules a montré que l’utilisation de nanomatériaux 1D permettait d’améliorer la sensibilité et la stabilité des capteurs et de réduire l’hystérésis. L’amélioration de la sensibilité des capteurs est notamment due à l’alignement des nanohélices@Au-NPs entre les électrodes, ce qui contrôle et oriente les chemins de conduction. Dans cette étude, les capteurs constitués d’Au-NPs seules sont formés d’assemblage de type film 2D (Figure 5.28.b). Il serait donc intéressant de fabriquer des capteurs de déformation à base de lignes d’Au-NPs 1D (Figure 5.28.c). Cet alignement des Au-NPs peut se faire (i) par la méthode de dépôt convectif « stop and go »², (ii) soit par le dépôt d’Au-NPs seules par DEP. Cependant, la première méthode nécessite la fabrication des électrodes par lithographie après le dépôt des lignes d’Au-NPs, or la configuration particulière des électrodes utilisées dans cette étude avec une distance inter-électrodes de 3 μm dans la zone active rend les procédés de fabrication très délicats. La seconde méthode est plus envisageable, il faudrait pour cela réaliser la même étude que celle qui a été faite ici pour déterminer les paramètres de fréquence et d’amplitude du courant, la concentration de la suspension et les temps de dépôts.

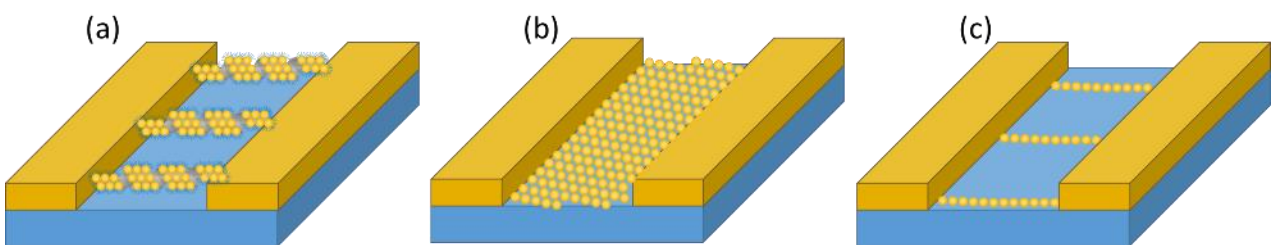


Figure 5.28 : Schéma représentatif d’un capteur de déformation constitué : (a) de nanohélices@Au-NPs, (b) d’un film d’Au-NPs à 2 dimensions et (c) de fils d’Au-NPs à une dimension.

Enfin, les premiers essais de capteurs constitués de nanohélices@ATO-NPs pour la fabrication de capteurs de déformations flexibles transparents ont montré une très faible réponse à la déformation induite, avec une sensibilité inférieure aux capteurs conventionnels. Cette faible sensibilité peut être attribuée à la faible conductivité intrinsèque des ATO-NPs qui conduit à la fabrication de capteurs avec des résistances nominales élevées.

