



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Nanophysique

Présentée et soutenue par

Nicolas Decorde

Le Jeudi 06 Février 2014

Titre :

Développement de jauges de contrainte à base de nanoparticules colloïdales -
Application à la réalisation de surfaces tactiles souples.

Ecole doctorale :

Sciences de la matière (SDM)

Unité de recherche :

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (UMR5215)

Directeurs de Thèse :

RESSIER Laurence, Professeur des universités, INSA (Toulouse)

VIALLET Benoît, Maître de conférences, INSA (Toulouse)

Jury

VIEU Christophe, Professeur des universités, INSA (Toulouse) - (Président)
CALAME Michel, Senior scientist, Université de Bâle (Bâle - Suisse) - (Rapporteur)
PEYRADE David, Chargé de recherche, LTM (Grenoble) - (Rapporteur)
LACAZE Emmanuelle, Directeur de recherche, INSP (Paris) - (Examineur)
VIAU Guillaume, Professeur des universités, INSA (Toulouse) - (Invité)

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit de thèse a été réalisé à l'interface entre le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets et la société Nanomade Concept, dont je remercie les directeurs respectifs Bruno Chaudret et Lionel Songeon pour m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse.

Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance envers l'ensemble des membres de mon jury de thèse : mes deux rapporteurs Michel Calame, senior scientist de l'université de Bâle et David Peyrade, chargé de recherche au Laboratoire des Technologies pour la Microélectronique de Grenoble et mes examinateurs Christophe Vieu, professeur des Universités de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse et président du jury, Emanuelle Lacaze, directeur de recherche à l'Institut des Nano Sciences de Paris, ainsi que Guillaume Viau professeur des Universités de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse pour avoir accepté d'évaluer mon travail et avoir partagé leurs impressions et leurs connaissances avec moi.

Je remercie infiniment ma directrice de thèse Laurence Ressler, responsable de l'équipe Nanotech du LPCNO pour son soutien et pour m'avoir fait partager son expérience et sa rigueur scientifique pour mener à bien ces travaux. Son accompagnement tout au long de ces trois années de thèse m'aura été très bénéfique aussi bien sur le plan scientifique que d'un point de vue personnel. Je remercie également mon co-directeur de thèse Benoit Viallet avec qui j'ai beaucoup appris grâce à ses conseils dans de nombreux domaines, notamment en physique, mécanique, électronique ...

Je voudrais remercier toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail en commençant par Sangeetha avec qui j'ai interagi pour toutes les synthèses de nanoparticules qu'elle a mis au point et pour m'avoir montré certaines méthodes de synthèse de nanoparticules. Un merci chaleureux également à Jérémie pour les nombreuses discussions sur la conduction dans les assemblées de nanoparticules, ses idées et surtout pour le virus des systèmes à base de microcontrôleurs qu'il m'a transmis! Je remercie également Cosmin qui a été mon « guide » lors de ma première année de thèse, en me montrant les bases des jauges à « nanoparticules » et de l'assemblage convectif. Merci également à Héléna pour ses conseils lors de mes débuts en tant que doctorant.

Je tiens à remercier tous les membres de la société Nanomade que j'ai vu s'agrandir petit à petit, en commençant par les plus anciens Marie-Laure, Faouzy, Céline, Fabrice et puis les petits nouveaux Richard et Arnaud, avec qui j'ai partagé de nombreux weekly. Merci pour leur collaboration qui a permis de réaliser des premiers démonstrateurs de surfaces tactiles. Je remercie également tous les membres du LPCNO dont la force majeure est l'interdisciplinarité qui a donné lieu à de belles collaborations au cours de ces travaux, en particulier grâce à Guillaume Viau responsable de l'équipe de Chimie.

J'aimerais également remercier Etienne et Régis, les doctorants, puis post doctorants de l'équipe Nanotech pour avoir été des exemples pour moi. Merci pour tout, les discussions scientifiques, les blagues de Régis, les soirées jeux d'Etienne et leur bonne humeur générale. Je remercie sincèrement les autres doctorants ou ex-doctorants de l'équipe Nanotech : Eric, Pierre, Ke pour tous les bons moments passé ensemble au labo et en dehors. Une pensée particulière à ceux qui vont continuer ces travaux, Lucas et Mélanie, bonne chance à vous, la suite est entre de bonnes mains. Merci aussi à Samuel, mon ex-binôme puis collègue de travail que j'ai connu en arrivant sur Toulouse, il y a maintenant 8 ans. Merci à tous les doctorants du labo pour les bons moments passés et en particulier ceux avec qui j'ai commencé Anaïs, Charbel, Damien, Héroïse, Pierre.

J'aimerais finalement remercier tous les enseignants avec qui j'ai pu interagir lors des séances de TP en commençant bien sûr par Michel, le chef des TP de première année. Merci à Pascal, Catherine, Patrick et surtout Jean-Luc pour ses conseils techniques.

Enfin, un grand merci à mes parents, ce sont finalement eux qui ont le plus contribué à ma réussite et je leur suis extrêmement reconnaissant de m'avoir toujours soutenu. Et pour finir, je remercie tout particulièrement Allison, qui a eu la patience de partager mon quotidien pendant ces années et qui a su faire preuve d'un grand sens d'adaptation en toutes circonstances.

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »

Albert Einstein

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Colloïdes : synthèse, assemblage et élaboration de capteurs résistifs...	3
A. Les suspensions colloïdales	4
B. Etat de l'art des techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces	14
C. Etat de l'art des capteurs résistifs à base de nanoparticules colloïdales	28
Chapitre II : Elaboration des jauges de contrainte à nanoparticules	43
A. Synthèse chimique des nanoparticules	44
B. Assemblage convectif des nanoparticules	49
C. Adressage électrique de l'assemblée de nanoparticules par lithographie stencil	70
Chapitre III : Caractérisations des jauges de contrainte à nanoparticules	77
A. Caractérisations électriques des jauges de contrainte à vide	78
B. Caractérisations électro-mécaniques fonctionnelles des jauges	87
C. Nano-caractérisations par SAXS et GISAXS	103
Chapitre IV : Elaboration de surfaces tactiles flexibles <i>FlexiTouch</i>	127
A. Etat de l'art des surfaces tactiles	128
B. La technologie <i>Flexitouch</i>	137
Conclusion	157
Annexe A : Copie des travaux et communications	161

Introduction

Au croisement de la physique, la chimie et la biologie, les nanotechnologies sont un ensemble de techniques permettant la conception, l'élaboration et la caractérisation de structures et de dispositifs aux dimensions nanométriques. Elles attirent la curiosité des scientifiques depuis une vingtaine d'années car les nano-objets possèdent, par rapport aux matériaux massifs, des propriétés électroniques, mécaniques, optiques, magnétiques... tout à fait originales qui sont à l'origine de progrès remarquables dans des domaines aussi variés que la nano-optique, la nano-électronique, le nano-magnétisme, la catalyse chimique ou le marquage biologique...

Les multiples techniques développées pour fabriquer des nano-objets sont communément différenciées selon deux approches. La première, appelée approche « top-down », consiste à structurer la matière à partir de l'état massif pour réduire les dimensions jusqu'à l'échelle nanométrique. Citons quelques techniques issues de la microélectronique qui ont permis de descendre à l'échelle nanométrique comme la photolithographie par ultra-violet, la lithographie par rayons X ou encore la lithographie électronique. Cependant, malgré les évolutions incontestables permises par ces techniques en termes de résolution et de densité, les équipements requis pour les mettre en œuvre demandent des investissements de plus en plus lourds, qui ne sont pas toujours envisageables.

Par opposition à cette approche « top-down » qui est historiquement à l'origine des nanotechnologies et reste encore largement majoritaire, une approche « bottom-up », plus récente, utilise des briques de base (atomes, molécules ou agrégats d'atomes) qui s'auto-organisent pour former des structures de taille nanométrique. Cette autre approche a largement été inspirée par les travaux de la communauté scientifique en chimie, permettant de synthétiser entre autres des nanoparticules colloïdales de nature, géométrie et fonctionnalisation surfacique diverses, et ce à moindre coût.

De nombreux travaux dans la littérature sont dédiés à l'étude des propriétés intrinsèques de ces nanoparticules colloïdales de manière individuelle ; d'autres s'intéressent aux propriétés collectives d'assemblées de colloïdes, par exemple en utilisant ces briques élémentaires pour réaliser la zone active de nouvelles générations de capteurs.

En parallèle, de nombreuses techniques ont été développées pour assembler ces colloïdes en suspension dans un solvant sur des surfaces solides. Toutes ces techniques d'assemblage mettent en œuvre des interactions spécifiques entre les nanoparticules et la surface d'accueil (interactions capillaires, chimiques, électriques, magnétiques,...) qui, en surpassant les autres interactions présentes en suspension, permettent d'aboutir à un assemblage des colloïdes sous forme de films continus ou sous forme localisée sur des zones spécifiques d'une surface.

Les activités de l'équipe *Nanotech* du Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-Objets (LPCNO), dirigée par Laurence Ressler, s'inscrivent dans ce contexte et tentent de répondre à ces différents enjeux. En effet, cette équipe développe diverses techniques d'assemblage dirigé de colloïdes sur des surfaces rigides ou flexibles et exploite les propriétés électroniques et optiques de ces assemblées de nano-objets pour élaborer des nano-dispositifs fonctionnels. En particulier, elle a développé ces dernières années des jauges de contrainte résistives à base de nanoparticules, en tirant parti de son expertise en assemblage convectif.

En 2010, l'équipe *Nanotech* du LPCNO et la société Nanomade Concept ont posé un brevet sur le concept innovant de surfaces tactiles souples réalisées à partir d'une matrice de ces jauges de

contrainte à nanoparticules. C'est dans le cadre de cette collaboration que cette thèse CIFRE s'est déroulée, à l'interface entre les deux entités.

Ces travaux de thèse ont porté sur le développement, l'optimisation et la caractérisation de ces jauges de contrainte résistives à nanoparticules. L'objectif final était de valider leur utilisation en tant que briques élémentaires pour la réalisation de surfaces tactiles souples.

Le présent manuscrit, détaillant les travaux réalisés, est composé de 4 chapitres :

Le premier chapitre présente un état de l'art des principales techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces avant de détailler les différents capteurs résistifs tirant parti des phénomènes de conduction dans les assemblées de nanoparticules.

Le second chapitre détaille le procédé que nous avons développé pour élaborer des jauges de contrainte à nanoparticules. L'interaction forte entre physiciens et chimistes au sein du LPCNO a permis de synthétiser des nanoparticules colloïdales d'or dédiées qui sont présentées dans ce chapitre. La méthode mise en œuvre pour l'assemblage de ces nanoparticules, variante de l'assemblage convectif, est ensuite détaillée. Enfin, la dernière partie de ce chapitre décrit l'étape d'adressage électrique des assemblées de nanoparticules réalisées, conduisant aux capteurs finaux.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des jauges de contrainte élaborées. Les caractéristiques électriques de nos jauges sans déformation sont présentées dans un premier temps avant de détailler les caractéristiques fonctionnelles de ces capteurs et de les comparer à l'existant. Des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles sont enfin présentées dans le but de faire le lien entre les caractéristiques macroscopiques des jauges et les phénomènes physiques impliqués à l'échelle des nanoparticules.

Finalement, le dernier chapitre est dédié à la réalisation de surfaces tactiles souples à partir d'une matrice de jauges de contrainte à nanoparticules. Notre technologie baptisée *Flexitouch* est présentée ainsi que les premiers prototypes réalisés.

Chapitre I : Colloïdes : synthèse, assemblage et élaboration de capteurs résistifs

Sommaire

A.	Les suspensions colloïdales.....	4
I.	Généralités	4
1.	Définition.....	4
2.	Dispersion en taille	5
3.	Concentration	5
4.	Stabilité.....	6
5.	Mouvement brownien des nanoparticules	10
6.	Forces gravitationnelles	11
II.	Synthèse chimique de colloïdes	12
1.	Principe.....	12
2.	Synthèse de colloïdes métalliques	13
B.	Etat de l'art des techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces.....	14
I.	Assemblage de nanoparticules colloïdales sous forme de film	14
1.	Assemblage par électrophorèse	14
2.	Assemblage par affinité chimique	15
3.	Assemblage par sédimentation	16
4.	Assemblage par forces de capillarité	17
II.	Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales.....	21
1.	Structuration chimique du substrat	21
2.	Structuration électrique du substrat	22
3.	Structuration topographique du substrat	24
III.	Bilan des techniques d'assemblage de nanoparticules colloïdales sur des surfaces.....	27
C.	Etat de l'art des capteurs résistifs à base de nanoparticules colloïdales	28
I.	Capteurs d'espèces chimiques	28
1.	Capteurs d'espèces chimiques en phase gazeuse.....	28
2.	Capteurs d'espèces chimiques en suspension	29
II.	Biocapteurs	30
III.	Photo-détecteurs.....	31
IV.	Capteurs de température	32
V.	Jauges de contrainte	33
D.	Conclusion et positionnement de ces travaux.....	35
	Bibliographie du chapitre I	36

Grâce à leur taille nanométrique, les nanoparticules colloïdales présentent des propriétés physiques étonnantes qui diffèrent des matériaux massifs. Depuis les années 90, ces propriétés sont étudiées dans des domaines scientifiques très divers. Citons à titre d'exemple les études de l'interaction des ondes lumineuses ou des plasmons avec des assemblées de nanoparticules¹, des mesures de confinement quantique² ou de conduction tunnel entre des nanoparticules^{3,4}, ou encore des réactions de catalyse tirant parti de la très grande surface d'interaction disponible dans un volume réduit^{5,6}... Au-delà de la mise en évidence et de la compréhension de ces propriétés spécifiques des colloïdes, certains les ont exploitées pour réaliser des dispositifs fonctionnels tels que des capteurs innovants par exemple.

Après avoir défini ce que sont les nanoparticules colloïdales et leurs principales caractéristiques, nous présenterons dans ce chapitre les principales techniques développées dans la littérature pour assembler ces colloïdes, dispersés dans des solvants, sur des surfaces solides. Cette étape est cruciale pour étudier les propriétés des colloïdes et les intégrer dans des dispositifs fonctionnels. Finalement, nous nous intéresserons aux travaux de recherche qui utilisent des nanoparticules colloïdales pour réaliser des capteurs résistifs tirant parti des propriétés électriques d'assemblées de nanoparticules pour remonter à la quantification d'un stimulus extérieur.

A. Les suspensions colloïdales

I. Généralités

1. Définition

Une dispersion colloïdale est constituée au minimum de deux phases : une phase dispersée et une phase de dispersion, qui peuvent toutes les deux être solides, liquides ou gazeuses^{7,8}. Il existe différents types de dispersions colloïdales, les plus courantes sont les suspensions colloïdales (constituées de particules solides dispersées dans un milieu liquide) et les émulsions (particules liquides dispersées dans un autre liquide non miscible avec le premier). Dans ce manuscrit et les sections qui suivent, nous nous intéresserons uniquement aux suspensions colloïdales.

Par convention, un colloïde est un objet en suspension dans un solvant qui a au minimum une de ses dimensions qui est comprise entre 1 nm et 1 μ m. Cependant, cette gamme de taille peut varier en fonction de la masse volumique du matériau constituant la phase dispersée et peut être étendue jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres pour certains matériaux légers sur lesquels l'influence de la gravité est négligeable. Lorsqu'une ou plusieurs des dimensions des particules est comprise entre 1 et 100 nm, on parle alors de nanoparticule.

La forme et la nature des objets solides en suspension dans un solvant peuvent être variées. Les composants de la phase dispersée peuvent être par exemple des nanoparticules d'or ou de silice ou des nanotubes de carbone ou encore des particules plus grosses telles que les microsphères de polystyrène. Les macromolécules telles que les dendrimères, les protéines ou les molécules d'ADN et les entités biologiques telles que les cellules, les virus et les bactéries en suspension dans un milieu liquide sont également considérées comme des colloïdes. Quelques exemples de systèmes colloïdaux sont représentés en fonction de leurs gammes de taille sur la Figure 1(a). Dans le cadre de ces travaux, nous nous intéresserons à un seul type d'objets, les nanoparticules en suspension. Ces nano-objets sont constitués d'un amas d'atomes généralement entouré par des molécules appelées ligands (Figure 1(b)).

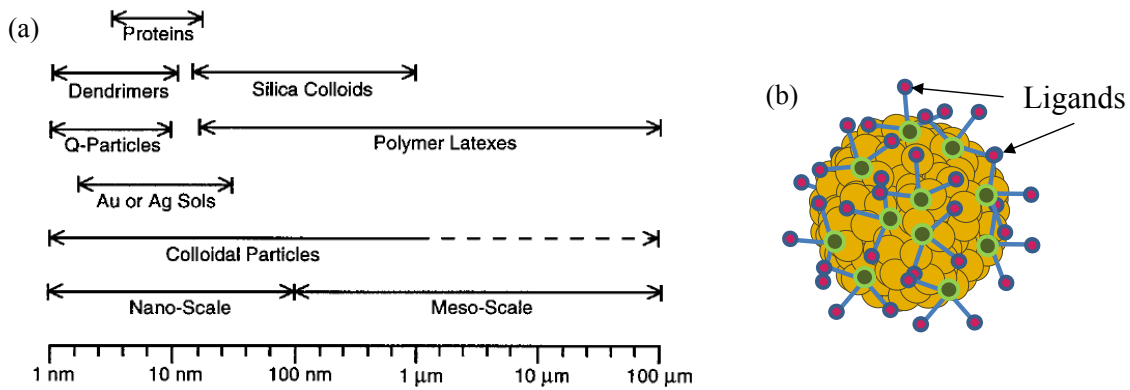


Figure 1 : (a) Quelques exemples de suspensions colloïdales et leurs gammes de taille caractéristiques⁹. (b) Schéma d'une nanoparticule constituée d'un amas d'atomes, elle est protégée en surface par une couche de ligands.

Notons que, selon les méthodes de synthèse utilisée, la taille, la forme ou encore le solvant des nanoparticules peut varier. Il est ainsi possible, par exemple, de synthétiser des nanoparticules d'or sphériques¹⁰, ou des nano-fils d'or¹¹ ou encore des nano-étoiles d'or¹².

2. Dispersion en taille

Les systèmes colloïdaux sont généralement polydispersés ce qui signifie que la taille (et/ou la forme) des particules au sein de la suspension colloïdale varie.

La Figure 2 représente un exemple d'histogramme donnant la dispersion en taille de colloïdes d'or en suspension aqueuse. Cet histogramme montre pour un diamètre Φ_i de nanoparticule donné, la fréquence correspondante f_i , avec $f_i = N_i/N_{tot}$, où N_i est le nombre de particules ayant un diamètre Φ_i et N_{tot} est le nombre total de particules⁸. Le rapport entre l'erreur commise sur le diamètre moyen et le diamètre moyen des particules (Δ/Φ) est couramment employé pour décrire le degré de monodispersité d'une suspension colloïdale. De manière générale, une suspension est considérée comme monodisperse dès une dispersion inférieure à 10%.

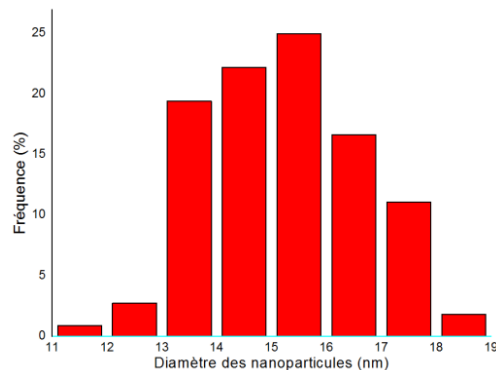


Figure 2 : Histogramme de distribution en taille typique d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 15 nm dans l'eau (Disp.=9%).

3. Concentration

La concentration des suspensions colloïdales peut être exprimée de différentes manières.

-Le nombre volumique n_v de colloïdes exprime le nombre total de particules N_{NP} contenues dans un volume de suspension V et est exprimé en particules.ml⁻¹ :

$$n_v = \frac{N_{NP}}{V} \quad (I - 1)$$

-La fraction volumique ϕ est le rapport des volumes de la phase dispersée et de la phase de dispersion. Elle est généralement exprimée en pourcentage et notée %vol. :

$$\phi = \frac{N_{NP}V_p}{V} = n_v \cdot V_p \quad (I - 2)$$

Où V_p est le volume d'une particule.

-La fraction massique w est le rapport des masses des deux phases. Elle est généralement exprimée en pourcentage, et notée % w. :

$$w = \frac{N_{NP}V_p\rho_p}{V_s\rho_s} = \frac{\phi\rho_p}{\rho_s} \quad (I - 3)$$

Où ρ_p et ρ_s sont les masses volumiques respectivement des particules et du milieu de dispersion, et V_p et V_s leur volume.

Notons que la concentration de la suspension a une influence sur sa stabilité en modifiant les forces qui agissent sur les particules. En effet, l'interaction entre les particules d'une suspension diluée est plus faible que dans le cas d'une suspension concentrée.

4. Stabilité

La stabilité des suspensions colloïdales est fonction de l'équilibre entre les différentes forces qui agissent sur les nanoparticules afin de les maintenir dispersées dans le solvant. Les forces attractives entre les nanoparticules peuvent générer la floculation (phénomène réversible) ou la coagulation (phénomène irréversible) des particules. Afin de justifier l'appellation « suspension colloïdale », les colloïdes doivent être uniformément dispersés dans le milieu. Pour cela, on a recourt à la stabilisation de la suspension, qui peut être électrostatique, stérique ou les deux.

4.1. Stabilité électrostatique

La théorie de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)^{13,14} décrit la stabilité des suspensions colloïdales en termes d'énergie totale d'interaction entre les particules en fonction de la distance entre les particules^{7,15,16}. L'énergie totale d'interaction entre deux particules dépend de l'énergie issue des forces électrostatiques de Van der Waals et du recouvrement des doubles couches électriques.

4.1.1. Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces électrostatiques généralement attractives. Elles sont toujours présentes entre deux entités (atomes, molécules ou particules) indépendamment de la présence ou l'absence globale de charges. On trouve trois types d'interactions : les interactions dipôle-dipôle de Keesom, les interactions dipôle-dipôle induit de Debye et les interactions dipôle induit-dipôle induit de London¹⁵. A l'échelle moléculaire, les interactions de London sont dues à la polarisation coopérative des molécules, par la fluctuation de la distribution des charges autour de chaque molécule. Cette déformation du nuage d'électrons donne lieu à des délocalisations partielles de charges et, par conséquent, à la formation de dipôles transitoires qui s'attirent entre eux. A l'échelle des nanoparticules, c'est ces interactions de London qui dominent.

L'énergie d'interaction de Van der Waals entre deux objets est déterminée en additionnant les attractions entre toutes les paires de molécules formées par les deux corps¹⁵. Dans le cas de deux particules sphériques identiques ($r_1 = r_2 = r$) séparées par une distance d telle que $d \ll r$, l'expression de la force de Van der Waals qui attire deux particules sphériques est :

$$F_{vdw} = -\frac{Ar}{12d^2} \quad (I - 4)$$

Où le signe négatif représente l'attraction des particules et A est la constante d'Hamaker des particules. Dans le cas de l'or, $A=0,87.10^{-20} \text{ J}$ ¹⁷.

4.1.2. Recouvrement des doubles couches électriques

D'une manière générale, les nanoparticules en contact avec un milieu polaire, comme l'eau par exemple, voient leur surface acquérir une charge électrique. Les principales causes de l'apparition de cette charge à leur surface sont^{7,18}:

- Les différences dans les affinités électroniques des électrons et des ions de chaque phase,
- L'ionisation de groupements fonctionnels de surface,
- La rétention ou le piégeage physique d'ions,
- La dissolution et la solvatation des espèces à l'interface, suivies par leur dissociation en ions.

Les contre-ions (ions de charge opposée à la charge surfacique) sont attirés vers la surface de la particule, tandis que les co-ions (de même charge) sont repoussés. Ainsi, une double couche électrique est formée autour des particules : une première couche dense constituée d'un excès de contre-ions adsorbés à la surface de la particule, et une couche diffuse de contre-ions et co-ions dans le milieu de dispersion à proximité de la surface de la particule (Figure 3(a)). La couche dense constituée des contre-ions adsorbés à la surface de la particule par des forces électrostatiques ou de Van der Waals est appelée couche de Stern d'après le modèle théorique proposé par celui-ci¹⁹. Dans cette couche, le potentiel électrique diminue linéairement de P_0 (potentiel électrique à la surface de la particule) à P_s (potentiel de Stern). Dans la couche diffuse, également appelée couche de Gouy-Chapman, le potentiel diminue de manière exponentielle de P_s à 0 (Figure 3(b)).

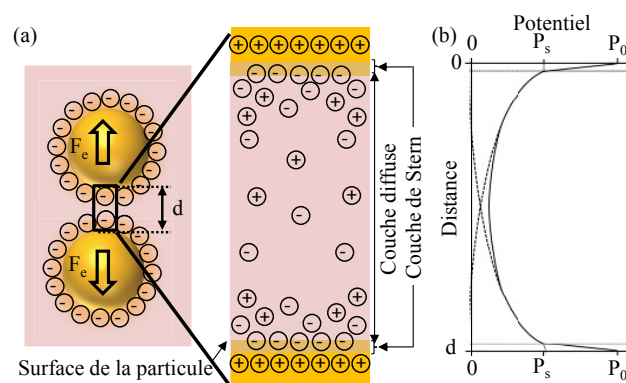


Figure 3 : (a) Schéma simplifié de la répulsion électrostatique entre deux particules identiques due au recouvrement de leurs doubles couches électriques selon la théorie de Stern. (b) Distribution du potentiel électrique entre les deux particules.

Finalement, lorsque deux particules, identiques en taille et charge, sont proches, le recouvrement de leurs couches diffuses repousse les particules l'une de l'autre. La force de répulsion de double couche électrique entre deux particules identiques ($r_1 = r_2 = r$ et $P_1 = P_2 = P_0$) ayant un faible potentiel électrique et espacées d'une distance d est donnée par la relation¹⁵ :

$$F_e = 2\pi r \epsilon \epsilon_0 \kappa P_0^2 e^{-\kappa d} \quad (I - 5)$$

Où r est le rayon des particules, ε la permittivité de la phase de dispersion ($\varepsilon=72$ dans le cas de l'eau), ε_0 la permittivité du vide, κ^{-1} la longueur de Debye (qui est l'épaisseur de la couche de Stern), P_0 le potentiel de surface des particules et d la distance entre les deux particules. Cette expression est valable lorsque le recouvrement des doubles couches électriques est faible ($\kappa d \ll 1$). Deux particules se repoussent donc d'autant plus que le potentiel électrique à leur surface est grand et que la longueur de Debye, qui dépend de la force ionique du milieu, est grande²¹.

La stabilisation électrostatique consiste donc à former une double couche ionique à la surface des particules agissant comme une barrière répulsive entre les particules. La force ionique du milieu est diminuée pour permettre à la double couche ionique de s'étendre et ainsi augmenter la portée des répulsions électrostatiques, empêchant ainsi les particules de se rapprocher. En général ceci est contrôlé par le pH de la suspension.

En pratique, c'est le potentiel zêta d'une suspension que l'on évalue. Ce potentiel représente la charge électrique qu'une particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en suspension.

4.1.3. Energie totale d'interaction

L'énergie totale d'interaction (aussi appelé potentiel DLVO) entre deux particules est obtenue en additionnant l'énergie issue des forces de Van der Waals et l'énergie issue du recouvrement des doubles couches électriques :

$$E_{tot} = E_{vdw} + E_e \quad (I - 6)$$

L'énergie attractive de Van der Waals décroît comme l'inverse de la distance inter-particules au carré (I - 4) tandis que l'énergie de répulsion de double couche électrique croît exponentiellement lorsque la distance inter-particules diminue (I - 5) . La Figure 4 montre l'énergie totale d'interaction entre deux particules. Il est possible de définir cinq domaines sur la courbe²²:

-*Domaine A* : 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.

-*Domaine B* : Lorsque les particules se rapprochent, les deux potentiels augmentent différemment. Il y a donc une légère domination des forces attractives, d'où l'existence d'un petit minimum secondaire. Si la profondeur de ce minimum est inférieure à l'énergie cinétique et thermique des particules, celles-ci flocculent de manière réversible en augmentant la température ou en agitant la suspension.

-*Domaine C* : Lorsque la distance inter-particulaire diminue encore plus, l'énergie de répulsion a un effet de plus en plus fort sur les particules : ces forces répulsives sont à l'origine de l'existence d'une large barrière d'énergie qui empêche le rapprochement des particules.

-*Domaine D* : A partir d'une certaine distance, les forces attractives de Van der Waals deviennent dominantes par rapport aux forces répulsives, ce qui a pour résultat la formation d'agrégats forts et irréversibles. On observe alors un puits de potentiel (minimum primaire) plus ou moins profond expliquant que lorsque les particules sont en contact, il devient très difficile de redisperser le système car la profondeur de ce puits est généralement très supérieure à l'énergie thermique et cinétique des particules.

-*Domaine E* : Lorsque la distance entre les particules est quasi-nulle (de l'ordre de l'angström), on observe que l'énergie potentielle est alors infinie, c'est ce que l'on appelle l'énergie de Born correspondant à la répulsion lors de l'interpénétration des nuages électroniques autour des noyaux.

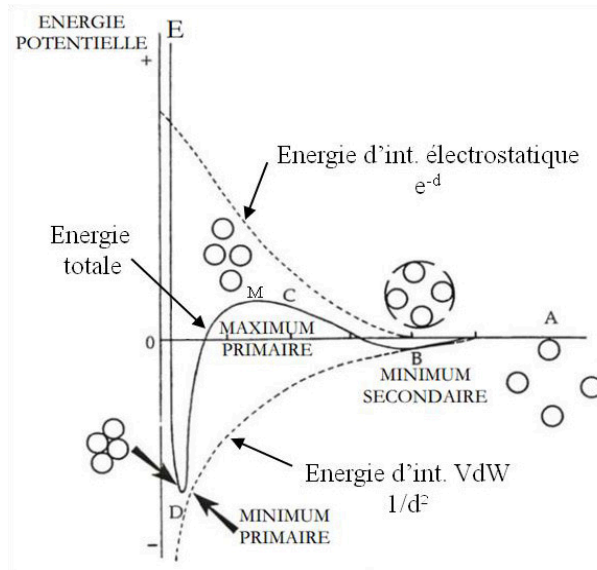


Figure 4 : Profil de l'énergie potentielle d'interaction totale (courbe pleine) entre deux particules en fonction de la distance de séparation d ²².

La distance moyenne entre les particules, et a fortiori les énergies attractives et répulsives, dépendent de la concentration de la suspension colloïdale. Ainsi, la coagulation des suspensions colloïdales est fortement dépendante de la concentration en particules.

La valeur de la concentration critique de coagulation (c.c.c.) est un paramètre utilisé pour déterminer la stabilité d'une suspension colloïdale. Cette valeur correspond à la concentration pour laquelle le maximum primaire ($dE/dd=0$) de l'énergie totale du système est nul ($E=0$) (Point M sur la Figure 4). Autrement dit, c'est la concentration pour laquelle l'énergie totale du système est toujours négative, sauf au point M où elle est nulle, et pour une distance inter-particules nulle où elle est infinie. Ceci explique que les particules s'agrègent très vite au-delà de cette concentration critique de coagulation. Elle est exprimée par⁷:

$$c. c. c. = \frac{9,85 \cdot 10^4 (\epsilon \epsilon_0)^3 (k_B T)^5 \Gamma^4}{N_A A^2 e^6 z^6} \quad (I - 7)$$

Avec :

$$\Gamma = \frac{\exp\left(\frac{zeP_0}{2k_B T}\right) - 1}{\exp\left(\frac{zeP_0}{2k_B T}\right) + 1} \quad (I - 8)$$

Où ϵ la permittivité de la phase de dispersion, ϵ_0 la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann, T la température, N_A la constante d'Avogadro, A la constante d'Hamaker du système, e la charge de l'électron, z le nombre de charge des ions de la couche de Stern et P_0 le potentiel de surface des particules.

Dans le cas d'une suspension aqueuse de particules d'or avec $z=1$ et $P_0=75$ mV, c.c.c. ≈ 10 mmol.l⁻¹ à 20°C. Si la concentration est supérieure à cette concentration, la suspension est instable et il y a coagulation.

4.2. Stabilité stérique et électro-stérique

La stabilisation stérique consiste greffer des ligands à la surface des particules colloïdales pour former une couche protectrice et ainsi empêcher que les particules ne coalescent. Lorsque ces ligands sont porteurs de charges et assurent également une stabilisation électrostatique, on parle de stabilisation électro-stérique.

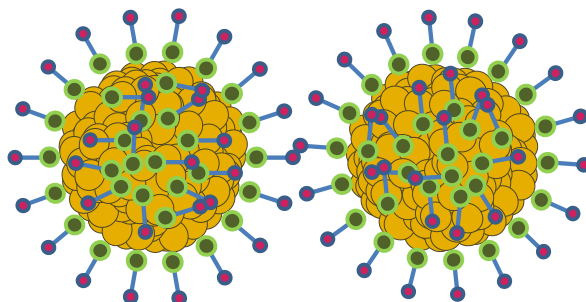


Figure 5 : Schéma de stabilisation stérique entre deux particules.

La liaison entre les ligands et le cœur des nanoparticules est d'autant plus forte qu'un atome ou un groupement d'atomes présents sur les ligands a d'affinité avec les atomes en surface des particules.

Notons qu'il existe un équilibre entre la quantité de ligands présente en surface des nanoparticules et dispersée dans le solvant. En effet, il n'est pas possible d'ajouter une faible quantité de molécules qui couvriraient seulement les particules et ne seraient pas présentes dans la suspension.

Les ligands tout comme les nanoparticules sont considérés comme des solutés en suspension dans un solvant.

Notons que le greffage de molécules à la surface des particules permet également un isolement des nanoparticules lorsque celles-ci sont assemblées sur des surfaces et non plus dispersées en suspension colloïdale.

5. Mouvement brownien des nanoparticules

En raison de leurs faibles dimensions, le mouvement des colloïdes dans un milieu de dispersion liquide est principalement déterminé par le mouvement Brownien. Celui-ci se caractérise par un mouvement perpétuel et aléatoire des particules individuelles. A cause du mouvement brownien, les particules subissent de nombreuses collisions avec les molécules du milieu de dispersion, d'autres particules ou les parois du récipient contenant la suspension colloïdale⁷ (Figure 6).

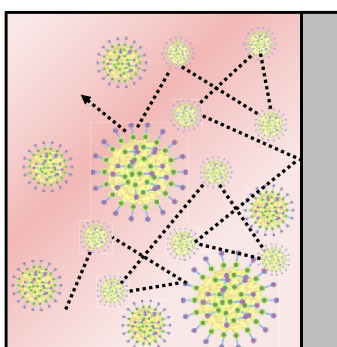


Figure 6 : Schéma décrivant les collisions d'une particule avec les molécules du milieu de dispersion, d'autres particules ou les parois du récipient.

L'agitation thermique dans un liquide est responsable du constant mouvement des molécules et représente le moteur du mouvement Brownien. A une température donnée et en l'absence de forces extérieures, toutes les particules dispersées, indépendamment de leur taille, ont la même énergie cinétique moyenne, donnée par la formule²³ :

$$\frac{1}{2} m_p v_p^2 = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{I - 9})$$

Où m_p est la masse d'une particule, v_p sa vitesse, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Ainsi, $k_B T$ est l'énergie Brownienne ou énergie thermique. D'un point de vue statistique, si on considère le mouvement Brownien comme un trajet aléatoire, la vitesse moyenne d'une particule intégrée sur un temps infini est nulle¹⁵.

A titre d'exemple, la vitesse instantanée d'une nanoparticule d'or de 15 nm due au mouvement brownien est d'environ 0,2 m.s⁻¹.

6. Forces gravitationnelles

Des colloïdes ne sont en suspension dans un solvant que si l'effet de la gravité est faible par rapport à la somme des forces agissant sur les particules. Pour des particules lourdes, à cause de leur masse volumique et de leur taille ou de l'agrégation de petites particules, la gravité entraîne leur sédimentation.

La vitesse de sédimentation est déterminée en écrivant l'équilibre des forces sur les particules:

$$\mathbf{F}_g + \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_b + \mathbf{F}_d = \mathbf{0} \quad (\text{I - 10})$$

$-F_g$ est la force gravitationnelle exercée sur les particules :

$$\mathbf{F}_g = \rho_p \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3\right) \cdot \mathbf{g}_p \quad (\text{I - 11})$$

Où ρ_p est la masse volumique des nanoparticules, r leur rayon et \mathbf{g}_p l'accélération de la pesanteur.

$-F_A$ est la poussée d'Archimède :

$$\mathbf{F}_A = -\rho_s \cdot \left(\frac{4}{3} \pi r^3\right) \cdot \mathbf{g}_p \quad (\text{I - 12})$$

Où ρ_s est la masse volumique du solvant.

$-F_i$ est la force d'interaction moyenne entre les nanoparticules que l'on considère comme nulle dès lors que les particules sont distantes de quelques fois leur rayon (donc pour une concentration \ll c.c.c.).

$-F_b$ est la force due au mouvement brownien agissant sur les nanoparticules. Cette force est considérée comme nulle en moyenne au cours du temps.

$-F_d$ est la force hydrodynamique d'entraînement (ou force de freinage visqueux) dépendant de la vitesse de déplacement, donc de la vitesse de sédimentation. La force de freinage visqueux est donnée par la loi de Stokes :

$$\mathbf{F}_d = 6\pi\mu r v_p \quad (\text{I - 13})$$

Où μ est la viscosité dynamique du solvant et v_p la vitesse des particules.

En considérant que le seul déplacement des nanoparticules est dû à la sédimentation, les nanoparticules se déplacent à la vitesse v_{sed} , vitesse de sédimentation. Ainsi, la vitesse de sédimentation est donnée par la relation²⁴:

$$V_{sed} = \frac{2 \Delta \rho g_p r^2}{9 \mu} \quad (\text{I - 14})$$

Où $\Delta \rho$ est la différence de masse volumique entre la phase dispersée et la phase de dispersion, g_p l'accélération de la pesanteur, r le rayon des nanoparticules et μ la viscosité dynamique du solvant.

A titre d'exemple, pour des nanoparticules d'or de 15 nm dans de l'eau pure à 20°C, la vitesse de sédimentation est de 33 $\mu\text{m.s}^{-1}$ ce qui est très faible comparée à la vitesse brownienne instantanée de 0,2 m.s^{-1} . En pratique, en fonction des espèces en présence et de leur concentration dans la suspension ces valeurs peuvent changer. Par exemple, une concentration élevée de nanoparticules augmente le nombre de collisions des colloïdes, et permet ainsi un mouvement aléatoire des particules plus grand en s'opposant au phénomène de sédimentation.

II. Synthèse chimique de colloïdes

1. Principe

Les suspensions colloïdales peuvent être obtenues par deux approches distinctes : une approche descendante et une approche ascendante. Ces deux approches sont couramment connues sous leurs noms anglais « Top-Down » et « Bottom-Up », respectivement. L'approche descendante consiste à former les particules par fragmentation de matériaux massifs et l'approche ascendante consiste à faire croître les particules à partir d'atomes ou groupement d'atomes. Nous nous intéresserons dans ce manuscrit seulement à l'approche ascendante.

La Figure 7 montre une séquence typique de synthèse de nanoparticules par une approche ascendante : à partir de la réaction chimique entre des précurseurs et des monomères, généralement constitués d'atomes ou de molécules, la synthèse se décompose en deux étapes, la nucléation et la croissance des particules.

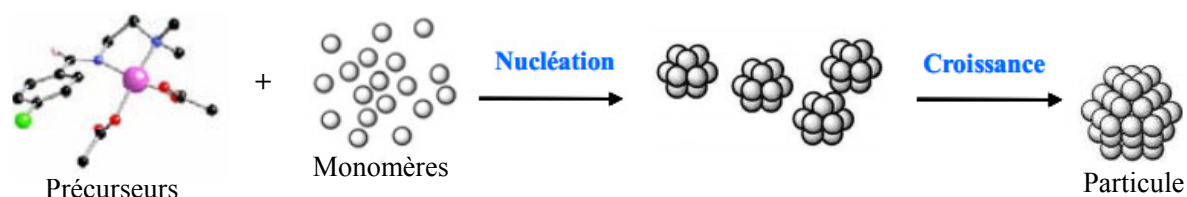


Figure 7 : Schéma des étapes de synthèse de particules colloïdales par voie ascendante.

L'étape de nucléation consiste à la formation de centres de cristallisation, appelés germes. Cette nucléation peut être homogène ou hétérogène. La nucléation homogène a lieu lorsque la concentration du matériau en suspension dépasse la concentration critique de sursaturation. Cette concentration peut être atteinte, par exemple, en dissolvant le soluté à une température élevée, puis en abaissant sa température, ou bien en ajoutant des réactifs chimiques afin de synthétiser le matériau dans la suspension sursaturée. Dans la nucléation hétérogène, des impuretés sont ajoutées à la suspension saturée afin de créer des sites de nucléation malgré une concentration inférieure à la concentration de sursaturation.

Pendant l'étape de croissance, les germes croissent dans un premier temps atome par atome pour former des particules. Puis un murissement d'Ostwald va également participer à la croissance des particules, en provoquant une migration des atomes ou molécules constituant les particules de plus petite taille vers les particules de plus grande taille. Notons que l'ajout de ligands dans la suspension permet de contrôler la croissance de particules (taille et forme) et d'éviter la coalescence une fois les particules synthétisées (A.I.4.2).

La polydispersité des suspensions colloïdales est principalement due au fait que la nucléation de nouveaux cristaux et la croissance des cristaux préexistants se produisent simultanément tout au long de la préparation de la suspension colloïdale. De plus, la stabilisation n'étant jamais parfaite, certaines particules peuvent coalescer pendant la synthèse. Pour obtenir des systèmes le plus mono dispersés possible, les étapes de nucléation et de croissance sont généralement séparées. Cette situation peut parfois être générée soit par l'ajout de sites de nucléation (nucléation hétérogène), soit dans des conditions qui favorisent une nucléation courte et rapide par rapport à l'étape de croissance⁷, ou enfin en ralentissant la croissance des particules par un changement brutal de température par exemple.

2. Synthèse de colloïdes métalliques

Les méthodes chimiques permettant la synthèse de suspensions colloïdales métalliques mettent généralement en jeu la réduction de cations métalliques, hydratées ou complexées par un agent réducteur (Figure 8). Le formaldéhyde, le citrate de sodium, le diborane et le tetrahydroborate de sodium sont des réducteurs communément employés dans la synthèse de colloïdes métalliques. Cette réduction peut également être favorisée par l'apport d'une énergie extérieure lumineuse (photo-réduction) ou thermique (thermo-réduction). Selon la nature chimique des sels ou complexes métalliques, le milieu de dispersion peut varier d'un milieu polaire tel que l'eau, jusqu'à des solvants très apolaires tels que les hydrocarbures comme le toluène ou le cyclohexane²⁵. La nature de la stabilisation (électrostatique ou stérique) dépend du milieu de dispersion. Les répulsions électrostatiques entre les particules stabilisent naturellement les suspensions colloïdales, cependant, cette stabilité est en général fragile et des précipités peuvent se former si une faible quantité de sels est ajoutée. Afin de stabiliser une suspension colloïdale, empêcher l'agglomération et la formation de précipités et ainsi de contrôler la taille des objets synthétisés, les synthèses de colloïdes sont généralement effectuées en présence de ligands solubles dans le solvant.

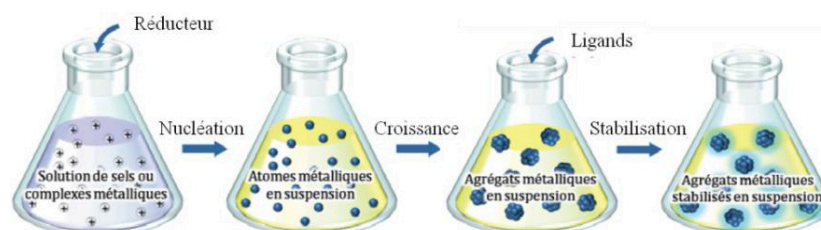


Figure 8 : Schéma simplifié des principales étapes de la préparation d'une suspension colloïdale métallique stabilisée²⁰.

B. Etat de l'art des techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces

De nombreuses techniques ont été mises en œuvre dans la littérature pour assembler de manière plus ou moins organisée des nanoparticules colloïdales sur des surfaces afin d'en étudier leurs propriétés ou de les intégrer dans des dispositifs fonctionnels. Ces techniques d'assemblage se différencient notamment par la nature des forces exploitées pour fabriquer des réseaux organisés de nanoparticules en deux ou trois dimensions.

Dans cette section, nous dresserons un état de l'art non exhaustif des principales techniques d'assemblage de colloïdes sur des surfaces, permettant un assemblage sous forme de film de colloïdes recouvrant une surface, ou un assemblage dirigé de colloïdes sur des zones prédéfinies d'une surface.

I. Assemblage de nanoparticules colloïdales sous forme de film

Les différentes techniques d'assemblage qui vont être présentées ont pour but de déstabiliser les suspensions de nanoparticules par le contrôle des diverses forces agissant sur les nanoparticules pour parvenir à leur assemblage de manière plus ou moins compacte sous forme de film continu.

1. Assemblage par électrophorèse

L'assemblage par électrophorèse consiste à assembler des colloïdes en suspension sur une surface par l'application d'un champ électrique entre deux électrodes, par exemple deux plaques métalliques (Figure 9(a)).

Les particules chargées sont assemblées sur une surface de charge opposée par l'application d'un champ électrique (uniforme ou non) suffisamment élevé. En général, un assemblage aléatoire de particules se crée dans un premier temps sur la cathode qui attire les particules chargées positivement et qui sert de substrat. Les particules s'agrègent ensuite entre elles en formant petit à petit un réseau dense à deux dimensions, voire trois dimensions après couverture complète de l'électrode par une monocouche de particules.

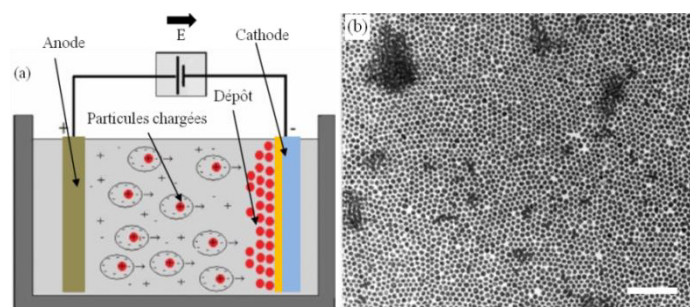


Figure 9 : (a) Schéma du principe du dépôt électrophorétique (b) Image de microscopie électronique en transmission d'un assemblage 2D de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands citrates sur un substrat de cuivre recouvert d'une couche conductrice de carbone par électrophorèse. Barre d'échelle 150 nm.²⁶

Les flux de fluides électrodynamiques induits par des distorsions du champ électrique sont à l'origine des interactions inter-particules attractives de longue portée qui permettent l'agrégation des particules²⁶. L'état d'ordre des réseaux de colloïdes obtenus par cette technique est contrôlé en ajustant l'amplitude ou la fréquence du champ électrique^{27,28}. Dans la littérature, cette technique a été employée pour assembler différents types de colloïdes notamment des colloïdes micrométriques de polystyrène²⁷ ou des colloïdes nanométriques d'or (Figure 9(b)).

Cette technique permet un assemblage relativement rapide et dense des nanoparticules mais ne permet de réaliser des assemblages que sur des surfaces conductrices, avec des particules chargées ou polarisables.

2. Assemblage par affinité chimique

La technique d'assemblage par affinité chimique consiste à assembler des couches de nanoparticules les unes après les autres sur un substrat par l'intermédiaire de molécules faisant le lien entre les couches de particules.

Dans un premier temps, une couche d'accroche de molécules est déposée à la surface d'un substrat par immersion dans une solution ou par dépôt chimique ou en phase vapeur par exemple. Le substrat est ensuite immergé dans une suspension colloïdale dont les particules présentent une affinité chimique pour les molécules précédemment déposées sur le substrat. Une fois la première couche de particules assemblée, une nouvelle couche moléculaire présentant une affinité pour les nanoparticules à ses deux extrémités, par exemple une molécule avec deux terminaisons thiol dans le cas de particules d'or, est ajoutée sur la première couche de particules et le procédé est répété jusqu'à l'obtention du nombre de couche désiré (Figure 10(a)). La Figure 10(b) montre un exemple d'assemblage de nanoparticules d'or par la technique dite du « layer by layer ».

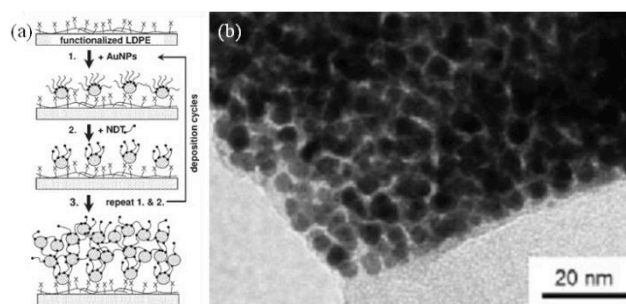


Figure 10 : (a) Schéma de principe du protocole d'assemblage par la méthode du « layer by layer ». (b) Image de microscopie électronique en transmission de nanoparticules d'or de 4 nm assemblées par la technique du « layer by layer » avec des molécules de 1,9 nonanedithiol (NDT) sur un substrat de poly éthylène basse densité.²⁹

Cette technique relativement longue de par la répétition des différentes étapes permet un assemblage dense des particules mais ne permet pas une bonne organisation des nanoparticules qui sont positionnées grâce aux forces d'attraction chimique exercées par les couches moléculaires. Cette méthode permet cependant d'assembler des nanoparticules sur des surfaces de quelques centimètres carrés à chaque étape.

La technique de Langmuir-Schaefer³⁰ est une variante de la méthode de « layer by layer » classique, qui permet de déposer successivement des monocouches de particules par tamponnage d'un substrat sur une monocouche de nanoparticules dispersées à la surface d'un liquide.

La première étape consiste à réaliser une monocouche dense de particules à la surface d'un liquide, généralement de l'eau. Pour cela, une suspension de particules hydrophobes (dispersées dans un solvant insoluble dans l'eau) est déposée à la surface de l'eau, la suspension s'étend très rapidement afin de couvrir la surface disponible. Lorsque l'aire disponible à la surface de l'eau est très large, comparée à la concentration en colloïdes de la goutte déposée, la distance entre les particules est grande et les interactions sont faibles. Lorsque l'on réduit l'aire de la surface d'eau à l'aide de barrières (Figure 11(a)), les colloïdes commencent à exercer une force répulsive entre eux jusqu'à

former une monocouche dense et organisée flottant à la surface de l'eau. Par la suite, l'assemblage des particules sur le substrat est effectué en tamponnant horizontalement le substrat sur la surface de particules. Si les forces d'adhésion entre le substrat et les particules sont plus fortes que la liaison entre les particules hydrophobes et l'eau, les particules organisées se lient au substrat en gardant leur arrangement. Ce procédé peut être répété plusieurs fois afin d'obtenir un assemblage multicouche organisé de nanoparticules sur un substrat. A titre d'exemple, la Figure 11(b) montre un film de Langmuir-Schaefer de nanoparticules de cobalt de 9,5 nm. Ces nanoparticules de cobalt en suspension dans du toluène ont été déposées sur une surface d'éthylène glycol puis reportées sur une grille de microscopie électronique en transmission.

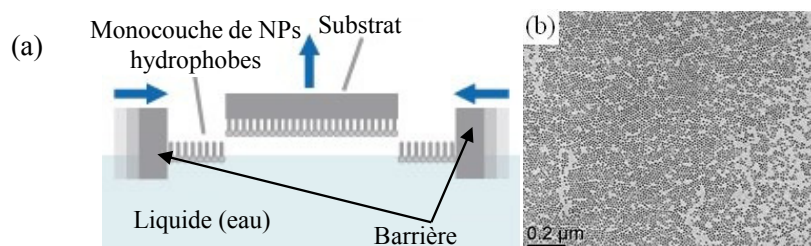


Figure 11 : (a) Principe d'assemblage d'une monocouche de particules sur un substrat par la technique de Langmuir-Schaefer.³⁰ (b) Image de microscopie électronique en transmission d'un film de nanoparticules de cobalt de 9,5 nm protégées par des ligands tridodecylamine (TDA) réalisé par la technique de Langmuir-Schaefer sur une grille de microscopie électronique en transmission.³¹

Cette technique requiert une propreté extrême de la surface afin d'éviter de créer des défauts dans la couche. De plus, un assemblage organisé multicouche est difficile à contrôler. Cette technique permet en théorie d'assembler des nanoparticules de façon organisée sur plusieurs centimètres carrés mais en pratique la reproductibilité et la densité des assemblages sont souvent difficiles à maîtriser. Tous les types de substrats peuvent être utilisés, mais l'affinité chimique entre les différents matériaux et molécules doit être finement contrôlée. Les particules sont généralement dispersées sur une surface d'eau, ce qui implique l'utilisation de suspension colloïdales en milieu organique et donc des particules de quelques nanomètres de diamètre protégées par des ligands relativement longs.

3. Assemblage par sédimentation

L'assemblage par sédimentation consiste à laisser sédimenter des particules sur la surface d'un substrat et demande donc un contrôle des forces gravitationnelles présentes au sein de la suspension colloïdale (Figure 12(a)).

Les facteurs limitant de cette technique sont la taille et la masse volumique des particules qui influencent la vitesse de sédimentation (A.I.6). La vitesse de sédimentation doit être suffisamment élevée pour réaliser un assemblage dans une gamme de temps acceptable, ce qui impose généralement l'utilisation de microsphères et de matériaux lourds. Cependant, la vitesse de sédimentation doit être suffisamment lente pour que les particules qui se trouvent à la surface du substrat puissent s'organiser en un réseau cristallin à trois dimensions. En général, les réseaux 3D fabriqués par sédimentation ont une structure cristalline cubique faces centrées avec le plan (111) orienté parallèlement à la surface du substrat (Figure 12(b)).

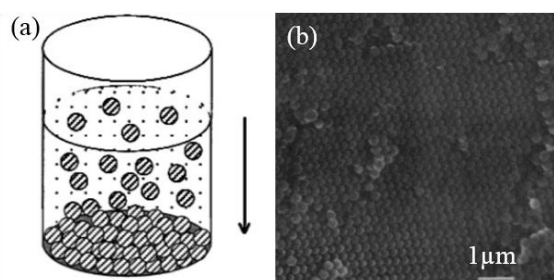


Figure 12 : (a) Schéma de principe de l'assemblage par sédimentation.⁹ (b) Image de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de sphères de silice de 310 nm de diamètre réalisé par sédimentation colloïdale illustrant l'assemblage cristallin des nanoparticules.³²

Cette méthode relativement simple mais lente nécessite l'assemblage de nanoparticules suffisamment lourdes qui peuvent être protégées par tous types de ligands et assemblées sur tous types de substrats. Elle est cependant approximative et entraîne des irrégularités topographiques de la surface supérieure de l'assemblage. Enfin, la géométrie de l'assemblage et en particulier le nombre de couches déposées ne peuvent pas être contrôlés.

4. Assemblage par forces de capillarité

L'assemblage par forces de capillarité a largement été étudié dans la littérature car c'est une technique efficace et relativement simple à mettre en œuvre. Cette technique, existant sous de multiples variantes, est basée sur l'évaporation du solvant de la suspension colloïdale et éventuellement le retrait forcé de la ligne de contact de la suspension sur le substrat.

4.1. Assemblage par évaporation

4.1.1. Assemblage horizontal par évaporation d'un solvant

Le principe de cette méthode consiste à faire évaporer une goutte de suspension colloïdale sur un substrat afin d'assembler les particules, préférentiellement au niveau du ménisque de la goutte lors de son évaporation.

Les colloïdes sont attirés entre eux par des forces de capillarité et initient la formation d'un réseau bidimensionnel qui accentue l'évaporation du solvant dans cette région. Par la suite, les particules présentes dans la suspension se trouvent emportées dans un flux de solvant, le flux convectif, et s'assemblent à la suite pour former un assemblage bi ou tridimensionnel (Figure 13) en fonction des conditions environnementales, du substrat et de la suspension.

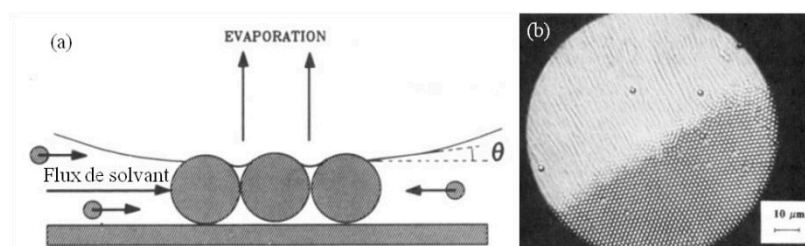


Figure 13 : (a) Principe d'assemblage de nanoparticules par évaporation du solvant. (b) Image de microscopie optique d'un assemblage de particules de Latex de 1,7 μm sur un substrat de verre.³³

De nombreux travaux de recherche ont été consacrés à cette thématique et ont largement exploré la technique d'assemblage par forces de capillarité dès les années 1990, basée dans un premier temps sur l'assemblage horizontal par évaporation^{33,34,35,36,37,38}.

Micheletto *et al.*³⁹ ont utilisé une variante de cette méthode pour fabriquer des réseaux organisés 2D de particules de latex de 42 nm (Figure 14). Le système expérimental consiste à évaporer une suspension de particules sur un substrat en verre qui est fixé sur une cellule Peltier dans le but de contrôler sa température. Le système d'évaporation est placé dans une boîte afin d'isoler la goutte de suspension colloïdale du flux d'air extérieur et la boîte est légèrement inclinée pour favoriser la direction d'évaporation. Cette méthode permet un assemblage dense et régulier des nanoparticules comme on peut le voir sur la Figure 14(b).

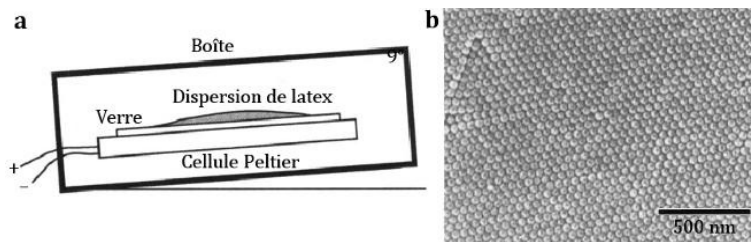


Figure 14 : (a) Dispositif d'assemblage 2D de colloïdes employé par Micheletto *et al.* (b) Image de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de sphères de polystyrène de 42 nm de diamètre sur un substrat de verre.³⁹

Il est possible d'observer l'assemblage en temps réel des particules si un microscope est placé au-dessus de la zone d'assemblage et que sa résolution permet de discerner les particules. L'inconvénient majeur de cette technique est son temps de réalisation qui est généralement long car il est gouverné par l'évaporation du solvant de la suspension, généralement de l'eau. Les suspensions colloïdales utilisées avec cette méthode doivent être suffisamment stables pour ne pas sédimenter avant de rejoindre la zone d'assemblage en bordure de goutte. Mise à part cette contrainte, cette technique permet d'assembler tout type de nanoparticules protégées par n'importe quel type de ligands à priori sur tous types de surfaces.

4.1.2. Assemblage par évaporation d'un bain

Cette méthode d'assemblage par évaporation consiste à immerger un substrat incliné dans un bain de suspension colloïdale et à évaporer le solvant du bain pour créer un flux convectif qui entraîne les particules vers le ménisque et permet leur assemblage sur la surface du substrat (Figure 15).

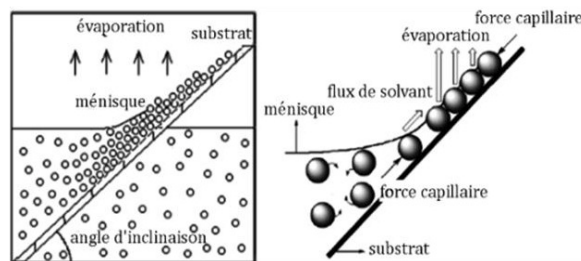


Figure 15 : Principe de la technique d'assemblage par évaporation d'un bain.⁴⁰

Avec cette méthode, le nombre de couches de colloïdes peut être contrôlé en modifiant l'angle d'inclinaison du substrat⁴¹ dans une gamme plus large qu'avec la méthode de Micheletto *et al.*³⁹ présentée précédemment. Avec cette technique, Jiang *et al.*⁴² ont fabriqué des réseaux en trois dimensions ayant un nombre contrôlé de couches à partir de suspensions de nanoparticules de silice dans de l'éthanol (Figure 16(a) et (b)).

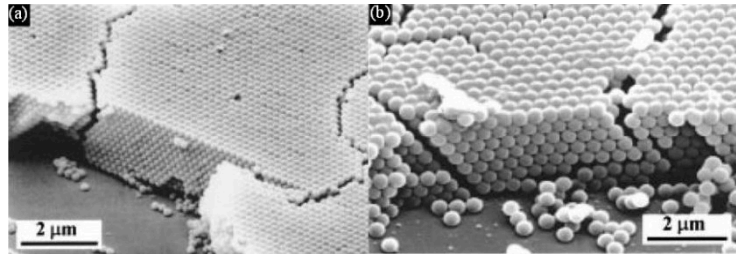


Figure 16 : Image de microscopie électronique à balayage d'une coupe de deux assemblages de multicouches de particules de Silice de (a) 206 nm et (b) 397 nm sur un substrat de verre.⁴²

L'avantage principal de cette approche par rapport à la méthode précédente est l'amélioration du contrôle de l'assemblage des nanoparticules grâce au contrôle de l'inclinaison du substrat. De plus, l'adaptation du taux d'évaporation du bain par le contrôle de sa température ajoute un paramètre de contrôle au procédé d'assemblage, tout comme la tension superficielle du solvant⁴⁰.

4.2. Assemblage par retrait forcé de la ligne de contact

Cette technique permet également d'assembler des nanoparticules en suspension lors de l'évaporation du solvant qui crée un flux convectif de particules vers le ménisque mais l'assemblage de nanoparticules est ici mécaniquement assisté par la translation de la ligne de contact entre le substrat et la suspension colloïdale.

4.2.1. Assemblage par retrait horizontal de la ligne de contact

Cette méthode consiste à forcer le déplacement de la ligne de contact entre la suspension et le substrat par la translation horizontale d'une goutte de suspension colloïdale par rapport au substrat (Figure 17(a)).

Dans ce cas, une goutte de suspension colloïdale en évaporation est piégée entre un substrat et une lame rigide. La translation horizontale de la lame par rapport au substrat à l'aide d'un moteur va permettre d'étirer la goutte de suspension et de forcer le retrait de la ligne de contact.

Avec cette technique, des assemblages denses de quelques centimètres carrés avec des objets tels que des microsphères de polystyrène (Figure 17(b)) ou des nanoparticules d'or (Figure 17(c) à (e)) ont été réalisés. Les assemblages réalisés peuvent être multicouches ou monocouche.

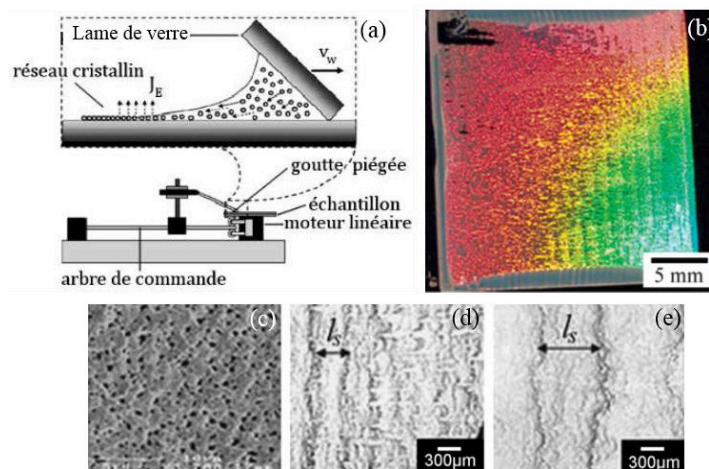


Figure 17 : (a) Schéma de fonctionnement de l'assemblage de particules par retrait horizontal forcé de la ligne de contact. (b) Image de microscopie optique d'un réseau cristallin monocouche de particules de polystyrène de 1,1 μm de diamètre sur un substrat de verre.⁴³ (c) à (e) Images de microscopie électronique à balayage de nanoparticules d'or de 12 nm de diamètre sur un substrat de verre. La vitesse de translation a été augmentée de l'image (c) vers l'image (e).⁴⁴

Cette méthode permet d'obtenir un bon contrôle du déplacement de la ligne triple sur la surface grâce au positionnement forcé de la goutte par la lame. Le contrôle de la vitesse de translation permet d'obtenir un réseau en deux ou trois dimensions de particules assemblées sous forme de plans denses ou bien sous forme de lignes distinctes de particules (Figure 17(c) à (e)). Cependant le déplacement de la ligne de contact doit être suffisamment lent pour laisser le temps aux nanoparticules de s'assembler de manière dense et organisée.

4.2.2. Assemblage par retrait vertical de la ligne de contact

Avec cette approche, un substrat positionné verticalement est retiré lentement du bain de suspension colloïdale dans lequel il est immergé³⁸ (Figure 18(a)). 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 18(b)).

Les forces de capillarité attirent les particules entre elles pour former un réseau le plus souvent hexagonal. De grands domaines (de l'ordre du centimètre carré) avec une grande régularité d'organisation ont pu être obtenus avec cette technique d'assemblage^{45,46}. A titre d'exemple, Diao *et al.*⁴⁷ ont proposé une alternative à cette méthode en aspirant la suspension du récipient contenant le substrat immobile.

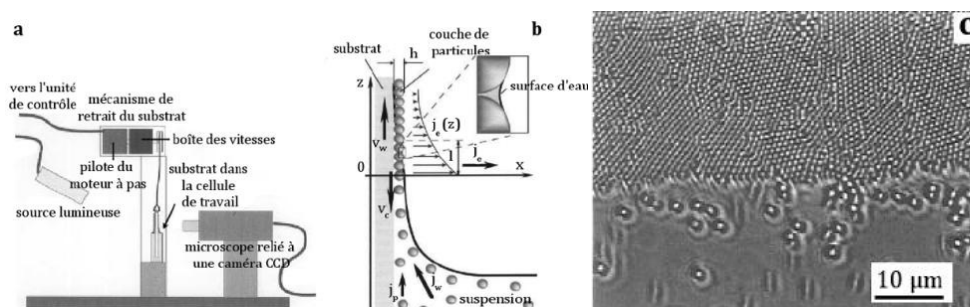


Figure 18 : (a) Schéma du dispositif d'assemblage par retrait vertical d'un substrat immergé par Dimitrov et Nagayama. (b) Schéma des flux d'eau et de particules au voisinage d'un réseau monocouche de particules. Avec V_w la vitesse de retrait du substrat et V_c est le taux de croissance du réseau de colloïdes. J_w est le flux d'eau, J_p est le flux de particules et J_e est le flux d'évaporation. h est le nombre de couches de particules. (c) Image de microscopie optique du procédé de croissance d'un réseau de sphères de polystyrène de 814 nm en diamètre sur un substrat de verre.⁴⁸

Notons qu'avec cette méthode, la géométrie du réseau de particules peut être contrôlée en ajustant les divers paramètres, comme la concentration de la suspension, la vitesse de retrait, ou la température du bain⁴⁹.

4.2.3. Assemblage par la technique de Langmuir-Blodgett

La technique de Langmuir-Blodgett⁵⁰, inspirée de la méthode de Langmuir-Schaeffer, permet un assemblage dense de particules en flottaison à l'interface air/liquide sur un substrat en retrait d'un bain de suspension colloïdale (Figure 19(a)).

Les colloïdes sont dans un premiers temps attirés vers l'interface solide/liquide/air avant d'être liée à la surface du substrat grâce à l'affinité chimique entre la surface du substrat et les nanoparticules. Cette méthode est généralement utilisée pour réaliser des assemblages denses monocouches de nanoparticules (Figure 19 (b)).

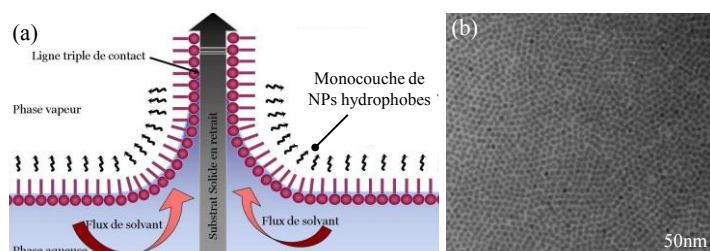


Figure 19 : (a) Schéma de fonctionnement de l'assemblage de particules par la technique de Langmuir-Blodgett (b) Image de microscopie électronique en transmission d'une monocouche de nanoparticules de CdSe de 5,3 nm fabriquée par la technique de Langmuir-Blodgett sur une grille de microscopie électronique en transmission. ⁵¹

Cette méthode permet une meilleure reproductibilité que la technique de Langmuir-Schaefer vue précédemment de par le contrôle constant du film monocouche de particules grâce aux barrières et l'adhésion progressive et donc relativement lente des particules sur le substrat. Ici, les forces de capillarité s'ajoutent aux forces d'adhésion. Il est possible de contrôler le nombre de couches déposées en reproduisant l'expérience de l'assemblage monocouche un certain nombre de fois. Cette technique demande également un contrôle fin des affinités chimiques entre les nanoparticules et la surface du substrat. Les contraintes liées aux particules sont les mêmes que dans le cas de l'assemblage par la technique de Langmuir-Schaeffer.

II. Assemblage dirigé de nanoparticules colloïdales

Forts des résultats obtenus par les différentes techniques d'assemblage précédentes sur des surfaces homogènes, de nombreuses équipes de recherche ont cherché à diriger précisément l'assemblage des colloïdes sur des zones prédéfinies. Ces nouveaux procédés dits d'« assemblage dirigé » s'accompagnent généralement d'une structuration préalable du substrat.

1. Structuration chimique du substrat

La méthode de structuration chimique consiste à réaliser une fonctionnalisation chimique locale d'un substrat afin de modifier l'affinité entre les particules de la suspension colloïdale et la surface du substrat de manière localisée, et assembler les particules seulement sur les zones voulues.

Cette fonctionnalisation chimique par dépôt localisé de monocouches moléculaires organisées (Self-Assembled Monolayer) peut être effectuée par tamponnage (micro contact printing) ou par dépôt chimique phase vapeur (CVD) à travers un masque par exemple. L'assemblage des colloïdes par forces de capillarité sur cette surface fonctionnalisée chimiquement est ensuite effectué par retrait forcé de la ligne de contact^{52,53,54} ou par évaporation de gouttes^{55,56}. Cette technique a permis de déposer des colloïdes de différents types (polystyrène^{52,53,54}, or⁵⁵) et tailles, sur des motifs aux dimensions et géométries variées (plots de 100 nm à plusieurs μm et lignes de 2 à 500 μm de larges).

Par exemple, Fustin *et al.*^{52,53} ont couplé la technique de l'assemblage par retrait vertical d'un substrat immergé avec un substrat présentant des motifs hydrophiles (silicium) et hydrophobes (silanes) reproduits par photolithographie et silanisation en phase vapeur. Cette technique a permis un assemblage localisé de colloïdes de polystyrène de 255 nm de diamètre (Figure 20(b)). Les particules dispersées dans l'eau sont déposées sur la surface par translation forcée de la ligne de contact de la suspension colloïdale. Lorsque celle-ci balaye la surface du substrat, le solvant mouille de manière sélective les zones hydrophiles, ce qui a pour effet de déformer localement la ligne de contact et d'inciter l'assemblage des colloïdes dans ces régions (Figure 20(a)). D'autres travaux ont consisté à faire évaporer une goutte de suspension colloïdale après adsorption sélective des particules sur les zones chimiquement modifiées^{57,58,59} (Figure 21).

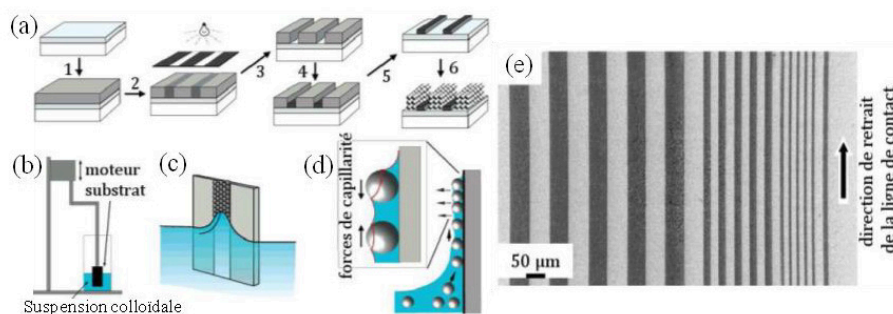


Figure 20 : (a) Protocole de fabrication de motifs chimiques par photolithographie et silanisation d'un substrat de silice puis (b) à (d) assemblage par retrait vertical du substrat et forces de capillarité dirigées par fonctionnalisation. (e) Images de microscopie électronique à balayage de lignes de colloïdes de polystyrène (255 nm de diamètre) (zones foncées).⁵²

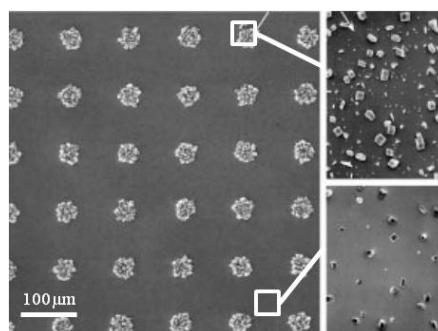


Figure 21 : Images de microscopie électronique à balayage d'une surface imprimée de $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CO}_2\text{H}$ sur un fond de $\text{HS}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ montrant l'assemblage de cristaux de calcite de l'ordre de grandeur de la dizaine de micromètres par adsorption sélective.⁵⁹

Ce procédé permet un assemblage localisé des particules mais nécessite plusieurs étapes de préparation du substrat et un contrôle fin de l'affinité entre la surface, le solvant et les particules. Cette méthode demande également un ajustement de la fonctionnalisation selon les particules utilisées. Notons que la fonctionnalisation chimique ne conduit pas toujours à un assemblage dense des particules sur les motifs. Finalement, le temps d'assemblage peut varier selon la méthode d'assemblage utilisée après la fonctionnalisation chimique du substrat.

2. Structuration électrique du substrat

Une autre approche consiste à piéger des particules sur un substrat par le contrôle de forces électriques ou électrostatiques.

2.1. Assemblage dirigé par diélectrophorèse

En réalisant des électrodes, généralement coplanaires, conductrices sur un substrat isolant, il est possible de diriger l'assemblage des particules sur ou entre ces électrodes par les forces diélectrophorétiques (B.I.1).

Sous l'action d'un champ électrique non uniforme, le barycentre des charges positives et négatives de particules initialement non chargées, est délocalisé au sein de celles-ci, ce qui leur permet d'être considérées comme des dipôles. Ces dipôles sont ensuite mis en mouvement sous l'action du champ électrique non uniforme, entre deux électrodes généralement coplanaires⁶⁰ (Figure 22(a)) et fabriquées par lithographie. De nombreuses études ont été consacrées au piégeage de colloïdes d'or^{61,62} (Figure 22(b)) ou de Latex^{63,64} entre deux ou plusieurs électrodes^{61,65}. Notons que cette technique a également largement été utilisée pour assembler des nano-objets anisotropes tels que des nano-fils⁶⁶ ou des nanotubes⁶⁷ ou encore des nanoparticules Janus (Figure 22(c)) qui s'orientent suivant le champ électrique.

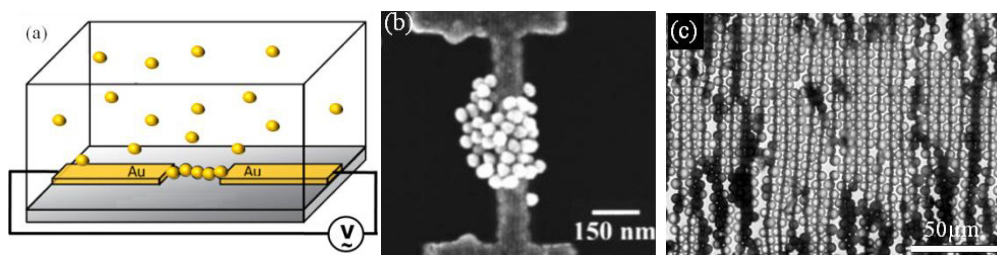


Figure 22 : (a) Schéma de principe d'assemblage de nanoparticules entre deux électrodes par diélectrophorèse. (b) Images de microscopie électronique à balayage de nanoparticules d'or de 40 nm.⁶¹ (c) Image de microscopie optique de particules Janus (Or - Polystyrène) de 5,7 µm assemblées par diélectrophorèse.⁶⁸

Par cette approche, Kumacheva *et al.*⁶⁹ ont déposé des colloïdes sphériques de polyméthacrylate (PMMA) chargés négativement sur un substrat comportant des zones alternées conductrices d'oxyde d'indium-étain (ITO) et isolantes de résine définies par photolithographie. Au début, les particules s'assemblent de manière aléatoire sur les électrodes, puis avec l'augmentation de la densité de microsphères déposées, ils ont observé une réorganisation de l'assemblage imposée par les particules présentes sur les électrodes envers les particules en cours d'assemblage.

L'assemblage de nano- ou micro-objets par cette technique est relativement rapide mais l'organisation des particules peut parfois en pâtir. Les nanoparticules utilisées doivent être chargées ou polarisables et la surface obligatoirement conductrice.

2.2. Assemblage dirigé par nanoxérographie

La nanoxérographie consiste à piéger des colloïdes chargés et/ou polarisables sur des motifs chargés dans une couche mince d'électret.

Dans le cas de particules chargées, ces dernières sont piégées par électrophorèse sur des motifs de charge opposée ; dans le cas de particules non chargées mais polarisables, ces dernières sont piégées par diélectrophorèse sur les motifs chargés sans distinction de signe.

La structuration des motifs chargés dans un électret peut, par exemple, être réalisée par le biais de la pointe polarisée d'un microscope à force atomique (AFM)^{70,71}, par microcontact électrique⁷² ou encore par nano-impression électrique⁷³.

La Figure 23(b) montre le potentiel à la surface d'un motif en forme de carte de France chargé par AFM dans une couche mince de PMMA. La différence de couleur montre la que partie gauche de cette carte de France est chargée positivement et la partie droite est chargée négativement. Une première immersion de quelques secondes de ce substrat structuré électro-statiquement dans une suspension colloïdale de latex de 100 nm chargées négativement et une deuxième immersion de quelques secondes dans une suspension colloïdale d'or de 8 nm protégées par un polymère de poly[(3-acrylamidopropyl) triméthylammonium chloride] (PAPTAC) sont nécessaires à l'assemblage. On observe finalement un assemblage sélectif des particules sur les motifs de charges opposés (grâce aux forces électrophorétiques) (Figure 23(c)). L'image de la Figure 23(d) montre une image de microscopie optique mettant en évidence cet assemblage binaire de nanoparticules.

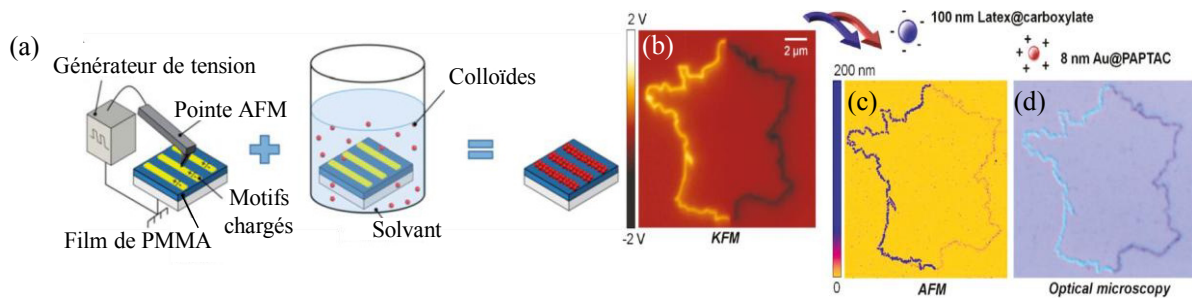


Figure 23 : (a) Schéma du principe d'assemblage de nanoparticules sur un électret par nanoxérographie par AFM (b) Image de Kelvin Force Microscopy mettant en évidence des zones chargées positivement et négativement par injection de charges via la pointe d'un AFM. (c) Image de topographie AFM mettant en évidence l'assemblage sélectif de nanoparticules de latex de 100 nm et d'or de 8 nm sur les motifs de charge opposée. (d) Image de microscopie optique mettant en évidence l'assemblage sélectif binaire de nanoparticules.⁷¹

La nanoxérographie permet un assemblage binaire de nanoparticules en jouant sur la polarité des motifs chargés. Comme toutes les méthodes électrostatiques, la nanoxérographie permet un assemblage rapide des nanoparticules (quelques secondes) chargées ou polarisables. Enfin, il est relativement délicat d'obtenir des assemblages compacts et/ou multicouches de nanoparticules par cette technique.

3. Structuration topographique du substrat

L'utilisation de réseaux de motifs topographiques pour diriger la croissance d'un cristal a inspiré de nombreux groupes de recherche qui ont adapté ce procédé à diverses techniques d'assemblage de colloïdes. Dans cette approche, des motifs topographiques en creux ou en relief sont généralement reproduits sur un substrat par photolithographie, lithographie par faisceau d'électrons⁷⁴ ou par nano-impression⁷⁵.

3.1. Assemblage par épitaxie colloïdale

Van Blaaderen *et al.*⁷⁶ ont développé une technique connue sous le nom d'épitaxie colloïdale qui conduit à la formation de cristaux colloïdaux par sédimentation lente d'une suspension colloïdale sur un substrat présentant un réseau périodique de motifs. La présence des motifs dirige la nucléation et la croissance des cristaux colloïdaux et permet ainsi d'ajuster la structure du réseau, son orientation et sa taille (Figure 24).

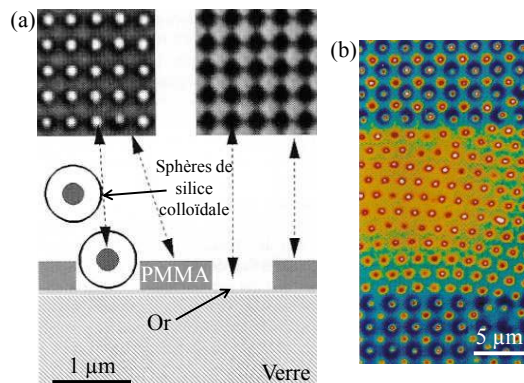


Figure 24 : (a) Schéma de principe du protocole d'épitaxie colloïdale (bas) avec deux images de microscopie confocale montrant le polymère marqué avec des fluorophores, avec (gauche) et sans (droite) une première couche de sphères de silice de 525 nm de diamètre. (b) Image de microscopie confocale de la première couche de sphères sur un substrat (100) c.f.c. avec différentes distances entre les motifs.

3.2. Assemblage par évaporation

Lors de l'assemblage par forces de capillarité, lorsque la ligne de contact de la suspension colloïdale balaye le substrat, elle est localement déformée par la présence des motifs. La déformation de la ligne de contact génère des forces de capillarité qui poussent les particules dans les motifs où elles sont étroitement confinées.

La reproductibilité de l'assemblage par évaporation d'une goutte de suspension colloïdale a été améliorée grâce aux forces de capillarité supplémentaires qui apparaissent lorsque le substrat est structuré^{77,78} (Figure 25(a)). Le contrôle de cette méthode réside dans l'évaporation du solvant de la suspension colloïdale qui est permis par le contrôle de la température du substrat⁷⁹. Cependant, la vitesse et la direction de retrait de la ligne de contact sont difficiles à contrôler avec cette méthode.

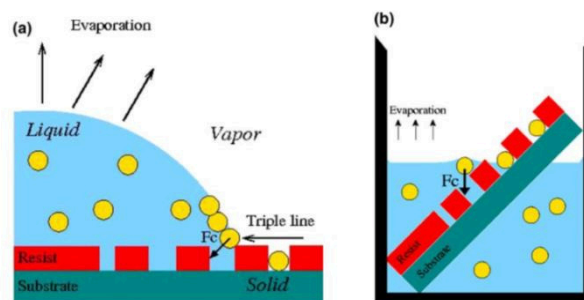


Figure 25 : (a) Schéma de principe du procédé d'assemblage de colloïdales par évaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat structuré et (b) par évaporation d'un bain de suspension colloïdale avec un substrat structuré immergé.⁸⁰

Alivisatos *et al.*^{81,82} ont assemblé divers objets par évaporation d'un bain de suspension colloïdales sur un substrat structuré topographiquement tels que des nanoparticules ou des tétrapodes de CdTe. Peyrade *et al.*⁸⁰ ont utilisé cette technique pour assembler des nanoparticules d'or de différents diamètres dans des cavités et des tranchées réalisées par photolithographie dans une résine (Figure 25(b), Figure 26).

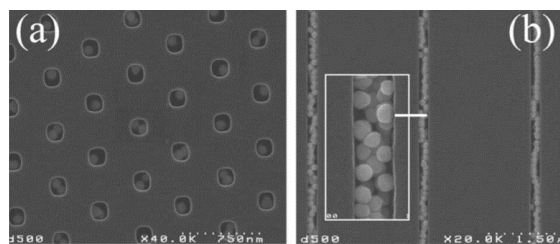


Figure 26 : Images de microscopie électronique à balayage de nanoparticules d'or de 100 nm dans (a) des cavités et (b) des tranchées réalisées dans une résine.⁸⁰

Cette méthode est mieux contrôlée mais demande une plus grande quantité de suspension lors de l'assemblage. Cette technique offre un contrôle plus fin de la vitesse de retrait de ligne de contact par la régulation de l'évaporation via la température du bain au détriment de la vitesse de réalisation de l'assemblage qui peut prendre plusieurs jours.

3.3. Assemblage par démouillage de la ligne de contact

Wolf *et al.*^{83,84,85} ont développé une technique mettant en œuvre la combinaison de la méthode de démouillage forcé de la ligne de contact proposée par Prevo *et al.*^{43,44} à la structuration topographique du substrat vue précédemment. Avec ce procédé des objets colloïdaux variés ont été fabriqués à partir de suspensions de microsphères de polystyrène^{83,85} (Figure 27(b)), de silice⁸³ ou de nanoparticules d'or⁸⁴, d'argent⁸⁵ sur des substrats structurés de PDMS, PMMA ou encore de verre. Certaines structures fabriquées dans des moules de PDMS ont ensuite été transférées sur un substrat de silicium en contrôlant les forces d'adhésion entre les particules et les différents substrats (Figure 27(c) à (e))⁸³.

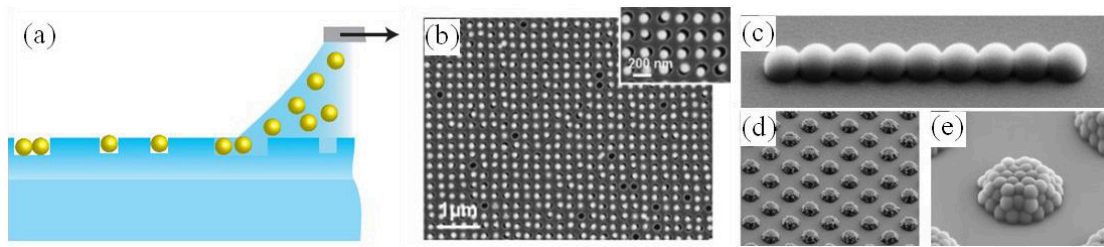


Figure 27 : (a) Principe d'assemblage par forces de capillarité dirigées par des motifs avec démouillage forcé de la ligne de contact⁸⁶ (b) Assemblage de microbilles de polystyrène dans un substrat structuré de PDMS. (c) à (e) Images de microscopie électronique à balayage d'assemblages de sphères de polystyrène de 500 nm de diamètre après report sur des substrats de silicium.⁸⁴

Cette technique permet un contrôle plus fin de la vitesse de déplacement de la ligne triple qu'avec l'évaporation du solvant, grâce au déplacement mécanique de la goutte de suspension colloïdale au-dessus de la surface structurée par l'intermédiaire d'une lame rigide en translation horizontale (Figure 27(a)). Afin d'ajouter un paramètre de contrôle, la température du substrat peut être ajustée pour d'optimiser le taux d'évaporation de la suspension par rapport à la vitesse de translation de la goutte⁸⁴.

Une variante de cette méthode^{87,88,89,90,91} consiste à utiliser une cellule constituée de deux lamelles de verre dont une constitue le substrat structuré par lithographie et l'autre comporte une cavité permettant de remplir la cellule avec la suspension colloïdale (Figure 28(a)). Une suspension colloïdale est donc injectée dans la cellule qui est légèrement inclinée afin d'inciter le démouillage de la suspension colloïdale. Il se forme un ménisque de liquide entre les deux lamelles qui se déplace lentement vers le bas de la cellule. Les forces de capillarité engendrées par la déformation de la ligne de contact en présence des motifs pendant le démouillage du liquide, entraînent les particules dans les motifs (Figure 28(a)). Cette méthode, a permis d'assembler des billes de polystyrène de diamètres variés (150 nm à 2,5 μm) dans des motifs de diverses géométries et tailles (Figure 28(b) et (c)).

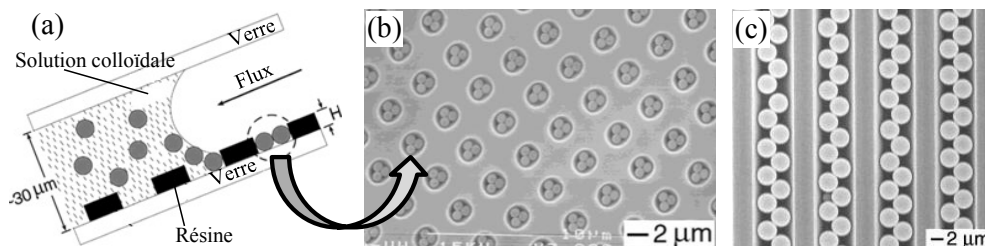


Figure 28 : (a) Principe de la méthode d'assemblage par démouillage forcé de la ligne de contact à l'intérieur d'une cellule. Images de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de particules de polystyrène de (b) de 0,9 μm et (c) de 3,1 μm sur un substrat de résine structuré en cavités circulaires (b) et tranchées (c).⁸⁷

Peyrade *et al.* ont développé une technique proche de la méthode précédente en ajoutant l'injection d'un flux gazeux dans la cellule afin de contrôler le déplacement de la ligne triple et l'évaporation du solvant de la suspension colloïdale. L'évaporation est également contrôlée par la température du substrat (Figure 29(f)). Cette méthode a permis d'assembler des nanoparticules de 50 et 200 nm de polystyrène et de 100 nm d'or de façon dense dans des motifs divers (Figure 29(a)-(e)).