Références

- (1) Vossmeier, T.; Stolte, C.; Ijeh, M.; Kornowski, A.; Weller, H. Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity: Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18* (11), 1611–1616. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701509>.
- (2) Farcau, C.; Sangeetha, N. M.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Ressler, L. High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly. *ACS Nano* **2011**, *5* (9), 7137–7143. <https://doi.org/10.1021/nn201833y>.
- (3) Sangeetha, N. M.; Decorde, N.; Viallet, B.; Viau, G.; Ressler, L. Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (4), 1935–1940. <https://doi.org/10.1021/jp310077r>.
- (4) Moreira, H.; Grisolia, J.; Sangeetha, N. M.; Decorde, N.; Farcau, C.; Viallet, B.; Chen, K.; Viau, G.; Ressler, L. Electron Transport in Gold Colloidal Nanoparticle-Based Strain Gauges. *Nanotechnology* **2013**, *24* (9), 095701. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/9/095701>.
- (5) Sangeetha, N. M.; Gauvin, M.; Decorde, N.; Delpech, F.; Fazzini, P. F.; Viallet, B.; Viau, G.; Grisolia, J.; Ressler, L. A Transparent Flexible Z-Axis Sensitive Multi-Touch Panel Based on Colloidal ITO Nanocrystals. *Nanoscale* **2015**, *7* (29), 12631–12640. <https://doi.org/10.1039/C5NR02043C>.
- (6) Lee, D. H.; Park, J.; Lee, J.-K.; Heo, K.; Lee, D.-J.; Lee, Y. R.; Lee, B. Y. Highly Sensitive and Flexible Strain Sensors Based on Patterned ITO Nanoparticle Channels. *Nanotechnology* **2017**, *28* (49), 495501. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9237>.
- (7) Lee, D.-J.; Kim, D. Y. Paper-Based, Hand-Painted Strain Sensor Based on ITO Nanoparticle Channels for Human Motion Monitoring. *IEEE Access* **2019**, *7*, 77200–77207. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2920920>.
- (8) Lee, W. S.; Kim, D.; Park, B.; Joh, H.; Woo, H. K.; Hong, Y.-K.; Kim, T.; Ha, D.-H.; Oh, S. J. Multiaxial and Transparent Strain Sensors Based on Synergetically Reinforced and Orthogonally Cracked Hetero-Nanocrystal Solids. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (4), 1806714. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806714>.
- (9) Gierhart, B. C.; Howitt, D. G.; Chen, S. J.; Smith, R. L.; Collins, S. D. Frequency Dependence of Gold Nanoparticle Superassembly by Dielectrophoresis. *Langmuir* **2007**, *23* (24), 12450–12456. <https://doi.org/10.1021/la701472y>.
- (10) Hermanson, K. D.; Lumsdon, S. O.; Williams, J. P.; Kaler, E. W.; Velev, O. D. Dielectrophoretic Assembly of Electrically Functional Microwires from Nanoparticle Suspensions. *Science* **2001**, *294* (5544), 1082–1086. <https://doi.org/10.1126/science.1063821>.
- (11) Krupke, R.; Linden, S.; Rapp, M.; Hennrich, F. Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (11), 1468–1470. <https://doi.org/10.1002/adma.200600134>.

- (12) Duchamp, M.; Lee, K.; Dwir, B.; Seo, J. W.; Kapon, E.; Forró, L.; Magrez, A. Controlled Positioning of Carbon Nanotubes by Dielectrophoresis: Insights into the Solvent and Substrate Role. *ACS Nano* **2010**, 4 (1), 279–284. <https://doi.org/10.1021/nn901559q>.
- (13) Krupke, R.; Hennrich, F.; Kappes, M. M.; v. Löhneysen, H. Surface Conductance Induced Dielectrophoresis of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2004**, 4 (8), 1395–1399. <https://doi.org/10.1021/nl0493794>.
- (14) Okazaki, Y.; Buffeteau, T.; Siurdyban, E.; Talaga, D.; Ryu, N.; Yagi, R.; Pouget, E.; Takafuji, M.; Ihara, H.; Oda, R. Direct Observation of Siloxane Chirality on Twisted and Helical Nanometric Amorphous Silica. *Nano Lett.* **2016**, 16 (10), 6411–6415. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02858>.
- (15) Krupke, R.; Hennrich, F.; Kappes, M. M. Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. **2003**, 301, 5.
- (16) Li, W.; Geng, X.; Guo, Y.; Rong, J.; Gong, Y.; Wu, L.; Zhang, X.; Li, P.; Xu, J.; Cheng, G.; et al. Reduced Graphene Oxide Electrically Contacted Graphene Sensor for Highly Sensitive Nitric Oxide Detection. *ACS Nano* **2011**, 5 (9), 6955–6961. <https://doi.org/10.1021/nn201433r>.
- (17) Vijayaraghavan, A.; Sciascia, C.; Dehm, S.; Lombardo, A.; Bonetti, A.; Ferrari, A. C.; Krupke, R. Dielectrophoretic Assembly of High-Density Arrays of Individual Graphene Devices for Rapid Screening. *ACS Nano* **2009**, 3 (7), 1729–1734. <https://doi.org/10.1021/nn900288d>.
- (18) Jangir, S. K.; Malik, H. K.; Saho, P.; Muralidharan, R.; Srinivasan, T.; Mishra, P. Electrical Transport and Gas Sensing Characteristics of Dielectrophoretically Aligned MBE Grown Catalyst Free InAs Nanowires. *Nanotechnology* **2019**, 30 (10), 105706. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaf840>.
- (19) Abdulhameed, A.; Yunus, N. A. M.; Halin, I. A.; Hamidon, M. N. Simulation of Dielectrophoretic Alignment for Carbon Nanotube on Indium Tin Oxide. *Materials Today: Proceedings* **2019**, 7, 593–600. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.12.012>.
- (20) Herrmann, J.; Müller, K.-H.; Reda, T.; Baxter, G. R.; Raguse, B.; de Groot, G. J. J. B.; Chai, R.; Roberts, M.; Wieczorek, L. Nanoparticle Films as Sensitive Strain Gauges. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91 (18), 183105. <https://doi.org/10.1063/1.2805026>.
- (21) Tanner, J. L.; Mousadakos, D.; Giannakopoulos, K.; Skotadis, E.; Tsoukalas, D. High Strain Sensitivity Controlled by the Surface Density of Platinum Nanoparticles. *Nanotechnology* **2012**, 23 (28), 285501. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/28/285501>.
- (22) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Amiens, C.; Ressler, L. Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (30), 14494–14499. <https://doi.org/10.1021/jp202166s>.
- (23) Müller, K.-H.; Wei, G.; Raguse, B.; Myers, J. Three-Dimensional Percolation Effect on Electrical Conductivity in Films of Metal Nanoparticles Linked by Organic Molecules. *Phys. Rev. B* **2003**, 68 (15), 155407. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.155407>.