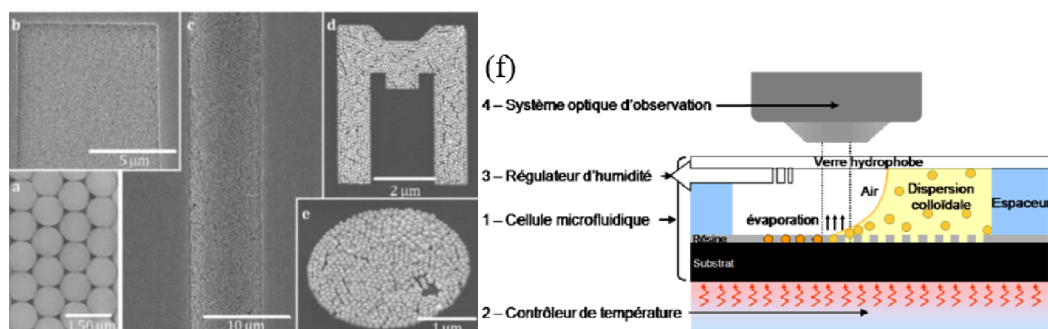


Figure 29 : Images de microscopie électronique à balayage ⁹² (a) d'assemblages compact de sphères de polystyrène d'1 μm de diamètre (b) D'assemblage dans un motif de 100 μm² rempli de colloïdes de polystyrène de 50 nm de diamètre (c) D'assemblage dans un motif de 400 μm² rempli de colloïdes de polystyrène de 200 nm de diamètre (d-e) D'assemblage dans des motifs divers de colloïdes d'or de 100 nm de diamètre. (f) Schéma de principe de la technique d'assemblage par forces de capillarité assisté par convection forcée. ²⁰

Le milieu confiné présente l'avantage de protéger le procédé d'assemblage du flux d'air extérieur et d'éventuelles contaminations de la suspension colloïdale. L'injection d'un flux d'air permet de contrôler précisément le déplacement de la ligne triple afin de contrôler le procédé d'assemblage de colloïdes.

III. Bilan des techniques d'assemblage de nanoparticules colloïdales sur des surfaces

Nous avons vu qu'il existe un grand nombre de techniques d'assemblage de nanoparticules sur des surfaces. Ces techniques utilisent le contrôle des forces électrophorétiques, chimiques, de sédimentation ou encore capillaires pour réaliser des assemblages de particules sous forme de films sur des surfaces. Elles permettent de réaliser des assemblages plus ou moins compacts en fonction des forces utilisées pour le positionnement des particules. Parmi ces méthodes, l'assemblage par force de capillarité mettant en jeu l'évaporation du solvant de la suspension colloïdale, communément appelé assemblage convectif (Convective Self Assembly, ou CSA), est celui qui a été le plus étudié. Cette méthode permet un bon compromis en termes de compacité et de contrôle de l'assemblage et de temps de réalisation. Certains ont dirigé les assemblages de nanoparticules sur des zones prédéfinies d'une surface, généralement en structurant celle-ci chimiquement, électriquement ou topographiquement. Notons que peu de ces travaux font état d'assemblage de colloïdes de quelques nanomètres ou dizaines de nanomètres, les colloïdes utilisés sont généralement micrométriques.

C. Etat de l'art des capteurs résistifs à base de nanoparticules colloïdales

De nombreux travaux dans la littérature exploitent la variation des propriétés optiques, magnétiques ou électriques d'assemblées de colloïdes, en fonction d'un stimulus externe, pour réaliser des capteurs innovants.

Dans cette section nous allons dresser un état de l'art des principaux types de capteurs résistifs exploitant les propriétés de conduction tunnel dans les assemblées de nanoparticules : les capteurs d'espèce chimiques ou biologiques, les photodétecteurs, les capteurs de température et les jauges de contrainte.

I. Capteurs d'espèces chimiques

1. Capteurs d'espèces chimiques en phase gazeuse

La mesure de concentration de vapeurs ou d'espèces chimiques en phase gazeuse constitue certainement l'application de capteur à base de nanoparticules la plus étudiée. La conduction dans une assemblée mono ou multicouches (souvent appelée film) de nanoparticules est généralement mesurée grâce à des électrodes inter-digitées. Pour ces applications, les nanoparticules d'or protégées par des ligands avec une ou plusieurs terminaisons par des groupements thiols ont largement été utilisées. La conduction par effet tunnel entre les nanoparticules d'or via le milieu thiol/air est en effet très sensible à l'adsorption des molécules. L'adsorption de vapeurs organiques dans le film de particules génère une variation de la conductivité et un changement de masse de l'assemblée qui est généralement évalué par une microbalance à quartz pour confirmer que le changement de conductivité est bien dû à une adsorption de molécules.

Parmi les nombreuses études de capteurs de gaz à base d'assemblées de nanoparticules, citons la détection de vapeurs de toluène ou de tétrachloroéthylène avec un seuil de détection d'environ 1 ppmv⁹³. Les travaux de Cai *et al.*⁹⁴ ont montré une variation de la résistance des assemblées de nanoparticules d'or pour 11 solvants différents de manière rapide, réversible et linéaire pour de faibles concentrations de vapeurs et non linéaire à plus forte concentration avec des limites de détection allant jusqu'à 0,1 ppmv. D'autres équipes ont également étudié la sensibilité d'assemblées de nanoparticules à la vapeur d'eau afin de réaliser des capteurs d'humidité^{95,96,97}. Le contrôle précis du caractère hydrophile/hydrophobe de l'assemblée de particules ainsi que le contrôle de la compacité de l'assemblage permettent de contrôler la sélectivité des capteurs chimiques^{98,99,100}. Outre l'influence sur la distance entre les nanoparticules, Choi *et al.*¹⁰¹ ont montré que l'adsorption de CO₂ dans les monocouches de nanoparticules influence la dimension et/ou la fréquence d'oscillation thermique des nanoparticules. Les travaux d'Ibañez *et al.*¹⁰² montrent que la conductivité dans des assemblées de nanoparticules d'or dépend des ligands de protection des nanoparticules pour une exposition aux mêmes vapeurs de composés organiques volatiles comme le méthanol, l'éthanol, l'IPA ou le toluène.

A titre d'exemple, des résistances sensibles aux vapeurs comprenant des nanoparticules d'or et différents types de dendrimères organiques (par exemple, le poly propylèneimine, PPI) ont été réalisées (Figure 30(a)). Alors que les nanoparticules d'or ont été utilisées pour fournir le matériau conducteur du film, les dendrimères ont servi à relier les nanoparticules et à fournir des sites favorables à l'absorption sélective de molécules d'analyte. Ainsi le polyphénylène, PPh, moins polaire est plus sensible aux molécules de toluène (Figure 30(b)), tandis que le polyamidoamine, PAMAM, plus polaire est plus sensible à la vapeur d'eau.

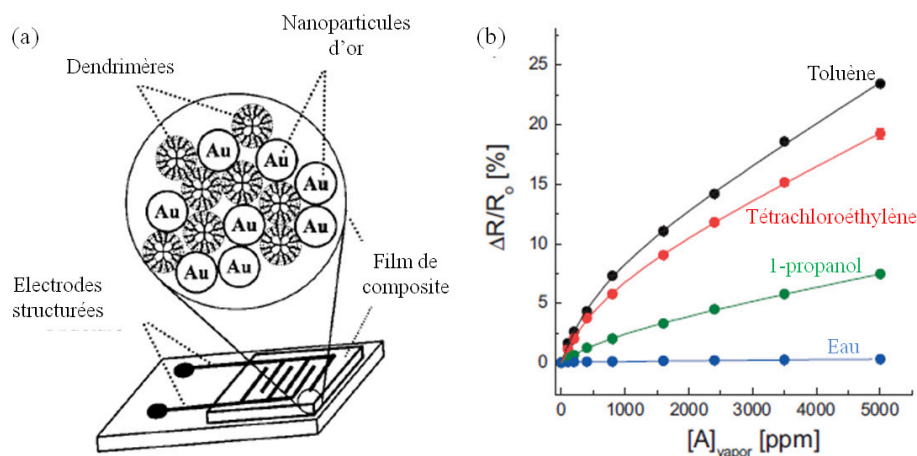


Figure 30 : (a) Schéma de principe du capteur de vapeur proposé par Krasteva *et al.* contenant une assemblée de nanoparticules d'or séparées par des dendrimères. L'assemblée relie des électrodes interdigitées pour les mesures de conduction.¹⁰⁰ (b) Exemple de variation de la résistance relative d'une assemblée de nanoparticules d'or avec des dendrimères de polyphénylène en fonction de la concentration de différents composés organiques volatils.⁹⁹

La sensibilité de ces capteurs dépend de façon non négligeable de la composition métallique des nanoparticules, ce qui n'a été que peu abordé dans la littérature. Cependant, la présence de dopants métalliques au sein de nanoparticules d'oxyde de métaux accroît la sensibilité des capteurs en catalysant préférentiellement les réactions à la surface des nanoparticules. Par exemple, des nanoparticules de ZnO dopées avec de l'antimoine constituent une zone active plus sensible pour des capteurs de CO₂ et O₂¹⁰³.

Nous noterons que les changements des propriétés de conduction proviennent généralement d'une augmentation de la distance inter-particules ou de la permittivité du milieu inter-particules et que la prédominance d'un phénomène ou l'autre peut dépendre de l'assemblage des nanoparticules : dans le cas de nanoparticules non liées (seulement protégées de l'agglomération par des ligands), l'augmentation de la pression de gaz augmente l'agitation thermique des nanoparticules de manière prépondérante à l'augmentation de la distance inter-particules, ce qui, finalement, augmente la conductivité. A contrario, lorsque les nanoparticules sont liées par des molécules possédant deux groupements thiol, l'augmentation de la distance entre particules devient prépondérante et conduit à une diminution de la conductivité avec l'augmentation de la pression de gaz¹⁰¹.

2. Capteurs d'espèces chimiques en suspension

Des recherches ont également été menées sur la variation de résistance électrique d'assemblées de nanoparticules, en fonction d'espèces chimiques dispersées dans une solution dans laquelle les films de nanoparticules sont immergés^{104,105,106,107}. Lors de la liaison des analytes sur les particules, la conduction de l'assemblée est modifiée en fonction de leur concentration. Certains groupes de recherche ont ainsi montré la possibilité de réaliser des capteurs d'espèces chimiques en suspension.

Willner *et al.*^{108,109,110} ont utilisé des assemblées de nanoparticules d'or liées à des macromolécules comme la bipyridine cyclophane qui agissent en tant que π -donneurs pour des analytes et qui se lient à la surface des nanoparticules. Ils ont pu ainsi détecter des molécules de p-hydroquinone en concentration aussi faible que 1 μ M. Avec le même système, ils ont été capables de détecter d'autres molécules comme le dihydroxyphényl ou l'acide acétique. La sélectivité de ces capteurs est influencée par la taille des macromolécules servant de récepteurs¹¹⁰.

Dans leur travaux, Yu *et al.*¹¹¹ ont utilisé des électrodes d'ITO modifiées avec des nanoparticules d'or et des polyélectrolytes afin de détecter électrochimiquement de l'oxyde nitrique en solution. A titre d'exemple, la Figure 31 montre les caractéristiques courant-tension de leur système en présence de différentes concentrations de NaNO_2 . Les électrodes nues d'ITO ne montrent qu'une très faible réponse tandis que les électrodes sur lesquelles ont été assemblées les nanoparticules montrent un pic d'oxydation qui augmente avec la concentration de la solution (Figure 31). Ils ont également montré que la sensibilité du capteur augmentait avec le nombre de couches de nanoparticules.

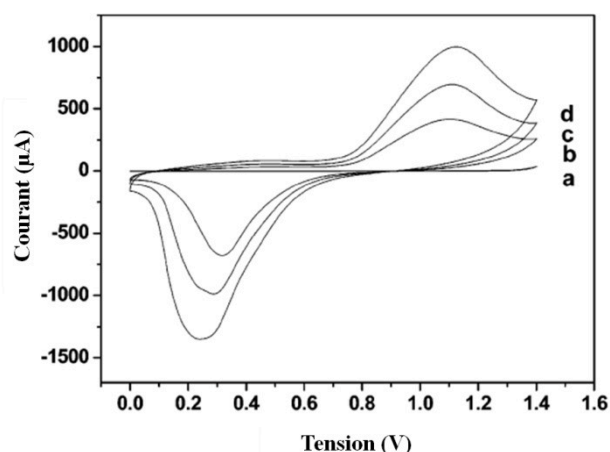


Figure 31 : Cyclages I-V (a) d'électrodes nues d'ITO dans une solution contenant 0,5mM de NaNO_2 , et d'électrodes d'ITO modifiées avec trois empilements PEI/(PSS/PAH)2/PSS/nanoparticules d'or, dans une solution contenant (b) 0 ; (c) 0,05, (d) 0,15 ; (e) 0,25 ; (f) 0,35 ; (g) 0,45 et (h) 0,55 mM de NaNO_2 .¹¹¹

D'autres capteurs électrolytiques à base de nanoparticules ont été réalisés sur des électrodes d'ITO fonctionnalisées avec des nanoparticules de cuivre stabilisées par des molécules de cystéine et assemblées sur les électrodes grâce à des molécules de (3- mercaptopropyl)triméthoxysilane afin de détecter du nitrite de sodium en solution¹¹². Les fonctions chimiques en présence définissent, ici aussi, la sélectivité du capteur.

II. Biocapteurs

La réalisation de nanoparticules avec des cœurs d'or¹¹³, d'argent¹¹⁴, de platine¹¹⁵, de silice¹¹⁶, d'oxyde de titane¹¹⁷, le sulfure de cadmium¹¹⁸... permettent une très grande affinité des biomolécules avec les nanoparticules ce qui les rend très intéressantes pour la réalisation de capteurs de biomolécules diverses.

Les travaux de l'équipe de Sun^{119,120,121,122}, par exemple, ont pu mettre en évidence l'amélioration de l'activité électrocatalytique de molécules de glucose oxydase fonctionnalisant des nanoparticules d'or en présence de glucose. Pour ces capteurs ultrasensibles et très stables, les nanoparticules d'or sont assemblées par la technique de layer by layer sur des électrodes afin de réaliser des caractérisations électriques. Ils ont pu montrer des pics de courant qui varie linéairement avec le nombre de couches de nanoparticules et la concentration de glucose dans la solution, ce qui montre que la quantité de nanoparticules influe sur la sensibilité de ces capteurs.

Les transistors à effet de champ sensibles à la présence d'ions (Ion-sensitive Field Effect Transistors, ISFET) permettent la détection d'espèces chargées en solution à proximité de la surface de la grille du transistor. En effet, la présence d'une espèce chargée à la surface de la grille change la polarisation de la couche isolante sous-jacente du transistor, et module la conduction de ce canal de conduction entre la source et le drain du transistor proportionnellement à la quantité des molécules adsorbées. Des ISFETs ont été réalisés pour la détection de π -donneurs comme des molécules d'adrénaline en ajoutant une assemblée de nanoparticules d'or sur la surface isolante d' Al_2O_3 , par

dépôt de polyéthylèneimine (PEI), de nanoparticules d'or et de cyclobis(paraquat-p-phénylène) comme le montre la Figure 32. Ce capteur est capable de détecter n'importe quelle molécule chargée qui forme un complexe avec les molécules de cyclobis(paraquat-p-phénylène).

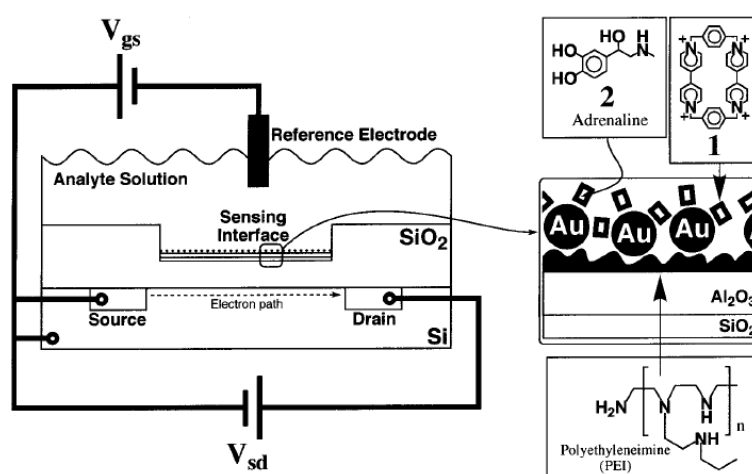


Figure 32 : Schéma de principe d'un ISFET fonctionnalisé avec la configuration de la couche sensible contenant une couche de PEI, des nanoparticules d'or fonctionnalisées avec des molécules de cyclobis(paraquat-p-phénylène) (1) afin d'attirer les molécules d'adrénaline (2).¹¹³

Enfin, des espèces peuvent être détectées sur une gamme de concentration qui s'étend sur six ordres de grandeur¹⁰⁵. Par exemple, des molécules d'adrénaline ont été détectées jusqu'à une concentration de $1 \mu\text{M}$ ¹¹³.

III. Photo-détecteurs

Dans certains cas, la résistance d'une assemblée de nanoparticules peut dépendre de la lumière irradiant les nanoparticules, permettant ainsi de réaliser des photo-détecteurs.

Tang *et al.*¹²³ ont montré une très grande sensibilité à la lumière visible de la résistance d'assemblées de nanoparticules d' In_2S_3 réalisées par assemblage lors de l'évaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur des électrodes interdigitées. La résistance de ces assemblées de nanoparticules a montré une bonne stabilité à l'air et à des températures allant jusqu'à 215°C . Des capteurs rapides et sensibles au rayonnement ultraviolets ont également été produits par assemblage diélectrophorétique de nanoparticules de ZnO ¹²⁴.

Les travaux de Pradhan *et al.*¹²⁵, quant à eux, montrent que la conductivité électronique de monocouches de nanoparticules de silicium, protégées par des silanes et réalisées par la technique de Langmuir-Blodgett dépend de l'irradiation lumineuse à laquelle elles sont soumises. Ils ont étudié, par des mesures électrochimiques, la réponse de ces assemblées de particules lors de photo-irradiations et ce à différentes températures. La conductivité, en fonction de la température, sans éclairage indique que le transfert de charge entre les particules suit un mécanisme d'activation thermique entre 200 et 320 K, tandis qu'à plus basse température, la conductance de l'assemblée est assimilée à un effet tunnel entre les nanoparticules.

A titre d'exemple, Liu *et al.*¹²⁶ ont rapporté la fabrication d'un photo-détecteur original, reproductible et extrêmement flexible et sensible, à base de tissu souple sur lequel des nanoparticules de ZnO sont assemblées. La conductance du dispositif est augmentée de plus de 600 fois sous irradiation UV et les temps de réponse et de décroissance ont été estimés à environ 3,2s et 2,8s respectivement (Figure 33). Ces temps de réponse relativement courts montrent la caractéristique rapide du photo-détecteur.

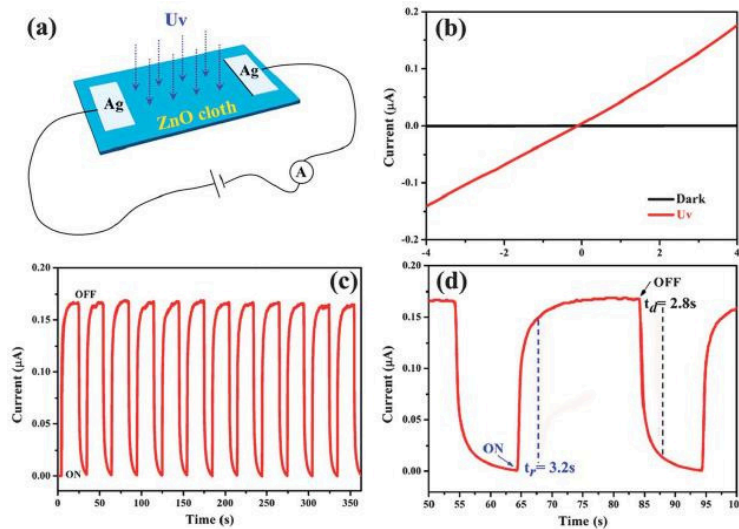


Figure 33: (a) Schéma de principe du photo-détecteur constitué de nanoparticules assemblées sur les fibres d'un tissu. (b) I-V montrant le photo-courant sous irradiation UV et sans irradiation du photo-détecteur. (c) Photo-réponse caractéristique du capteur sous une tension de 4V lors d'un cyclage en illumination avec une lampe UV éclairant à 365 nm. (Densité $501\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$). (d) Temps de montée (t_r) et temps de relaxation (t_d) du capteur lors de la mise en marche et de l'extinction de la source lumineuse UV.¹²⁶

IV. Capteurs de température

Certains travaux de recherche ont montré qu'il était possible de réaliser des capteurs résistifs de température à base de nanoparticules.

Par exemple, Murugaraj *et al.*^{127,128} ont étudié les propriétés de transport électronique dans des assemblées de nanoparticules de carbone de 30 nm au sein d'une matrice de polyimide afin de réaliser des capteurs de température. Ils ont pu mettre en évidence un coefficient de température négatif de la résistance entre 300 et 425K, à l'inverse des capteurs de température composites à base de polymères qui ont généralement un coefficient de variation de la résistance positif en fonction de la température. Ces films de nano-composites ont été réalisés sur un substrat de silicium, sur un film de polyimide et sans substrat hôte (Figure 34(a)) et comparés avec des thermistances commerciales (Figure 34(b)). Ils ont montré une réponse en température dépendant du substrat et de façon plus générale une sensibilité thermique plus faible que les capteurs commerciaux provenant de la faible énergie d'activation du transport de charge.

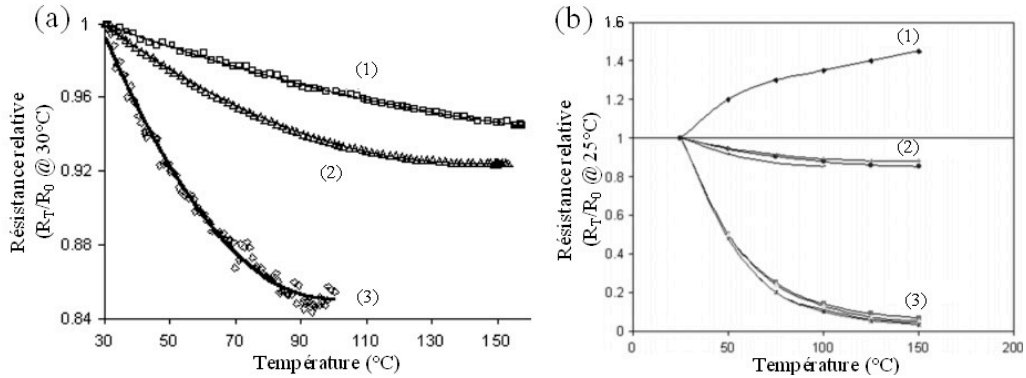


Figure 34 : (a) Variation de la résistance relative de films de nano-composites déposés sur différents substrats : (1) sur un substrat de silicium, (2) un film auto porté de nano-composites et (3) sur un film de polyimide. (b) Comparaison de la variation de résistance des films de nano-composites (2) avec une résistance de platine (1) et une thermistance à base d'oxyde commerciale (3).¹²⁸

V. Jauges de contrainte

En 2007, Herrmann *et al.*¹²⁹ ont montré pour la première fois la fabrication de jauges de contrainte à nanoparticules. Ils ont montré une variation exponentielle de la résistance électrique en fonction de l'allongement relatif, d'une assemblée de nanoparticules d'or de 18 nm, stabilisées par des molécules de 4-nitrothiophénol (4-NTP) et déposées par spray sur un substrat de polymère flexible (Figure 35). Cette forte sensibilité attribuée à la variation de conduction tunnel dans l'assemblée de nanoparticules en fonction de l'allongement relatif est environ deux ordres de grandeur supérieure à celle des jauges de contrainte métalliques commerciales. Ces auteurs ont proposé un modèle de conduction dans les assemblées de nanoparticules déformées mécaniquement tenant compte de la taille des nanoparticules, de la distance les séparant et de la conductivité des molécules de liaison.

En 2008, Vossmeier *et al.*²⁹ ont affiné ce modèle de conduction en ajoutant un terme d'énergie de chargement tenant compte des effets thermiques pouvant influencer les phénomènes de conduction dans les assemblées de nanoparticules. Dans leur cas, le film de nanoparticules est assemblé par la technique de layer-by-layer de particules d'or et de molécules de 1,9-nonanedithiol sur un substrat de polyéthylène basse densité. Ces auteurs ont montré une bonne reproductibilité de la variation de résistance lors de cyclages mais également que le possible réarrangement local des nanoparticules dans l'assemblée induisait un mouvement relatif des nanoparticules significativement plus faible que celui du substrat.

Depuis le démarrage de ces travaux de thèse en 2010, on a pu observer la publication de plusieurs autres travaux de recherche sur les jauges de contrainte à nanoparticules que l'on peut regrouper en trois catégories en fonction du type de nanoparticules utilisées.

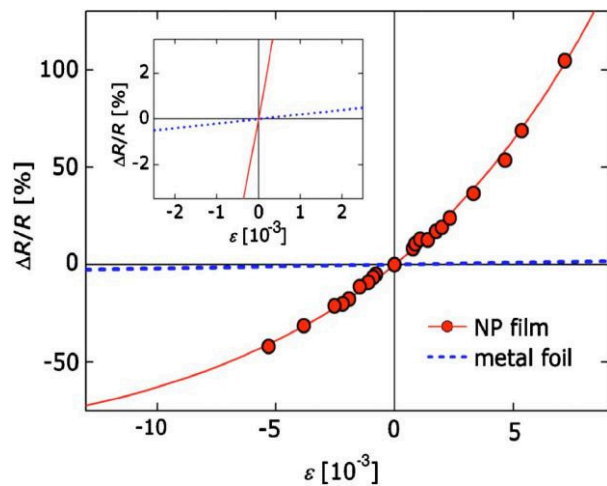


Figure 35 : Variation relative de la résistance d'une assemblée de nanoparticules d'or en fonction de la contrainte appliquée. Les points représentent les données expérimentales et la courbe en trait plein, l'ajustement du modèle proposé par Herrmann *et al.*¹²⁹ ; La courbe en pointillés représente la variation relative de résistance typique d'une jauge de contrainte métallique commerciale.

La majorité des travaux se sont intéressés à l'assemblage de nanoparticules colloïdales sur des surfaces, comme Hermann *et al.*¹²⁹ et Vossmeier *et al.*²⁹ afin de réaliser des jauges de contrainte.

En 2013, Segev-Bar *et al.*¹³⁰ ont étudié des jauges de contrainte à base de nanoparticules d'or d'environ 5 nm déposées par évaporation d'une goutte de suspension colloïdale sur des électrodes réalisées par sérigraphie de laque d'argent. Ils ont montré une sensibilité allant de 50 pour un substrat de PET de 125 μm à 250 pour un substrat de polyimide de 36 μm d'épaisseur. La grande quantité de nanoparticules déposées permet d'obtenir une faible résistance électrique du capteur malgré un espacement conséquent (quelques millimètres) entre les électrodes. Ces études sont les seules avec les travaux de Vossmeier *et al.*²⁹ ayant montré une certaine robustesse mécanique lors de cycles de flexion. Notons qu'ils ont couplé ces capteurs de contrainte à des capteurs d'humidité et de température réalisés suivant le même protocole sur substrat rigide de silicium afin de décorrélérer les variations de résistance de la jauge provenant, des conditions environnementales et de l'allongement relatif. Dans ces travaux, l'influence des conditions environnementales, des ligands et du substrat ont été étudiées pour donner une caractéristique complète des capteurs.

Radha *et al.*¹³¹ ont, quant à eux, réalisé des lignes de nanoparticules de palladium en suspension dans du toluène par thermo-micro-moulage sur substrat de polyimide. Ils ont obtenu des sensibilités de l'ordre de 390, en faisant un recuit à 195°C de leur ligne de nanoparticules pour des allongements relatifs de 0,2% maximum.

D'autres équipes de recherche ont travaillé sur la réalisation d'assemblées de nanoparticules par voie physique mettant en œuvre des techniques plus lourdes. Citons dans un premier temps les travaux de Murugaraj *et al.*¹³² qui ont fait croître des amas de carbone à l'intérieur d'un film de polyimide par implantation ionique. Ces amas aléatoires se recouvrent ou sont séparés par de très faibles distances autorisant la formation de chemins de conduction. Ces auteurs ont également montré une augmentation exponentielle de la résistance avec l'allongement relatif du substrat et une sensibilité estimée par un facteur de sensibilité de 302 pour des fortes doses d'implantation. Ils ont également montré la dépendance de la sensibilité en fonction de la dose d'implantation et donc de la densité des nano-amas de carbone dans le polymère. Des résultats similaires ont été obtenus par Tanner *et al.*^{133,134}, ou Zheng *et al.*¹³⁵, qui ont fait croître des nanoparticules de platine¹³⁴ ou de chrome¹³⁵ par pulvérisation magnétron entre des électrodes interdigitées sur des surfaces de polyimide. Avec ces méthodes, au delà d'une certaine densité de particules, un seuil de percolation est atteint et l'on retrouve le comportement d'un film continu métallique. De plus, des mesures à basse température leur ont permis d'identifier les phénomènes de transports dans ce type de capteurs¹³⁵.

Loh *et al.*¹³⁶ sont les seuls à présenter des caractérisations dynamiques de jauges de contrainte réalisées à partir d'un matériau composite de nanoparticules de ZnO commercialisées sous forme de poudres puis dispersées dans une matrice de poly(sodium4-styrènesulfonate) (PSS) et poly(vinyl alcohol) (PVA). Cependant, ils n'ont pas effectué de mesures statiques permettant de comparer ces jauges à l'existant en termes de sensibilité.

D. Conclusion et positionnement de ces travaux

Une réelle effervescence autour des colloïdes est observée depuis les vingt dernières années et de nombreuses équipes ont cherché à les assembler pour étudier leurs propriétés collectives, principalement optiques et électroniques. Des films de nanoparticules sur des surfaces ont ainsi été réalisés par diverses méthodes, telles que l'électrophorèse, le contrôle de l'affinité chimique ou encore des forces de capillarité. D'autres équipes ont dirigé l'assemblage des nanoparticules sur des zones prédéfinies d'une surface, généralement en structurant le substrat. La plupart des recherches sur ces sujets ont été menées sur des colloïdes de taille supérieure à la centaine de nanomètres et peu de travaux recensent l'étude de l'assemblage de colloïdes de taille inférieure à 50 nm.

En parallèle, de nombreux travaux ont cherché à exploiter les propriétés étonnantes des colloïdes pour réaliser des capteurs. Parmi ceux là, des capteurs résistifs extrêmement sensibles ont été développés, tirant parti de la conduction tunnel dans les assemblées de nanoparticules qui varie en fonction de stimuli externes tels que les espèces chimiques en solution, les gaz, la température, la lumière ou la contrainte. Ces capteurs fonctionnels à base de nanoparticules sont généralement issus d'un assemblage chimique ou par évaporation d'une goutte de suspension colloïdale sans contrôle précis de l'assemblage. Certains mettent en avant que l'amélioration de l'assemblage des nanoparticules pourrait contribuer à l'amélioration des performances des capteurs, en particulier l'amélioration de leur reproductibilité et de leur robustesse.

Dans ce contexte, nous avons décidé de mettre à profit l'expertise en assemblage convectif de l'équipe *Nanotech* du LPCNO pour réaliser un type de capteurs résistifs particulièrement prometteurs mais finalement peu développé jusqu'alors : les jauges de contrainte à base de nanoparticules. Notre objectif était de développer un procédé de fabrication de jauges de contrainte parfaitement maîtrisé, de la synthèse chimiques des nanoparticules, leur assemblage organisé sur des surfaces souples jusqu'à leur adressage électrique et de caractériser les capteurs ainsi élaborés en fonction de différents paramètres, afin d'affiner la compréhension de leur fonctionnement et de les optimiser.

Bibliographie du chapitre I

1. Míguez, H., Yang, S. M. & Ozin, G. A. Optical Properties of Colloidal Photonic Crystals Confined in Rectangular Microchannels. *Langmuir* **19**, 3479–3485 (2003).
2. Hu, S. F., Yeh, R. L. & Liu, R. S. Formation mechanism and Coulomb blockade effect in self-assembled gold quantum dots. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **22**, 60–64 (2004).
3. Wuelfing, W. P., Green, S. J., Pietron, J. J., Cliffel, D. E. & Murray, R. W. Electronic Conductivity of Solid-State, Mixed-Valent, Monolayer-Protected Au Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11465–11472 (2000).
4. Xue, Y. & Ratner, M. Microscopic theory of single-electron tunneling through molecular-assembled metallic nanoparticles. *Phys. Rev. B* **68**, (2003).
5. Haes, A. J., Chang, L., Klein, W. L. & Van Duyne, R. P. Detection of a Biomarker for Alzheimer's Disease from Synthetic and Clinical Samples Using a Nanoscale Optical Biosensor. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2264–2271 (2005).
6. Rosi, N. L. & Mirkin, C. A. Nanostructures in Biodiagnostics. *Chem. Rev.* **105**, 1547–1562 (2005).
7. Shaw, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. (Butterworth-Heinemann, 1992).
8. Vincent, B. in *Colloid Sci.* (Cosgrove, T.) 1–13 (Blackwell Publishing Ltd., 2009).
9. Xia, Y., Gates, B., Yin, Y. & Lu, Y. Monodispersed Colloidal Spheres: Old Materials with New Applications. *Adv. Mater.* **12**, 693–713 (2000).
10. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
11. Feng, H. *et al.* Simple and rapid synthesis of ultrathin gold nanowires, their self-assembly and application in surface-enhanced Raman scattering. *Chem. Commun.* 1984 (2009).
12. Senthil Kumar, P., Pastoriza-Santos, I., Rodríguez-González, B., Javier García de Abajo, F. & Liz-Marzán, L. M. High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology* **19**, 015606 (2008).
13. 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. *Acta Phys Chim URSS* **14**, 633–662 (1941).
14. Verwey, E. J. W., Overbeek, J. T. G. & Overbeek, J. T. G. *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*. (Courier Dover Publications, 1999).
15. 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-Pac. J. Chem. Eng.* **3**, 255–268 (2008).
16. Evans, D. F. & Wennerström, H. *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology, and technology meet*. (VCH Publishers, 1994).
17. Demirci, S., Enustun, B. V. & Turkevich, J. Stability of colloidal gold and determination of the Hamaker constant. *J. Phys. Chem.* **82**, 2710–2711 (1978).
18. Birdi, K. S. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition*. (CRC Press, 2008).
19. Stern, O. Zur theorie der elektrolytischen dopplschicht. **30**, 508–516 (1924).
20. Rivera, T. P. Assemblage convectif de colloïdes par forces de capillarité en milieu confiné: applications en plasmonique. (2009). at <<http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00432563/>>
21. Roucoux, A., Schulz, J. & Patin, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? *Chem. Rev.* **102**, 3757–3778 (2002).
22. Islam, A. M., Chowdhry, B. Z. & Snowden, M. J. Heteroaggregation in colloidal dispersions. *Adv. Colloid Interface Sci.* **62**, 109–136 (1995).
23. Hiemenz, P. C. & Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*. (CRC Press, 1997).
24. Lamb, S. H. *Hydrodynamics*. (University Press, 1916).
25. Klabunde, K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*. (John Wiley & Sons, 2004).
26. Trau, M., Saville, D. A. & Aksay, I. A. Assembly of Colloidal Crystals at Electrode Interfaces. *Langmuir* **13**, 6375–6381 (1997).

27. Yeh, S.-R., Seul, M. & Shraiman, B. I. Assembly of ordered colloidal aggregates by electric-field-induced fluid flow. *Nature* **386**, 57–59 (1997).
28. Ristenpart, W. D., Aksay, I. A. & Saville, D. A. Assembly of colloidal aggregates by electrohydrodynamic flow: Kinetic experiments and scaling analysis. *Phys. Rev. E* **69**, (2004).
29. Vossmeier, T., Stolte, C., Ijeh, M., Kornowski, A. & Weller, H. Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1611–1616 (2008).
30. Langmuir-Schaefer film | KSV NIMA. at <<http://www.ksvnima.com/applications/glossary/langmuir-schaefer-film>>
31. Pohjalainen, E. *et al.* Cobalt Nanoparticle Langmuir–Schaefer Films on Ethylene Glycol Subphase. *Langmuir* **26**, 13937–13943 (2010).
32. Davis, K. E., Russel, W. B. & Glantschnig, W. J. Disorder-to-Order Transition in Settling Suspensions of Colloidal Silica: X-ray Measurements. *Science* **245**, 507–510 (1989).
33. Denkov, N. *et al.* Mechanism of formation of two-dimensional crystals from latex particles on substrates. *Langmuir* **8**, 3183–3190 (1992).
34. Denkov, N. D. *et al.* Two-dimensional crystallization. *Nature* **361**, 26–26 (1993).
35. Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 462–468 (1995).
36. Kralchevsky, P. A. & Nagayama, K. Capillary forces between colloidal particles. *Langmuir* **10**, 23–36 (1994).
37. Kralchevsky, P. A. & Denkov, N. D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 383–401 (2001).
38. Nagayama, K. Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **109**, 363–374 (1996).
39. Micheletto, R., Fukuda, H. & Ohtsu, M. A simple method for the production of a two-dimensional, ordered array of small latex particles. *Langmuir* **11**, 3333–3336 (1995).
40. Cong, H. & Cao, W. Colloidal Crystallization Induced by Capillary Force. *Langmuir* **19**, 8177–8181 (2003).
41. Im, S. H., Kim, M. H. & Park, O. O. Thickness Control of Colloidal Crystals with a Substrate Dipped at a Tilted Angle into a Colloidal Suspension. *Chem. Mater.* **15**, 1797–1802 (2003).
42. Jiang, P., Bertone, J. F., Hwang, K. S. & Colvin, V. L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.* **11**, 2132–2140 (1999).
43. Prevo, B. G. & Velev, O. D. Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions. *Langmuir* **20**, 2099–2107 (2004).
44. Prevo, B. G., Kuncicky, D. M. & Velev, O. D. Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **311**, 2–10 (2007).
45. Gu, Z.-Z., Fujishima, A. & Sato, O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. *Chem. Mater.* **14**, 760–765 (2002).
46. Kim, M. H., Im, S. H. & Park, O. O. Rapid Fabrication of Two- and Three-Dimensional Colloidal Crystal Films via Confined Convective Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1329–1335 (2005).
47. Diao, J. J., Sun, J., Hutchison, J. B. & Reeves, M. E. Self assembled nanoparticle wires by discontinuous vertical colloidal deposition. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 103113 (2005).
48. Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir* **12**, 1303–1311 (1996).
49. Masuda, Y., Itoh, T., Itoh, M. & Koumoto, K. Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure. *Langmuir* **20**, 5588–5592 (2004).
50. Film Structure and Method Of. at <<http://www.google.com/patents/US2220860>>
51. Dabbousi, B. O., Murray, C. B., Rubner, M. F. & Bawendi, M. G. Langmuir-Blodgett manipulation of size-selected CdSe nanocrystallites. *Chem. Mater.* **6**, 216–219 (1994).
52. Fustin, C.-A., Glasser, G., Spiess, H. W. & Jonas, U. Parameters Influencing the Templated Growth of Colloidal Crystals on Chemically Patterned Surfaces. *Langmuir* **20**, 9114–9123 (2004).

53. Fustin, C.-A., Glasser, G., Spiess, H. w. & Jonas, U. Site-Selective Growth of Colloidal Crystals with Photonic Properties on Chemically Patterned Surfaces. *Adv. Mater.* **15**, 1025–1028 (2003).
54. Maury, P., Escalante, M., Reinhoudt, D. N. & Huskens, J. Directed Assembly of Nanoparticles onto Polymer-Imprinted or Chemically Patterned Templates Fabricated by Nanoimprint Lithography. *Adv. Mater.* **17**, 2718–2723 (2005).
55. Fan, F. & Stebe, K. J. Assembly of Colloidal Particles by Evaporation on Surfaces with Patterned Hydrophobicity. *Langmuir* **20**, 3062–3067 (2004).
56. Lee, I., Zheng, H., Rubner, M. f. & Hammond, P. t. Controlled Cluster Size in Patterned Particle Arrays via Directed Adsorption on Confined Surfaces. *Adv. Mater.* **14**, 572–577 (2002).
57. Chen, K. M., Jiang, X., Kimerling, L. C. & Hammond, P. T. Selective Self-Organization of Colloids on Patterned Polyelectrolyte Templates. *Langmuir* **16**, 7825–7834 (2000).
58. Himmelhaus, M. & Takei, H. Self-assembly of polystyrene nano particles into patterns of random-close-packed monolayers via chemically induced adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 496–506 (2002).
59. Aizenberg, J., Black, A. J. & Whitesides, G. M. Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature* **398**, 495–498 (1999).
60. Pohl, H. A. *Dielectrophoresis: The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields*. (Cambridge University Press, 1978).
61. Amlani, I., Rawlett, A. M., Nagahara, L. A. & Tsui, R. K. An approach to transport measurements of electronic molecules. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2761 (2002).
62. Li, M. L., Leung, S. L., Qu, Y. L., Dong, Z. L. & Li, W. J. Dielectrophoretic assembly of 2 nm gold particles for nano-sensing applications. in *NanoMicro Eng. Mol. Syst. NEMS 2010 5th IEEE Int. Conf. On* 932–936 (2010). at <http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=5592113>
63. Lumsdon, S. O., Kaler, E. W., Williams, J. P. & Velez, O. D. Dielectrophoretic assembly of oriented and switchable two-dimensional photonic crystals. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 949 (2003).
64. Winkleman, A., Gates, B. D., McCarty, L. S. & Whitesides, G. M. Directed Self-Assembly of Spherical Particles on Patterned Electrodes by an Applied Electric Field. *Adv. Mater.* **17**, 1507–1511 (2005).
65. Müller, T. *et al.* Trapping of micrometre and sub-micrometre particles by high-frequency electric fields and hydrodynamic forces. *J. Phys. Appl. Phys.* **29**, 340 (1996).
66. Freer, E. M., Grachev, O., Duan, X., Martin, S. & Stumbo, D. P. High-yield self-limiting single-nanowire assembly with dielectrophoresis. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 525–530 (2010).
67. Krupke, R., Hennrich, F., Weber, H. B., Kappes, M. M. & v. Löhneysen, H. Simultaneous Deposition of Metallic Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes Using Ac-dielectrophoresis. *Nano Lett.* **3**, 1019–1023 (2003).
68. Gangwal, S., Cayre, O. J. & Velez, O. D. Dielectrophoretic assembly of metallodielectric Janus particles in AC electric fields. *Langmuir* **24**, 13312–13320 (2008).
69. Kumacheva, E., Golding, R. K., Allard, M. & Sargent, E. H. Colloid Crystal Growth on Mesoscopically Patterned Surfaces: Effect of Confinement. *Adv. Mater.* **14**, 221–224 (2002).
70. Sangeetha, N. M. *et al.* 3D assembly of upconverting NaYF₄ nanocrystals by AFM nanoxerography: creation of anti-counterfeiting microtags. *Nanoscale* (2013). doi:10.1039/C3NR02734A
71. Palleau, E., Sangeetha, N. M., Viau, G., Marty, J.-D. & Ressier, L. Coulomb Force Directed Single and Binary Assembly of Nanoparticles from Aqueous Dispersions by AFM Nanoxerography. *ACS Nano* **5**, 4228–4235 (2011).
72. Heiko O., J. & Georges M., W. Electric microcontact printing method and apparatus.
73. Ressier, L., Palleau, E. & Behar, S. Electrical nano-imprint lithography. *Nanotechnology* **23**, 255302 (2012).
74. Pease, R. F. W. Electron beam lithography. *Contemp. Phys.* **22**, 265–290 (1981).
75. Chou, S. Y., Krauss, P. R. & Renstrom, P. J. Nanoimprint lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **14**, 4129–4133 (1996).
76. Van Blaaderen, A., Ruel, R. & Wiltzius, P. Template-directed colloidal crystallization. *Nature* **385**, 321–324 (1997).

77. Su, G., Guo, Q. & Palmer, R. E. Colloidal Lines and Strings. *Langmuir* **19**, 9669–9671 (2003).
78. Li, J., Xing, R., Huang, W. & Han, Y. A self-assembly approach to fabricate the patterned colloidal crystals with a tunable structure. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **269**, 22–27 (2005).
79. Rakers, S., Chi, L. F. & Fuchs, H. Influence of the evaporation rate on the packing order of polydisperse latex monofilms. *Langmuir* **13**, 7121–7124 (1997).
80. Peyrade, D., Gordon, M., Hyvert, G., Berton, K. & Tallal, J. Direct observation and localization of colloidal nanoparticles on patterned surface by capillary forces. *Microelectron. Eng.* **83**, 1521–1525 (2006).
81. Cui, Y. *et al.* Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices. *Nano Lett.* **4**, 1093–1098 (2004).
82. Liddle, J. A., Cui, Y. & Alivisatos, P. Lithographically directed self-assembly of nanostructures. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* **22**, 3409–3414 (2004).
83. Kraus, T. *et al.* Closing the Gap Between Self-Assembly and Microsystems Using Self-Assembly, Transfer, and Integration of Particles. *Adv. Mater.* **17**, 2438–2442 (2005).
84. Malaquin, L., Kraus, T., Schmid, H., Delamarche, E. & Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **23**, 11513–11521 (2007).
85. Kraus, T. *et al.* Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 570–576 (2007).
86. Kraus, T. *et al.* Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 570–576 (2007).
87. Yin, Y. & Xia, Y. Self-Assembly of Monodispersed Spherical Colloids into Complex Aggregates with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures. *Adv. Mater.* **13**, 267–271 (2001).
88. 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.* **11**, 987–989 (2001).
89. Yin, Y. & Xia, Y. Self-Assembly of Spherical Colloids into Helical Chains with Well-Controlled Handedness. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2048–2049 (2003).
90. Yin, Y., Lu, Y. & Xia, Y. A Self-Assembly Approach to the Formation of Asymmetric Dimers from Monodispersed Spherical Colloids. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 771–772 (2001).
91. Yin, Y., Lu, Y., Gates, B. & Xia, Y. Template-Assisted Self-Assembly: A Practical Route to Complex Aggregates of Monodispersed Colloids with Well-Defined Sizes, Shapes, and Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 8718–8729 (2001).
92. Rivera, T. P. *et al.* Assisted convective-capillary force assembly of gold colloids in a microfluidic cell: Plasmonic properties of deterministic nanostructures. in **26**, 2513–2519 (AVS, 2008).
93. Wohltjen, H. & Snow, A. W. Colloidal metal-insulator-metal ensemble chemiresistor sensor. *Anal. Chem.* **70**, 2856–2859 (1998).
94. Cai, Q.-Y. & Zellers, E. T. Dual-chemiresistor GC detector employing monolayer-protected metal nanocluster interfaces. *Anal. Chem.* **74**, 3533–3539 (2002).
95. Pang, P., Guo, J., Wu, S. & Cai, Q. Humidity effect on the dithiol-linked gold nanoparticles interfaced chemiresistor sensor for VOCs analysis. *Sens. Actuators B Chem.* **114**, 799–803 (2006).
96. Pang, P., Guo, Z. & Cai, Q. Humidity effect on the monolayer-protected gold nanoparticles coated chemiresistor sensor for VOCs analysis. *Talanta* **65**, 1343–1348 (2005).
97. Venditti, I., Fratoddi, I. & Bearzotti, A. Self-assembled copolymeric nanoparticles as chemically interactive materials for humidity sensors. *Nanotechnology* **21**, 355502 (2010).
98. Krasteva, N., Guse, B., Besnard, I., Yasuda, A. & Vossmeier, T. Gold nanoparticle/PPI-dendrimer based chemiresistors. *Sens. Actuators B Chem.* **92**, 137–143 (2003).
99. Krasteva, N. *et al.* Vapor Sorption and Electrical Response of Au-Nanoparticle–Dendrimer Composites. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 881–888 (2007).
100. Vossmeier, T. *et al.* Gold Nanoparticle/Polyphenylene Dendrimer Composite Films: Preparation and Vapor-Sensing Properties. *Adv. Mater.* **14**, 238–242 (2002).

101. Choi, J.-P., Coble, M. M., Branham, M. R., DeSimone, J. M. & Murray, R. W. Dynamics of CO₂-Plasticized Electron Transport in Au Nanoparticle Films: Opposing Effects of Tunneling Distance and Local Site Mobility. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3778–3785 (2007).
102. Ibañez, F. J. & Zamborini, F. P. Chemiresistive Sensing of Volatile Organic Compounds with Films of Surfactant-Stabilized Gold and Gold–Silver Alloy Nanoparticles. *ACS Nano* **2**, 1543–1552 (2008).
103. Kashyout, A. B., Soliman, H. M. A., Shokry Hassan, H. & Abousehly, A. M. Fabrication of ZnO and ZnO:Sb Nanoparticles for Gas Sensor Applications. *J. Nanomater.* **2010**, (2010).
104. Shipway, A. N., Katz, E. & Willner, I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *ChemPhysChem* **1**, 18–52 (2000).
105. Katz, E., Willner, I. & Wang, J. Electroanalytical and Bioelectroanalytical Systems Based on Metal and Semiconductor Nanoparticles. *Electroanalysis* **16**, 19–44 (2004).
106. Katz, E. & Willner, I. Integrated Nanoparticle–Biomolecule Hybrid Systems: Synthesis, Properties, and Applications. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6042–6108 (2004).
107. Hernández-Santos, D., González-García, M. B. & García, A. C. Metal-Nanoparticles Based Electroanalysis. *Electroanalysis* **14**, 1225–1235 (2002).
108. Lahav, M., Shipway, A. N., Willner, I., Nielsen, M. B. & Stoddart, J. F. An enlarged bis-bipyridinium cyclophane-Au nanoparticle superstructure for selective electrochemical sensing applications. *J. Electroanal. Chem.* **482**, 217–221 (2000).
109. Lahav, M., Gabai, R., Shipway, A. N. & Willner, I. Au-colloid–‘molecular square’ superstructures: novel electrochemical sensing interfaces. *Chem. Commun.* 1937–1938 (1999).
110. Shipway, A. N., Lahav, M. & Willner, I. Nanostructured Gold Colloid Electrodes. *Adv. Mater.* **12**, 993–998 (2000).
111. Yu, A., Liang, Z., Cho, J. & Caruso, F. Nanostructured Electrochemical Sensor Based on Dense Gold Nanoparticle Films. *Nano Lett.* **3**, 1203–1207 (2003).
112. Wang, H., Huang, Y., Tan, Z. & Hu, X. Fabrication and characterization of copper nanoparticle thin-films and the electrocatalytic behavior. *Anal. Chim. Acta* **526**, 13–17 (2004).
113. Kharitonov, A. B., Shipway, A. N. & Willner, I. An Au Nanoparticle/Bisbipyridinium Cyclophane-Functionalized Ion-Sensitive Field-Effect Transistor for the Sensing of Adrenaline. *Anal. Chem.* **71**, 5441–5443 (1999).
114. Liu, T. *et al.* Wiring Electrons of Cytochrome c with Silver Nanoparticles in Layered Films. *ChemPhysChem* **4**, 1364–1366 (2003).
115. You, T., Niwa, O., Tomita, M. & Hirono, S. Characterization of Platinum Nanoparticle-Embedded Carbon Film Electrode and Its Detection of Hydrogen Peroxide. *Anal. Chem.* **75**, 2080–2085 (2003).
116. He, P. & Hu, N. Electrocatalytic Properties of Heme Proteins in Layer-by-Layer Films Assembled with SiO₂ Nanoparticles. *Electroanalysis* **16**, 1122–1131 (2004).
117. Zhang, Y., He, P. & Hu, N. Horseradish peroxidase immobilized in TiO₂ nanoparticle films on pyrolytic graphite electrodes: direct electrochemistry and bioelectrocatalysis. *Electrochimica Acta* **49**, 1981–1988 (2004).
118. Zhou, H., Gan, X., Liu, T., Yang, Q. & Li, G. Effect of nano cadmium sulfide on the electron transfer reactivity and peroxidase activity of hemoglobin. *J. Biochem. Biophys. Methods* **64**, 38–45 (2005).
119. Zhang, S. *et al.* Construction of glucose biosensor based on sorption of glucose oxidase onto multilayers of polyelectrolyte/nanoparticles. *Anal. Bioanal. Chem.* **384**, 736–741 (2005).
120. Zhang, S., Wang, N., Yu, H., Niu, Y. & Sun, C. Covalent attachment of glucose oxidase to an Au electrode modified with gold nanoparticles for use as glucose biosensor. *Bioelectrochemistry* **67**, 15–22 (2005).
121. Zhao, S., Zhang, K., Bai, Y., Yang, W. & Sun, C. Glucose oxidase/colloidal gold nanoparticles immobilized in Nafion film on glassy carbon electrode: Direct electron transfer and electrocatalysis. *Bioelectrochemistry* **69**, 158–163 (2006).
122. Sun, Y. *et al.* Effect of silica nanoparticles with different sizes on the catalytic activity of glucose oxidase. *Anal. Bioanal. Chem.* **387**, 1565–1572 (2007).

123. Tang, J. *et al.* Heavy-Metal-Free Solution-Processed Nanoparticle-Based Photodetectors: Doping of Intrinsic Vacancies Enables Engineering of Sensitivity and Speed. *ACS Nano* **3**, 331–338 (2009).
124. Yan, W., Mechau, N., Hahn, H. & Krupke, R. Ultraviolet photodetector arrays assembled by dielectrophoresis of ZnO nanoparticles. *Nanotechnology* **21**, 115501 (2010).
125. Pradhan, S., Chen, S., Zou, J. & Kauzlarich, S. M. Photoconductivity of Langmuir–Blodgett Monolayers of Silicon Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **112**, 13292–13298 (2008).
126. Liu, B. *et al.* ZnO-nanoparticle-assembled cloth for flexible photodetectors and recyclable photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **22**, 9379 (2012).
127. Murugaraj, P. *et al.* Electron transport in semiconducting nanoparticle and nanocluster carbon–polymer composites. *Solid State Commun.* **137**, 422–426 (2006).
128. Murugaraj, P., Mainwaring, D. & Mora-Huertas, N. Thermistor behaviour in a semiconducting polymer–nanoparticle composite film. *J. Phys. Appl. Phys.* **39**, 2072 (2006).
129. Herrmann, J. *et al.* Nanoparticle films as sensitive strain gauges. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 183105 (2007).
130. Segev-Bar, M., Landman, A., Nir-Shapira, M., Shuster, G. & Haick, H. Tunable Touch Sensor and Combined Sensing Platform: Toward Nanoparticle-based Electronic Skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5531–5541 (2013).
131. 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* **3**, 2173–2178 (2011).
132. Murugaraj, P. *et al.* The improved electromechanical sensitivity of polymer thin films containing carbon clusters produced in situ by irradiation with metal ions. *Carbon* **48**, 4230–4237 (2010).
133. Tanner, J. L. *et al.* Nanoparticle Strain Sensor. *Procedia Eng.* **25**, 635–638 (2011).
134. Tanner, J. L., Mousadacos, D., Giannakopoulos, K., Skotadis, E. & Tsoukalas, D. High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles. *Nanotechnology* **23**, 285501 (2012).
135. Zheng, M. *et al.* Strain sensors based on chromium nanoparticle arrays. *Nanoscale* (2013). doi:10.1039/c3nr04135b
136. Loh, K. J. & Chang, D. Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing. *J. Mater. Sci.* **46**, 228–237 (2010).

Chapitre II : Elaboration des jauges de contrainte à nanoparticules

Sommaire

A.	Synthèse chimique des nanoparticules	44
I.	Cahier des charges et système retenu.....	44
II.	Protocoles de synthèse chimique mis en œuvre	45
III.	Echanges de ligands	47
1.	Echange des ligands au sein de la suspension	47
2.	Echange des ligands post-assemblage des nanoparticules sur le substrat.....	48
B.	Assemblage Convectif des nanoparticules	49
I.	Principes physiques mis en jeu	49
1.	Caractérisation du couple liquide/substrat	49
1.1.	Tension superficielle	49
1.2.	Mouillabilité.....	49
2.	Flux de convection	51
2.1.	Instabilités de Bénard-Marangoni	51
2.2.	Flux de convection dans une goutte qui s'évapore.....	52
2.3.	Evaporation d'une goutte de suspension colloïdale	52
3.	Piégeage des particules en bord de ménisque.....	53
4.	Forces d'assemblage des particules lors du séchage.....	55
II.	Assemblage par translation d'une goutte de suspension colloïdale sur une surface	56
1.	Principe.....	56
2.	Mise en place d'un banc d'assemblage convectif de nanoparticules	57
3.	Protocole expérimental	59
3.1.	Préparation du substrat.....	59
3.2.	Préparation des suspensions colloïdales.....	60
3.3.	Assemblage convectif des nanoparticules.....	60
4.	Assemblage convectif par « stick-slip »	60
5.	Assemblage convectif par « Stop & Go».....	64
5.1.	Principe du « Stop & Go – CSA »	64
5.2.	Résultats.....	65
C.	Adressage électrique de l'assemblée de nanoparticules par lithographie stencil.....	70
D.	Conclusion.....	72
	Bibliographie du chapitre II:.....	73

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons développé un procédé en trois étapes pour élaborer des jauges de contrainte résistives à base de nanoparticules: synthèse chimique de nanoparticules colloïdales, assemblage de ces nanoparticules sur un substrat souple et adressage électrique de ces assemblées de nanoparticules. L'objectif principal était de contrôler les différentes étapes de réalisation des jauges avec un procédé simple ne nécessitant pas l'utilisation d'équipements lourds et coûteux.

Dans ce chapitre, nous allons détailler chacune des trois étapes, en exposant les choix réalisés, les méthodes retenues et les résultats obtenus.

A. Synthèse chimique des nanoparticules

La première étape de réalisation de ces jauges de contrainte a été de synthétiser les nanoparticules colloïdales qui constituent la zone active de ces capteurs. Nous avons fait le choix de synthétiser nous-mêmes les suspensions colloïdales de façon à maîtriser la composition de ces suspensions et à pouvoir adapter leurs caractéristiques à nos objectifs. Ce travail de synthèse chimique a été réalisé par Sangeetha Neralagatta, post-doctorante dans l'équipe *Nanotech*, en forte interaction avec l'équipe *Nanostructures et Chimie Organométallique* du laboratoire, dirigée par Guillaume Viau.

I. Cahier des charges et système retenu

Le cahier des charges a été fixé en fonction de différentes contraintes :

La jauge de contrainte visée était un capteur résistif :

- Les nanoparticules devaient donc être conductrices, de façon à ce que la zone active du capteur constituée d'une assemblée de ces dernières présente une résistance électrique maximale de l'ordre de quelques dizaines de MOhms. Leur cœur devait donc être constitué d'un matériau conducteur et elles devaient être fonctionnalisées avec des ligands compatibles avec une conduction tunnel.
- Les nanoparticules devaient être stables à l'air de façon à éviter toute oxydation qui serait rédhibitoire pour la conduction électrique.
- Les nanoparticules devaient être faiblement dispersées en taille et en forme afin de réaliser un assemblage compact de nanoparticules et ainsi permettre une bonne conduction électrique.
- La suspension colloïdale ne devait pas contenir trop de ligands en excès afin d'éviter d'assembler ces derniers sur le substrat et ainsi perturber la conduction.

Nous souhaitons assembler les nanoparticules par la technique de l'assemblage convectif :

- Les suspensions colloïdales utilisées devaient donc être stables à forte concentration (10^{-2} - 10^{-3} % vol.) afin de réaliser des assemblages denses.
- Il était nécessaire d'utiliser un solvant qui ne s'évapore pas trop vite à température ambiante afin de pouvoir contrôler cette évaporation.

Nous désirions faire varier plusieurs caractéristiques des nanoparticules utilisées afin de comprendre finement les mécanismes physiques mis en jeu dans l'assemblage et les propriétés physiques des capteurs réalisés :

- Les nanoparticules devaient être synthétisables avec différents diamètres (de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres).
- Les nanoparticules retenues devaient pouvoir être protégées par différents ligands afin d'étudier l'influence de la barrière tunnel qu'ils constituaient entre nanoparticules assemblées sur la conduction.

Pour remplir l'ensemble de ces critères, nous avons choisi d'utiliser des nanoparticules d'or en suspension aqueuse.

II. Protocoles de synthèse chimique mis en œuvre

Sept protocoles de synthèse ont été mis en œuvre pour élaborer des nanoparticules colloïdales d'or sphériques stabilisées par des ions citrates, de différentes tailles allant de 5 à 100 nm en suspension aqueuse.

Nous avons utilisé la méthode proposée par Turkevitch¹ en 1951 et revue par Frens² dans les années 1970, connue sous le nom de synthèse de Turkevitch-Frens pour synthétiser des nanoparticules de 15 nm protégées par des ions citrates en suspension aqueuse. Cette méthode repose sur la réduction du sel d'acide chloraurique (HAuCl₄) en suspension aqueuse portée à ébullition, grâce au citrate de sodium (C₆H₅Na₃O₇) pour obtenir des atomes neutres d'or qui créent des germes puis coalescent, pour donner naissance aux nanoparticules d'or lors de l'agitation vigoureuse de la suspension suivant la réaction:



Dans cette synthèse le citrate de sodium ne joue pas seulement le rôle de réducteur, il permet également de stabiliser les nanoparticules en suspension. En effet, l'anion citrate ainsi que les ions chlorure et les cations correspondants (Na⁺ et H⁺) s'adsorbent sur la surface des particules d'or et forment une coquille. Cette coquille joue le rôle de double couche électrique et stabilise la suspension par répulsion électrostatique (Chapitre I).

Notons qu'en fonction de la quantité précise des réactifs il a été possible de synthétiser des nanoparticules de diamètre compris entre 14 et 18 nm.

Des nanoparticules de 21 nm et 33 nm ont été synthétisées par la méthode proposée par Ziegler *et al.*³ en utilisant les nanoparticules de 15 nm précédemment élaborées comme germes de croissance. Ce protocole a consisté à faire réagir la suspension contenant les germes avec une solution de HAuCl₄ et une solution réductrice d'acide ascorbique et de citrate de sodium dans des proportions spécifiques qui déterminent la taille finale des nanoparticules. Enfin, des nanoparticules de 46 nm, 67 nm et 97 nm ont été réalisées à partir de ce protocole en utilisant les nanoparticules de 33 nm comme germes. Le Tableau 1 résume les quantités des réactifs utilisés pour la croissance des différentes nanoparticules.

Taille des germes	Qté de suspension avec les germes	Qté de HAuCl ₄	Qté de solution réductrice	Diamètre final
15 nm	12 mL	5 mL	5 mL	21 nm
15 nm	3 mL	10 mL	10 mL	33 nm
33 nm	15 mL	5 mL	5 mL	46 nm
33 nm	4,5 mL	5 mL	5 mL	67 nm
33 nm	2,2 mL	10 mL	10 mL	97 nm

Tableau 1 : Quantité de réactifs pour la croissance des nanoparticules d'or de différents diamètres

Enfin, les travaux de Jana *et al.*⁴ ont inspiré la méthode utilisée pour la synthèse des nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre. Le protocole mis en œuvre est basé sur la synthèse de Turkevitch-Frens, mais une solution glacée de NaBH₄ a été ajoutée au début de la synthèse pour éviter une trop forte croissance des cristallites. Ce protocole nous a permis de faire croître des nanoparticules de 5 nm de diamètre protégées par des ions citrates en suspension aqueuse.

Les caractéristiques morphologiques des nanoparticules synthétisées ont été systématiquement étudiées par microscopie électronique en transmission (MET). La Figure 1 rassemble quelques clichés MET typiques pour chaque système ainsi que les histogrammes de taille associés. Ces clichés montrent des nanoparticules sphériques ou quasi-sphériques. A l'exception des plus petites nanoparticules pour lesquelles une légère variation du diamètre entraîne une grande dispersion, la dispersion en taille a toujours été inférieure ou égale à 12% (Figure 1).

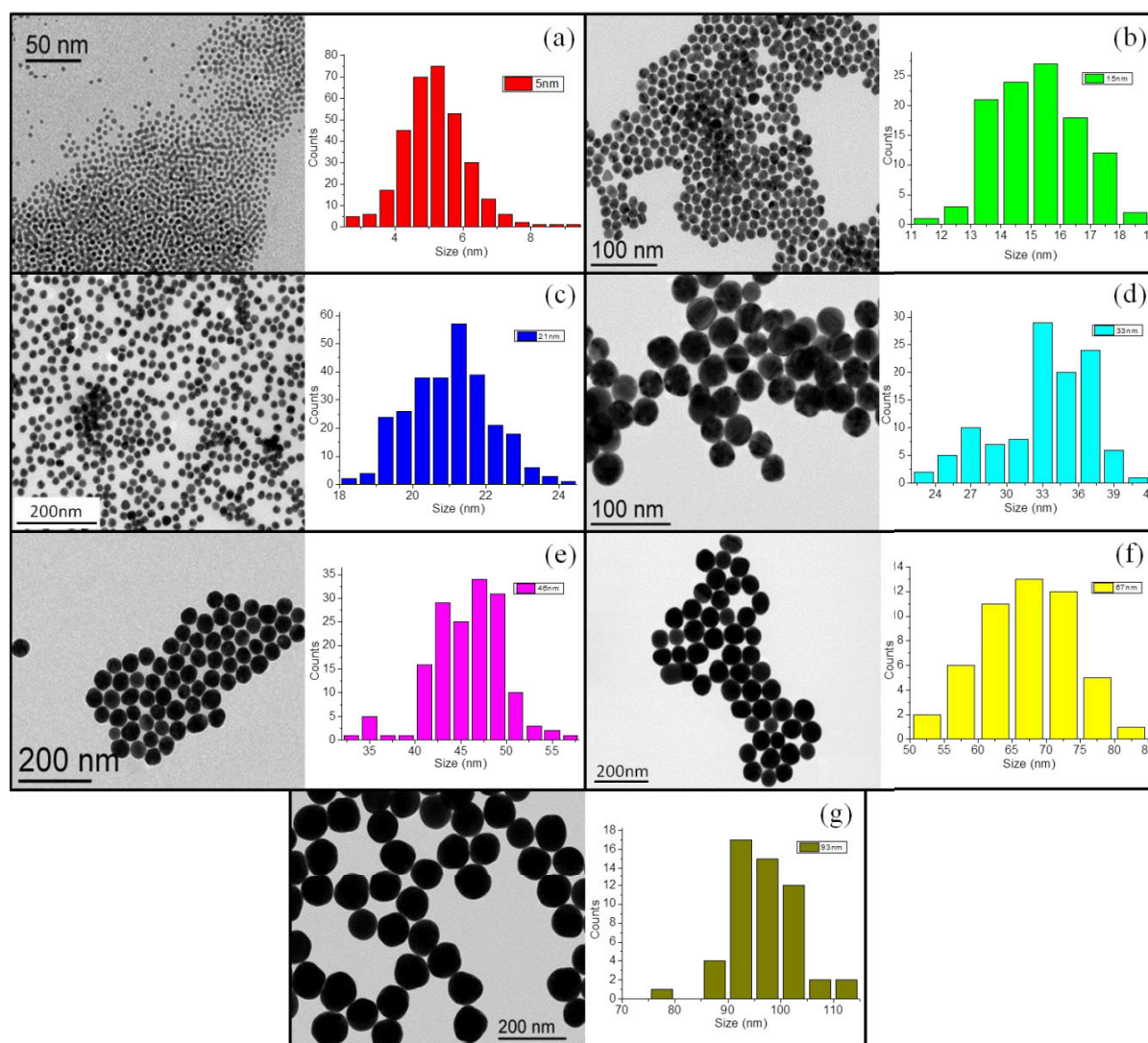


Figure 1 : Clichés de MET et histogrammes de tailles associés des nanoparticules d'or de différents diamètres synthétisées: (a) $5 \pm 0,9$ nm (Disp. :18,2%) ;(b) 15 ± 1 nm (Disp. :9,0%); (c) 21 ± 1 nm (Disp. :5,3%); (d) 33 ± 4 nm (Disp. :11,9%); (e) 46 ± 4 nm (Disp. :8,6%); (f) 67 ± 7 nm (Disp. :9,7%); (g) 97 ± 7 nm (Disp. :6,8%).

Le protocole de synthèse des nanoparticules de 14 à 18 nm étant celui qui nécessitait le moins d'étapes, ces particules nous ont servi de référence pour beaucoup d'études. Cette synthèse a donné lieu à une suspension de couleur rouge rubis dont l'absorbance maximale se situe à 522 nm (Figure 2(b)). Cette absorbance vient des plasmons des nanoparticules : l'oscillation des électrons

libres de celles-ci entre en résonance avec les radiations lumineuses de cette longueur d'onde pour donner à la suspension sa couleur rouge. Sur la courbe normalisée de la Figure 2(a) on peut noter un décalage du pic d'absorbance avec le diamètre des nanoparticules : 522 nm, 524,5 nm, 527,5 nm pour les nanoparticules de 15 nm, 46 nm et 67 nm respectivement. Ce décalage vient de la diminution de l'énergie de résonance plasmonique avec l'augmentation de la taille des nanoparticules. De plus, le spectre brut, non normalisé, nous a permis d'ajuster la concentration de la suspension synthétisée pour qu'elle soit égale à une suspension de référence en ayant la même absorbance pour une longueur d'onde donnée.

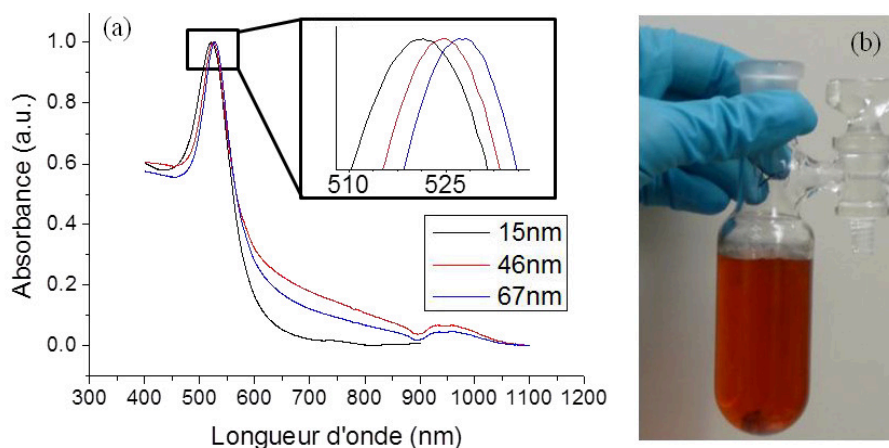


Figure 2 : (a) Spectres d'absorption typiques des nanoparticules d'or synthétisées de différents diamètres en suspension aqueuse. (b) Photographie d'une suspension colloïdale de nanoparticules d'or de 15 nm stabilisées par des ligands citrates.

Enfin, il était important de vérifier que les suspensions colloïdales synthétisées restaient stables sur plusieurs heures au minimum : pas de coalescence, ni de sédimentation. Quel que soit le diamètre des nanoparticules, celles-ci étaient protégées par des ligands citrates qui empêchaient la coalescence des nanoparticules. Le diamètre des nanoparticules avait, par contre, une influence sur la sédimentation des nanoparticules. Les nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm ne sédimentaient pas sur plusieurs mois. Pour les tailles comprises entre 20 et 70 nm, plusieurs jours voire semaines s'écoulaient avant d'observer une sédimentation des colloïdes. Les suspensions de nanoparticules de 100 nm sédimentaient par contre au bout de quelques heures. Nous n'avons de ce fait pas synthétisé de colloïdes d'or de diamètre supérieur à 100 nm.

III. Echanges de ligands

Afin d'améliorer la stabilité des suspensions colloïdales fortement concentrées et d'étudier l'influence de la nature et de la longueur des ligands sur la conduction électrique des assemblées de nanoparticules, nous avons protégé les nanoparticules par différents ligands.

Pour cela, deux solutions ont été étudiées : échanger les ligands des particules au sein de la suspension ou échanger les ligands après l'assemblage des nanoparticules sur le substrat.

1. Echange des ligands au sein de la suspension

Les ligands TDSP, BSPP et MPA ont été choisis car la longueur de la molécule est équivalente mais les fonctions chimiques sont différentes, phosphines (BSPP, TDSP) ou thiols (MPA) (Tableau 2). Les ligands MUDA ont été choisis car ils sont de nature chimique équivalente aux ligands MPA mais de longueur différente : 11 et 3 carbones respectivement.

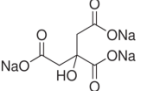
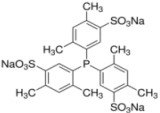
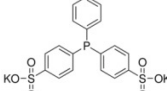
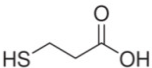
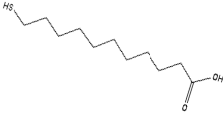
Ligand	Citrates	TDSP	BSPP	MPA	MUDA
Nom Complet	Trisodium citrate	Tris(2,4-dimethyl-5-sulfonatophenyl) phosphine	bis (p-sulfonatophenyl) phenyl phosphine	3-Mercapto Propionic Acid	11-Mercaptoundecanoic Acid
Formule chimique	$\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$	$((\text{C}_6\text{H}_2)(\text{CH}_3)_2(\text{SO}_3\text{Na}))_3\text{P}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{K}_2\text{O}_6\text{PS}_2$	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
Longueur de la molécule	~1nm	0,8nm ⁵	0,8nm ⁵	1nm ⁶	2nm ⁷
Schéma de la molécule					

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques principales des ligands de stabilisation utilisés dans ces travaux.

Pour réaliser l'échange, les ligands choisis ont été ajoutés aux suspensions de nanoparticules d'or précédemment synthétisées en maintenant une agitation pendant une dizaine d'heures. Après saturation de la surface des nanoparticules par un deuxième ajout de ligands dans les suspensions, celles-ci ont été centrifugées et rincées plusieurs fois pour éliminer les ligands en excès puis les nanoparticules ont été redispersées dans de l'eau désionisée. Notons que la molécule de citrate présente peu d'affinité avec l'or, nous avons donc facilement remplacé les ions citrates protégeant les nanoparticules lors de la synthèse par les différents ligands présentés.

Pour le cas particulier des nanoparticules de 5 nm, en raison de leur faible masse, il était compliqué de centrifuger la suspension. De plus, elles n'étaient pas stables aux concentrations visées avec des ligands citrates. Le protocole d'échange de ligands a consisté dans ce cas à ajouter des ligands dans la suspension, puis à concentrer par évaporation sous vide et à précipiter les nanoparticules par l'ajout d'éthanol après quelques heures d'agitation. Finalement, le précipité était collecté par centrifugation puis redispersé dans de l'eau désionisée⁵.

La concentration finale en nanoparticules a été estimée entre 0,002%vol. et 0,004%vol. Cette concentration a été calculée à partir des quantités de réactifs utilisés et du volume de suspension colloïdale produit. Notons que nous avons pu constater que cet échange de ligand n'avait pas d'influence sur la morphologie des particules.

2. Echange des ligands post-assemblage des nanoparticules sur le substrat

Les molécules de citrates n'étant que faiblement liées aux particules, nous verrons dans le chapitre suivant que celles-ci coalescent lors de l'assemblage sur un substrat, empêchant ainsi l'échange de ligands post-assemblage. Ainsi un premier échange de ligands au sein de la suspension vers des molécules de TDSP a été nécessaire. L'assemblage des nanoparticules a donc été réalisé avec des nanoparticules protégées par des ligands TDSP. Par la suite, les substrats avec les assemblées de nanoparticules ont été immergés dans une solution de 3mL d'éthanol contenant 3mg de ligands pendant une nuit. Nous avons utilisé des ligands de Propanedithiol (PDT), Octanedithiol (ODT) et Mercapto Propionic Acid (MPA).

Notons que cette méthode a permis de s'affranchir d'une possible non uniformité des assemblées de nanoparticules due à la présence de ligands différents dans la suspension, sans pour autant garantir un échange total des ligands à la surface des nanoparticules. Ceci est d'autant plus vrai que l'affinité pour l'or des groupements thiol est proche de celle des groupements phosphine.

B. Assemblage Convectif des nanoparticules

La deuxième étape du procédé de fabrication des jauges de contraintes à nanoparticules a consisté à assembler les nanoparticules synthétisées sur un substrat flexible constituant le support de la jauge de contrainte. Nous avons choisi de réaliser cet assemblage par la technique d'assemblage convectif, qui consiste à assembler les nanoparticules au niveau du ménisque d'une goutte de suspension colloïdale en translation sur le substrat (Chapitre I-B).

L'assemblage convectif met en jeu des phénomènes physiques d'interaction entre, la goutte de suspension colloïdale et le substrat d'une part, et d'autre part des flux de convection que nous allons décrire dans une première partie afin de mieux comprendre le fonctionnement de ce procédé. Puis nous détaillerons la variante de l'assemblage convectif appelée « Stop & Go-Convective Self Assembly » que nous avons mise en place.

I. Principes physiques mis en jeu

1. Caractérisation du couple liquide/substrat

1.1. Tension superficielle

La tension superficielle d'un liquide est la force par unité de longueur qui caractérise une interface, par exemple entre ce liquide et un gaz. La tension superficielle d'un liquide diminue avec la température selon la loi semi-empirique⁶ :

$$\gamma = \gamma^* \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n \quad (\text{II} - 3)$$

Où γ^* est une constante caractéristique de chaque liquide et correspond à la tension superficielle à 0°C, T_c est la température critique pour laquelle la tension superficielle devient nulle ($T_c=374^\circ\text{C}$ pour l'eau) et n est un paramètre empirique.

Dans le cas de l'eau, ce paramètre est proche de 1, ainsi on peut considérer que la tension superficielle diminue linéairement selon l'équation :

$$\gamma = \gamma^* (1 - aT) \quad (\text{II} - 4)$$

Où a est le coefficient thermique empirique de l'eau. $a=0,0027 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ et $\gamma^*=76,08 \text{ mN.m}^{-1}$. Finalement, $\gamma=71 \text{ mN.m}^{-1}$ à 25°C et varie de 4% entre 15°C et 30°C , ce qui reste relativement faible. Notons que dans le cas où des solutés (colloïdes, ligands...) sont présents dans un liquide, ceux-ci modifient sa tension superficielle.

1.2. Mouillabilité

La mouillabilité ou mouillage d'un liquide caractérise l'aptitude de celui-ci à s'étaler sur une surface solide. Pour une surface donnée, la mouillabilité dépend du caractère polaire ou non polaire du liquide. L'ensemble des points de contact où se rejoignent les trois phases solide-liquide-gaz est appelé ligne de contact, ligne triple ou encore ménisque de la goutte. Globalement, le système agit de manière à minimiser son énergie⁷, et pour ce faire, réduit sa surface ce qui implique généralement la formation de goutte. La combinaison des tensions superficielles de chaque interface (γ_{SG} , γ_{SL} , γ_{LG} , les tensions des interfaces Solide-Gaz, Solide-Liquide et Liquide-Gaz respectivement) déterminent l'angle

de contact statique θ_c , de la goutte de liquide ainsi formée sur la surface à l'équilibre thermodynamique (Figure 3). C'est la relation de Young-Dupré⁸:

$$\cos\theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (\text{II} - 5)$$

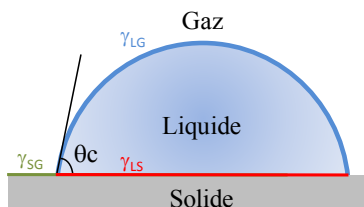


Figure 3 : Schéma d'une goutte posée sur une surface plane horizontale mettant en évidence les différentes interfaces et l'angle de contact θ_c de la goutte sur cette surface.

Il existe trois régimes de mouillage en fonction de la valeur de l'angle de contact. On parle de mouillage total lorsque l'angle de contact est nul. Dans ce cas le liquide s'étale complètement sur la surface solide en formant un film de faible épaisseur. Pour un angle de contact entre 0° et 180° , le mouillage est dit partiel. Dans ce cas, le liquide adopte une forme de calotte sphérique en contact avec la surface solide. Enfin, dans le cas du régime de mouillage nul, la goutte reste quasi sphérique, légèrement aplatie à cause de l'apesanteur, sur le substrat solide et l'angle de contact est idéalement proche de 180° .

Théoriquement si le substrat est homogène et sans relief, et l'angle de contact de la goutte sur la surface est suffisamment élevé, celui-ci reste quasi constant. En pratique, la goutte est généralement hors d'équilibre thermodynamique et cet angle de contact varie plus ou moins, lors de l'évaporation par exemple. On parle d'angle de contact dynamique d'une goutte sur une surface qui rend compte des frottements du ménisque sur la surface. On appelle angle d'avancée (ou mouillage) θ_a la valeur la plus grande de l'angle de contact et angle de retrait (ou dé mouillage) θ_r la plus petite. Il est possible d'observer ce phénomène lors de l'accrochage d'une goutte lors de son déplacement autonome (durant l'évaporation de la goutte par exemple) ou forcé sur un substrat. Notons que dans le cas d'une goutte en mouvement la valeur de l'angle de contact dynamique dépend, entre autre, de la vitesse de déplacement du ménisque.

Lorsque le ménisque se déplace sur des irrégularités topographiques ou chimiques, celui-ci reste localement ancré. Il s'en suit une déformation du ménisque qui peut être locale ou totale selon que l'irrégularité est ponctuelle, linéaire ou surfacique. L'angle de contact local s'écarte alors de sa valeur d'équilibre, ce qui produit un excès d'énergie à la surface de la goutte, proche du ménisque^{9,10,11}. On peut associer à l'ancrage de la ligne de contact une barrière d'énergie potentielle qu'il faut franchir pour retrouver les conditions d'équilibre de la goutte. Lorsque l'excès d'énergie de la goutte atteint la valeur de la barrière d'énergie potentielle, celle-ci peut être franchie. Ensuite, seulement le ménisque se déplace sur le substrat. De manière générale, en mouillage partiel, la régularité de la ligne triple est fortement liée à l'état de la surface.

Pour jouer sur l'interaction entre la goutte de liquide et le substrat, il est donc possible de modifier le liquide, le substrat ou les deux. Dans le cas de l'eau, le mouillage d'une goutte définit le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Il est possible de contrôler la mouillabilité d'une goutte d'eau par l'ajout ou le retrait de molécules polaires ou non polaires à la surface du substrat qui présentent plus ou moins d'affinité avec le solvant. Ainsi, une surface hydrophobe devient très hydrophile après un traitement de quelques minutes par UV ozone¹² ou au contraire devient encore plus hydrophobe par greffage de molécules apolaires hydrophobes telles que des molécules à base de silanes (APTES, OTMS,...)¹³.

2. Flux de convection

2.1. Instabilités de Bénard-Marangoni

Il existe plusieurs types d'instabilités thermiques au sein d'un liquide déposé sur une surface. Pour de faibles hauteurs de liquide (inférieures à quelques centimètres), l'instabilité de Bénard-Marangoni¹⁴ prédomine. Elle est habituellement connue sous le nom d'effet Marangoni. Cet effet se manifeste lorsqu'une couche mince de liquide au repos est chauffée par le substrat sur lequel elle repose. On observe alors des cellules hexagonales de convection¹⁵ schématisées sur la Figure 4 qui résultent en un mouvement des molécules du solvant. L'origine de cette instabilité est liée à la présence de gradients de tension superficielle sur la surface libre du liquide. Ces gradients de tension superficielle dérivent de gradients de température ou de gradients de concentration d'un soluté (A.I.1.1). L'effet Marangoni peut donc être qualifié d'instabilité thermo-capillaire ou soluto-capillaire selon l'origine des gradients de tension superficielle.

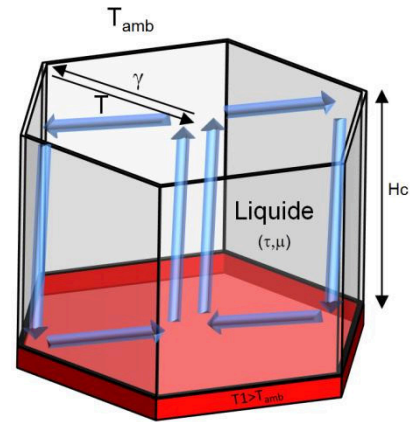


Figure 4 : Schéma d'une cellule de convection due à l'effet Marangoni de hauteur H_c d'un liquide posé sur une surface chauffée à une température T_1 supérieure à la température ambiante.

Prenons l'exemple d'un volume de liquide sur une surface, celui-ci est attiré vers la région de plus forte tension superficielle car le liquide provenant des régions chaudes est amené vers les régions froides dans le cas d'un gradient de température. Dans l'hypothèse des liquides incompressibles, du liquide chaud provenant de l'intérieur remonte pour compenser la perte de liquide à la surface et le mécanisme se répète en formant des cellules de convection. Une conclusion similaire est obtenue dans le cas d'un gradient de concentration.

L'effet Marangoni est issu de la compétition entre un phénomène déstabilisant de thermo/soluto capillarité et deux phénomènes stabilisants : la force de freinage visqueux et la diffusion thermique. Le nombre de Marangoni (Ma) sans dimension exprime le rapport de ces phénomènes :

$$Ma = \frac{dy/dT \Delta T H_c}{\tau \mu} \quad (\text{II} - 6)$$

Où dy/dT est le taux de variation de la tension superficielle du liquide avec la température, ΔT est la différence entre la température du substrat et la température ambiante, H_c est l'épaisseur de liquide, τ sa diffusivité thermique et μ sa viscosité dynamique. La valeur critique du nombre de Marangoni communément utilisée est de : $Ma_c = 80$. Ainsi lorsque la différence de température est telle que $Ma > Ma_c$, on note l'apparition de cellules de convection. Pour des températures suffisamment faibles comparées à la température critique, γ évolue linéairement avec la température et dy/dT peut être estimée à partir des paramètres empiriques γ^* et a vus dans la section A.I.1.1 caractérisant le liquide.

Dans le cas de l'eau $dy/dT = -0,167 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ si $T < 100 \text{°C}$. $Ma = 5713$ dans le cas d'une hauteur d'eau de 1mm avec un gradient de 5°C de température entre le solvant à 25°C et le substrat à 30°C. Il est donc possible d'observer un flux de convection dans le cas d'une goutte d'eau de faible volume posée sur une surface à une température proche de la température ambiante.

2.2. Flux de convection dans une goutte qui s'évapore

L'évaporation est un phénomène qui peut donner naissance à un flux de liquide à l'intérieur d'une goutte. Les caractéristiques du flux global induit dépendent du taux d'évaporation qui est d'autant plus grand que l'humidité relative de l'environnement est basse : si l'humidité relative est saturée ($HR=100\%$), il n'y a pas d'évaporation, ce qui empêche la création d'un flux convectif dans la goutte.

De manière générale, la chaleur latente nécessaire à l'évaporation de la surface de la goutte est puisée à l'intérieur de celle-ci, ce qui crée son refroidissement : c'est le principe de refroidissement par évaporation. Cependant, au niveau de la ligne triple, l'uniformisation de la température proche du substrat est généralement plus rapide que sur le reste de la surface de la goutte, et celle-ci a une température localement plus élevée. Cette augmentation locale de température favorise l'évaporation de la goutte dans la zone proche de la ligne triple^{16,17} et change localement la tension superficielle du solvant. La Figure 5(a) schématise le flux de convection dû à l'effet Marangoni qui tend à compenser la perte de solvant qui est plus importante à cet endroit.

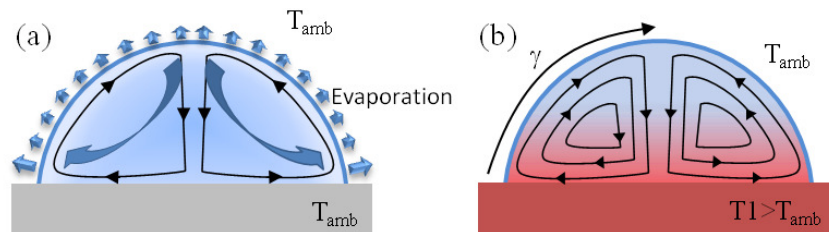


Figure 5 : (a) Schéma de principe d'évaporation d'une goutte posée sur une surface. (b) Schéma de principe des flux de convection dus à l'effet Marangoni à l'intérieur d'une goutte posée sur une surface chauffée.

De même, lorsqu'une goutte est posée sur un substrat dont la température est plus élevée que celle de l'air ambiant, un gradient de température s'installe et le ménisque est la région la plus chaude car la plus proche du substrat. La région la plus froide de la goutte est son sommet. Cette différence de température entre la goutte et l'environnement entraîne l'évaporation de la goutte, préférentiellement en bord de goutte. Cette différence de température donne également naissance à un gradient de tension de surface sur la goutte et donc à un flux de convection au sein de la goutte (Figure 5(b)). Grâce au contrôle de la température du substrat, il est donc possible de contrôler le taux d'évaporation du solvant.

2.3. Evaporation d'une goutte de suspension colloïdale

Dans le cas d'une suspension colloïdale en évaporation, la force hydrodynamique d'entraînement (F_d) du flux induit par refroidissement par évaporation entraîne les colloïdes à l'intérieur de la suspension comme le montre le schéma de la Figure 6. Deegan *et al.*¹⁶ parlent de flux radial qui entraîne les particules vers la ligne triple fixe où le flux d'évaporation est le plus élevé (B.I.2.2).

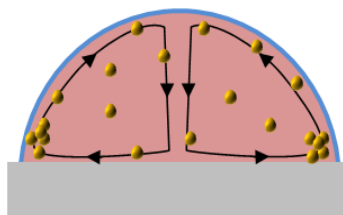


Figure 6 : Schéma de principe du mouvement de particules à l'intérieur d'une goutte dû aux flux de convection

Conway *et al.*¹⁸ ont étudié l'effet de la concentration de colloïdes sur l'évolution dans le temps de la géométrie d'une goutte en évaporation. Leurs travaux s'intéressent à une suspension aqueuse de colloïdes de polystyrène sur une surface de verre avec un traitement hydrophobe. A forte concentration de colloïdes, l'évaporation se produit selon le mode de séchage à surface de contact constante car les nanoparticules se déposent à cet endroit et créent une irrégularité topographique qui ancre le ménisque (A.I.1.2). A contrario, pour une concentration de colloïdes faible, le comportement des différents paramètres macroscopiques d'une goutte se rapproche de celui de l'eau pure avec un déplacement de la ligne triple prononcé tout en maintenant un angle de contact de retrait constant. Enfin, ni la taille des gouttes ni celle des colloïdes n'a d'influence significative sur le comportement d'évaporation.

3. Piégeage des particules en bord de ménisque

Lors de l'évaporation du solvant, le flux d'évaporation (J_{evap}) est compensé par un flux de solvant (J_w) vers l'extrémité du ménisque (B.I.2.2) qui s'ajoute à la circulation globale des nanoparticules à l'intérieur de la goutte. Ces résultats ont été confirmés par des simulations de Kraus *et al.*¹⁹. Ce flux laminaire entraîne un déplacement des molécules du solvant à proximité du ménisque à une vitesse (v_w) et donc un déplacement des particules à une vitesse (v_p) proportionnelle à la vitesse du solvant²⁰ (Figure 7).