- (24) Olichwer, N.; Leib, E. W.; Halfar, A. H.; Petrov, A.; Vossmeier, T. Cross-Linked Gold Nanoparticles on Polyethylene: Resistive Responses to Tensile Strain and Vapors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4 (11), 6151–6161. <https://doi.org/10.1021/am301780b>.
- (25) Segev-Bar, M.; Landman, A.; Nir-Shapira, M.; Shuster, G.; Haick, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5 (12), 5531–5541. <https://doi.org/10.1021/am400757q>.
- (26) Radha, B.; Sagade, A. A.; Kulkarni, G. U. Flexible and Semitransparent Strain Sensors Based on Micromolded Pd Nanoparticle–Carbon μ -Stripes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, 3 (7), 2173–2178. <https://doi.org/10.1021/am2002873>.
- (27) Lee, T.; Choi, Y. W.; Lee, G.; Pikhitsa, P. V.; Kang, D.; Kim, S. M.; Choi, M. Transparent ITO Mechanical Crack-Based Pressure and Strain Sensor. *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4 (42), 9947–9953. <https://doi.org/10.1039/C6TC03329F>.
- (28) Park, M.; Im, J.; Shin, M.; Min, Y.; Park, J.; Cho, H.; Park, S.; Shim, M.-B.; Jeon, S.; Chung, D.-Y.; et al. Highly Stretchable Electric Circuits from a Composite Material of Silver Nanoparticles and Elastomeric Fibres. *Nature Nanotech* **2012**, 7 (12), 803–809. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.206>.
- (29) Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I. Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire–Elastomer Nanocomposite. *ACS Nano* **2014**, 8 (5), 5154–5163. <https://doi.org/10.1021/nn501204t>.
- (30) Yamada, T.; Hayamizu, Y.; Yamamoto, Y.; Yomogida, Y.; Izadi-Najafabadi, A.; Futaba, D. N.; Hata, K. A Stretchable Carbon Nanotube Strain Sensor for Human-Motion Detection. *Nature Nanotech* **2011**, 6 (5), 296–301. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.36>.
- (31) Gong, S.; Lai, D. T. H.; Su, B.; Si, K. J.; Ma, Z.; Yap, L. W.; Guo, P.; Cheng, W. Highly Stretchy Black Gold E-Skin Nanopatches as Highly Sensitive Wearable Biomedical Sensors. *Advanced Electronic Materials* **2015**, 1 (4), 1400063. <https://doi.org/10.1002/aelm.201400063>.
- (32) Yan, C.; Wang, J.; Kang, W.; Cui, M.; Wang, X.; Foo, C. Y.; Chee, K. J.; Lee, P. S. Highly Stretchable Piezoresistive Graphene–Nanocellulose Nanopaper for Strain Sensors. *Advanced Materials* **2014**, 26 (13), 2022–2027. <https://doi.org/10.1002/adma.201304742>.
- (33) Xiao, X.; Yuan, L.; Zhong, J.; Ding, T.; Liu, Y.; Cai, Z.; Rong, Y.; Han, H.; Zhou, J.; Wang, Z. L. High-Strain Sensors Based on ZnO Nanowire/Polystyrene Hybridized Flexible Films. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (45), 5440–5444. <https://doi.org/10.1002/adma.201103406>.
- (34) Mattmann, C.; Clemens, F.; Tröster, G. Sensor for Measuring Strain in Textile. *Sensors (Basel)* **2008**, 8 (6), 3719–3732. <https://doi.org/10.3390/s8063719>.
- (35) Cohen, D. J.; Mitra, D.; Peterson, K.; Maharbiz, M. M. A Highly Elastic, Capacitive Strain Gauge Based on Percolating Nanotube Networks. *Nano Lett.* **2012**, 12 (4), 1821–1825. <https://doi.org/10.1021/nl204052z>.
- (36) Xu, F.; Zhu, Y. Highly Conductive and Stretchable Silver Nanowire Conductors. *Advanced Materials* **2012**, 24 (37), 5117–5122. <https://doi.org/10.1002/adma.201201886>.

- (37) Cai, L.; Song, L.; Luan, P.; Zhang, Q.; Zhang, N.; Gao, Q.; Zhao, D.; Zhang, X.; Tu, M.; Yang, F.; et al. Super-Stretchable, Transparent Carbon Nanotube-Based Capacitive Strain Sensors for Human Motion Detection. *Sci Rep* **2013**, *3* (1), 3048. <https://doi.org/10.1038/srep03048>.
- (38) Yao, S.; Zhu, Y. Wearable Multifunctional Sensors Using Printed Stretchable Conductors Made of Silver Nanowires. *Nanoscale* **2014**, *6* (4), 2345–2352. <https://doi.org/10.1039/C3NR05496A>.
- (39) McCold, C. E.; Fu, Q.; Hihath, S.; Han, J.-M.; Halfon, Y.; Faller, R.; van Benthem, K.; Zang, L.; Hihath, J. Ligand Exchange Based Molecular Doping in 2D Hybrid Molecule-Nanoparticle Arrays: Length Determines Exchange Efficiency and Conductance. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2017**, *2* (4), 440–448. <https://doi.org/10.1039/C7ME00033B>.
- (40) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (4), 1103–1169. <https://doi.org/10.1021/cr0300789>.
- (41) Wang, W.; Lee, T.; Reed, M. A. Elastic and Inelastic Electron Tunneling in Alkane Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (48), 18398–18407. <https://doi.org/10.1021/jp048904k>.
- (42) Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (43), 14287–14296. <https://doi.org/10.1021/ja046274u>.
- (43) Li, X.; He, J.; Hihath, J.; Xu, B.; Lindsay, S. M.; Tao, N. Conductance of Single Alkanedithiols: Conduction Mechanism and Effect of Molecule–Electrode Contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (6), 2135–2141. <https://doi.org/10.1021/ja057316x>.
- (44) Jones, L. A.; Lederman, S. J. *Human Hand Function*; Oxford University Press: Oxford, New York, 2006.
- (45) Segev-Bar, M.; Haick, H. Flexible Sensors Based on Nanoparticles. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 8366–8378. <https://doi.org/10.1021/nn402728g>.
- (46) Amjadi, M.; Kyung, K.-U.; Park, I.; Sitti, M. Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26* (11), 1678–1698. <https://doi.org/10.1002/adfm.201504755>.
- (47) Yuliza, E.; Murniati, R.; Rajak, A.; Khairurrijal; Abdullah, M. Effect of Particle Size on the Electrical Conductivity of Metallic Particles; Atlantis Press, **2015**. <https://doi.org/10.2991/icaet-14.2014.37>.