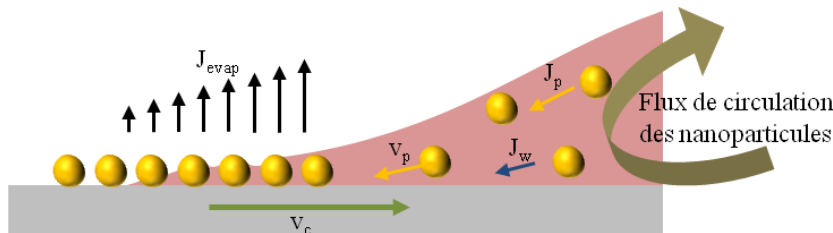


Figure 7 : Schéma de principe de l'assemblage de particules à proximité du ménisque d'une goutte de suspension colloïdale posée sur un substrat. J_{evap} est le flux d'évaporation du solvant, J_w le flux de solvant vers le ménisque, J_p le flux de particules vers le ménisque, v_p leur vitesse et v_c la vitesse de formation d'un assemblage compact de particules sur la surface.

La force hydrodynamique d'entraînement vue dans la partie B.I.2.3 s'exprime sous la forme :

$$F_d = 6\pi\mu r v_p \quad (\text{II} - 7)$$

Où μ est la viscosité dynamique du solvant, r le rayon des particules et v_p la vitesse des particules.

Finalement, un flux (J_p) de particules s'établit vers l'extrémité de la ligne triple. L'évaporation aidant, la concentration en nanoparticules dans le volume proche du ménisque augmente progressivement et conduit à un confinement vertical des nanoparticules dans un faible volume de solvant (Figure 7). Cette concentration augmente d'autant plus rapidement que l'angle de contact d'avancée de la suspension est faible pour une taille de nanoparticules donnée ou que le diamètre des nanoparticules est grand pour un angle de contact donné. La concentration initiale en nanoparticules de la goutte et le taux d'évaporation de la goutte influencent également ce paramètre.

Dès les premières nanoparticules déposées sur le substrat, la formation d'un mince film d'eau augmente la surface d'évaporation de la goutte et donc le flux convectif (J_w) et la force hydrodynamique d'entraînement (F_d) des particules. On atteint alors un régime stationnaire qui entraîne la formation d'un assemblage organisé de nanoparticules sur le substrat au niveau du ménisque.

Notons que lors du procédé d'évaporation, il est important que la vitesse de sédimentation des nanoparticules ne soit pas plus importante que la vitesse du flux entraînant les nanoparticules dans la suspension. Dans le cas contraire, les nanoparticules atteindraient le substrat avant de pouvoir rejoindre la ligne triple. Autrement dit, la force hydrodynamique d'entraînement doit être supérieure à la somme des autres forces qui s'exercent sur les particules.

En écrivant que le flux J_p de particules dans l'eau conduit à la formation d'une assemblée de particules de porosité ζ , Nagayama *et al.*²⁰ ont proposé une vitesse de croissance de l'assemblée de particules déposées sur le substrat :

$$v_c = \frac{\chi j_e \nu \phi}{H(1 - \zeta)(1 - \phi)} \quad (\text{II} - 8)$$

Où H est l'épaisseur de l'assemblée, ϕ la fraction volumique des particules dans la suspension, ν un coefficient de proportionalité entre la vitesse des molécules d'eau et la vitesse des particules ($0 < \nu < 1$), j_e le taux d'évaporation du solvant, χ est la longueur du film de nanoparticules déposées sur le substrat encore mouillées par le solvant et j_e est l'évaporation du solvant le long de $\chi(x)$ (Figure 7).

Afin qu'une nanoparticule soit fixée à la surface du substrat, les forces de capillarité doivent être suffisantes. La force de capillarité nette (F_{NC}) s'exerçant sur la particule est la force de capillarité intégrée sur la ligne de contact particule/solvant/air. Cette force est normale au plan défini par la ligne de contact particule/solvant/air et tangente au ménisque formé par la particule. La Figure 8 montre l'évolution de la force de capillarité nette exercée sur une particule lors du piégeage de celle-ci sur le substrat.

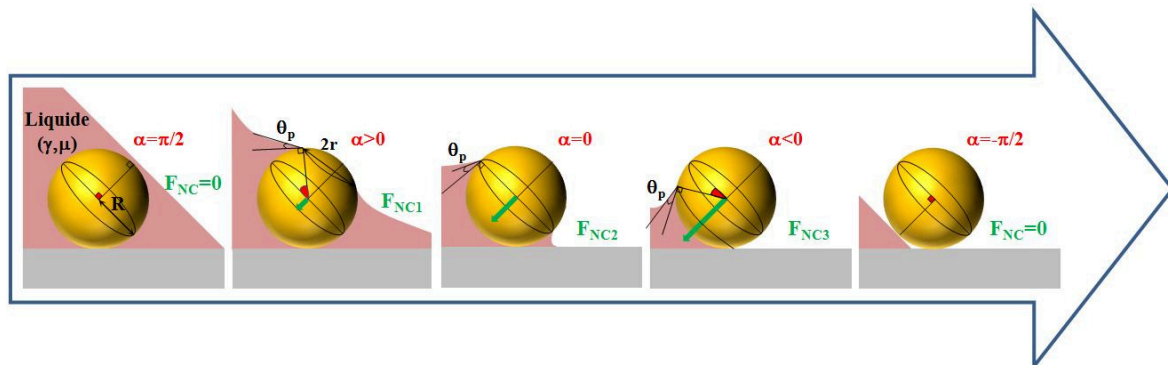


Figure 8 : Schéma mettant en évidence les forces de capillarité exercées sur une nanoparticule piégée au niveau de la ligne triple (ici $\theta_p = 30^\circ$). r est le rayon de la ligne de contact du solvant sur la surface de la particule $0 < r < R$, avec R le rayon de la particule. γ est la tension superficielle du solvant, θ_p est l'angle de contact que forme le solvant sur la surface de la particule et α est l'angle d'immersion de la particule, $-\pi/2 < \alpha < \pi/2$.

Notons que pour une valeur de l'angle de contact de retrait substrat/solvant/air supérieure à 45° , la force capillaire nette a une composante horizontale vers l'intérieur de la goutte supérieure à sa composante verticale, ce qui ne permet pas l'adhésion de la particule sur le substrat. Ainsi, pour permettre le confinement des nanoparticules, Kralchevsky *et al.*²² ont montré qu'il fallait atteindre un angle de contact de retrait suffisamment faible, de sorte que la couche de solvant à l'extrémité du ménisque devienne égale au diamètre des particules dans le cas d'un assemblage monocouche.

De plus, de manière générale l'amplitude de la force de capillarité nette est d'autant plus grande que la tension superficielle du liquide est grande (la tension superficielle de l'eau étant élevée par rapport à d'autres solvants, les forces capillaires sont donc plus élevées dans le cas de suspensions aqueuses).

Notons que lorsque les conditions expérimentales induisent une force de capillarité nette faible ou que la concentration de la suspension colloïdale est trop faible (B.I.2.3), il est possible d'observer un glissement des nanoparticules sans ancrage du ménisque et sans dépôt de nanoparticules. Puis, une fluctuation de l'angle de contact de retrait, due à l'évaporation par exemple, peut initier l'assemblage des nanoparticules sur le substrat qui se poursuit jusqu'à évaporation complète de la goutte.

4. Forces d'assemblage des particules lors du séchage

La force de capillarité nette explique le piégeage d'une particule au niveau du ménisque, mais ces nanoparticules sont nombreuses et d'autres forces de capillarité assurent l'assemblage compact et la cohésion de cet assemblage sur le substrat.

La Figure 9 montre les principales forces mises en jeu lors de l'assemblage des nanoparticules en suspension colloïdale : les forces capillaires latérales d'immersion (F_{c_imm}) et les forces capillaires normales (F_{c_norm}). Les forces latérales d'immersion s'exercent entre les particules prisonnières dans une mince couche de solvant et les forces capillaires normales participent à l'adhérence des particules sur le substrat grâce au pont capillaire formé par la couche d'eau entre elles. Enfin, les forces de Van der Waals (F_{vdw}) assurent une cohésion entre les particules une fois assemblées sur le substrat, lorsque le liquide est évaporé, pour maintenir la structure.

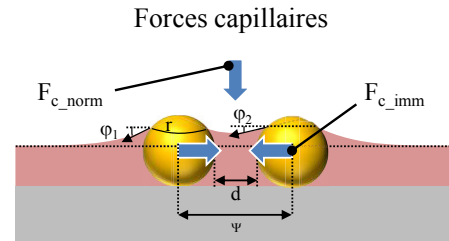


Figure 9 : Schéma mettant en évidence les forces de capillarité s'exerçant sur les particules lors de l'évaporation du film d'eau.

L'expression de ces forces mises en jeu est ^{22,23,24}:

$$F_{c_norm} \approx -2\pi\gamma r(\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1) \quad (\text{II} - 9)$$

$$F_{c_imm} \approx \frac{-2\pi\gamma r_c^2 \sin^2(\varphi_2)}{\psi} \quad (\text{II} - 10)$$

$$F_{vdw} = -\frac{AR}{12d^2} \quad (\text{II} - 11)$$

Où r est le rayon des particules, γ la tension superficielle du solvant, φ_2 est l'angle de la pente du ménisque créé entre deux particules et φ_1 l'angle de la pente du ménisque créé entre la particule et le substrat, r_c le rayon de la ligne de contact du solvant sur la surface de la particule, ψ la distance entre les centres de deux particules, d la distance entre deux particules et A la constante d'Hamaker. Ces équations sont valables dans le cas de particules de même diamètre. De plus, il est nécessaire que la distance centre à centre entre les particules soit beaucoup plus grande que les rayons des lignes de contact autour des particules et beaucoup plus petite que la longueur capillaire du solvant. Ces approximations sont par exemple valables dans le cas de nanoparticules en suspension aqueuse (longueur capillaire 2,7mm) assemblées de façon compacte.

Grâce aux forces capillaires et de Van der Waals, les particules s'organisent au sein du mince film d'eau au bord de la goutte dans une configuration d'énergie minimale : une configuration compacte, similaire à l'arrangement atomique de la matière dans le modèle des sphères dures. Il est possible de voir apparaître, par analogie, des lacunes et des joints de grains lorsque l'arrangement n'est pas parfait comme nous pouvons le voir sur la Figure 10(a).

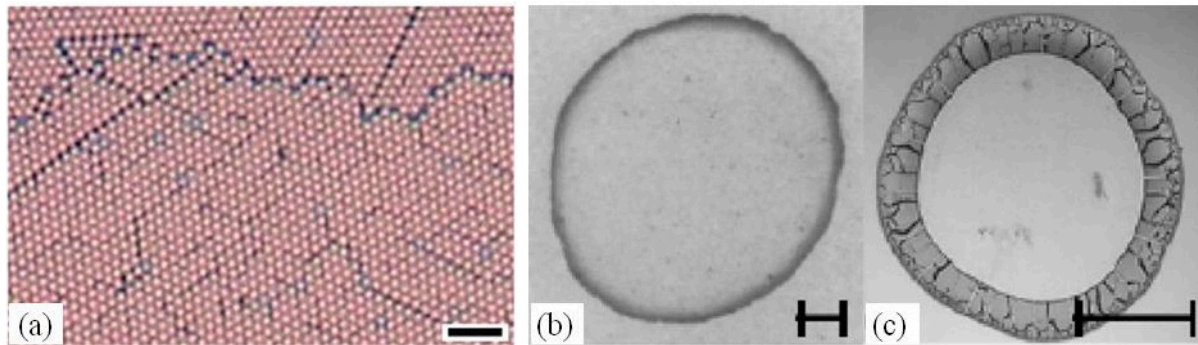


Figure 10 : (a) Image de microscopie optique montrant un assemblage monocouche de microparticules de latex (1,1 μm de diamètre). Cet assemblage compact présente également des défauts. La barre d'échelle est de 5 μm .²⁵ (b) Photographie du résultat de l'évaporation d'une goutte de café. (c) Image représentant la trace d'une suspension colloïdale de microsphères séchée. La barre d'échelle est d'environ 1cm.¹⁶

Lorsqu'une goutte de suspension colloïdale s'évapore, les particules déposées sur le substrat créent un point d'ancrage pour le ménisque et le volume de la goutte diminue en gardant une surface de contact constante avec le substrat. La hauteur et l'angle de contact de retrait de la goutte diminuent tant que les forces élastiques du ménisque restent supérieures aux forces d'ancrage (A.I.1.2). Une fois ces forces égales et l'angle critique atteint, la ligne de contact se déplace jusqu'à atteindre une nouvelle position d'équilibre. Ce déplacement saccadé de la ligne de contact qui se manifeste par des cycles d'ancrage et de décrochage est connu sous le nom de « stick-slip ». Lors de la rétractation de la ligne de contact, si la force d'adhésion des agrégats est suffisante (A.III.3), ceux-ci sont alors déposés sur le substrat sinon ils sont rassemblés vers le centre de la goutte. Lorsque les nanoparticules sont déposées sur la surface, il est possible d'observer des cercles constitués de particules organisées. Ce phénomène est connu dans la littérature sous le nom de « coffee ring »²⁶ (Figure 10(b) et (c)).

II. Assemblage par translation d'une goutte de suspension colloïdale sur une surface

1. Principe

La technique d'assemblage convectif ou « convective self assembly » a été utilisée dans la littérature pour réaliser des films mono ou multicouches de différents types de particules (Polystyrène, Silice) généralement de taille micrométrique ou légèrement inférieure^{27,28,29} (Chapitre I). On dénombre à notre connaissance peu d'études de très petites nanoparticules (<50 nm) en suspension colloïdale avec cette technique^{25,29,30}.

La Figure 11 montre un schéma de principe du protocole qui consiste à peigner la goutte de suspension colloïdale sur le substrat à une vitesse donnée grâce à une lame de verre fixe au-dessus d'un substrat en translation. La goutte retenue par la lame de verre, s'étale entre la lame de verre et le substrat là où la hauteur est la plus faible. Ainsi, elle adopte la dimension de la lame de verre dans le sens perpendiculaire à la translation, ce qui explique l'observation d'un ménisque quasi rectiligne sur l'avant de la goutte où se concentrent les particules lors de l'évaporation du solvant. Afin de contrôler cette évaporation, le substrat est généralement posé sur un support thermo régulé.

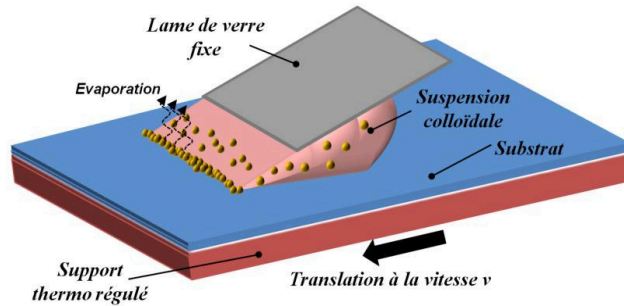


Figure 11 : Schéma de principe de l'assemblage convectif de nanoparticules en suspension colloïdale

L'équation (II - 8) décrivant la vitesse de croissance de l'assemblée de particules sur un substrat montre que quatre facteurs majeurs influencent ce procédé : la vitesse de croissance de l'assemblage (v_c); les conditions environnementales contrôlant le flux d'évaporation ($\chi_j e$) ; la concentration de la suspension colloïdale ($v\phi/(1-\phi)$) et enfin la géométrie de l'assemblage ($1/(h_p(1-\zeta))$). Ceci explique qu'en régime permanent, en fixant les autres paramètres, il est possible de contrôler la morphologie de l'assemblée, notamment en contrôlant la vitesse de translation du substrat par rapport à la goutte de suspension colloïdale. Pour une vitesse de translation du substrat $v_s=v_c$, on obtient une monocouche dense de particules car le flux de particules vers le ménisque compense parfaitement la consommation de particules lors de l'assemblage sur le substrat. Pour les mêmes raisons, en augmentant la vitesse de translation $v_s>v_c$, on obtient une monocouche incomplète de particules et à l'inverse en diminuant la vitesse $v_s<v_c$, on obtient une assemblée multicouches de nanoparticules sur le substrat ³¹.

2. Mise en place d'un banc d'assemblage convectif de nanoparticules

Au cours de ce travail de thèse, nous avons construit un banc d'assemblage convectif de nanoparticules. Le schéma de la Figure 12 présente ce banc de manipulation constitué d'une platine de translation régulée en température sur laquelle est maintenu le substrat par aspiration. Une goutte de quelques dizaines de microlitres est insérée entre le substrat et une lame de verre fixe. Une boîte hermétique a été ajoutée afin de contrôler l'environnement pendant le procédé. Afin de visualiser l'assemblage en temps réel, un microscope optique surmonté d'une caméra a été ajouté.

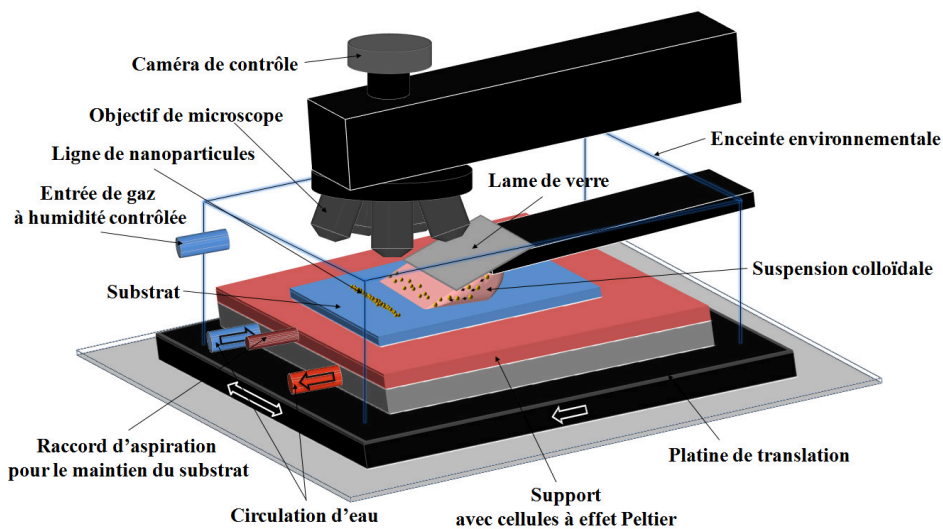
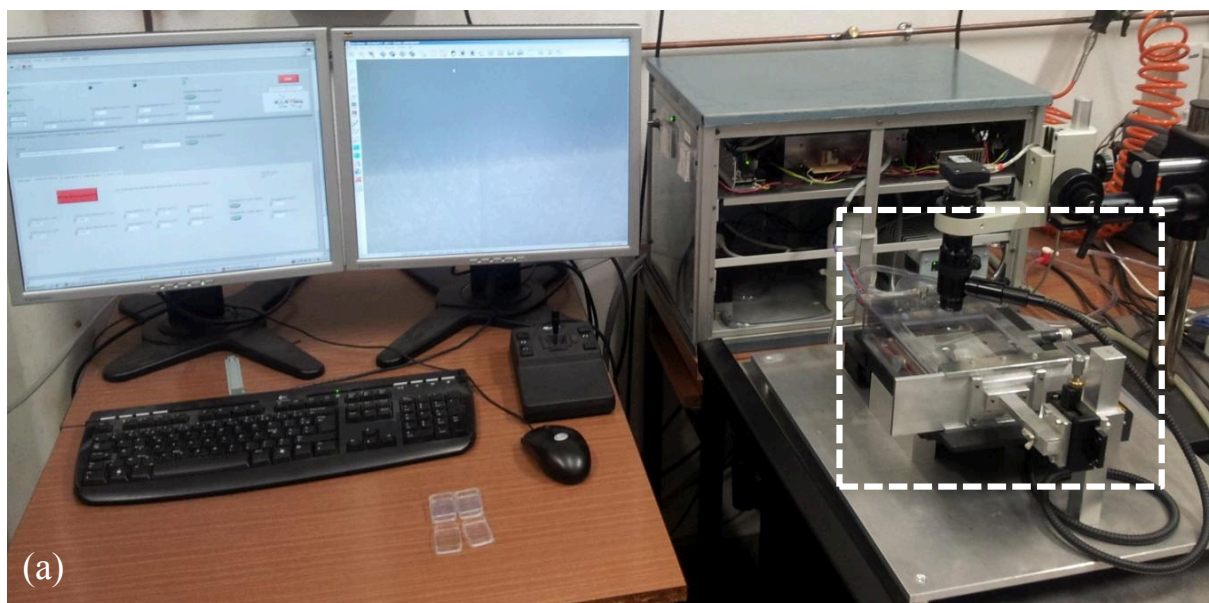


Figure 12 : Schéma du banc d'assemblage convectif développé. La goutte de suspension colloïdale se situe entre une lame de verre fixe et le substrat. La platine de translation assure le déplacement relatif du substrat par rapport à la goutte de suspension et le contrôle de la température de celui-ci par l'intermédiaire de cellules à effet Peltier. Une enceinte environnementale permet de réguler l'atmosphère pendant l'assemblage et un microscope permet de contrôler le bon fonctionnement du procédé en cours.

La platine motorisée bi axiale Marzhauser SCANplus 100 x 100 utilisée a une course de 10 cm sur chaque axe avec une résolution de 50 nm (pas minimum). La régulation en température de la platine est assurée par des cellules Peltier régulées avec une boucle PID grâce à une sonde de température de type Pt100 au plus proche du substrat. Le support de substrat a été réalisé volontairement suffisamment grand pour maintenir des substrats de taille maximale 10 cmx10 cm en vue d'applications dont nous parlerons dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Afin d'évacuer la chaleur produite par les systèmes Peltier, un circuit de circulation d'eau constitué d'une réserve de plusieurs litres d'eau avec une pompe immergée et un échangeur thermique passif avant le retour de l'eau dans la réserve a été ajouté.

Le système a été conçu pour pouvoir utiliser des lames de verre de différentes largeurs comprises entre 5mm et 7cm. La lame de verre forme un angle fixe de 20° avec le substrat et a une hauteur ajustable, généralement proche de 300 μm . L'apport d'un mélange d'azote gazeux sec et d'azote gazeux saturé en humidité est contrôlé par des débitmètres pour réguler l'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte. L'humidité est mesurée par un thermo-hygromètre. Un microscope optique à très longue distance de travail surmonté d'une caméra numérique Olympus ColorView I permet de contrôler l'assemblage à l'intérieur de l'enceinte environnementale tout en se situant à l'extérieur de celle-ci. Finalement, une interface logicielle a été réalisée avec le logiciel Labview pour contrôler les divers éléments et leurs interactions. Le logiciel permet de contrôler les paramètres environnementaux (humidité, température de l'air, température du substrat) et les paramètres de translation du substrat par rapport à la lame de verre afin de programmer un assemblage de nanoparticules sur une surface de quelques centimètres carrés. Une option d'enregistrement de tous les paramètres dans un fichier a été ajoutée afin d'enregistrer les conditions de réalisation de chaque assemblage.

La Figure 13(a) présente l'ensemble de la manipulation et la Figure 13(b) montre en détail les éléments constituant le cœur du banc expérimental (en pointillés sur la photographie (a)) : La suspension colloïdale se trouve entre le substrat et la lame de verre fixe.



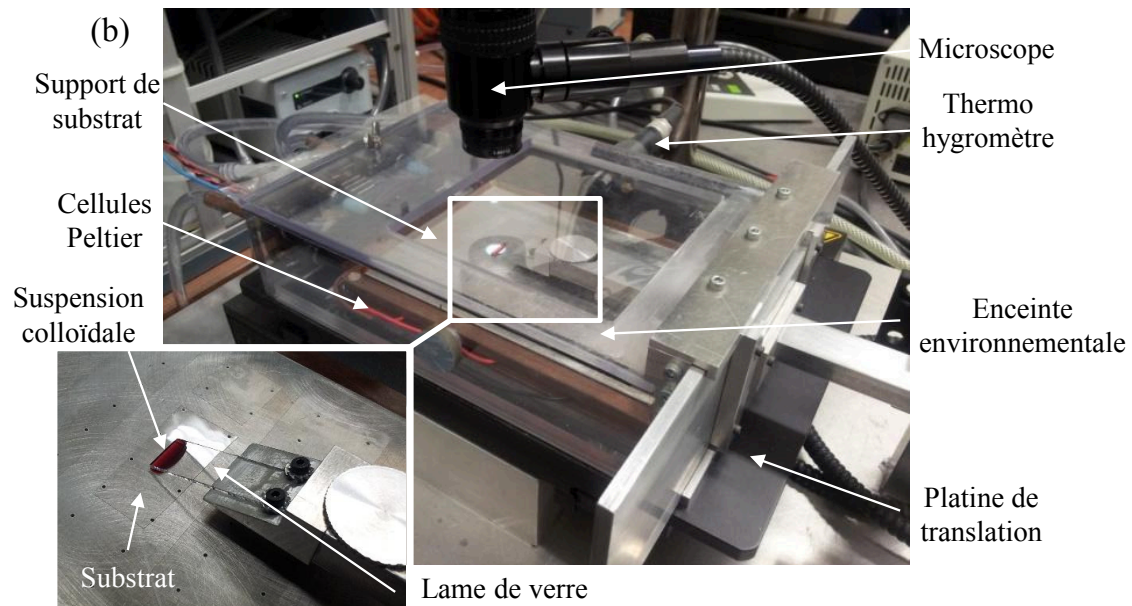


Figure 13 : (a) Photographie du banc d'assemblage convectif de nanoparticules complet. (b) Photographie détaillée de l'enceinte environnementale dans laquelle a lieu l'assemblage convectif.

3. Protocole expérimental

3.1. Préparation du substrat

Nous avons utilisé des films de poly téréphtalate d'éthylène (ou polyethylene terephthalate (PET) pour la version anglaise) Melinex O[®] fabriqués par Dupont Teijin Films comme substrats des jauges de contrainte à base de nanoparticules. Ce PET a été choisi pour son bon état de surface sans traitement (faible rugosité nécessaire pour l'assemblage convectif, $R_a \sim 1,2 \text{ nm}$ sur $10 \times 10 \mu\text{m}^2$), son caractère isolant (Résistivité $\sim 10^{15} \Omega \cdot \text{m}$), sa bonne transparence pour une application dont nous parlerons dans la dernière partie de ce manuscrit (transmission optique proche de 90%) et ses propriétés mécaniques (limite de déformation élastique élevée pour un thermoplastique : supérieure à 2%). De plus, ce matériau est largement utilisé dans les procédés de microélectronique sur substrat souple et son coût est relativement faible.

Nous avons utilisé des films de PET de $125 \mu\text{m}$ d'épaisseur qui présentaient le meilleur compromis entre flexibilité et tenue mécanique, pour réaliser le procédé d'assemblage sans lamination sur une surface rigide.

Après nettoyage avec de l'acétone et de l'eau désionisée puis séchage avec de l'azote sec, nous avons modifié chimiquement la surface du substrat de PET afin de contrôler l'angle de contact de retrait de la suspension colloïdale (A.I.1.2) sans modifier cette dernière. Les substrats utilisés de PET étant hydrophobes, un traitement par UV ozone de 5 minutes était nécessaire pour obtenir un angle de contact de retrait d'environ 25° autorisant l'assemblage de nanoparticules dans la gamme de taille utilisée (A.III.3). Ce traitement permettait également d'éliminer la couche de contaminants organiques naturellement présente sur le substrat.

Nous avons ponctuellement utilisé d'autres substrats pour répondre aux contraintes techniques des expériences menées :

-Des films de polyimide Kapton® 200HN fabriqués par Dupont Teijin Films ont été utilisés pour leur bonne résistance au faisceau de rayons X contrairement au PET pour les manipulations de diffusion de rayons X aux petits angles que nous verrons dans le chapitre suivant. Une rugosité comparable à celle du PET ($R_a \sim 0.7$ nm sur $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) à courte échelle, nous a permis d'obtenir des assemblages comparables de nanoparticules sur ces deux substrats. Notons cependant que les nombreuses inclusions à plus large échelle entraînaient certains défauts dans la continuité des assemblées de nanoparticules. De plus, la mauvaise transmission optique de ce substrat n'en faisait pas un bon candidat pour les applications finales.

-Des substrats de silicium (001) ont été utilisés pour les caractérisations aux basses températures des phénomènes de conduction dans les assemblées de nanoparticules. Une couche de $1 \mu\text{m}$ d'oxyde thermique sur ces substrats nous a permis de nous affranchir de toute fuite du courant par le substrat. Le très bon état de surface ($R_a \sim 0.2$ nm sur $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) permettait un assemblage de bonne qualité.

3.2. Préparation des suspensions colloïdales

Nous avons fait le choix de minimiser les ligands en excès dans les suspensions et de ne pas utiliser de surfactant afin de ne pas déposer ces molécules sur le substrat et ainsi modifier de manière incontrôlée les propriétés de conduction des assemblées de nanoparticules. Enfin, les suspensions ont été centrifugées pour retirer les agrégats.

3.3. Assemblage convectif des nanoparticules

Après avoir été rincée avec du xylène, de l'acétone et de l'eau et séchée avec de l'air comprimé, la lame de verre était positionnée au-dessus du substrat. Les paramètres de contrôle étaient renseignés dans le programme de gestion du procédé et la goutte de suspension colloïdale insérée entre la lame de verre et le substrat après stabilisation de l'environnement. Grâce au microscope et à la caméra de contrôle, le procédé d'assemblage pouvait être suivi en temps réel et les paramètres de l'assemblage ajustés au besoin.

4. Assemblage convectif par « stick-slip »

L'assemblage convectif de nos nanoparticules d'or de différents diamètres sur substrat de PET donne des lignes de nanoparticules quasi parallèles suite au décrochage autonome du ménisque. La Figure 14 montre un exemple typique d'assemblage dans le cas de nanoparticules de 15 nm. En effet, lorsque les nanoparticules d'or s'assemblent sur le substrat, celles-ci créent une modification topographique du substrat qui entraîne l'accroche locale du ménisque et donc un phénomène de « stick-slip » du ménisque (A.III.4). Le phénomène est ici contrôlé par la translation du substrat. Ces lignes issues du décrochement du ménisque sont toutes parallèles à ce dernier. Ce phénomène est une situation intermédiaire entre la formation d'une monocouche parfaite (A.III.3) et la formation non contrôlée de cercles concentriques de particules due à la seule évaporation de la goutte (A.III.4). Notons que, comme dans le cas de l'évaporation d'une goutte, l'inter dépendance de la vitesse de croissance, des conditions environnementales, de la concentration de la suspension et de la qualité de l'assemblage restent valables.

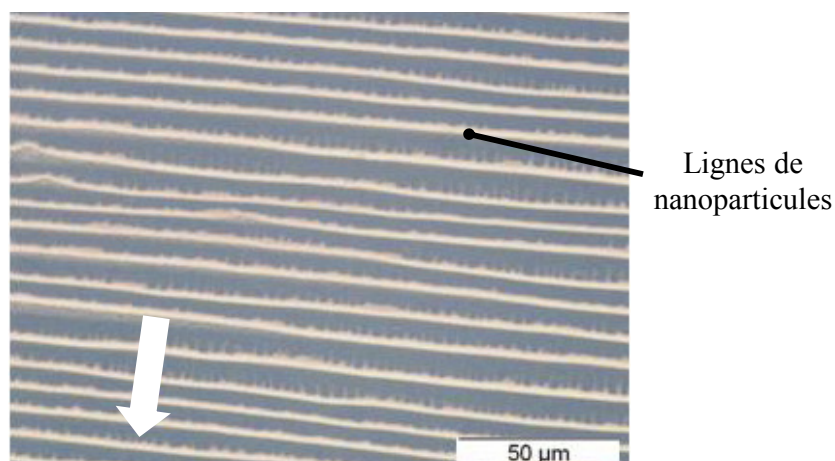


Figure 14 : Lignes de nanoparticules d'or de 15 nm déposées par stick-slip sur un substrat de PET. La flèche indique le sens de déplacement du ménisque.

De nombreux travaux ont fait état de la formation de ces lignes de nanoparticules en cherchant à exprimer les paramètres dont elles dépendent³². La concentration de la suspension^{25,33,34,35}, les ligands de stabilisation des particules³⁰ ou l'angle de contact de retrait de la goutte de suspension³⁶ ont été identifiés comme les paramètres jouant sur la morphologie de ces lignes de nanoparticules. Lee *et al.*³² ont proposé un modèle qui estime la distance entre des lignes monocouches de nanoparticules de silice en fonction du diamètre de celles-ci. Ray *et al.*³⁷ ont montré que l'angle de contact de retrait avait également une influence primordiale sur la distance entre les lignes de nanoparticules.

Dans notre cas, la concentration des suspensions colloïdales utilisées est possiblement à l'origine de la formation de ces lignes de nanoparticules. En effet, pour éliminer les ligands en excès nous avons des concentrations maximales d'environ 10^{-3} %vol., ce qui est relativement faible par rapport à la littérature : 10^{-1} %vol. pour des nanoparticules d'or^{29,30} ou de Latex^{36,37} et <1 %vol. pour des particules de Latex^{20,25,35,31,28}.

Nous avons étudié l'influence de la température du substrat sur la formation de ces lignes de nanoparticules et nous avons pu identifier trois régimes d'assemblage des nanoparticules pour une vitesse de translation du substrat fixée à $1 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La Figure 15 montre trois types de d'assemblages typiques réalisés à des températures différentes avec des nanoparticules d'or de 18 nm protégées par des ligands BSPP sur un substrat non structuré. Pour une température du substrat de 18°C , des lignes de nanoparticules se forment. Nous avons observé qu'en diminuant la température du substrat à $15,5^\circ\text{C}$, il est possible de former des îlots de nanoparticules³⁸. L'origine de ces îlots peut s'expliquer par une concentration locale en nanoparticules le long du ménisque ; ainsi les amas localisés se déposent sur le substrat pour former des lignes non continues, ou îlots. En diminuant encore plus la température jusqu'à $12,5^\circ\text{C}$ ces îlots ont donné naissance à des zones d'ancrage ponctuelles pour le ménisque qui se déforme très localement. Ceci a permis aux particules concentrées dans le ménisque de s'assembler à la suite des particules déjà présentes sur le substrat sous la forme d'une « trainée » de colloïdes perpendiculaire au ménisque. De cette manière, des lignes de nanoparticules perpendiculaires au ménisque se forment³⁸.

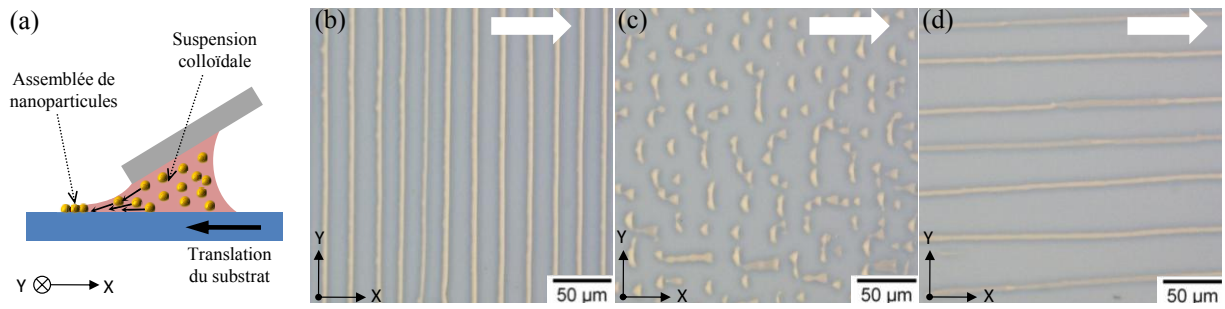
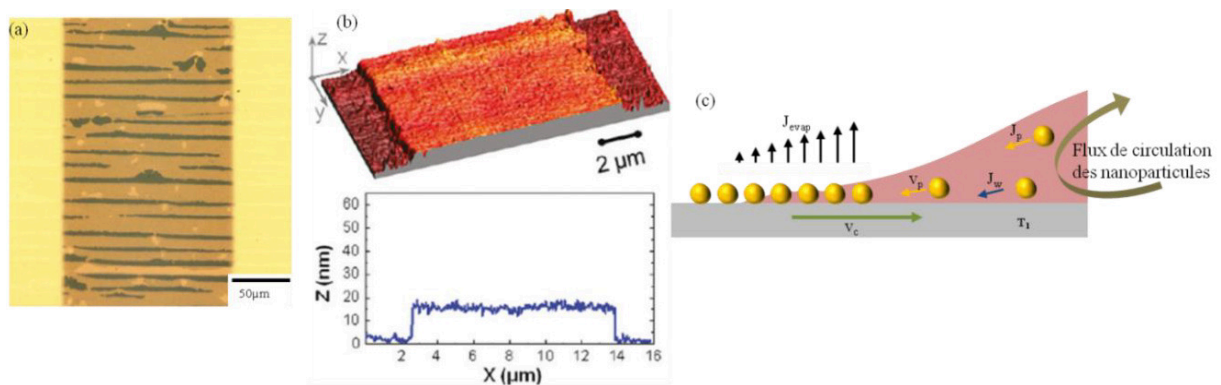


Figure 15 : (a) Assemblage convectif de nanoparticule d'or de 18 nm par translation du ménisque suivant l'axe X. (b) Lignes de nanoparticules parallèles au ménisque (Température du substrat 18°C) ; (c) Ilots de nanoparticules (Température du substrat 15,5°C) ; (d) Lignes de nanoparticules perpendiculaires au ménisque (Température du substrat 12,5°C). La flèche indique le sens de déplacement du ménisque.

Lors de la réalisation de lignes de nanoparticules parallèles au ménisque, un contrôle fin de la température du substrat nous a également permis d'ajuster le nombre de couches de nanoparticules des lignes déposées par cette technique. L'image de microscopie optique de la Figure 16(a) montre un assemblage monocouche des nanoparticules qui est reconnaissable à sa couleur rosée lors de l'assemblage avec un substrat à 21°C. Ceci est confirmé par l'image de microscopie à force atomique de la Figure 16(b) où l'on observe une couche dense de nanoparticules de 18 nm de haut. L'image de microscopie optique de la Figure 16(d) montre que des lignes de nanoparticules réalisées avec un substrat à 25°C sont de couleur jaune, caractéristique d'un assemblage multicouches. L'image de microscopie à force atomique correspondante nous permet d'observer l'empilement dense de quatre couches de nanoparticules. Notons une diminution de la largeur des couches supérieures qui est montrée par la section en marches d'escalier.

En augmentant la température du substrat, le taux d'évaporation du solvant a augmenté, donc le flux de nanoparticules, et donc l'épaisseur des lignes aussi. Cela s'est accompagné d'une augmentation de l'épaisseur du film d'eau au niveau du ménisque comme le montre la comparaison de la Figure 16(c) et la Figure 16(f).



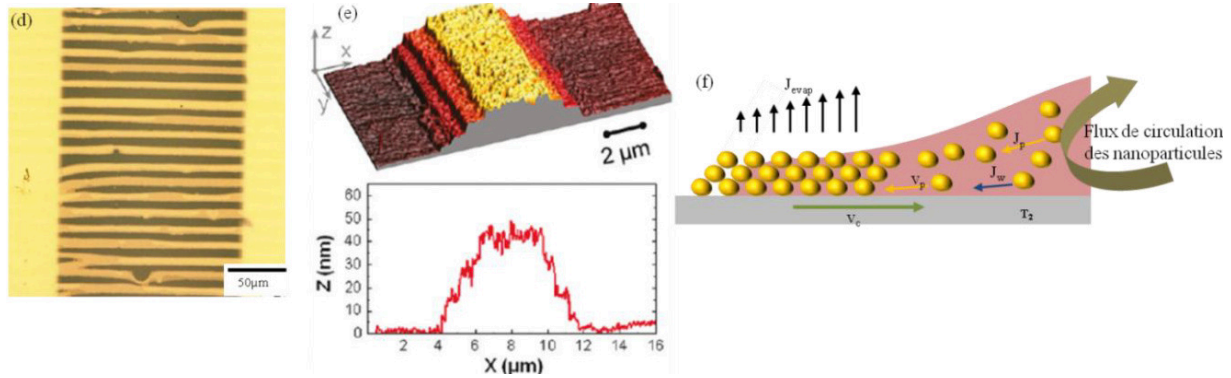


Figure 16 : Images de microscopie optique (a et d) d'assemblages de nanoparticules d'or de 18 nm obtenues avec des températures de substrat pendant l'assemblage de 21°C et 25°C respectivement. (b et e) Les images de microscopie à force atomique associées d'une ligne de nanoparticules particulière (b) monocouche et (e) multicouches. (c et f) Schémas des nanoparticules en bord de goutte avec $T_1 < T_2$ résultant dans la formation de lignes monocouche (c) ou multicouches (f).

Malgré la possibilité de contrôler l'épaisseur des lignes de nanoparticules grâce à la température du substrat et la vitesse de translation de la goutte, ce paramètre a une influence simultanée sur la largeur des lignes et la distance qui les sépare.

La Figure 17(a) montre l'influence de la vitesse de translation du ménisque (entre $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et $1,8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et de la température du substrat (entre 19°C et 25°C) sur le nombre de couches de nanoparticules déposées. Plus la vitesse de translation diminue et plus les nanoparticules ont le temps de se concentrer et de s'assembler en un nombre de couches croissant³⁹. De la même manière, lorsque la température du substrat augmente, l'évaporation aussi, comme la concentration en nanoparticules proche du ménisque. Ainsi le nombre de couches de nanoparticules déposées augmente aussi. Pour une vitesse de $1,8 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une température de 19°C , aucune ligne complète de nanoparticules n'est assemblée sur le substrat tandis que pour une température de 25°C et une vitesse de translation de $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, il est possible de déposer 4 couches de nanoparticules. La Figure 17(b) montre un résultat similaire sur la largeur des lignes de nanoparticules : la largeur des lignes est maximale ($11 \mu\text{m}$) pour les valeurs extrêmes de cette expérience (25°C et $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)³⁹.

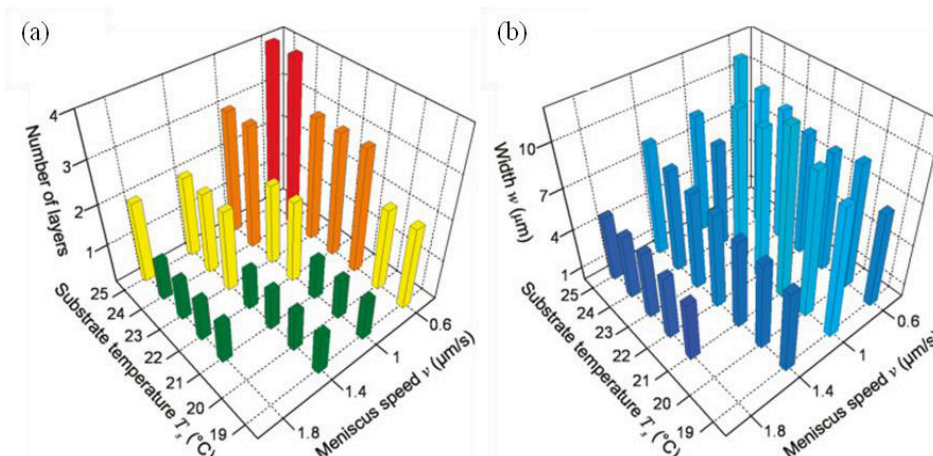


Figure 17 : Influence de la température du substrat et de la vitesse de translation de la goutte sur (a) le nombre de couches et (b) la largeur des lignes de nanoparticules d'or de 18 nm.

La Figure 18(a) montre une relation quasi linéaire entre la largeur et l'épaisseur des lignes de nanoparticules pour des vitesses de translation du ménisque allant de $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ à $4 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et une température donnée de 25°C .

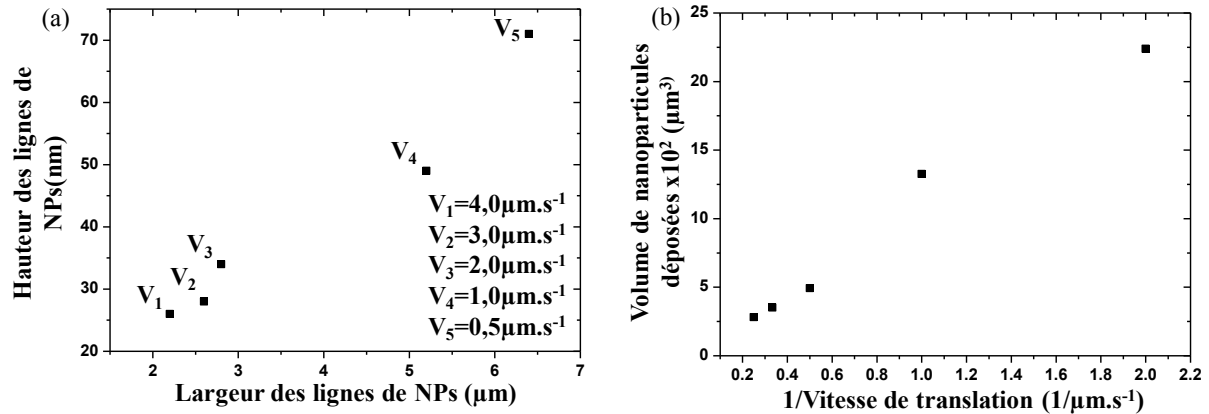


Figure 18 : (a) Influence de la vitesse de translation du ménisque sur l'épaisseur et la largeur des lignes de nanoparticules d'or de 18 nm déposées sur un substrat à 25°C. (b) Estimation du volume de nanoparticules déposées pour une longueur de ligne de 1cm en fonction de la vitesse de translation du ménisque.