Conclusion et perspectives

Conclusion

L'objectif principal de ces travaux de thèse était le développement de capteurs de déformation flexibles et biocompatibles. Ces derniers sont constitués d'assemblages de nanohélices de silice et de NPs métalliques conductrices ou de NPs d'oxyde métalliques semi-conductrices, pour en améliorer certains aspects critiques tels que la sensibilité, la stabilité et la reproductibilité.

L'élaboration des capteurs s'est faite selon un protocole en trois étapes majeures comme schématisé sur la Figure 1 :

- La synthèse et la fonctionnalisation des différents nano-objets qui constitueront les éléments actifs du dispositif final.
- L'assemblage des NPs métalliques conductrices ou des NPs d'oxyde métallique à la surface des nanostructures de silice par interactions électrostatiques ou par greffage covalent, afin d'obtenir des nanomatériaux 1D conducteurs ou semi-conducteurs.
- L'alignement par diélectrophorèse des nano-objets entre des électrodes interdigitées sur un substrat flexible.

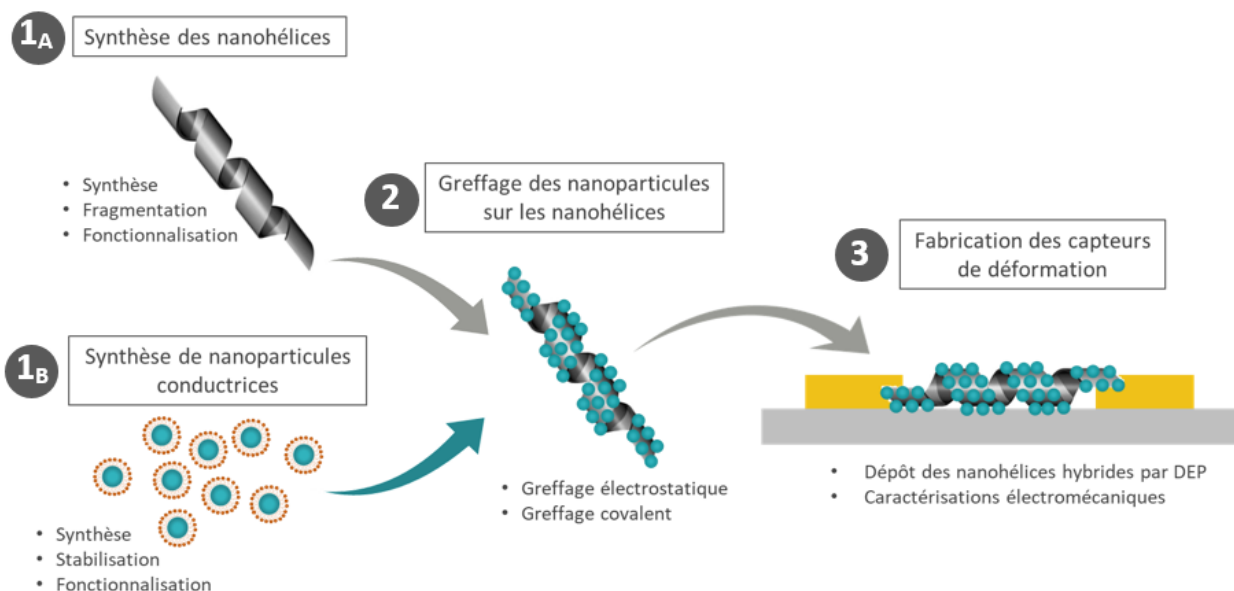


Figure 1 : Schéma représentatif du procédé de fabrication en trois étapes principales des capteurs de déformation.

Les nanohélices@Au-NPs ont été obtenues par greffage covalent des Au-NPs à la surface des nanohélices modifiées avec l'APTES. La fonctionnalisation des Au-NPs a été effectuée avec un mélange de deux ligands bifonctionnels, l'acide mercaptopropionique (MPA) et l'acide carboxylique PEG thiol (SH-PEG₇-COOH). L'utilisation du ligand SH-PEG₇-COOH en faible quantité a permis une meilleure stabilisation des Au-NPs par l'induction de répulsions stériques. La fonctionnalisation avec une solution initiale d'un mélange équimolaire de SH-PEG₇-COOH et de MPA (50/50) a permis d'obtenir le meilleur greffage des Au-NPs à la surface des nanohélices en termes de densité et d'homogénéité.