Pour une largeur de ligne de nanoparticules, l'épaisseur maximale de la ligne est fixée par la relation simple :

$$h_{max} = \tan\theta_r \cdot W \quad (\text{II} - 12)$$

Où h_{max} est l'épaisseur maximale de la ligne, θ_r l'angle de contact de retrait de la goutte sur la surface et W la largeur de la ligne. La relation quasi linéaire entre h_{max} et W prouve que la valeur de l'angle de contact de retrait θ_r varie pas ou peu dans cette gamme de vitesse de translation.

Le volume de nanoparticules déposées pour chaque ligne a été estimé par l'approximation suivante :

$$V_{déposé} = \frac{H \cdot W \cdot L_m}{2} \quad (\text{II} - 13)$$

Où H est l'épaisseur, W la largeur et L_m la longueur des lignes. La longueur a été fixée à 1cm (longueur typique). Le facteur 1/2 tient compte des sections de lignes de nanoparticules qui sont généralement pyramidales ou triangulaires.

La Figure 18(b) montre que le volume de nanoparticules déposé est inversement proportionnel à la vitesse de translation. En effet, en augmentant la vitesse de translation, la ligne triple reste ancrée moins de temps à un endroit donné, ce qui laisse moins de temps aux nanoparticules en suspension pour se concentrer au niveau de celui-ci et se déposer lors du mouvement du ménisque.

Ainsi, l'angle de contact d'avancée étant imposé par la suspension, le substrat et la vitesse de translation uniforme de la goutte par rapport au substrat, cette technique d'assemblage convectif par « stick-slip » ne permet pas de contrôler de manière indépendante la largeur des lignes, leur épaisseur et la distance les séparant.

5. Assemblage convectif par « Stop & Go »

5.1. Principe du « Stop & Go – CSA »

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons également mis en œuvre un procédé dérivé de l'assemblage convectif par « stick-slip », le « Stop & Go Convective Self Assembly » (S&G-CSA). Le schéma de la Figure 19 présente cette technique qui consiste dans un premier temps à maintenir la

goutte de suspension colloïdale immobile sur le substrat pendant un temps d'attente (δt) (phase Stop). La seconde étape consiste à déplacer la goutte d'une distance D , qui est le pas entre les lignes de nanoparticules (phase Go). Ainsi la géométrie de la ligne est proportionnelle à ce temps δt : plus δt est grand et plus la ligne créée a une largeur (W) et une épaisseur (H) élevées grâce au grand nombre de nanoparticules apportées sur le substrat pendant la phase d'évaporation. Le déplacement de la goutte à une vitesse $v_t \gg v_c$ (v_c étant la vitesse critique de formation d'une monocouche de particules (II - 8)) suffisamment grande n'autorise pas l'assemblage de nanoparticules sur le substrat entre deux lignes consécutives de nanoparticules. Cette méthode permet donc de contrôler a priori de manière indépendante la morphologie des lignes de nanoparticules et la distance qui les sépare. Cette distance est complètement indépendante des conditions environnementales ou de la suspension colloïdale⁴⁰ contrairement à l'assemblage convectif par « stick-slip ».

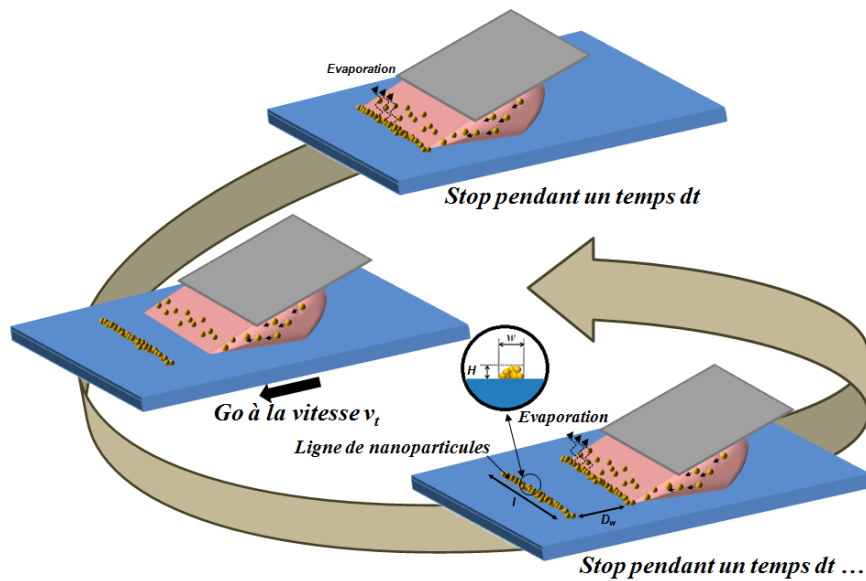


Figure 19 : Schéma de principe de l'assemblage convectif de nanoparticules en suspension colloïdale par la méthode dite "Stop & Go - Convective Self Assembly" mettant en évidence l'alternance d'une phase d'arrêt de la goutte (stop) et d'une phase de translation rapide de la goutte sur le substrat (Go). Les lignes issues de ce procédé ont une épaisseur H , une largeur W , une longueur L_m et sont distantes d'une distance D_w .

Les modifications nécessaires au contrôle du temps d'arrêt, de la vitesse et du pas de translation ont été apportées au banc de manipulation afin de réaliser les assemblées de nanoparticules par la méthode du S&G-CSA de façon automatique.

5.2. Résultats

(a) Largeur des lignes et espacement

La Figure 20 démontre qu'il est effectivement possible par S&G-CSA de contrôler de manière indépendante la largeur des lignes de nanoparticules et leur espacement⁴⁰ contrairement à l'assemblage convectif par stick and slip. Cette série de tests a été réalisée avec des nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands BSPP sur un substrat de PET.

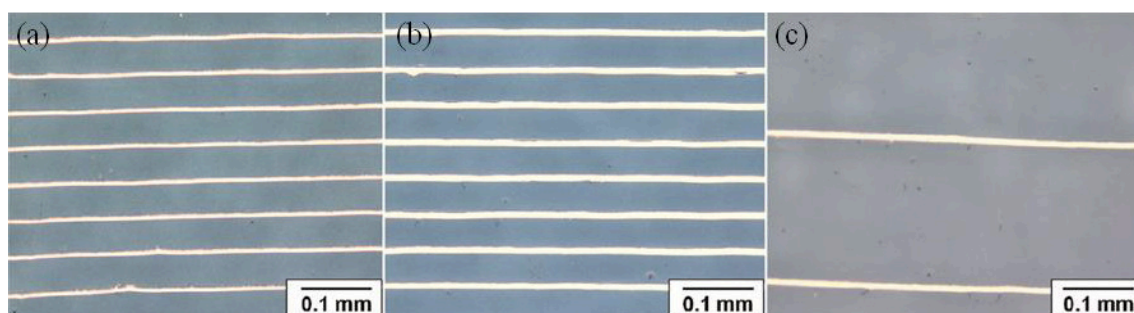


Figure 20 : Images de microscopie optique de lignes de nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands BSPP. Sur les images (a) et (b) la distance entre les lignes est de 50 μm et la largeur des lignes est de 6 μm (a) et 9 μm (b). Sur les images (b) et (c) la largeur des lignes est de 9 μm et la distance entre les lignes est de 50 μm (b) et 200 μm (c).

Sur la Figure 20(a) et la Figure 20(b) l'espacement entre les lignes de nanoparticules est de 50 μm et la largeur des lignes de nanoparticules réalisées est de 6 μm et 9 μm respectivement. Nous avons contrôlé ces valeurs avec le temps d'attente de la phase Stop du procédé : 15s et 30s respectivement. Sur la Figure 20(b) et la Figure 20(c), la largeur des lignes de nanoparticules réalisées est de 9 μm et l'espacement entre les lignes de nanoparticules est de 50 μm et 200 μm respectivement. Nous avons contrôlé ces valeurs par la distance du pas de translation du ménisque de la phase Go (à une vitesse de 100 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). Notons que, comme avec la technique du stick-slip, la largeur et l'épaisseur des lignes sont liées, ainsi les lignes de 6 μm de large de la Figure 20(a) ont une épaisseur de 55 nm et les lignes de 9 μm de la Figure 20(b) et de la Figure 20(c) ont une épaisseur de 92 nm.

(b) Îlots réguliers de nanoparticules

Nous avons montré précédemment la possibilité de passer d'un régime de réalisation de lignes continues à un réseau deux dimensions constitué d'îlots en contrôlant la température du substrat par la méthode stick-slip (A.II.4). Nous avons donc étudié la possibilité de réaliser un réseau régulier d'îlots de nanoparticules sur un substrat non structuré en combinant le contrôle de la distance entre les lignes de nanoparticules, par S&G-CSA, à la formation d'îlots de nanoparticules, par le contrôle de la température du substrat.

La Figure 21 montre ce réseau régulier, d'îlots de nanoparticules monocouches assemblées sur un substrat de verre sans structuration. La régularité de la distance entre les îlots de particules dans le sens perpendiculaire au ménisque est directement contrôlée par la distance de translation du procédé S&G-CSA. L'alignement des îlots perpendiculairement à la translation est assuré par la linéarité du ménisque en translation. Nous avons expliqué la régularité de la distance entre les îlots le long du ménisque par une sorte d'effet d'auto-optimisation qui vise à forcer l'accrochage des particules sous forme d'îlots régulièrement espacés le long du ménisque lors du premier décrochage. Cet effet a également été discuté récemment par Watanabe *et al.*⁴¹. A cette température la concentration en nanoparticules et leur vitesse ne sont pas suffisantes pour permettre un assemblage dense et continu de nanoparticules (A.II.4). Par la suite, le ménisque ayant été déformé localement, la concentration en nanoparticules plus élevée dans cette zone grâce à une évaporation forcée explique un effet apparent de « mémoire ». Cet effet a permis de déposer des îlots de nanoparticules complètement alignés avec les précédents dans le sens perpendiculaire au ménisque⁴².

Nous avons montré l'intérêt de telles structures comme substrat de spectroscopie Raman exaltée de surface (Surface Enhanced Raman Spectroscopy ou SERS en anglais) pour la détection de molécules d'intérêt biologique⁴².

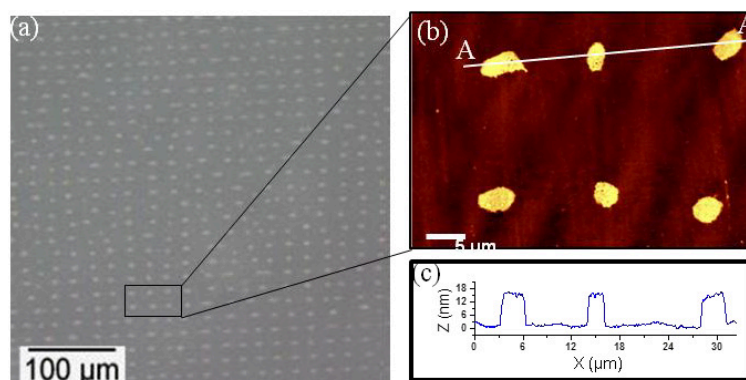


Figure 21 : (a) Image de microscopie optique d'un assemblage de nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands TDSP sur un substrat de verre obtenu pour une température de substrat de 20°C. (b) Image de microscopie à force atomique sur une zone particulière de l'image (a). (c) section de l'image (b) suivant l'axe AA.

(c) Effet de la taille des nanoparticules

Nous avons réalisé des assemblages de nanoparticules d'or de diamètres compris entre 5 nm et 97 nm sur des substrats de PET par S&G-CSA en optimisant la température du substrat, la distance entre les lignes de nanoparticules et le temps d'attente. La Figure 22(a) montre une image de microscopie optique de lignes de nanoparticules de 15 nm sur un substrat de PET. L'image de microscopie à force atomique (b) a été réalisée sur une seule ligne de nanoparticule (rectangle A de l'image (a)). L'image de microscopie électronique à balayage (c) a été faite au sein d'une ligne de nanoparticules (rectangle B de l'image (b)). Des images de microscopie optique, à force atomique et électronique à balayage ont été réalisées sur des lignes de nanoparticules d'or de 46 nm (Figure 22 (d, e et f)) et de 97 nm (Figure 22 (g, h et i)).

Les images de microscopie optique de la Figure 22(a,d,g) montrent que la régularité des lignes de nanoparticules semble se dégrader lorsque le diamètre des nanoparticules augmente. La Figure 22(c) montre un assemblage homogène et dense des nanoparticules de 15 nm. Dans le cas de nanoparticules de 46 nm, on observe sur l'image (f) un assemblage moins bien organisé des nanoparticules ; l'assemblage se dégrade encore plus pour les nanoparticules de 97 nm (i). On observe sur la section de l'image de microscopie à force atomique que le profil des lignes de nanoparticules de 15 nm est triangulaire, ce qui a été attribué à la forme du ménisque lors de la phase d'attente pendant laquelle les nanoparticules sont assemblées sur le substrat. La section de la ligne de nanoparticules de 46 nm montre également un profil triangulaire, cependant la hauteur des lignes de nanoparticules de 15 nm et 46 nm étant équivalente (environ 80 nm) la ligne de nanoparticules de 15 nm est constituée de 6 couches de nanoparticules tandis que les lignes de nanoparticules de 46 nm sont constituées de 2 couches de nanoparticules. La section de la ligne de nanoparticules de 97 nm révèle également un profil triangulaire de 2 couches de nanoparticules.

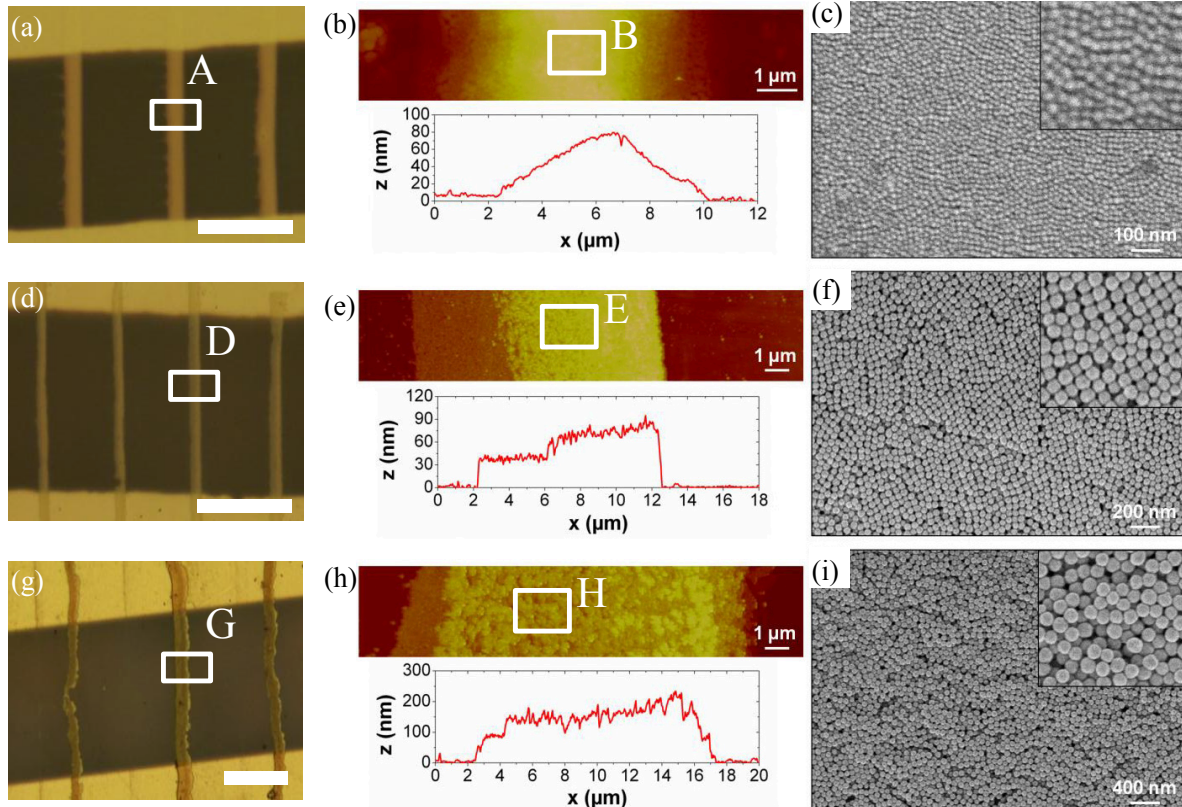


Figure 22 : Images de microscopie optique (première colonne), à force atomique (deuxième colonne) et de microscopie électronique à balayage (troisième colonne) de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm (a, b et c), 46 nm (d, e et f) et 97 nm (g, h et i). La barre d'échelle sur les images de microscopie optique est de 50 μm .

De manière générale, nous avons pu constater la complexité du contrôle de l'assemblage des nanoparticules d'or de plus grand diamètre⁵. Ce constat peut s'expliquer par plusieurs phénomènes : pour une même dispersion relative, le diamètre de grandes particules varie plus que pour de petites particules et l'assemblage est plus compliqué à réaliser par un manque d'homogénéité. De plus, si deux particules adhèrent au substrat à une distance relative inférieure au diamètre des particules, le défaut engendré reste plus faible pour des petites particules.

L'arrangement des nanoparticules de grand diamètre nécessite une température de substrat plus faible et donc un taux d'évaporation modéré. En effet, lors de la réalisation des lignes de nanoparticules de la Figure 22, la température du substrat a dû être diminuée pour permettre l'assemblage des nanoparticules de plus grand diamètre⁵. A titre d'exemple, une température de 25°C est communément utilisée pour l'assemblage de nanoparticules de 15 nm tandis que pour des particules de 97 nm, une température de 20°C permet un assemblage dense. Ceci peut s'expliquer par le nombre de nanoparticules apportées par le flux. En effet, pour une vitesse d'évaporation donnée, le flux apporte un nombre de nanoparticules donné. Afin de former un assemblage compact des nanoparticules de plus gros diamètre, celles-ci doivent être moins nombreuses ; c'est pourquoi la température du substrat doit être réduite, et donc le taux d'évaporation, quand le diamètre des nanoparticules augmente. Notons que la diminution du taux d'évaporation ralentit la vitesse des particules qui sont plus sensibles aux forces gravitationnelles, dans le faible volume de solvant sur le bord de la goutte, qu'aux forces de capillarité entre particules entraînant ainsi un moins bon assemblage des plus grandes nanoparticules.

Nous noterons également que le diamètre des nanoparticules a une influence sur le nombre de couches de nanoparticules déposées. En effet, un assemblage monocouche est d'autant plus compliqué à réaliser que le diamètre des nanoparticules est faible. En effet, une légère fluctuation de la hauteur

d'eau à l'extrémité du ménisque, due aux fluctuations environnementales par exemple, peut autoriser une particule de faible diamètre à se lier au-dessus des particules déjà assemblées sur le substrat. Ce phénomène a moins de chance de se produire dans le cas de particules de grands diamètres qui ont besoin d'une plus grande variation de la hauteur d'eau (ou de la valeur de l'angle de contact de retrait) pour s'insérer sur l'assemblage. Le schéma de la Figure 23 illustre le fait que lorsqu'un point d'ancrage tri dimensionnel se crée, la hauteur d'eau locale en bordure du ménisque augmente et autorise un assemblage multicouches des nanoparticules qui se poursuit jusqu'au décrochage du ménisque. Ainsi, pour des particules de 5 nm un contrôle encore plus fin des paramètres doit être maintenu pour avoir une hauteur d'eau critique d'environ 5 nm (A.III.3) si l'on veut réaliser un assemblage monocouche.

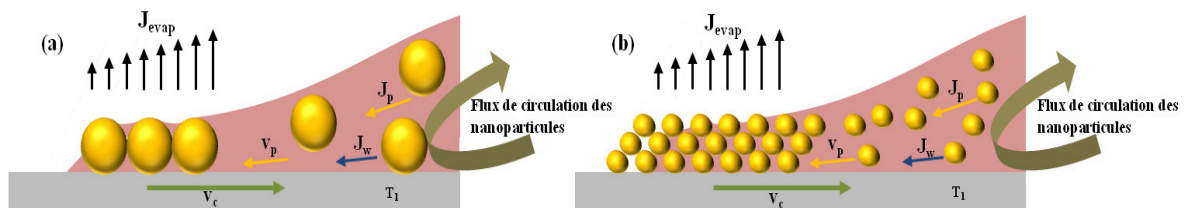


Figure 23 : Schéma de principe montrant l'influence du diamètre des particules sur la qualité monocouche ou multicouches de l'assemblage. Les particules de diamètre élevé (100 nm) (a) vont avoir tendance à former une à deux couches tandis qu'en maintenant tous les autres paramètres constant les nanoparticules de 15 nm formeront des lignes multicouches (b).

(d) Effet du substrat

Nous avons réalisé des lignes de nanoparticules sur des substrats de PET pour la grande majorité des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse. Ponctuellement, nous avons également réalisé des lignes de nanoparticules sur des substrats de polyimide et de silicium (A.II.3.1). Nous avons pu montrer que le substrat a également une influence à moindre échelle sur la qualité de l'assemblage. Une rugosité microscopique du substrat crée des points d'ancrage du ménisque et détériore potentiellement la continuité des lignes de nanoparticules. Une rugosité de l'ordre de grandeur des nanoparticules a également une influence sur la qualité de l'assemblage. En effet, si le substrat présente un relief nanométrique, on observe une dégradation de la compacité de l'assemblage. C'est ce que l'on peut observer sur la Figure 24 où les assemblages de nanoparticules sur des substrats présentant moins de rugosité nanométrique comme le silicium (a) quasi plat sont très bien organisés, tandis que ceux sur PET (b) ou le polyimide (c) plus rugueux présentent plus de défauts.

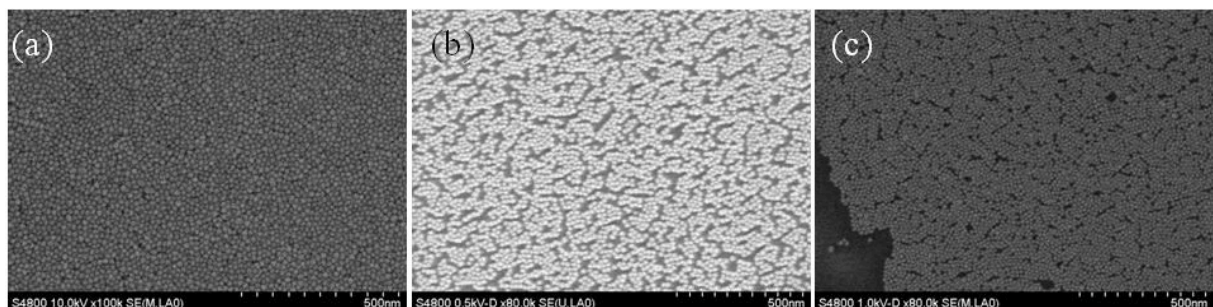


Figure 24 : La qualité d'assemblage est influencée par la rugosité nanométrique du substrat. Images de microscopie électronique à balayage montrant la compacité d'une monocouche de nanoparticules d'or de 15 nm sur substrat de (a) SiO₂ ; (b) PET ; (c) Polyimide.

C. Adressage électrique de l'assemblée de nanoparticules par lithographie stencil

L'étape finale de fabrication des jauges de contraintes à nanoparticules a consisté à adresser électriquement l'assemblée de nanoparticules par deux électrodes métalliques pour pouvoir mesurer la résistance électrique de celle-ci. La méthode retenue devait respecter certaines contraintes :

- La technique d'adressage électrique devait permettre de connecter plusieurs lignes de nanoparticules entre deux électrodes de géométrie contrôlée (espacement et dimension). Cette technique devait permettre de réaliser des contacts déportés afin de connecter des fils de contact.
- La technique d'adressage ne devait pas endommager les lignes de nanoparticules.
- La technique d'adressage devait permettre de réaliser des électrodes séparées d'une centaine de micromètres dans le but d'avoir une résistance à vide (sans déformation) dans une gamme mesurable, inférieure à la centaine de MOhms.
- Les électrodes devaient être capable d'être déformées sans risque d'être endommagées.
- La technique d'adressage devait permettre une bonne adhésion au substrat de la couche métallique sans couche d'accroche.
- La technique d'adressage devait être simple et bas coût afin de minimiser le coût de production.
- Les électrodes devaient être réalisées dans un matériau métallique qui ne s'oxyde pas à l'air.

Pour satisfaire ces divers critères, nous avons choisi de réaliser les électrodes après l'assemblage des nanoparticules en masquant la zone active par un masque, de type pochoir ou « stencil »^{43,44}. La Figure 25 présente cette technique, appelée « lithographie stencil », qui consiste à plaquer mécaniquement un masque sur l'assemblée perpendiculairement aux lignes de nanoparticules (2). Notons que le placage mécanique du masque devait être réalisé avec précaution afin de ne pas endommager l'assemblée. La seconde étape consiste à réaliser un dépôt métallique par évaporation sous vide ou par pulvérisation cathodique (3). Nous avons généralement réalisé un dépôt d'une couche de 50 nm d'or. Une fois cette étape de dépôt de métal réalisée, le masque est retiré et apparaissent les deux électrodes métalliques auxquelles sont connectées les lignes de nanoparticules (4). Les électrodes réalisées lors de cette étude étaient séparées d'une distance de 60 et 150 μm . La résistance à vide des jauges de contrainte étant d'autant plus faible que les électrodes sont proches, il était nécessaire de maintenir une distance faible entre les électrodes pour garantir une résistance de la jauge dans une gamme mesurable. Notons également que la probabilité qu'une des lignes de nanoparticules présente une irrégularité à cause d'un mauvais état de surface local du substrat était d'autant plus faible que la zone active entre les deux électrodes était petite.

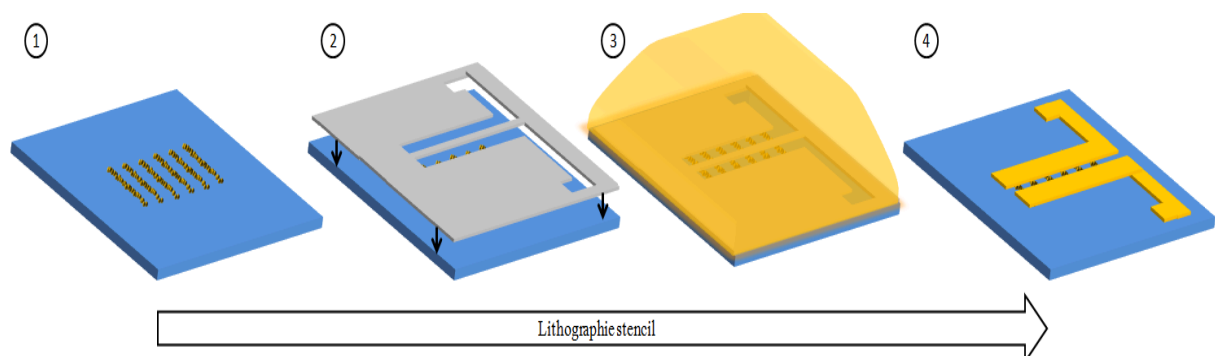


Figure 25 : Schéma de principe des étapes de réalisation d'électrodes métalliques par lithographie stencil pour l'adressage des jauges de contrainte.

La Figure 26 montre une jauge de contrainte typique constituée de 2 électrodes macroscopiques avec des contacts déportés (a), une quarantaine de lignes de nanoparticules entre les deux électrodes (b) et enfin un assemblage compact des nanoparticules d'or au sein de chaque ligne (c).

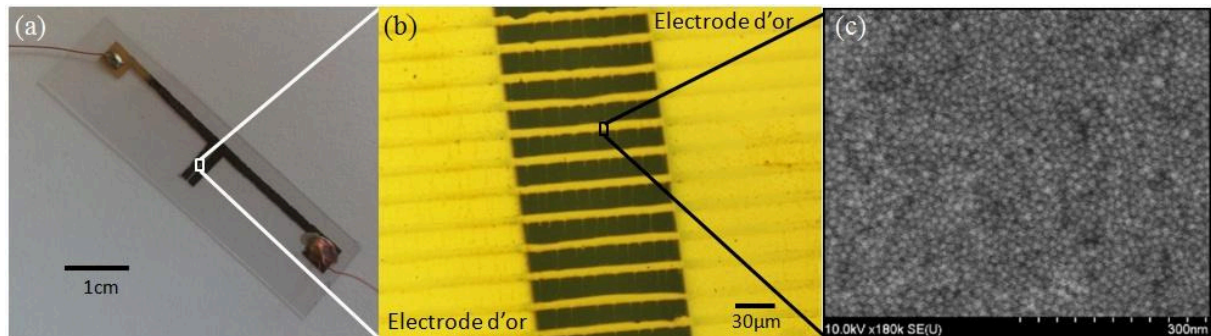


Figure 26 : (a) Photographie d'une jauge de contrainte finalisée. (b) Image de microscopie optique de la zone active d'une jauge de contrainte où l'on peut distinguer les deux électrodes d'or sur un substrat de PET reliées par des lignes parallèles de nanoparticules assemblées par Stop & Go CSA. (c) Image de microscopie électronique à balayage d'un assemblage dense de nanoparticules d'or de 15 nm fonctionnalisées avec des ligands TDSP sur un substrat de PET.

Grâce au S&G-CSA, nous avons pu réaliser des lignes de nanoparticules suffisamment espacées les unes des autres pour être adressées individuellement avec la technique simple de lithographie stencil. Nous avons ainsi montré la possibilité de réaliser une jauge de contrainte ultime constituée d'une seule ligne de nanoparticules⁴⁰. La Figure 27 montre une image de microscopie optique et de microscopie à force atomique de cette preuve de concept qui présente une résistance relativement élevée (21M Ω).

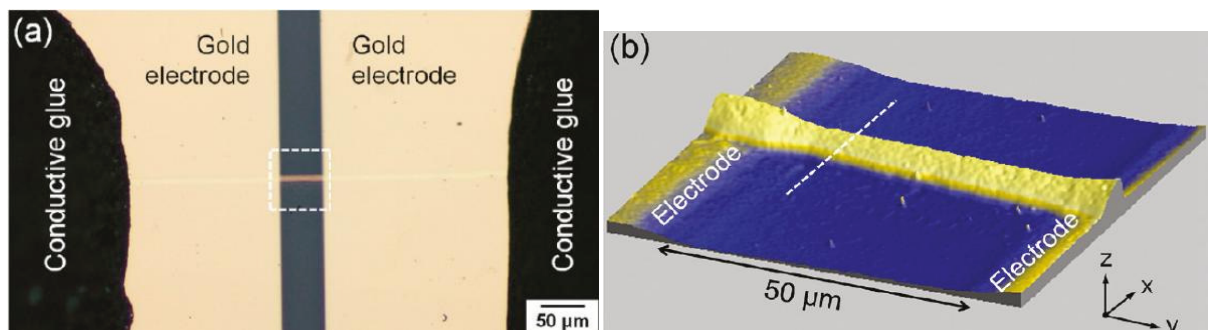


Figure 27 : Image de microscopie optique (a) et de microscopie à force atomique (b) d'une jauge de contrainte à base de nanoparticules constituée d'une seule ligne de nanoparticule entre les deux électrodes d'or.

D. Conclusion

Nous avons mis en place un protocole en trois étapes pour réaliser des jauges de contrainte à base de nanoparticules.

Nous avons synthétisé des nanoparticules d'or stables à forte concentration en suspension aqueuse de diamètres compris entre 5 et 97 nm, fonctionnalisées avec des ligands citrates, TDSP, MPA et MUDA. Ces ligands déterminent la largeur et la hauteur de la barrière tunnel entre les nanoparticules lorsque celles-ci sont assemblées sur des surfaces.

Nous avons développé une nouvelle méthode d'assemblage de ces nanoparticules en suspension colloïdale sous forme de lignes sur des substrats souples de PET sans pré-structuration : le Stop &Go – Convective Self Assembly. Pour cela, nous avons mis en place un banc expérimental dédié permettant d'une part, de contrôler la température du substrat, de l'air environnant et l'humidité relative et d'autre part d'alterner, la translation d'une goutte de suspension colloïdale sur un substrat, et un temps d'arrêt, afin de réaliser de manière autonome des lignes de nanoparticules de morphologie contrôlée. Cette technique a permis un contrôle fin de l'épaisseur des lignes (1 à 15 couches selon le diamètre des particules), de la largeur des lignes (entre 2 et 50 μm) et de la longueur des lignes (entre 1mm et 7cm), indépendamment de leur espacement (minimum de 10 μm) et du nombre de lignes. Un assemblage compact des nanoparticules au sein de lignes de plusieurs centimètres a été démontré. Ce protocole nécessite le contrôle fin des paramètres interdépendants que sont la vitesse de translation de la goutte, le temps d'attente δt , la température du substrat et de l'air, l'humidité relative, la concentration de la suspension et la mouillabilité du substrat.

Nous avons réalisé l'adressage électrique des assemblées de nanoparticules, dernière étape de réalisation des jauges de contrainte, par lithographie stencil et dépôt métallique. Cette technique simple nous a permis de contrôler précisément la distance entre les électrodes sans utiliser de résine et de solvant qui auraient pu endommager la zone active des jauges de contrainte constituée de lignes de nanoparticules.

Bibliographie du chapitre II:

1. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55–75 (1951).
2. Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature* **241**, 20–22 (1973).
3. Ziegler, C. & Eychmüller, A. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 nm. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4502–4506 (2011).
4. Jana, N. R., Gearheart, L. & Murphy, C. J. Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. B* **105**, 4065–4067 (2001).
5. Sangeetha, N. M., Decorde, N., Viallet, B., Viau, G. & Ressier, L. Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1935–1940 (2013).
6. Guggenheim, E. A. The Principle of Corresponding States. *J. Chem. Phys.* **13**, 253 (1945).
7. Shanahan, M. E. Simple Theory of ‘Stick-Slip’ Wetting Hysteresis. *Langmuir* **11**, 1041–1043 (1995).
8. Zisman, W. A. in *Contact Angle Wettability Adhes.* (Fowkes, F. M.) **43**, 1–51 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964).
9. Joanny, J. F. & de Gennes, P. G. A model for contact angle hysteresis. *J. Chem. Phys.* **81**, 552 (1984).
10. Cubaud, T. & Fermigier, M. Advancing contact lines on chemically patterned surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **269**, 171–177 (2004).
11. Raphael, E. & de Gennes, P. G. Dynamics of wetting with nonideal surfaces. The single defect problem. (1989).
12. Luo, S. & Wong, C. P. Effect of UV/ozone treatment on surface tension and adhesion in electronic packaging. *Compon. Packag. Technol. IEEE Trans. On* **24**, 43–49 (2001).
13. Janssen, D., De Palma, R., Verlaak, S., Heremans, P. & Dehaen, W. Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide. *Thin Solid Films* **515**, 1433–1438 (2006).
14. Strutt, L. R. (J W. On Convection Currents in a Horizontal Layer of Fluid, when the Higher Temperature is on the Under Side. *Phil Mag* **32**, 529
15. Pearson, J. R. A. On convection cells induced by surface tension. *J. Fluid Mech.* **4**, 489–500 (1958).
16. Deegan, R. D. *et al.* Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys. Rev. E* **62**, 756 (2000).
17. Hu, H. & Larson, R. G. Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1334–1344 (2002).
18. Conway, J., Kornis, H. & Fisch, M. R. Evaporation kinematics of polystyrene bead suspensions. *Langmuir* **13**, 426–431 (1997).
19. Kraus, T. *et al.* Nanoparticle printing with single-particle resolution. *Nat. Nanotechnol.* **2**, 570–576 (2007).
20. Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces. *Langmuir* **12**, 1303–1311 (1996).
21. 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-Pac. J. Chem. Eng.* **3**, 255–268 (2008).

22. Kralchevsky, P. A. & Denkov, N. D. Capillary forces and structuring in layers of colloid particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **6**, 383–401 (2001).
23. Kralchevsky, P. A. & Nagayama, K. Capillary forces between colloidal particles. *Langmuir* **10**, 23–36 (1994).
24. 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-Pac. J. Chem. Eng.* **3**, 255–268 (2008).
25. Prevo, B. G. & Velev, O. D. Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions. *Langmuir* **20**, 2099–2107 (2004).
26. Weon, B. M. & Je, J. H. Capillary force repels coffee-ring effect. *Phys. Rev. E* **82**, (2010).
27. Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Steady-state unidirectional convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays. *Chem. Phys. Lett.* **243**, 462–468 (1995).
28. Kim, M. H., Im, S. H. & Park, O. O. Rapid Fabrication of Two- and Three-Dimensional Colloidal Crystal Films via Confined Convective Assembly. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1329–1335 (2005).
29. Prevo, B. G., Fuller, J. C. & Velev, O. D. Rapid Deposition of Gold Nanoparticle Films with Controlled Thickness and Structure by Convective Assembly. *Chem. Mater.* **17**, 28–35 (2005).
30. Prevo, B. G., Kuncicky, D. M. & Velev, O. D. Engineered deposition of coatings from nano- and micro-particles: A brief review of convective assembly at high volume fraction. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **311**, 2–10 (2007).
31. Malaquin, L., Kraus, T., Schmid, H., Delamar, E. & Wolf, H. Controlled Particle Placement through Convective and Capillary Assembly. *Langmuir* **23**, 11513–11521 (2007).
32. Lee, J. A., Reibel, K., Snyder, M. A., Scriven, L. E. & Tsapatsis, M. Geometric Model Describing the Banded Morphology of Particle Films Formed by Convective Assembly. *ChemPhysChem* **10**, 2116–2122 (2009).
33. Masuda, Y., Itoh, T., Itoh, M. & Koumoto, K. Self-Assembly Patterning of Colloidal Crystals Constructed from Opal Structure or NaCl Structure. *Langmuir* **20**, 5588–5592 (2004).
34. Watanabe, S., Inukai, K., Mizuta, S. & Miyahara, M. T. Mechanism for Stripe Pattern Formation on Hydrophilic Surfaces by Using Convective Self-Assembly. *Langmuir* **25**, 7287–7295 (2009).
35. Adachi, E., Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Stripe patterns formed on a glass surface during droplet evaporation. *Langmuir* **11**, 1057–1060 (1995).
36. Ghosh, M., Fan, F. & Stebe, K. J. Spontaneous Pattern Formation by Dip Coating of Colloidal Suspensions on Homogeneous Surfaces. *Langmuir* **23**, 2180–2183 (2007).
37. Ray, M. A., Kim, H. & Jia, L. Dynamic Self-Assembly of Polymer Colloids To Form Linear Patterns. *Langmuir* **21**, 4786–4789 (2005).
38. Farcau, C., Moreira, H., Viallet, B., Grisolia, J. & Rossier, L. Tunable Conductive Nanoparticle Wire Arrays Fabricated by Convective Self-Assembly on Nonpatterned Substrates. *ACS Nano* **4**, 7275–7282 (2010).
39. Farcau, C. *et al.* Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14494–14499 (2011).
40. Farcau, C. *et al.* High-Sensitivity Strain Gauge Based on a Single Wire of Gold Nanoparticles Fabricated by Stop-and-Go Convective Self-Assembly. *ACS Nano* **5**, 7137–7143 (2011).

41. Watanabe, S., Mino, Y., Ichikawa, Y. & Miyahara, M. T. Spontaneous Formation of Cluster Array of Gold Particles by Convective Self-Assembly. *Langmuir* **28**, 12982–12988 (2012).
42. Farcau, C., Sangeetha, N. M., Decorde, N., Astilean, S. & Ressler, L. Microarrays of gold nanoparticle clusters fabricated by Stop&Go convective self-assembly for SERS-based sensor chips. *Nanoscale* **4**, 7870–7877 (2012).
43. Grisolia, J. *et al.* 99% random telegraph signal-like noise in gold nanoparticle μ -stripes. *Nanotechnology* **20**, 355303 (2009).
44. Viallet, B. *et al.* Stencil-assisted reactive ion etching for micro and nano patterning. *Microelectron. Eng.* **85**, 1705–1708 (2008).

Chapitre III : Caractérisations des jauges de contrainte à nanoparticules

Sommaire

A. Caractérisations électriques des jauges de contrainte à vide	78
I. Protocoles de mesure.....	78
II. Résistance électrique à vide des jauges	79
1. Effet de la géométrie des lignes de nanoparticules	80
2. Effet de la taille des nanoparticules	81
3. Effet des ligands	82
III. Conduction électrique à basse température	85
1. Résultats expérimentaux	85
2. Modèle de conduction.....	86
B. Caractérisations électro-mécaniques fonctionnelles des jauges	87
I. Protocoles de mesure.....	87
1. Flexion	88
2. Traction uni-axiale.....	89
II. Résultats expérimentaux	89
III. Modèle de conduction	90
IV. Sensibilité de la jauge.....	92
1. Effet de la taille des nanoparticules	92
2. Effet des Ligands	94
3. Effet du nombre de couches de nanoparticules	96
V. Comportement en cyclage	97
VI. Sensibilité à l'environnement	99
VII. Comparaison avec l'existant	100
1. Comparaison avec les jauges commerciales	100
2. Comparaison avec les jauges de contrainte à nanoparticules de la littérature.....	103
C. Nano-caractérisations par SAXS et GISAXS	103
I. Dispositif expérimental et principe des mesures	103
1. Traitement des données de SAXS.....	108
2. Traitement des données de GISAXS	109
II. Résultats expérimentaux de diffusion de rayons X aux petits angles sur des jauges au repos	111
1. Influence du substrat (Mesures GISAXS)	111
2. Influence de la taille des nanoparticules (Mesures GISAXS).....	113
3. Influence des ligands (Mesures SAXS)	114
III. Résultats expérimentaux de diffusion des rayons X aux petits angles sur des jauges en traction	115
1. Résultats typiques	115
2. Traitement des données	117
IV. Caractérisation du mouvement des nanoparticules lors de la traction.....	118
1. Jauges à nanoparticules d'or sur PET	118
2. Comparaison avec les jauges sur polyimide	121
D. Conclusion	124
Bibliographie du chapitre III:	125

Les jauges de contrainte à nanoparticules sont des systèmes multi-échelles : celles-ci sont en effet basées sur les propriétés électriques macroscopiques de lignes microscopiques de particules nanométriques qui évoluent en fonction de déformations mécaniques micro ou macroscopiques. Nous avons donc naturellement étudié les caractéristiques de ces jauges de contrainte à plusieurs échelles afin d'évaluer leurs performances, d'identifier les mécanismes physiques mis en jeu et de les optimiser.

Nous présenterons en premier lieu dans ce chapitre, les caractérisations électriques à vide (*ie* sans déformation) réalisées sur les jauges de contrainte à nanoparticules. Puis nous détaillerons les caractéristiques fonctionnelles de ces capteurs telles que la sensibilité, la dérive de la résistance à vide lors de cyclage mécanique et la sensibilité à l'environnement. Finalement, nous verrons comment des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles nous ont permis de faire le lien entre les caractérisations électro-mécaniques macroscopiques et les phénomènes présents à l'échelle des nanoparticules.

A. Caractérisations électriques des jauges de contrainte à vide

I. Protocoles de mesure

Dans un premiers temps, nous avons quantifié la résistance électrique à vide, R_0 , des jauges de contrainte à température ambiante, en mesurant le courant circulant dans les lignes de nanoparticules constituant la zone active des capteurs en fonction de la tension appliquée (caractéristiques $I(V)$). Nous avons généralement fait varier la tension entre -1V et +1V et ponctuellement entre -5V et +5V. Les jauges de contrainte caractérisées ont été élaborées avec des nanoparticules d'or assemblées par assemblage convectif sous forme de réseau de lignes, avec la technique du S&G-CSA sur des substrats souples de poly téréphtalate d'éthylène (PET) en suivant le protocole présenté au chapitre précédent (Chapitre II B). De manière générale, afin d'éliminer au maximum le facteur géométrique, les assemblages ont été réalisés en maintenant une morphologie équivalente de la zone active des jauges.

Une étude de l'influence des ligands sur la conduction dans les lignes de particules a été faite sur des jauges à base de nanoparticules de 14 nm protégées par des ligands bis (p-sulfonatophenyl)phenyl phosphine (BSPP), Tris(2,4-diméthyl-5-sulfonatophenyl) phosphine (TDSP), 3-Mercapto Propionic Acid (MPA), 11-Mercapoundecanoic Acid (MUDA) et citrates (Chapitre II A).

Une étude de l'influence de la taille des nanoparticules d'or a été menée en faisant varier le diamètre de particules protégées par des ligands TDSP, de 5 nm à 97 nm (Chapitre II A).

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des caractéristiques $I(V)$ sur les jauges à différentes températures. Afin de s'affranchir du comportement du substrat de PET dans une large gamme de température, nous avons, dans ce cas, réalisé les lignes de nanoparticules constituant la zone active des jauges sur des substrats de silicium. Les substrats de silicium ont été préalablement recouverts d'une couche d'oxyde thermique de 1 μm pour prévenir toute fuite du courant par le substrat plutôt que le passage de celui-ci dans les lignes de nanoparticules. Notons que l'état de surface du silicium a permis de réaliser un assemblage des nanoparticules équivalent, voire meilleur, à celui réalisé sur PET (Chapitre II B).

Toutes ces caractérisations électriques à vide ont été effectuées avec une testeuse cryogénique sous pointe Janis ST-500-1 et un source-mètre Keithley 4200-SCS relié à deux pointes de la testeuse grâce à des câbles à connexion triaxiale via un module Keithley SMU pre-amp permettant de limiter le

bruit de mesure du courant à environ 1 fA. Cette testeuse sous pointe a permis de caractériser les jauges sous vide à une pression de 10^{-5} mbar ou à l'air ambiant et à température variable, ajustée grâce à un régulateur de marque Lakeshore. La limite de température inférieure est fixée par le fluide circulant dans le circuit de refroidissement. Nous avons communément utilisé de l'azote liquide pour faire des mesures entre 77K et la température ambiante. Le système possède également des résistances chauffantes permettant de chauffer l'enceinte jusqu'à 475K.

II. Résistance électrique à vide des jauges

La Figure 1 présente le schéma d'une jauge de contrainte à base de nanoparticules constituée de N lignes identiques de nanoparticules d'or en parallèle, connectées entre deux électrodes en or sur un substrat souple isolant de PET. La résistance électrique à vide R_0 de la jauge est donnée par la formule :

$$R_0 = R_l / N \quad (\text{III - 1})$$

Où R_l est la résistance d'une ligne de nanoparticules et N le nombre de lignes de nanoparticules identiques.

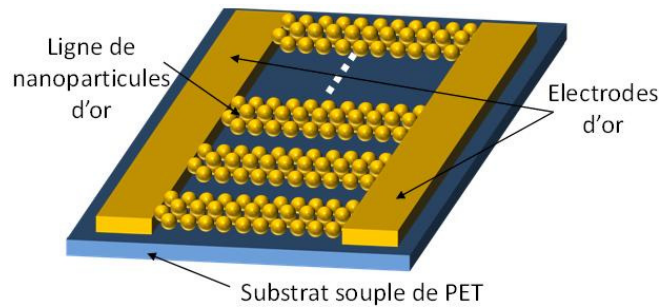


Figure 1 : Schéma d'une jauge de contrainte à base de nanoparticules.

La résistance à vide R_0 d'une jauge peut donc être ajustée en jouant sur N et/ou sur R_l :

-Le nombre de lignes N peut être contrôlé par la méthode du S&G-CSA (Chapitre II B).

-La résistance R_l d'une ligne de nanoparticules peut elle-aussi être ajustée. La Figure 2 schématise une seule ligne de nanoparticules entre deux électrodes. Dans la mesure où la dispersion en taille des nanoparticules est faible et où l'arrangement des nanoparticules obtenu grâce à la méthode du S&G-CSA est dense, nous considérons, en première approximation les lignes de nanoparticules comme un arrangement régulier de résistances (liaisons entre particules) en série et en parallèle: si la liaison entre particules est selon L_{np} sur la Figure 2, la résistance est en série et si la liaison est selon W ou H sur la Figure 2, la résistance est en parallèle. Notons qu'un modèle amélioré tiendrait compte d'une capacité en parallèle de chaque résistance ; nous discuterons par la suite des effets capacitifs, que nous négligeons dans une première approximation à température ambiante.

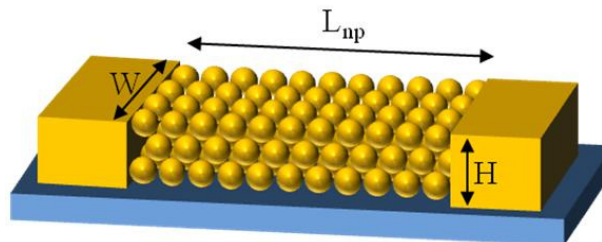


Figure 2 : Schéma d'une ligne de nanoparticules sur un substrat entre deux électrodes de mesure.

La résistance électrique d'une ligne de nanoparticules peut être estimée par :

$$R_l = \frac{L_{np}}{WH} \cdot \Psi \cdot R_{1-2} \quad (\text{III - 2})$$

Où L_{np} est la longueur de la ligne de particules (distance inter-électrodes), W la largeur de la ligne de nanoparticules, H l'épaisseur de la ligne, Ψ le paramètre d'organisation des nanoparticules au sein de l'assemblée que l'on approxime par la distance centre à centre des nanoparticules et le terme R_{1-2} est la résistance électrique entre deux nanoparticules.

R_l peut donc être ajustée en jouant sur la géométrie des lignes de particules (L , W , H), le nombre de liaisons résistives pour une géométrie donnée, dépendant du diamètre des particules et des ligands les séparant. Ces derniers permettent également d'ajuster la résistance entre deux nanoparticules R_{1-2} .

Notons que le choix de ce modèle a été conforté par la proportionnalité que nous avons pu observer entre la valeur de résistance de jauges et la distance inter électrode et par la reproductibilité des mesures que nous verrons dans la suite de ce manuscrit.

1. Effet de la géométrie des lignes de nanoparticules

Comme nous l'avons vu au chapitre II, le S&G-CSA permet de contrôler l'épaisseur H et la largeur W des lignes de nanoparticules.

La Figure 3 présente les caractéristiques $I(V)$ typiques de jauges de contrainte constituées de lignes monocouches et multicouches de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP. Nous observons un comportement ohmique des deux types de jauges de contrainte : la caractéristique $I(V)$ est linéaire. De plus, dans les deux cas, les mesures de -5V à +5V montrent que le passage du courant dans les lignes de nanoparticules ne cause aucun dommage irréversible sur celles-ci car la pente reste constante dans toute la gamme de mesure.

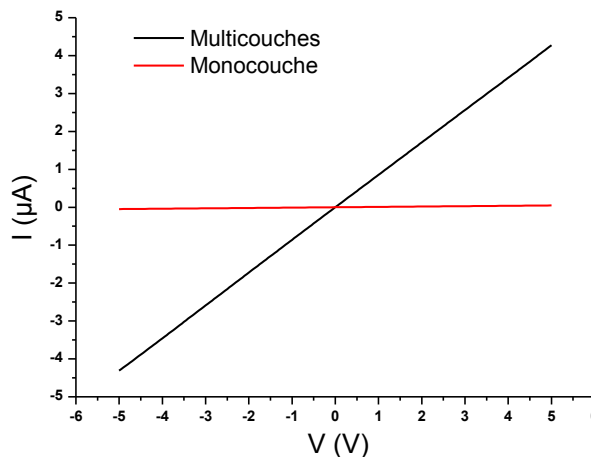


Figure 3 : Caractéristiques $I(V)$ typiques pour des jauges constituées de lignes monocouche et multicouches de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP.

L'inverse de la pente de ces caractéristiques $I(V)$ linéaires permet de calculer la résistance électrique à vide des jauges. A partir des mesures de la section des lignes de nanoparticules par microscopie à force atomique, nous avons calculé leur résistivité : les lignes de nanoparticules monocouches sont beaucoup plus résistives que les lignes multicouches, 405 et 17 Ohm.cm

respectivement. Ces résultats peuvent s'expliquer de manière très simple : dans le cas de lignes monocouches, le courant circule dans un plan (2D) car la largeur des lignes (dizaine de μm) est très grande devant la taille des nanoparticules (dizaine de nm) et l'épaisseur monocouche des lignes empêche les chemins de conduction selon l'axe vertical (H). Dans le cas de lignes multicouches, le courant circule dans un espace en trois dimensions, augmentant ainsi la section des canaux de conduction représentés par les lignes de nanoparticules. Ceci conduit à une résistivité des jauges plus faible dans le cas de lignes de nanoparticules multicouches que dans le cas de lignes monocouches. Notons également qu'un défaut dans l'assemblage monocouche des nanoparticules a un impact plus important sur la conduction qu'un défaut dans un assemblage multicouches. En effet, dans le cas de lignes multicouches, un chemin de conduction rompu par le manque de compacité entre les nanoparticules de la couche inférieure peut potentiellement être comblé par la liaison des nanoparticules avec les nanoparticules des couches supérieures. Notons que la résistivité calculée nous permet de comparer la résistance dans les différents types d'assemblée de nanoparticules en s'affranchissant d'un paramètre géométrique mais que ce n'est qu'une représentation ne tenant pas compte des défauts d'assemblage.

La largeur des lignes de nanoparticules a à priori également une influence sur la conduction dans les lignes de nanoparticules en modifiant la section du canal de conduction représenté par la ligne de nanoparticules. Dans notre cas, la largeur des lignes de nanoparticules (de 2 μm à 15 μm typiquement pour des nanoparticules de 15 nm), que l'on peut contrôler par assemblage convectif, reste toujours très grande devant la taille des nanoparticules et ce paramètre a donc une influence moins marquée que l'épaisseur des lignes sur la résistance des jauges.

Enfin, la résistance électrique d'une ligne de particules est directement proportionnelle à la longueur L_{np} de cette ligne, fixée par la distance entre les deux électrodes. Cette dernière est définie par le masque de lithographie stencil utilisé pour réaliser les électrodes (Chapitre II C). Dans le cadre de ce travail, nous avons fixé des distances inter-électrodes à 60 μm et 150 μm , afin d'obtenir une résistance globale dans une gamme mesurable, avec un rapport signal sur bruit supérieur à 100.

2. Effet de la taille des nanoparticules

La Figure 4 montre les caractéristiques $I(V)$ typiques à vide de jauges de contrainte constituées de nanoparticules d'or protégées par des ligands TDSP, dont le diamètre varie de 5 nm à 97 nm. Toutes les jauges testées sont constituées d'environ 40 lignes multicouches de nanoparticules sauf la jauge réalisée avec les nanoparticules de 5 nm qui était constituée de 77 lignes multicouches.

Dans tous les cas, on observe une caractéristique $I(V)$ linéaire. Les jauges constituées des nanoparticules de 15 nm sont les moins résistives (1,15 MOhm). Nous n'observons pas de variation monotone de la résistance en fonction du diamètre des nanoparticules.

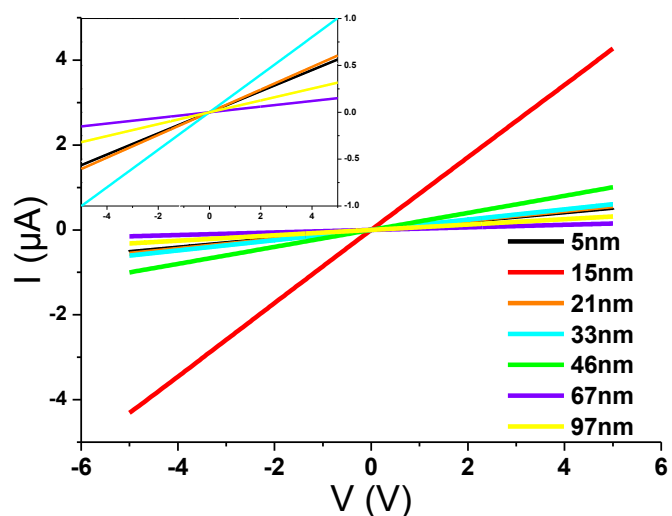


Figure 4 : Caractéristiques $I(V)$ typiques de jauges de contrainte à nanoparticules d'or de 5, 15, 21, 33, 46, 67 et 97 nm protégées par des ligands TDSP.

Ce résultat est au premier abord surprenant. En effet, pour une distance inter-électrodes donnée, plus le diamètre des nanoparticules est élevé et plus la densité linéaire de nanoparticules est faible et donc la distance centre à centre Ψ est grande. Il y a donc a priori moins de liaisons résistives entre les deux électrodes. Autrement dit, la résistance électrique R_0 devrait diminuer quand le diamètre des nanoparticules augmente. Cependant, ce raisonnement simpliste suppose un assemblage parfait des nanoparticules et nous avons montré dans le chapitre précédent que la qualité de l'assemblage se détériore lorsque le diamètre des nanoparticules augmente, ce qui peut être à l'origine des résultats observés.

3. Effet des ligands

L'équation (III - 2) suppose que les ligands ont également une influence sur la résistance électrique à vide des jauges de contrainte en agissant sur la distance entre deux nanoparticules d donc la distance centre à centre des nanoparticules Ψ , et la résistance électrique entre deux particules R_{1-2} .

3.1) Echange de ligands au sein de la suspension

La Figure 5(a) montre des caractéristiques I(V) typiques à température ambiante de jauges de contraintes constituées de nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands BSPP, TDSP, MPA, MUDA et citrates.

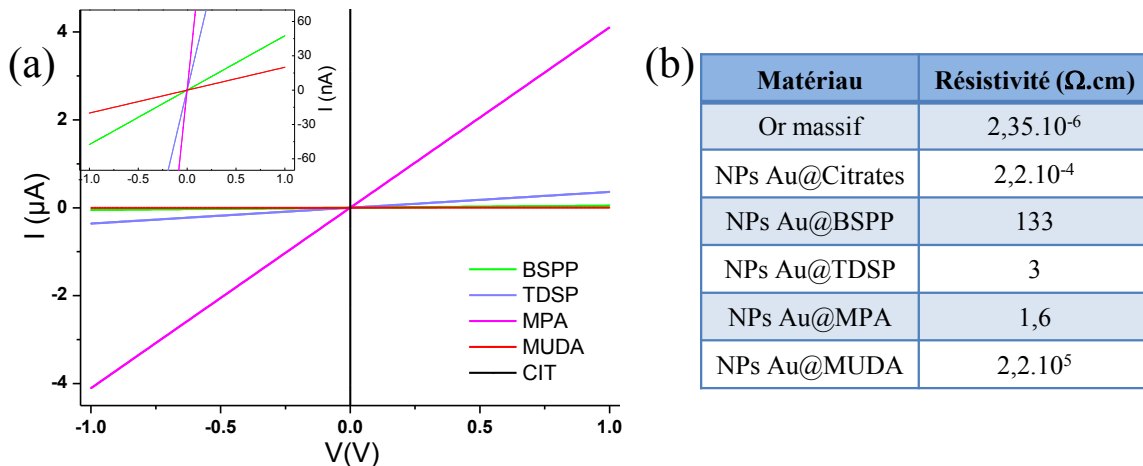


Figure 5 : (a) Caractéristiques I(V) à vide de jauges de contrainte constituées de nanoparticules de 14 nm protégées par des ligands BSPP, TDSP, MPA, MUDA, citrates (CIT). La pente de ces courbes donne la résistance électrique de la jauge et en intégrant les facteurs géométriques mesurés par AFM, on obtient les résistivités en fonction des ligands de protection (b).

Les caractéristiques I(V) de la Figure 5(a) sont linéaires et suivent donc la loi d'Ohm pour les différents ligands. La résistivité calculée tenant compte de la géométrie de ces lignes mesurée par AFM, est environ de 2 à 11 ordres de grandeur supérieure à celle de l'or massif (Figure 5(b)), ce qui montre bien que les ligands jouent un rôle important dans la conduction dans les lignes de nanoparticules¹.

Ces résultats montrent que des ligands courts faiblement liés aux nanoparticules comme les citrates ne protègent pas les nanoparticules d'une agglomération et on retrouve un comportement faiblement résistif, comparable à un dépôt métallique continu avec une résistivité seulement deux ordres de grandeur supérieure à la résistivité de l'or massif. On parle alors de percolation². Cette différence de résistivité est due à une diffusion importante des électrons dans les lignes de nanoparticules par rapport au matériau massif³.

Nous pouvons également comparer les jauges faites avec les nanoparticules d'or protégées par les ligands MPA et celles protégées par les ligands MUDA, ligands qui diffèrent seulement par la longueur de la chaîne carbonée (Chapitre II) mais qui sont liés plus fortement aux nanoparticules et empêchent leur agglomération⁴. On observe dans ce cas un effet marqué de la longueur des ligands sur la résistance globale des jauges. Notons que, les valeurs obtenues de résistivité sont en accord avec les résultats reportés dans la littérature pour des mesures similaires^{5,6}.

Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées afin de voir l'éventuelle influence des ligands sur l'assemblage des nanoparticules au sein des lignes réalisées. La Figure 6 révèle les deux types d'assemblages observés : les nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands citrates (e) s'assemblent en laissant de nombreuses régions vides, et les nanoparticules d'or de 14 nm protégées par les ligands BSPP(a), TDSP(b), MPA(c) et MUDA(d) s'assemblent de manière globalement plus dense. La résolution du MEB ne permet pas de mesurer la distance séparant les nanoparticules assemblées. Cependant, en faisant le lien avec les mesures de résistivité de la Figure 5, nous en avons conclu que les lignes de nanoparticules protégées par les ligands citrates sont constituées d'agrégats de nanoparticules connectées à cause de la faible protection assurée par les ligands citrates. Ces agrégats interconnectés, séparés par des régions vides, conduisent à une faible résistivité globale, proche de celle de l'or massif⁷. Les nanoparticules protégées par les autres ligands assemblées de façon dense, ont une résistivité globale plus élevée. Ces observations nous ont permis de conclure que les ligands plus fortement liés aux nanoparticules jouent leur rôle protecteur séparant les nanoparticules les unes des autres et assurant le rôle de barrière tunnel entre les nanoparticules⁷.

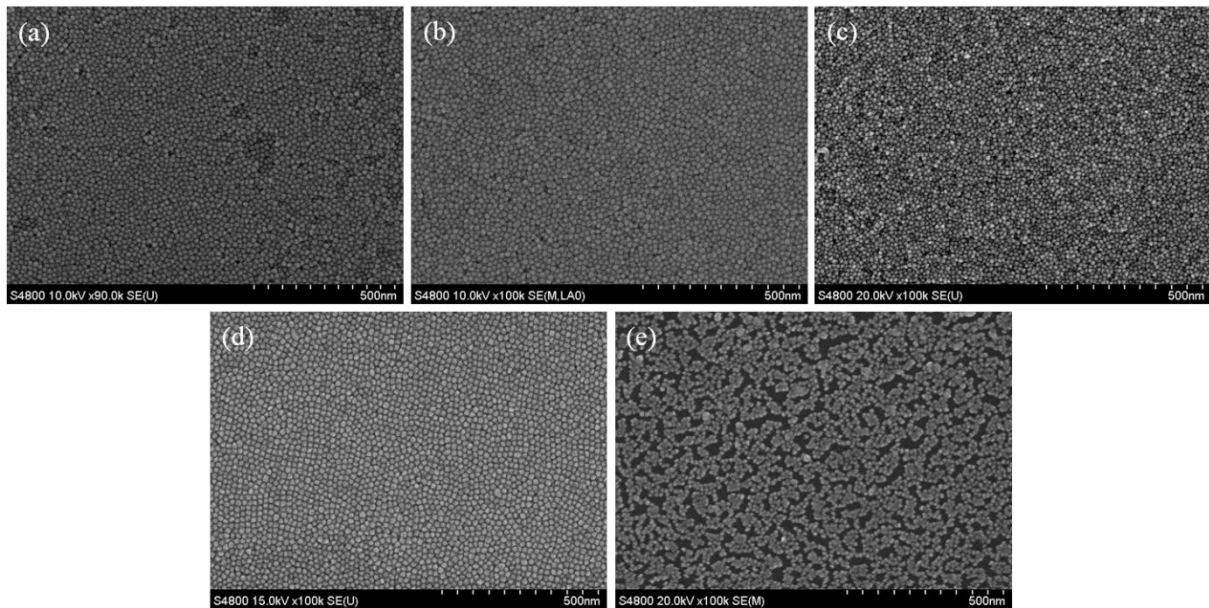


Figure 6 : Images de microscopie électronique à balayage de l'arrangement dans les fils des nanoparticules d'or de 14 nm sur PET protégées par des ligands (a) BSPP ; (b) TDSP ; (c) MPA ; (d) MUDA ; (e) Citrates.

3.2) Echange de ligands post-assemblage des nanoparticules sur le substrat

Une autre approche pour étudier l'influence des ligands sur la conduction dans les lignes de nanoparticules a consisté à réaliser des jauges de contrainte puis à échanger les ligands de protection des nanoparticules. Nous avons réalisé des échanges de ligands sur des jauges élaborées avec des nanoparticules d'or 14 nm protégées par des ligands TDSP assemblées sur substrat de PET. Pour cela, nous avons immergé ces jauges dans des solutions d'éthanol contenant des ligands TDSP, Propanedithiol (PDT), Octanedithiol (ODT) et MPA pendant 14 heures.

Le Tableau 1 montre l'évolution de la résistance électrique à vide des jauges de contrainte après immersion dans les différentes solutions. Notons l'effet non négligeable de l'immersion dans l'éthanol qui doit certainement débarrasser les nanoparticules de tous les ligands en excès afin de maintenir un équilibre dans la solution. Le phénomène est moins marqué lorsqu'on ajoute des ligands dans la solution d'immersion. L'immersion dans des solutions contenant des ligands de longueur équivalente mais de nature différente des ligands d'origine entraîne une forte diminution générale de la résistance électrique, certainement due à l'éthanol sans réelle tendance sur l'influence de la nature des ligands de longueur équivalente : MPA, TDSP, PDT. Cet échange de ligand peut avoir participé à la correction de certains défauts dans les lignes de nanoparticules et donc à un réarrangement local des nanoparticules. L'échange avec des ligands constitués d'une longue chaîne carbonée (ODT) montre une très forte augmentation de la résistance électrique, caractéristique d'un éloignement des nanoparticules. Ce dernier paramètre semble avoir une influence plus notable.

Solution d'immersion	R ₀ avant immersion (MΩ)	R ₀ après immersion (MΩ)	Variation relative
Ethanol sans ligand	3,8	1,7	-55%
Ethanol + TDSP	3,93	2,8	-29%
Ethanol + PDT	20	1,09	-95%
Ethanol + ODT	6,6	330	490%
Ethanol + MPA	3,2	0,32	-90%

Tableau 1 : Variation de la résistance électrique à vide des jauges de contrainte par immersion dans des solutions d'éthanol contenant différents ligands.

Nous avons démontré la réversibilité de cet échange, révélant que l'immersion dans l'éthanol ne causait pas tout simplement une coalescence des nanoparticules en enlevant certains ligands réduisant ainsi la résistance électrique à vide macroscopique de la jauge. Nous avons pour cela immergé une jauge constituée de nanoparticules d'or protégées par des ligands TDSP dans une solution d'éthanol et ODT puis dans une solution d'éthanol et PDT. La résistance électrique à vide originale de 6 MΩ est passée à 330 MΩ puis est revenue à 3 MΩ lors de la dernière immersion.

3.3) Bilan

Les deux méthodes d'échange de ligands pré ou post-assemblage montrent sans ambiguïté que la résistance à vide des jauges de contrainte augmente avec la longueur de chaîne du ligand utilisé pour protéger les particules. L'échange de ligands au sein de la suspension ne semble pas avoir d'influence sur l'assemblage des nanoparticules sauf pour les ligands citrates qui causent une agrégation des particules assemblées. L'échange de ligands post-assemblage des particules sur le substrat ne permet pas d'être certain d'un échange de tous les ligands sur les particules, cependant, les variations de résistance électrique et la réversibilité du procédé suggèrent que la majeure partie des ligands participant à la conduction ont été échangés.

Notons enfin que nous ne connaissons pas l'arrangement exact des ligands entre les nanoparticules dans les lignes (Figure 7). La connaissance de la longueur de la molécule nous donne une distance minimale entre les nanoparticules et les images de microscopie électronique à balayage nous permettent d'estimer une valeur maximale de cette distance mais la valeur précise n'est pas connue. Cette valeur peut varier du simple au double mais reste de l'ordre de quelques nanomètres^{8,9}.

Nous avons considéré la configuration de la Figure 7(a) où la distance entre les nanoparticules assemblées est minimale et égale à la longueur des molécules de ligands¹⁰ (Chapitre II A).

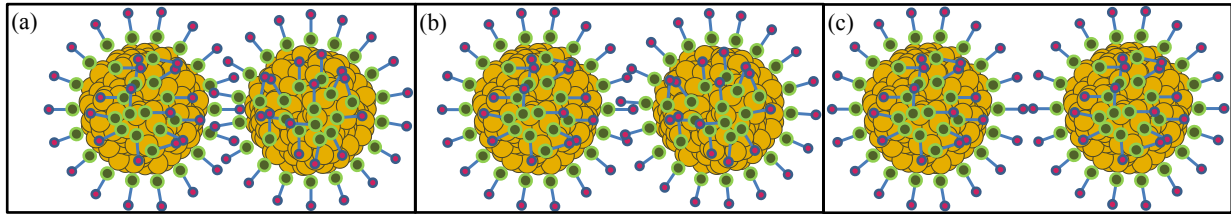


Figure 7 : Schéma de liaison de deux nanoparticules en fonction de l'arrangement des ligands. La distance entre les nanoparticules a une longueur minimale de la longueur de la molécule (a) et maximale de la longueur de deux molécules (c) ou valeur intermédiaire si les ligands sont inter-digités (b).

III. Conduction électrique à basse température

1. Résultats expérimentaux

Afin de comprendre plus finement la contribution des ligands à la conduction électrique dans les lignes de nanoparticules, nous avons réalisé des mesures de transport du courant à basse température. La Figure 8 montre la variation relative de la résistivité (par rapport à la résistivité à 300K) de jauges de contrainte constituées de nanoparticules d'or de 14 nm protégées par différents ligands en fonction de la température.

Ces résultats montrent que deux groupes de jauges se distinguent : les jauges constituées des nanoparticules d'or citrates montrent une augmentation linéaire de la résistivité en fonction de la température, caractéristique d'une conduction de type métallique tandis que les jauges constituées des nanoparticules protégées par les autres ligands montrent une décroissance exponentielle de la résistivité en fonction de la température, caractéristique d'une conduction par effet tunnel entre les nanoparticules.

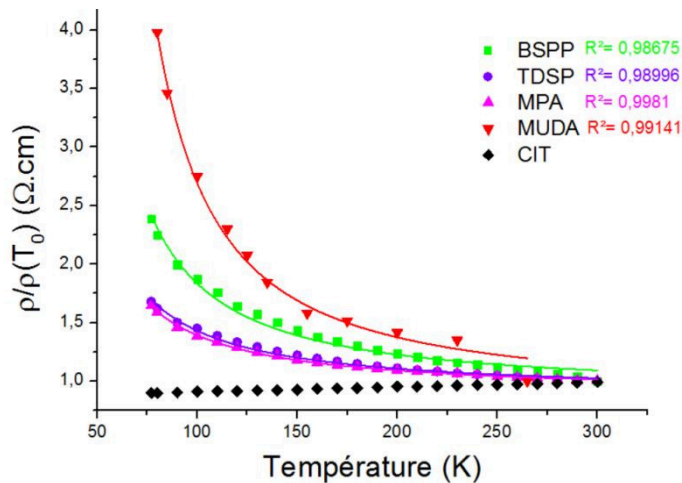


Figure 8 : Résistivité en fonction de la température pour des jauges à nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands BSPP, TDSP, MPA, MUDA et Citrates. Les valeurs de résistivité ont été normalisées par rapport à la valeur de résistivité à 300K. Ajustement des données expérimentales avec l'équation (III-3).

2. Modèle de conduction

Dans le cas d'une conduction tunnel, la résistance électrique entre deux nanoparticules dépend exponentiellement de la distance qui les sépare. Ainsi l'équation (III - 2) peut être complétée à l'aide du modèle proposé par Müller *et al.*^{11,12} et la résistance électrique de la jauge à nanoparticules devient :

$$R = \frac{L_{np}}{NWH} \cdot R_e \cdot \Psi \cdot e^{\beta d} \cdot R_{Ec} \quad (\text{III - 3})$$

Elle peut être décomposée en produit de quatre facteurs :

-Un terme géométrique :

$$\frac{L_{np}}{NWH} \cdot \Psi \quad (\text{III - 4})$$

Où L_{np} est la longueur des lignes de nanoparticules (ou distance entre les électrodes), N le nombre de lignes de nanoparticules, W la largeur des lignes de nanoparticules, H l'épaisseur moyenne des lignes de nanoparticules et Ψ est la distance centre à centre des nanoparticules.

-Un terme de résistance électrique dépendant de la nature des nanoparticules et indépendante de la température et de la nature des ligands :

$$R_e = \frac{\hbar}{8\pi e^2} \times \frac{1}{|T(E_F)|^2 \rho^2(E_F)} \quad (\text{III - 5})$$

Où \hbar est la constante de Planck réduite, e la charge d'un électron, $\rho(E_F)$ la densité d'état du niveau de fermi du matériau constituant les particules et $T(E_F)$ un terme de transition entre les niveaux d'énergie des deux particules au niveau de fermi^{11,13,14}.

-Un terme dépendant de la décroissance du courant tunnel dans les ligands :

$$e^{\beta d} \quad (\text{III - 6})$$

Où β est le paramètre de décroissance du courant tunnel dans les ligands entre les nanoparticules et d la distance entre les nanoparticules.

-Un terme dépendant des phénomènes de conduction thermiquement activés dans les lignes de nanoparticules :

$$R_{Ec} = \frac{(1 - e^{E_c/kT})^2}{1 - (1 - E_c/kT)e^{E_c/kT}} \quad (\text{III - 7})$$

Où E_c est l'énergie de chargement des nanoparticules, k la constante de Boltzmann et T la température. Ce terme vient de l'interaction entre les états électroniques occupés d'une particule et les états inoccupés des particules voisines. Autrement, il caractérise la facilité avec laquelle un électron peut passer d'une particule à une autre en fonction des états d'énergie de chacune des particules. Notons que ce modèle suppose $E_c \gg e \cdot V_{1,2}$, avec $V_{1,2}$ la chute de tension entre deux nanoparticules, soit $e \cdot V_{1,2} \sim 2,8 \cdot 10^{-4}$ eV. Ce modèle reste valide tant que la résistance électrique totale de toutes les barrières tunnel du système est très grande devant le quantum de résistance $R_Q = h/e^2 = 26k\Omega$ ¹⁵ et suppose également que les nanoparticules ont toutes la même taille et sont reliées par des jonctions tunnel identiques. Dans ce cas on parle de système granulaire. Etant donnée la faible dispersion en taille ($\sim 10\%$, Chapitre II A) et le bon arrangement obtenu par la technique d'assemblage (Chapitre II B), il semble raisonnable dans notre cas de faire ces approximations.

En ajustant les données expérimentales de la Figure 8 avec l'équation (III - 3), on obtient les valeurs de β et E_c présentées dans le Tableau 2.

Ligand	E_c (meV)	β (nm ⁻¹)
BSPP	14,5	14,4
TDSP	10,2	9,0
MPA	9,8	12,2
MUDA	21,8	6,2

Tableau 2 : Comparaison des énergies de chargement E_c et du paramètre de décroissance β du courant tunnel le long des molécules pour différents ligands.

Les valeurs de β obtenues semblent en accord avec la littérature¹⁶ et les valeurs de E_c semblent également cohérentes avec le modèle électrostatique proposé par Abeles *et al.*¹⁷ :

$$E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{d}{r(d+r)} \quad (\text{III - 8})$$

Où e est la charge d'un électron, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité du milieu entourant les nanoparticules. r est le rayon des nanoparticules, d est la distance inter-particules.

En fixant le rayon des nanoparticules à 14 nm, la distance inter-particules à la longueur des ligands (Chapitre II - Tableau 2) et la valeur de la permittivité relative dans les ligands à 1,3 pour les différents ligands¹⁸, les valeurs de E_c obtenues avec ce modèle sont de 8,1, 8,1, 9,8 et 17,6 pour les ligands BSPP, TDSP, MPA et MUDA respectivement. Ces valeurs théoriques sont très proches des valeurs moyennes estimées à partir des données expérimentales, qui sont légèrement supérieures, ce qui confirme la pertinence de ce modèle pour estimer l'énergie de chargement moyenne sur l'assemblée de nanoparticules.

En conclusion, les mesures de résistance électrique à basse température nous ont permis d'identifier que la conduction au sein de la zone active des jauges à nanoparticules était bien due au courant tunnel circulant de proche en proche dans un système granulaire relativement bien arrangé car le modèle simplifié de « régular island array » proposé permet de décrire l'évolution de la résistance en fonction de la température dans ces assemblées. Nous avons également pu quantifier les paramètres caractéristiques de cette conduction tunnel, l'énergie de chargement E_c et le paramètre de décroissance du courant tunnel β dans les jauges constituées de nanoparticules d'or protégées par différents ligands⁷. Ce modèle nous a permis de décrire simplement l'évolution de la résistance dans les assemblées de nanoparticules en faisant seulement l'approximation justifiée d'un arrangement régulier. Un modèle de percolation tenant compte d'un certain désordre dans l'assemblée de nanoparticules est actuellement à l'étude mais ce dernier nous contraint à faire des approximations sur le désordre au sein de l'assemblée et les distributions en taille des distances inter-particules et des nanoparticules.

B. Caractérisations électro-mécaniques fonctionnelles des jauges

I. Protocoles de mesure

Nous avons mesuré la variation de résistance électrique des jauges de contrainte à nanoparticules lors de la déformation mécanique contrôlée de celles-ci, à température ambiante. Les mesures de résistance électrique ont été effectuées avec un source-mètre Keithley 6430 équipé d'un

préamplificateur Keithley SMU pre-amp capable de mesurer des courants de l'ordre de 100fA avec une tension de polarisation de 0,5V ou 1V. Pour les déformations mécaniques, deux protocoles ont été mis en place : une sollicitation par flexion et une sollicitation par traction uni-axiale.

1. Flexion

Pour la caractérisation en flexion des jauges, le protocole consiste à maintenir la jauge en contact avec le diamètre intérieur (compression) ou le diamètre extérieur (traction) de tubes de diamètres connus, de dimensions très supérieures à l'épaisseur du substrat ($R_c \gg e_s$) (125 μm dans le cas du PET), afin d'estimer l'allongement relatif imposée à la jauge (Figure 9).

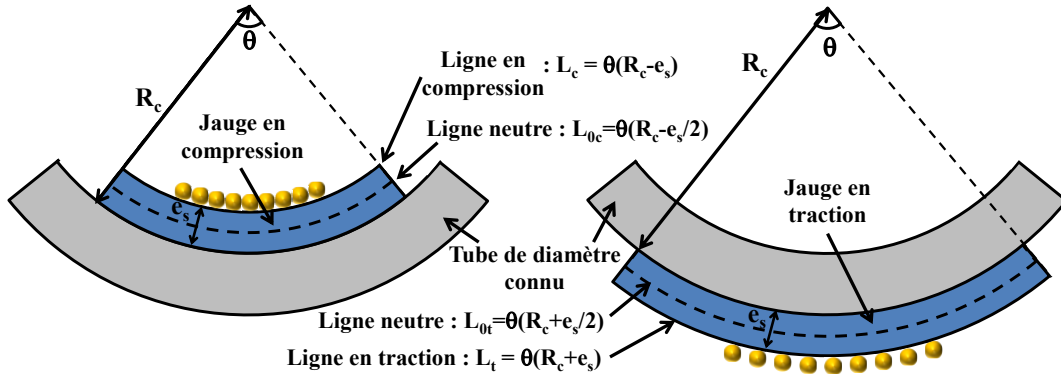


Figure 9 : Principe de calcul de l'allongement relatif par flexion d'un film mince

Dans le cas d'une compression des lignes de nanoparticules, l'allongement relatif ε est donné par la formule :

$$\varepsilon = \frac{L_c - L_{0c}}{L_{0c}} = \frac{-e_s}{2R_c - e_s} \approx \frac{-e_s}{2R_c} \quad (\text{III - 9})$$

Où L_c est la longueur des lignes lorsque la jauge est sollicitée en compression, L_{0c} la longueur des lignes sans allongement, e_s l'épaisseur du substrat et R_c le rayon du support sur lequel est plaquée la jauge.

Dans le cas d'une traction des lignes de nanoparticules, l'allongement relatif est donné par la formule :

$$\varepsilon = \frac{L_t - L_{0t}}{L_{0t}} = \frac{e_s}{2R_c + e_s} \approx \frac{e_s}{2R_c} \quad (\text{III - 10})$$

Où L_t est la longueur des lignes lorsque la jauge est sollicitée en traction, L_{0t} la longueur des lignes sans allongement.

Finalement, l'allongement relatif des lignes de nanoparticules ε est donné par la formule :

$$\varepsilon = \pm \frac{e_s}{2R_c} \quad (\text{III - 11})$$

Où le signe définit s'il s'agit d'une traction (positif) ou d'une compression (négatif).

Cette manipulation permet d'imposer aux jauges un rayon de courbure minimum de 11 mm en compression et de 12 mm en traction ce qui correspond à des allongements relatifs dans la gamme -0,57% à +0,52% pour un substrat de 125 μm d'épaisseur. Cette méthode permet donc de caractériser les jauges en traction et en compression sur une gamme de contrainte inférieure au pourcent.

2. Traction uni-axiale

Une deuxième approche a consisté à contraindre les jauges avec une platine de traction uni-axiale Deben Tensile Stage 200N. Cette sollicitation a permis d'appliquer des contraintes plus élevées aux jauges mais n'a permis de caractériser ces dernières qu'en traction. Au cours de l'essai, ont été enregistrés en continu la force exercée, le déplacement des mors de maintien de la jauge et la valeur de résistance de la jauge. La course maximale des mors est de 20 mm avec une distance minimale de 30 mm ou 45 mm selon la position des mors. La force maximale mesurable est de 200 N. Une interface a été développée avec le logiciel Labview afin d'automatiser les mesures électro-mécaniques d'un essai de traction ainsi que d'un essai de cyclage des jauges. Le programme a permis de choisir un cyclage à variation de résistance électrique constante ou à allongement relatif constant en fonction des essais souhaités. La Figure 10 présente le banc de caractérisation complet avec la platine de traction, le source-mètre, le PC de contrôle et une jauge de contrainte.

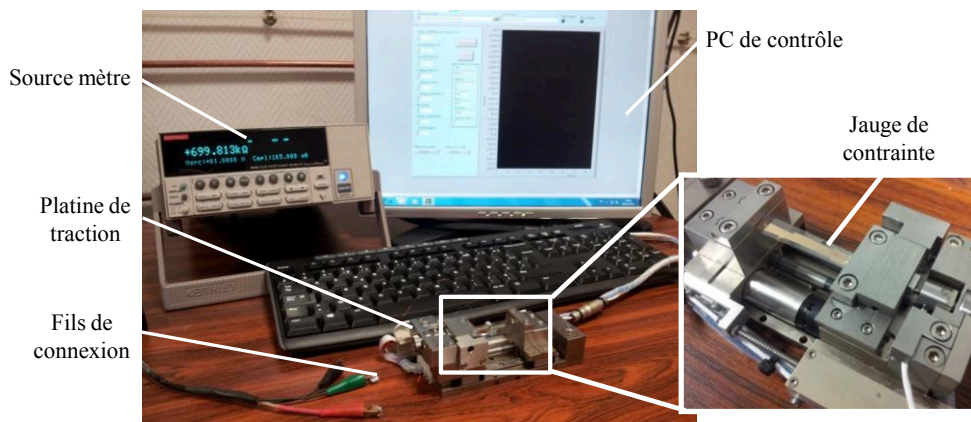


Figure 10 : Banc de caractérisation des jauges de contrainte en traction uni-axiale.

II. Résultats expérimentaux

La Figure 11 montre la variation relative de résistance électrique typique en fonction de l'allongement relatif entre -0,6% et 0,6% de trois jauges de contrainte identiques à nanoparticules d'or de 15 nm, protégées par des ligands TDSP sur substrat de PET de 125 μm d'épaisseur. Ces trois jauges sont constituées de 40 lignes de nanoparticules de géométrie équivalente. On observe une variation exponentielle de la résistance électrique. La faible dispersion des points de mesure de ces trois jauges atteste de la bonne reproductibilité du procédé.

La Figure 12 présente un essai de traction uni-axiale caractéristique d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP sur un substrat de PET de 125 μm d'épaisseur. La variation relative de résistance électrique est mesurée en parallèle de la contrainte appliquée à la jauge en fonction de son allongement relatif, jusqu'à plus de 20% ici.

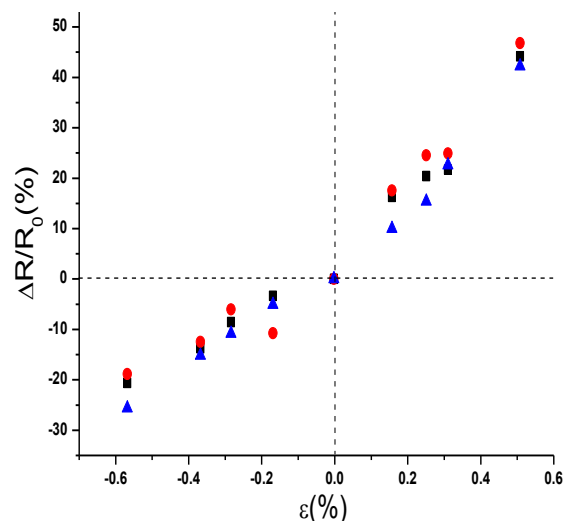


Figure 11 : Variation relative de la résistance électrique de 3 jauges de contrainte à base de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP en fonction de la déformation.

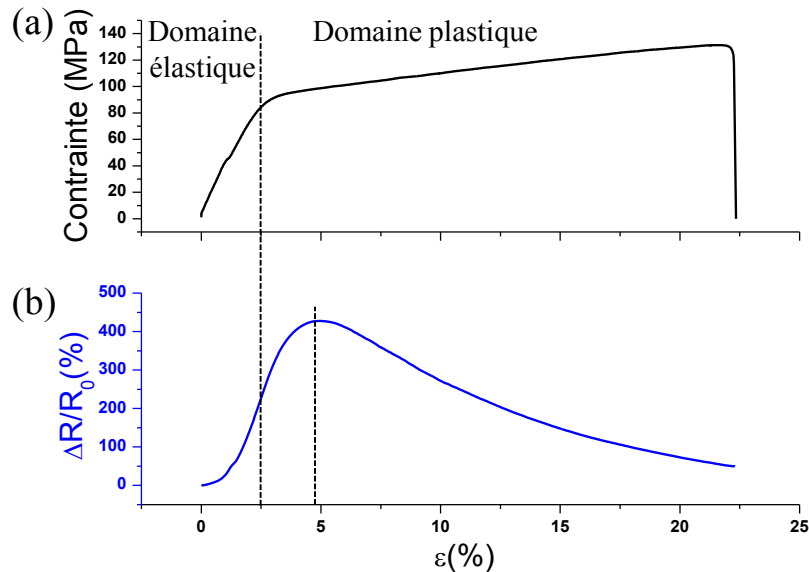


Figure 12 : Caractérisation électro-mécanique d'une jauge de contrainte à base de nanoparticules d'or de 15 nm avec des ligands TDSP par traction uni-axiale. La courbe inférieure représente la contrainte appliquée au substrat de PET de 125 μm et la courbe supérieure représente la variation relative de résistance électrique de la jauge de contrainte.

La Figure 12(a) met en évidence deux domaines : un domaine de déformation élastique de la jauge entre 0 et 2,6% et un domaine de déformation plastique de la jauge au delà de 2,6%.

Dans le domaine élastique, le module de Young de 3,3 GPa et la limite élastique de 85 MPa mesurés sont très proches des valeurs obtenues sur un film de PET vierge, ce qui confirme l'hypothèse que le comportement mécanique de la jauge est dicté par le substrat. Dans ce domaine, la variation de résistance électrique relative de la jauge jusqu'à 250% suit une loi exponentielle.

Dans le domaine plastique, la déformation irréversible de la jauge, jusqu'à la rupture pour un allongement de 22,4% (pour une épaisseur de substrat de 125 μm), s'accompagne d'une variation non monotone de la résistance électrique. La variation de résistance électrique augmente jusqu'à atteindre un maximum de 427% à 4,9% d'élongation relative. A partir de cette valeur, la variation de résistance électrique décroît malgré une augmentation de l'élongation sans que la résistance ne devienne nulle. Nous discuterons de l'origine de cette évolution dans la dernière partie de ce chapitre.

III. Modèle de conduction

Le modèle de conduction de l'équation (III - 3) a été complété pour tenir compte de l'évolution de la résistance lors de la sollicitation mécanique des jauges de contrainte.

En réalisant une élongation relative des lignes de nanoparticules, la longueur L_0 de la jauge de contrainte (*ie* la longueur du substrat) devient $L_0 + \Delta L$. Trois approximations ont été faites pour pouvoir décrire ce phénomène :

- Le substrat de polymère s'allonge ou se comprime de manière uniforme.
- Les particules suivent parfaitement l'allongement relatif du substrat sur lequel elles sont assemblées. Ceci suppose que les nanoparticules sont parfaitement liées au substrat.
- Les nanoparticules ont une déformation négligeable par rapport aux ligands.

Ces hypothèses permettent de considérer que l'allongement relatif du substrat implique une augmentation ou une diminution uniforme de la distance inter-particules et une distribution uniforme de la variation de longueur ΔL_{np} , de la longueur L_{np} entre les électrodes, sur chacune des η distances inter-particules. Autrement dit, la distance d entre deux particules de diamètre Φ devient $d+\Delta d$ (Figure 13).

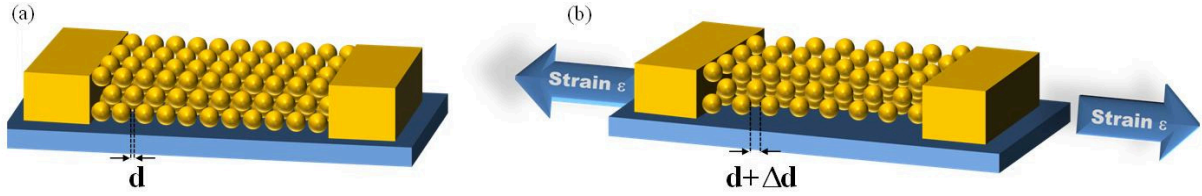


Figure 13 : Ligne de nanoparticules (a) avant allongement (la distance entre les nanoparticules est d) et (b) après traction (la distance entre les nanoparticules est $d+\Delta d$).

Le raisonnement est valable pour une variation positive (traction de la jauge) ou négative (compression de la jauge). En écrivant que $\Delta L_{np} = \eta \cdot \Delta d$ et $L_{np} = \eta \cdot (\Phi + d)$, on obtient :

$$\Delta d = \frac{\Delta L_{np}}{L_{np}} \cdot (\Phi + d) = \varepsilon (\Phi + d) \quad (\text{III - 12})$$

Où ε est l'allongement relatif de la jauge à nanoparticules qui est égal à l'allongement relatif des lignes de nanoparticules, d est la distance inter-particules, Δd sa variation due à la traction et Φ le diamètre des nanoparticules.