Les nanohélices@ATO-NPs sont obtenues par assemblage des ATO-NPs à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques ou par greffage covalent. Les nanoparticules ont été synthétisées avec différents taux de dopage en antimoine afin de modifier leurs propriétés de conductivité. Elles ont ensuite été stabilisées par trois méthodes différentes : (1) par changement de pH pour induire une répulsion électrostatique, (2) par l'ajout d'agents dispersants qui apportent une répulsion électrostérique et (3) la fonctionnalisation avec des ligands bifonctionnels : l'acide phosphonoacétique (PAA) et l'acide aminométhylphosphonique (AMPA). Finalement, ces ATO-NPs ont été assemblées à la surface des nanohélices. Les deux premières méthodes de stabilisation ont permis l'assemblage électrostatique des ATO-NPs à la surface des nanohélices, tandis que la fonctionnalisation des ATO-NPs a permis leur greffage covalent sur les nanohélices.

Enfin, les nanohélices décorées de nanoparticules ont été déposées par diélectrophorèse (DEP) entre des électrodes interdigitées. La DEP s'est avérée être une technique parfaitement adaptée à la fabrication de capteurs de déformation à base de nanomatériaux 1D car elle requiert une très faible quantité de matériau et permet de déposer les nano-objets spécifiquement dans la zone active. La sensibilité des capteurs varie avec la résistance nominale du capteur, il existe une zone de résistance optimale entre 10 et 1000 k Ω permettant des facteurs de jauge supérieurs à 100. La meilleure technique pour contrôler la résistance des capteurs consiste à multiplier des dépôts de courte durée. La composition des ligands à la surface des Au-NPs et la morphologie des nanostructures de silice ont peu d'influence sur la sensibilité des capteurs. La comparaison des capteurs de déformation à base de nanohélices@Au-NPs avec des capteurs de déformation à base de Au-NPs seules a montré que

l'utilisation de nanomatériaux 1D permettait d'améliorer la sensibilité et la stabilité des capteurs et de réduire l'hystérésis.

Les premiers essais de capteurs constitués de nanohélices@ATO-NPs pour la fabrication de capteurs de déformation flexibles transparents ont montré une très faible réponse à la déformation induite avec une sensibilité inférieure aux capteurs conventionnels. Cette faible sensibilité peut être attribuée à la faible conductivité intrinsèque des ATO-NPs qui conduit à la fabrication de capteurs avec des résistances nominales élevées.

L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives très prometteuses à Nanomade Lab qui souhaite proposer une solution innovante de surfaces tactiles souples.

Perspectives

Tout d'abord, pour les capteurs de déformations transparents constitués de nanohélices@ATO-NPs, la faible sensibilité obtenue provient très certainement d'une trop faible conductivité intrinsèque des nanoparticules. Lorsque la taille des cristallites diminue, la proportion d'atomes situés à la surface des grains devient importante et les propriétés de conductivité des nanoparticules diminuent. Ainsi, en augmentant la taille des nanoparticules, il est possible d'améliorer leur conductivité et d'obtenir des capteurs plus performants.

La meilleure sensibilité des capteurs de déformation constitués de nanohélices@Au-NPs par rapport à ceux constitués d'Au-NPs seules est notamment due à l'alignement des nanohélices@Au-NPs entre les électrodes qui contrôle et oriente les chemins de conduction. Il serait donc intéressant de fabriquer des capteurs de déformation à base de lignes d'Au-NPs entre les électrodes plutôt qu'un film d'Au-NPs comme ici. Cet alignement des Au-NPs peut se faire (i) par la méthode de dépôt convectif « stop and go », (ii) ou par le dépôt d'Au-NPs seules par DEP. Cependant, la première méthode nécessite la fabrication des électrodes par lithographie après le dépôt des lignes de Au-NPs, or la configuration particulière des électrodes utilisées dans cette étude avec une distance inter-électrodes de 3 μm dans la zone active rend

les procédés de fabrication très délicats. La seconde méthode est plus envisageable, il faudrait pour cela réaliser la même étude que celle qui a été faite ici avec les nanohélices@Au-NPs, pour déterminer les conditions idéales de fréquence et d'amplitude du courant, la concentration de la suspension et les temps de dépôt pour les Au-NPs seules.

Il pourrait également être intéressant de greffer des nanoparticules sur d'autres types de nanomatériaux 1D disponibles dans le commerce tels que les nanotubes de carbone. Cela pourrait tout d'abord permettre à Nanomade Lab de se procurer l'ensemble des nano-objets et d'éviter les synthèses pour se concentrer sur les étapes de fonctionnalisation, d'assemblage et de dépôt. A l'instar des nanohélices de silice, les nanotubes de carbone peuvent être fonctionnalisés par adsorption d'un polymère, ou par modification de leur surface pour pouvoir réaliser un greffage covalent des nanoparticules. De plus, les nanotubes de carbone ont déjà été utilisés dans des capteurs de déformation en raison de leurs propriétés piézorésistives. Ainsi, le greffage de nanoparticules conductrices ou semi-conductrices à la surface des nanotubes pourrait permettre de combiner l'effet tunnel des nanoparticules et l'effet piézorésistif des nanotubes.

Synthèse de nanohélices hybrides par auto-assemblage de type "bottom up" pour la fabrication de capteurs de déformation flexibles.

Les capteurs de déformation flexibles et biocompatibles constitués d'assemblages de nanoparticules (NPs) sont prometteurs pour diverses applications futures, telles que la peau électronique, les écrans tactiles flexibles ou la robotique. Le principe de ces capteurs de déformations repose sur la conduction par effet tunnel entre les NPs qui varie de façon exponentielle lorsque que le film de NPs est déformé. Cependant, la sensibilité, la reproductibilité et la stabilité de ces capteurs sont affectées par les variations d'épaisseur, de morphologie et de densité des films lors de la fabrication ou au cours de leur utilisation. L'objectif de ces travaux est de développer des capteurs de déformations basés sur l'utilisation d'assemblages de nanohélices de silice recouvertes de NPs métalliques conductrices ou de NPs d'oxydes métalliques semi-conductrices pour surmonter ces aspects critiques. Dans la première partie, des NPs d'or sont synthétisées et fonctionnalisées avec différentes compositions de ligands isolants et sont ensuite greffées à la surface des nanohélices de façon covalente. Dans la seconde partie, des NPs semi-conductrices transparentes d'oxyde d'étain dopé à l'antimoine sont synthétisées, fonctionnalisées et assemblées à la surface des nanohélices par interactions électrostatiques ou covalentes. Enfin, les différents assemblages obtenus sont déposés par diélectrophorèse entre des électrodes interdigitées sur un substrat flexible. Les propriétés de flexibilité, de sensibilité et de stabilité des capteurs fabriqué sont ensuite caractérisées à l'aide de mesures électromécaniques couplées à des observations en microscopie électronique à balayage.

Mots clés : Chimie supramoléculaire, nanomatériaux, effet tunnel, capteur de déformation, électronique flexible.

Bottom-up self-assembly of hybrid nanohelices towards the fabrication of flexible strain sensors.

Flexible and biocompatible strain sensors based on nanoparticle (NPs) assemblies show great potential for various future applications, such as electronic skin, flexible touch screens, and robotics. The high sensitivity of such strain sensing devices is due to the exponential dependence of the tunnel resistance on the distance between adjacent NPs, which is altered by the strain. However, the sensitivity, reproducibility and stability of these sensors are affected by variations in thickness, morphology and density of the films during manufacture or during their application. The objective of this work is to develop strain sensors based on assemblies silica nanohelices covered with conductive metallic NPs or semiconducting metal oxide NPs to overcome these critical aspects. In the first part, gold NPs are synthesized and functionalized with different compositions of insulating ligands and are further grafted on the surface of nanohelices with a covalent bond. In the second part, transparent semiconducting NPs of antimony-doped tin oxide are synthesized, functionalized and assembled on the surface of nanohelices by electrostatic or covalent interactions. Finally, the various assemblies obtained are deposited by dielectrophoresis between interdigitated electrodes on a flexible substrate. The flexibility, sensitivity and stability properties of the sensors are then characterized by electromechanical measurements coupled with scanning electron microscopy observations.

Keywords: Supramolecular chemistry, nanomaterials, tunnelling effect, strain sensor, flexible electronic.