En considérant dans une première approximation que la résistance électrique globale de la jauge à nanoparticules est proportionnelle à $e^{\beta d}$, en 2007 Hermann *et al.*¹⁹ ont proposé un modèle de conduction dans les lignes de nanoparticules se déformant en suivant le substrat sur lequel elles sont assemblées. Ils ont donc proposé l'expression de la variation relative de la résistance électrique en fonction de l'allongement :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = e^{\beta \Delta d} - 1 = e^{\beta \varepsilon (\Phi + d)} - 1 = e^{g \varepsilon} - 1 \quad (\text{III - 13})$$

Avec :

$$g = \beta (\Phi + d) \quad (\text{III - 14})$$

Où 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 Φ et les ligands qui les séparent (β et d).

Le modèle simplifié de l'équation (III - 13) ne tient pas compte d'un terme décrivant les phénomènes de conduction thermiquement activés dans les lignes de nanoparticule. Ainsi, Vossmeier *et al.*²⁰ ont complété le modèle précédant exprimant la résistance électrique des lignes de nanoparticules:

$$R = \frac{L_{np}}{NWH} \cdot \Psi \cdot e^{\beta d} \cdot e^{E_c/kT} \quad (\text{III - 15})$$

Et la variation relative de résistance électrique:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \left(e^{\beta \Delta d} \cdot e^{\Delta E_c/kT} \right) - 1 = e^{\beta \Delta d + \Delta E_c/kT} - 1 \quad (\text{III - 16})$$

Avec :

$$\Delta E_c = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{r+d} - \frac{1}{r+d+\Delta d} \right) \quad \text{(III - 17)}$$

Où E_c est l'énergie d'activation et ΔE_c sa variation avec la déformation obtenue à partir de l'équation (III-8). k est la constante de Boltzmann et T la température, e est la charge de l'électron, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité du milieu entre les nanoparticules, r le rayon des nanoparticules, d la distance entre les nanoparticules et Δd la variation de la distance entre les nanoparticules.

Pour des nanoparticules de diamètre suffisamment grand (>10 nm) et des variations de distance inter-particules faibles (<1 nm), le terme $\Delta E_c/k_B T$ devient négligeable face à $\beta \cdot \Delta l$. En effet, la valeur de ΔE_c calculée à partir de l'équation (III - 17) correspond à environ 5% de la valeur de $\beta \cdot \Delta l$ pour les plus grandes déformations étudiées ici ($\epsilon=0,06\%$). L'ajustement des données expérimentales au modèle de l'équation (III - 13) est satisfaisant comme on peut le voir sur la Figure 14. C'est donc ce modèle que nous utiliserons par la suite, pour des nanoparticules de diamètre supérieur à 10 nm. Sur la Figure 14 l'ajustement des données expérimentales avec le modèle de l'équation (III - 13) nous permet d'estimer une sensibilité g de 36.

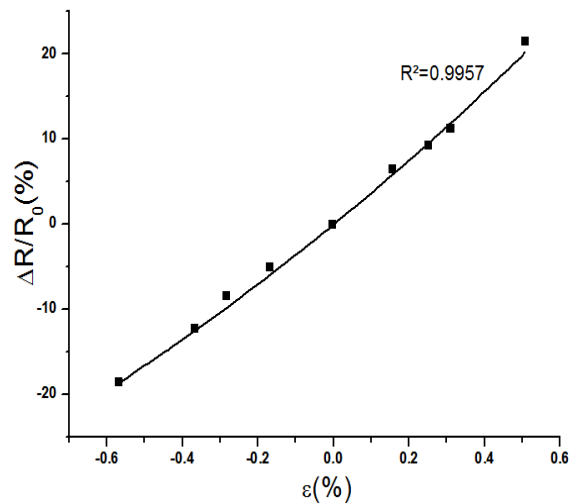


Figure 14 : Variation relative typique d'une jauge de contrainte en fonction de la déformation. Les points expérimentaux sont représentés par des carrés, l'ajustement avec le modèle de l'équation (III - 13) est représenté en trait plein.

Notons que l'adéquation des données expérimentales de variation de résistance électrique en fonction de l'allongement relatif de la jauge et de ce modèle relativement simple suggère un assemblage de bonne qualité des nanoparticules sur le substrat et une certaine validation des approximations faites.

IV. Sensibilité de la jauge

D'après l'équation (III - 14), la sensibilité g des jauges de contrainte à base de nanoparticules dépend de la taille des nanoparticules et des ligands de protection.

1. Effet de la taille des nanoparticules

La Figure 15(a) montre la variation relative de la résistance électrique de jauges de contrainte en fonction de l'allongement relatif du substrat entre -0,6% et 0,6% pour des nanoparticules d'or de 5, 15, 21, 33, 46, 67 et 97 nm protégées par des ligands TDSP. Les jauges montrent toutes une variation exponentielle de leur résistance électrique relative avec l'allongement relatif du substrat. Pour un allongement donné, la variation de résistance électrique est plus élevée pour les nanoparticules de plus grand diamètre. En ajustant les données expérimentales avec l'équation (III - 13), nous obtenons une bonne corrélation avec le modèle ce qui permet d'estimer la sensibilité des jauges fabriquées à partir des nanoparticules de différents diamètres. La Figure 15(b) montre une augmentation linéaire de la sensibilité g avec le diamètre des nanoparticules.

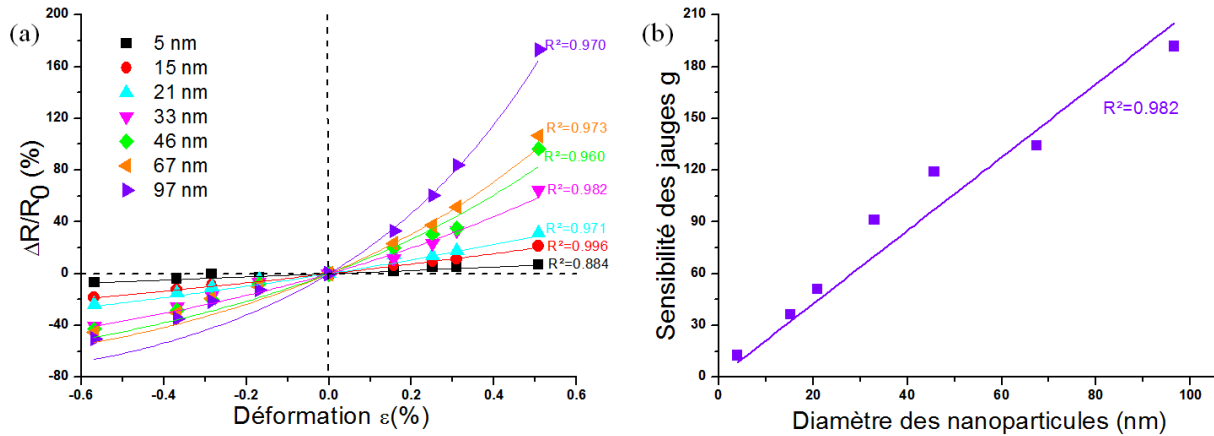


Figure 15 : (a) Variation relative de la résistance électrique de jauges de contrainte en fonction de l'allongement relatif du substrat pour des nanoparticules d'or de 5, 15, 21, 33, 46, 67 et 97 nm. (b) Evolution de la sensibilité des jauges en fonction du diamètre des nanoparticules.

On note une sensibilité quinze fois supérieure pour une jauge constituée de nanoparticules de 97 nm par rapport à une jauge équivalente constituée de nanoparticules de 5 nm. Cette augmentation de la sensibilité avec le diamètre des nanoparticules peut être expliquée simplement. En effet, pour une distance inter-électrodes L_{np} , la densité linéaire de nanoparticules de 97 nm est plus faible que celle de nanoparticules de 5 nm, il y a donc moins de liaisons tunnel dans le premier cas. Un allongement relatif donné est réparti sur un nombre plus petit de liaisons, qui sont donc plus fortement modifiées et la résistance électrique globale aussi, d'où une plus grande sensibilité. Autrement dit, la sensibilité des jauges de contrainte évolue inversement proportionnel à la densité linéaire de nanoparticules entre les électrodes²¹.

D'après l'équation (III - 14), nous pouvons extraire le paramètre de décroissance du courant tunnel entre les nanoparticules, β , à partir de la pente de la courbe de la Figure 15(b) : $\beta = 2,1 \text{ nm}^{-1}$ dans le cas de molécules TDSP. Notons que cette estimation est significativement différente de la valeur calculée à partir des mesures de conduction à basse température. La différence entre les modèles de conduction avec et sans déformation mécanique de la jauge peut avoir plusieurs origines :

- L'organisation des nanoparticules n'étant pas parfaite et ce d'autant plus que le diamètre des nanoparticules augmente (Chapitre II), la sensibilité a potentiellement été sous-estimée pour les plus grandes nanoparticules et donc la valeur finale de β aussi.

- Il est également possible de mettre en doute les hypothèses de départ stipulant un suivi parfait de l'allongement relatif du substrat par les nanoparticules. En effet, si les forces d'adhésion entre les nanoparticules (fixées par les ligands) sont plus fortes que les liaisons nanoparticules-substrat, les nanoparticules pourraient suivre l'allongement relatif du substrat seulement dans une gamme restreinte.

- Le taux de couverture des ligands sur la surface des nanoparticules peut varier d'une particule à l'autre, et la distance moyenne entre les nanoparticules être légèrement différente de la longueur de la molécule (A.II.3.3), ce qui peut grandement affecter la barrière tunnel entre les particules^{8,9,22}.

- La tension appliquée aux bornes de la jauge peut quant à elle également introduire un déplacement des nanoparticules au sein de la zone active et modifier le caractère idéal du système.

2. Effet des Ligands

2.1) Echange de ligands au sein de la suspension

Des jauges fabriquées à partir de nanoparticules d’or de 14 nm protégées par différents ligands ont été caractérisées électro-mécaniquement afin d’étudier l’influence de ces ligands sur la sensibilité des jauges de contrainte (Figure 16(a)). Les nanoparticules d’or utilisées étaient protégées par des ligands Citrates, BSPP, TDSP, MPA et MUDA. Le diamètre des nanoparticules et la géométrie des lignes ont été fixés afin de ne pas influencer la sensibilité des jauges.

Notons la différence entre, d’une part les jauges fabriquées avec les nanoparticules d’or de 14 nm protégées par les ligands citrates et d’autre part les jauges fabriquées avec des nanoparticules d’or de 14 nm protégées par les autres ligands. Les premières montrent une variation linéaire de la résistance électrique avec l’allongement relatif tandis que les secondes montrent une variation exponentielle de la résistance électrique avec l’allongement relatif. L’ajustement des données expérimentales avec le modèle de l’équation (III - 13) nous a permis d’estimer la sensibilité et le paramètre de décroissance du courant tunnel pour les différentes jauges (Figure 16(b)).

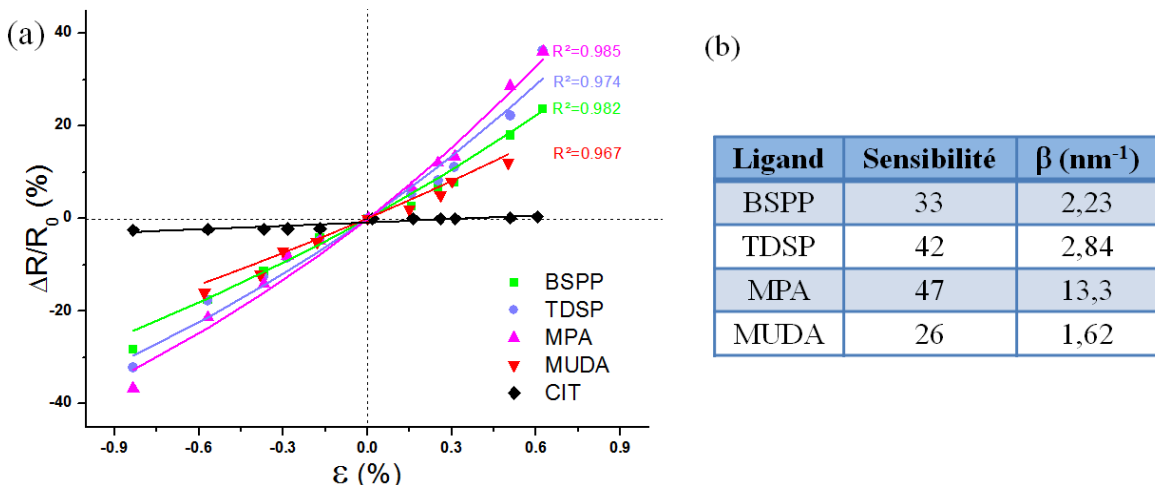


Figure 16 : (a) Caractérisation électro-mécanique de jauges de contrainte à base de nanoparticules d’or de 14 nm protégées par des ligands BSPP, TDSP, MPA, MUDA et citrates (CIT) et (b) les coefficients de sensibilité des jauges et de décroissance du courant tunnel dans les ligands associés.

La réponse linéaire des jauges fabriquées à partir des nanoparticules d’or protégées par les ligands citrates est proche de la courbe typique d’une jauge de contrainte commerciale métallique : $\Delta R/(R_0 \cdot \epsilon) = 0,5$ contre 2 dans le cas d’une jauge métallique commerciale. Ce résultat montre une fois de plus le comportement métallique de cette jauge et l’agglomération des nanoparticules pour former un film poreux d’or. On ne peut donc pas associer ce comportement au modèle décrit précédemment car nous ne sommes plus dans les conditions du modèle qui propose un arrangement régulier des nanoparticules séparées les unes des autres par une barrière tunnel fixée par les ligands¹⁹.

Dans le cas des jauges de contraintes issues de l’assemblage multicouches des nanoparticules d’or séparées par des ligands BSPP, TDSP, MPA et MUDA, on retrouve le comportement exponentiel de la variation de résistance électrique en fonction de l’allongement relatif de la jauge. Malgré la différence notable de nature entre les ligands TDSP (groupe phosphine) et les ligands MPA (groupe thiol), l’effet sur la sensibilité des jauges est faible. Une légère tendance semble néanmoins se dégager : les ligands les plus courts comme les ligands MPA ou TDSP protégeant les nanoparticules d’or semblent permettre de donner les jauges les plus sensibles.

Cette faible variation de la sensibilité des jauges de contrainte en fonction des différents ligands pourrait s'expliquer par la faible gamme de variation de longueur d'une molécule à l'autre. La limite supérieure de cette gamme de longueur des ligands est fixée par la trop faible conduction des lignes de nanoparticules dès une longueur de ligand de 2 nm, par exemple pour les ligands MUDA (Figure 5). La limite inférieure de longueur des ligands est donnée par l'agglomération des nanoparticules pour des ligands trop courts ou faiblement liés aux nanoparticules, comme les citrates (Figure 5 et Figure 6). D'après l'équation (III - 14), il est possible que les variations de 1 nm maximum soient négligeables par rapport au diamètre des nanoparticules (14 nm) ce qui expliquerait que la variation de longueur d'une molécule à l'autre n'ait que peu d'influence sur la sensibilité.

De plus, nous avons vu précédemment que la sensibilité dépendait de la densité linéaire de nanoparticules entre les électrodes. La variation de longueur des différentes molécules est suffisante pour changer notablement la résistance électrique à vide des jauges (A.II.3) mais la densité linéaire de nanoparticules entre les deux électrodes en fonction des différentes longueurs des ligands ne varie que très peu (1 ou 2%), ce qui n'est pas suffisant pour changer notablement la sensibilité des jauges de contrainte.

Notons que les valeurs des paramètres de décroissance du courant tunnel, β , pour les différents ligands extraites à partir des caractérisations électro-mécaniques sont différentes des valeurs extraites des mesures de résistance électrique en fonction de la température, mais sont cohérentes avec les caractérisations électro-mécaniques des jauges à nanoparticules d'or de différentes tailles protégées par des ligands TDSP. Ces différences pourraient être expliquées par un défaut d'adhésion des nanoparticules au substrat qui impliquerait que la déformation de l'assemblée soit sur estimée et donc la sensibilité et le paramètre β soit sous estimé par ces mesures électromécaniques. De plus, cette valeur du paramètre de décroissance tunnel est estimée à partir d'une valeur moyenne sur un grand nombre de jonction.

2.2) Echange de ligands post-assemblage des nanoparticules sur le substrat

Les jauges immergées dans les solutions d'éthanol avec différents ligands ont également été caractérisées en flexion afin de confirmer l'influence des ligands sur la sensibilité des jauges. Le Tableau 3 montre une faible dispersion de la sensibilité des jauges de contrainte en fonction des ligands TDSP, PDT, ODT ou MPA. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus par assemblage de nanoparticules protégées par différents ligands : les ligands n'ont que peu d'influence sur la sensibilité des jauges de contrainte.

Solution d'immersion	Sensibilité
Ethanol sans ligand	41
Ethanol + TDSP	40
Ethanol + PDT	36
Ethanol + ODT	37
Ethanol + MPA	43

Tableau 3 : Sensibilité des jauges extraite à partir de l'ajustement avec l'équation (III - 13) en fonction de la solution d'immersion.

Ces essais d'échange de ligands nous ont également permis de vérifier la réversibilité du procédé. En effet, la caractérisation électro-mécanique de la Figure 17 d'une jauge avant immersion et après immersion, dans une solution d'éthanol et PDT et une solution d'éthanol et ODT, ne montre aucune influence notable sur variation de résistance électrique relative en fonction de l'allongement relatif malgré un changement incontestable de la résistance électrique à vide de la jauge (A.II.3.2).

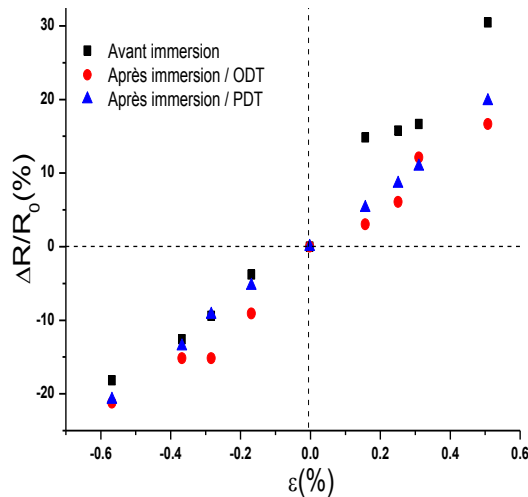


Figure 17 : Mise en évidence de la réversibilité du procédé d'échange de ligands sur une jauge à base de nanoparticules d'or de 14 nm sans influence sur la sensibilité de celle-ci.

3. Effet du nombre de couches de nanoparticules

La Figure 18 montre la variation de résistance électrique de jauges de contrainte constituées de lignes monocouches et de jauges constituées de lignes multicouches de nanoparticules en fonction de l'allongement relatif de la jauge pour des nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands BSPP. La jauge M(1) est constituée de lignes monocouches, la jauge M(4) est constituée de lignes de 4 couches de nanoparticules et la jauge M(5) est constituée de lignes 5 couches de nanoparticules. L'ajustement des données expérimentales avec l'équation (III - 13) nous a permis d'estimer la sensibilité g des jauges M(1), M(4) et M(5) à 135, 72 et 59 respectivement. On observe donc une différence significative sur la sensibilité des jauges de contrainte constituées de lignes multicouches et celle de jauges constituées de lignes monocouches tandis que les jauges constituées de lignes de nanoparticules multicouches montrent une réponse similaire à l'allongement relatif du substrat. La variation relative de résistance électrique dans le cas de jauges avec lignes monocouches de nanoparticules est près de trois fois supérieure à celle des jauges constituées de lignes multicouches pour des allongements relatifs compris entre 0 et 0,6%.

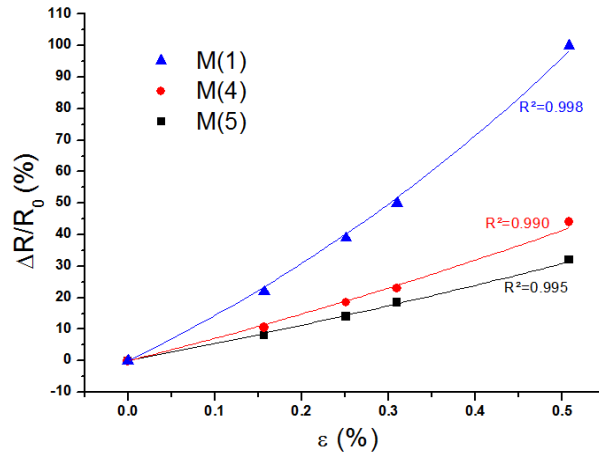


Figure 18 : Variation relative de résistance en fonction de l'allongement relatif du substrat pour des trois jauges de contraintes constituées de lignes : monocouches M(1) et multicouches M(4) et M(5) de nanoparticules d'or de 14 nm protégées par des ligands BSPP. Les symboles correspondent aux points de mesure et les lignes en traits pleins correspondent à l'ajustement des données avec le modèle de l'équation (III - 13).

Cette sensibilité accrue peut s'expliquer par la restriction du nombre de chemins de conduction dans le cas de lignes monocouches. En effet, les chemins de conduction dans un plan à 2 dimensions sont imposés par la distance entre les nanoparticules qui est modifiée lors de l'allongement relatif du substrat^{23,24}. Dans ce cas, la résistance électrique augmente fortement lors de la l'allongement relatif, c'est le cas idéal du modèle présenté. Dans le cas de lignes multicouches, les chemins de conduction en trois dimensions ont la possibilité de passer d'une couche de nanoparticules à l'autre. La couche de nanoparticules en contact avec le substrat suit le mouvement de celui-ci, cependant, les couches supérieures permettent de créer des ponts de conduction entre les nanoparticules trop éloignées de la couche sous-jacente pour permettre une conduction directe, et ainsi participer à la conduction globale. La conséquence de ce phénomène est une perte de sensibilité, qui se traduit par une variation moins importante de la résistance électrique avec l'allongement relatif, dès l'ajout d'une ou plusieurs couches de nanoparticules sur la couche en contact avec le substrat²⁵.

Malgré leur très grande sensibilité, l'inconvénient majeur des jauges constituées de lignes monocouches est leur faible robustesse. En effet, la rupture d'un chemin de conduction d'une jauge à lignes monocouches est plus dommageable que dans le cas d'une jauge constituée de lignes multicouches contenant un grand nombre de chemins de conduction. De plus, même si la résistance électrique élevée des jauges de contrainte à nanoparticules peut présenter un avantage en terme de consommation électrique, la résistance des jauges de contrainte à lignes monocouches de nanoparticules est relativement plus élevée ce qui rend les mesures plus complexes et le rapport signal sur bruit plus faible.

V. Comportement en cyclage

La Figure 19 présente des cyclages en traction uni-axiale sur des jauges de contrainte constituées de nanoparticules d'or protégées par des ligands TDSP, de 15, 46 et 97 nm, correspondant à des petites, moyennes et grandes nanoparticules de la gamme étudiée. Nous avons réalisé deux types de cyclages : à allongement relatif constant et à variation relative de résistance électrique constante.

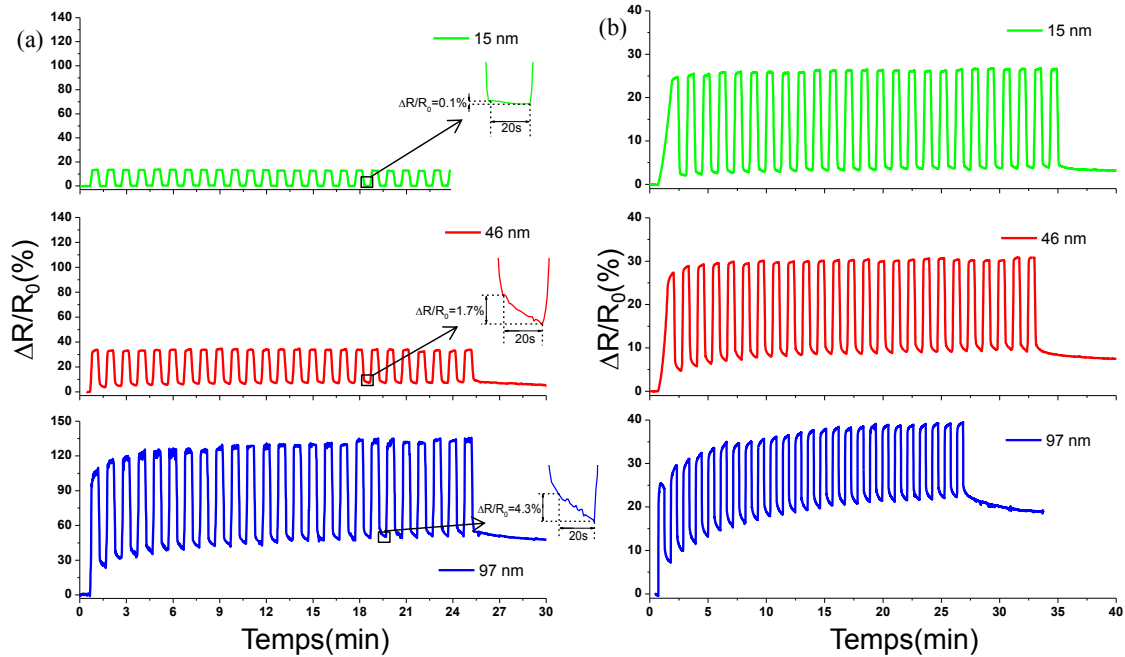


Figure 19 : Cyclage en traction uni-axiale (a) à allongement relatif constant (entre 0 et 0,3%) et (b) à variation de résistance électrique constante (25%) de jauges de contrainte avec des nanoparticules de 15 nm, 46 nm et 97 nm protégées par des ligands TDSP.

La Figure 19(a) montre 25 cycles de déformation entre 0 et 0,3% d'allongement relatif pour les trois types de jauges. L'allongement relatif de 0,3% de la jauge entraîne une variation de résistance de 17%, 35% et 110% pour les jauges constituées de nanoparticules d'or de 15, 46 et 97 nm de diamètre respectivement. Cette différence de variation relative de résistance pour une même déformation est due à la sensibilité qui dépend du diamètre des nanoparticules (IV.1). On peut observer une augmentation brutale de la variation de résistance électrique lors de la traction suivie d'un temps de stabilisation de la résistance électrique. Un comportement similaire est observé lors du relâchement de la contrainte. Ce temps de stabilisation est d'autant plus prononcé que le diamètre des nanoparticules est élevé. Cette observation laisse penser que cette déformation entraîne une variation de la distance entre nanoparticules d'autant plus dommageable pour les jauges que le diamètre des nanoparticules est élevé conduisant à une modification irréversible des chemins de conduction au sein de la zone active des jauges²¹.

Afin de vérifier si ce comportement était dû au diamètre des nanoparticules ou à la distance les séparant, nous avons complété cette étude par la réalisation d'une série de cyclages en imposant une variation relative de résistance électrique de 25% pour les 3 types de jauges. Cette variation de 25% de la résistance relative correspond à un allongement relatif plus important pour la jauge constituée de nanoparticules de 15 nm que pour celle constituée de nanoparticules de 97 nm (0,56% et 0,11% respectivement) mais la distance inter-particules reste la même dans les deux cas. Malgré cette forte déformation pour les jauges fabriquées à partir de nanoparticules de 15 nm, on note une dérive de la résistance électrique à vide beaucoup moins marquée que pour les jauges fabriquées à partir de nanoparticules de 97 nm pourtant moins allongées (Figure 19(b)).

L'hystérésis observée sur la résistance électrique lorsque la contrainte est relâchée est le résultat du déplacement irréversible des nanoparticules, spécialement lors du premier cycle. Dans toutes ces études nous supposons un assemblage parfait des nanoparticules sur le substrat, cependant, nous avons vu au chapitre II que la qualité de l'assemblage se dégrade avec le diamètre des nanoparticules. Nous

attribuons donc ce comportement à la dégradation de la qualité de l'assemblage des nanoparticules au niveau de la zone active des jauges. Tous ces défauts dans les lignes de nanoparticules de plus grande taille sont autant de faiblesses où la déformation locale peut dépasser la limite de déformation élastique des lignes de nanoparticules, et être à l'origine de l'apparition de cracks entre les nanoparticules. Ces cracks introduisent un changement définitif des chemins de conduction dans les lignes de nanoparticules. Finalement, la résistance électrique globale de la jauge est modifiée irréversiblement ce qui fait apparaître une dérive dans le temps de la résistance électrique à vide. Notons tout de même que le maintien de la variation de résistance électrique pendant le cyclage entre l'état de contrainte et l'état sans contrainte montre que malgré la dérive de la résistance électrique à vide, la sensibilité de la jauge n'est pas affectée, et ce avec toutes les tailles de nanoparticules et les allongements relatifs étudiés.

Finalement, les jauges de contrainte fabriquées avec des nanoparticules de 15 nm montrent un comportement stable et reproductible tout au long des essais de cyclage. Ces jauges subissent une légère dérive de la résistance électrique lors d'un cyclage entre 0 et 0,56% donnant une variation de 25% de la résistance électrique à vide. Ces résultats montrent une meilleure robustesse des jauges réalisées à partir des nanoparticules de 15 nm. Malgré leur grande sensibilité, les jauges fabriquées avec des nanoparticules de 46 nm et 97 nm souffrent quant à elles d'une dérive non négligeable de la résistance électrique à vide au cours de ces essais de cyclage, attribuée à un désordre dans l'arrangement des nanoparticules au sein de la zone active²¹.

VI. Sensibilité à l'environnement

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons vu que la conduction dans les assemblées de nanoparticules peut être très sensible à l'humidité relative et certains travaux font état de capteurs d'humidité relative basés sur ces effets. Nous avons donc étudié l'influence de l'humidité relative sur la conduction dans nos jauges à nanoparticules.

La Figure 20 montre la variation de résistance électrique relative typique $\Delta R/R_0$ en fonction de l'humidité relative (RH), où R_0 est la résistance électrique mesurée pour une humidité relative de 0%. La courbe montre deux régimes : un régime de faible augmentation de la résistance électrique du capteur pour une humidité comprise entre 0% et ~ 65%, suivie par un régime de forte augmentation de la résistance électrique au-delà de 65%. Typiquement, la résistance électrique du capteur est doublée entre 0% et 80% d'humidité relative tandis qu'elle varie seulement de 35% entre 0% et 65% d'humidité.

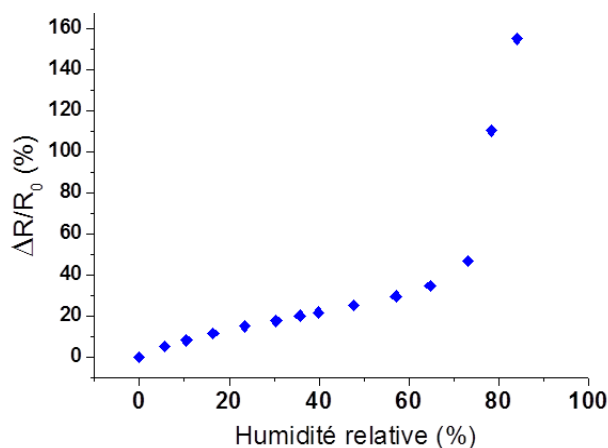


Figure 20 : Variation de la résistance électrique relative d'une jauge à nanoparticules d'or protégées par des ligands TDSP en fonction de l'humidité relative de l'environnement dans lequel elle se trouve.

L'absorption d'eau par les lignes de nanoparticules provoque des changements de conduction qui peuvent avoir deux origines:

-le gonflement des lignes induit par l'absorption de molécules d'eau engendre une augmentation de la distance entre les particules d'or, ce qui conduit à une augmentation de la résistance électrique.

-le changement du diélectrique entourant les nanoparticules change les propriétés de conduction. Le changement de diélectrique entre les nanoparticules peut conduire à des variations de résistance électrique qui peuvent être positives ou négatives, en fonction de la valeur relative des propriétés diélectriques de l'eau par rapport à la permittivité du ligand. Dans notre cas, nous avons seulement observé une variation positive. Des variations négatives de résistance électrique ont cependant été observées par Pang *et al.*²⁶ sur des assemblées de nanoparticules d'or protégé par des ligands octanethiol, et 1,6-Hexanedithiol. Ce type de réponse peut-être expliqué par la nature hydrophobe plus prononcé de ces ligands entourant les nanoparticules que les ligands TDSP que nous avons utilisés.

Le premier régime entre 0 et 65% d'humidité, caractérisé par une faible augmentation de la résistance électrique par rapport à l'humidité relative est régi par les modifications induites par le gonflement des lignes de nanoparticules et l'augmentation de la distance inter-particules. Le second régime au dessus de 65% d'humidité relative révèle une nette augmentation du taux de variation de la résistance électrique, où la présence de molécules d'eau modifie considérablement la constante diélectrique du milieu entourant les nanoparticules, conduisant à un effet plus prononcé sur la résistance électrique²⁷.

La réponse typique de nos jauges envers l'humidité relative souligne clairement la nécessité de protéger la zone active des jauges de contrainte à base de nanoparticules, contre l'absorption d'eau. Ce type de protection permettrait d'empêcher l'influence de l'environnement ambiant (variation de l'humidité relative) sur le capteur de contrainte et sa réponse, et donc conduire à une mesure plus précise de la contrainte. Il est possible d'envisager différentes stratégies pour protéger les assemblages de nanoparticules contre les influences extérieures, y compris l'utilisation de ligands hydrophobes ou l'utilisation d'une couche d'encapsulation imperméable à l'eau. Ces travaux sont actuellement à l'étude.

Les jauges de contrainte présentées dans ce manuscrit n'étant pas encapsulées, les études comparatives ont été réalisées sur une période de temps suffisamment courte pour négliger l'influence de l'environnement sur la caractéristique des jauges. De plus, toutes les mesures de résistance électrique sont des mesures de variation relative de résistance, ceci afin de s'affranchir également de ce paramètre. Notons également que dans le cas des jauges constituées de lignes monocouches de nanoparticules, la totalité des nanoparticules interagissent avec l'environnement ce qui renforce la fragilité de ces capteurs. Dans le cas de lignes multicouches de nanoparticules, seules les nanoparticules à la surface participant potentiellement moins aux phénomènes de conduction sont en contact avec l'environnement.

VII. Comparaison avec l'existant

1. Comparaison avec les jauges commerciales

Deux types de jauges de contrainte sont commercialisés : les jauges métalliques et les jauges semi-conductrices.

Les jauges métalliques sont constituées d'une mince couche métallique continue, typiquement des alliages de Ni-Cr ou encore de Pt-W, en forme de serpentín sur un substrat souple, généralement de polyimide d'environ 30 μm d'épaisseur. La dimension du serpentín est comprise entre quelques mm et quelques cm.

Les jauges semi-conductrices ont des dimensions généralement comprises entre 100 μm et quelques mm. Il existe deux types de jauges semi-conductrices : les jauges découpées et les jauges diffusées. Les jauges découpées sont formées d'un brin unique découpé mécaniquement ou photochimiquement dans un monocristal de silicium dopé. Le brin est parallèle à la diagonale du cube cristallin pour le silicium P et au côté du cube pour le silicium N. Les jauges diffusées sont réalisées par diffusion d'impuretés dans une partie d'un substrat de silicium monocristallin déjà dopé pour former une jonction PN.

Dans les deux cas, les jauges sont donc constituées d'un conducteur filiforme de résistivité ρ_j , de section s_j et longueur l_j . Dans le cas des jauges de contrainte métalliques, le conducteur est un serpentín constitué de n_j brins de longueur l_j . n_j est généralement compris entre 10 et 20. Dans le cas des jauges semi-conductrices, n_j est égal à 1.

La résistance de la jauge est :

$$R_{jauge} = \frac{n_j l_j \rho_j}{s_j} \quad (\text{III} - 18)$$

Lorsque la jauge subit une élongation, donc une variation de sa géométrie, la résistance de la jauge varie de ΔR_{jauge} tel que :

$$\frac{\Delta R_{jauge}}{R_{jauge}} = \frac{\Delta l_j}{l_j} - \frac{\Delta s_j}{s_j} + \frac{\Delta \rho_j}{\rho_j} \quad (\text{III} - 19)$$

Les jauges métalliques et semi-conductrices se distinguent par l'expression et l'importance de la variation de résistivité. En effet, dans le cas d'une jauge métallique, l'équation (III - 19) peut s'écrire :

$$\frac{\Delta R_{jauge}}{R_{jauge}} = [(1 + 2\nu) + C(1 - 2\nu)] \cdot \frac{\Delta l_b}{l_b} = K_m \cdot \frac{\Delta l_b}{l_b} \quad (\text{III} - 20)$$

Où ν est le coefficient de poisson du matériau, C la constante de Bridgman et K_m un coefficient appelé facteur de jauge, généralement proche de 2 pour les jauges métalliques.

Dans le cas des jauges à semi-conducteur, la variation de résistivité s'exprime par :

$$\frac{\Delta R_{jauge}}{R_{jauge}} = [(1 + 2\nu) + \mu_{pr} Y_{jauge}] \cdot \frac{\Delta l_b}{l_b} = K_{sc} \cdot \frac{\Delta l_b}{l_b} \quad (\text{III} - 21)$$

Où μ_{pr} est le coefficient piézo-résistif du matériau qui dépend de l'orientation du brin résistif par rapport aux axes cristallographiques et à la contrainte, de la nature du dopage (P ou N) et du degré de dopage du semi-conducteur. Y_{jauge} est le module d'Young du matériau. K_{sc} un coefficient appelé facteur de jauge. En pratique, le terme $\mu_{pr} Y_{jauge}$ est prépondérant face à $1+2\nu$, et K_{sc} peut atteindre des valeurs absolues comprises entre 100 et 200, le signe étant fixe par le type de dopage.

Par rapport aux jauges métalliques, les jauges semi-conductrices ont une linéarité inférieure et une sensibilité thermique supérieure (à cause de l'évolution de la mobilité des porteurs en fonction de la température) et ce d'autant plus que le dopage est faible. Les jauges métalliques sont utilisées pour la mesure de déformations pouvant atteindre plusieurs pourcents et dans des domaines de température étendus tandis que les jauges semi-conductrices sont utilisées dans des gammes plus restreintes (généralement 0,5% d'allongement relatif maximal). Les résistances de jauges, métalliques ou semi-conductrices, ont des valeurs standard comprises entre 100 Ohm et 5 kOhm. Enfin, les jauges semi-conductrices sont fabriquées par des procédés de microélectronique plus lourds que ceux mis en œuvre pour les jauges métalliques, ce qui explique leur coût moins élevé.

Afin de situer nos jauges à nanoparticules par rapport aux dispositifs commerciaux, nous avons comparé la réponse en fonction de l’allongement relatif de nos jauges de contrainte à base de nanoparticules (d’or de 15 nm) à la réponse de ces deux dispositifs commercialisés (Figure 21(a)). Les jauges de contrainte à base de nanoparticules offrent une grande sensibilité proche de celle des jauges semi-conductrices tout en ayant une gamme d’utilisation aussi étendue que les jauges de contrainte métalliques.

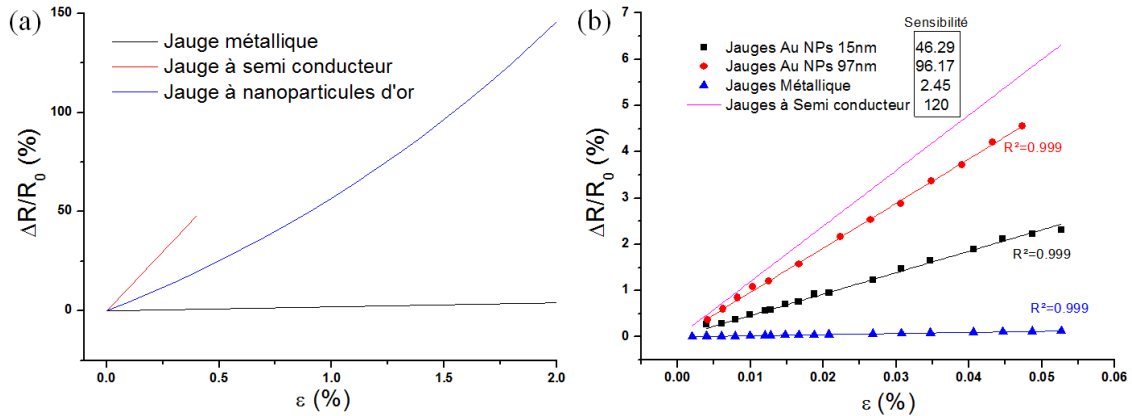


Figure 21 : (a) Réponse typique de jauges de contrainte à base de nanoparticules comparée aux réponses de jauges de contraintes commerciales métalliques ou semi-conductrices. (b) Variation relative de résistance électrique en fonction de faibles allongements relatifs pour des jauges de contraintes à base de nanoparticules et une jauge métallique. La réponse théorique d’une jauge de contrainte à base de matériau semi-conducteur est ajoutée à titre d’exemple.

Afin de comparer ces jauges en situation sur une gamme commune, nous avons mesuré la déformation d’une poutre d’aluminium avec une jauge de contrainte commerciale métallique et deux jauges de contrainte à base de nanoparticules d’or de 15 et 97 nm. La Figure 21(b) montre un comportement linéaire des trois jauges en fonction de l’allongement relatif. Dans le cas des jauges métalliques, cette réponse est en accord avec les spécifications techniques²⁸. La réponse linéaire des jauges de contrainte à nanoparticules s’explique par la valeur des déformations imposées. En effet, pour de très faibles allongements relatifs, l’évolution exponentielle de la variation relative de résistance électrique est assimilée au développement limité du premier ordre de la fonction exponentielle pour des valeurs proches de zéro. Autrement dit, pour de petites déformations, la variation relative de résistance électrique est donnée par la formule :

$$\frac{\Delta R}{R_0} = g\epsilon \quad (\text{III} - 22)$$

Où g est la sensibilité de la jauge de contrainte décrite précédemment.

Le facteur de sensibilité de ces jauges réalisées avec les nanoparticules de 97 nm est proche de 100, ce qui n’est pas en accord avec les résultats présentés précédemment qui ont montré un facteur de sensibilité de 180 pour des allongements relatifs entre 0 et 0,6%. Ce désaccord pourrait s’expliquer par une transmission de la contrainte non idéale du substrat aux nanoparticules de 97 nm. En effet, les caractérisations électro-mécaniques précédentes imposaient un allongement relatif du substrat et des lignes de nanoparticules par flexion jusqu’à 0,6%. Pour ces mesures, la déformation imposée étant suffisamment faible, si les nanoparticules ne sont pas parfaitement liées au substrat, la transmission de la contrainte, atténuée par l’épaisseur du substrat, ne permet pas une déformation idéale des lignes de nanoparticules par rapport à la déformation de la poutre. Nous avons calculé par des simulations que la transmission de la contrainte par un substrat de PET de 125 μm d’épaisseur est d’environ 60%, ce qui pourrait donc expliquer cette baisse de sensibilité. Malgré une sensibilité atténuée par l’épaisseur du

substrat utilisé, ces expériences montrent une sensibilité globalement élevée de ces jauges de contrainte à base de nanoparticules, proche des valeurs typiques obtenues avec des jauges semi-conductrices, sur des gammes beaucoup plus étendues.

Afin de compléter la comparaison à l'existant, d'autres essais sont actuellement en cours pour évaluer nos jauges de contrainte à nanoparticules en fonction des différents points critiques mentionnés pour les jauges de contrainte commerciales, en particulier la dérive en température.

2. Comparaison avec les jauges de contrainte à nanoparticules de la littérature

Au chapitre I de ce manuscrit nous avons vu que plusieurs travaux de recherche ont rapporté la réalisation de jauges de contrainte à nanoparticules.

La plupart des travaux ont utilisé l'assemblage de nanoparticules colloïdales sur des substrats souples pour fabriquer des jauges de contrainte avec des sensibilités de 17^{20} , 100^{19} , 250^{29} ou 390^{30} . D'autres ont utilisé des méthodes de réalisation plus lourdes comme par exemple l'implantation d'atomes de carbone dans un substrat de polyimide³¹ ou la pulvérisation cathodique magnétron de platine³² ou de chrome³³ sur des substrat de polyimide pour réaliser des jauges de contrainte avec des facteurs de jauge de 20^{33} , 75^{32} ou 400^{31} . Loh *et al.*³⁴ sont les seuls à présenter des caractérisations dynamiques mais n'ont pas effectué de mesures statiques permettant de comparer ces jauges à l'existant en termes de sensibilité.

Les jauges de contrainte présentées dans la littérature ont donc une sensibilité comparable à nos jauges de contrainte. Les travaux ayant montré des sensibilités plus élevées ont rarement fait état de robustesse mécanique comme nous avons pu le faire et ont étudié leur capteurs sur de faibles déformations d'environ $0,2\%^{30}$ ou $0,3\%^{31}$ sans précision supplémentaire sur les limites de fonctionnement de leurs capteurs. Les méthodes d'assemblage des nanoparticules utilisées laissent à penser que l'organisation des nanoparticules n'est pas idéale, ce qui pourrait conduire à une faible robustesse des jauges présentées, lors de cyclage mécanique.

C. Nano-caractérisations par SAXS et GISAXS

Les caractérisations électro-mécaniques précédentes associées aux mesures de transport à basse température nous ont permis de comprendre le fonctionnement des jauges de contrainte à base de nanoparticules. Afin d'affiner cette compréhension, il était nécessaire de coupler ces études à une observation du déplacement des nanoparticules à l'échelle nanométrique. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de diffusion de rayons X aux petits angles sur les jauges de contrainte à base de nanoparticules en fonctionnement à la fois en configuration perpendiculaire du faisceau par rapport au plan des jauges (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) et en incidence rasante (Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering, GISAXS).

I. Dispositif expérimental et principe des mesures

Nous avons réalisé des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles sur nos jauges de contrainte à nanoparticules sous contrainte mécanique de façon à évaluer l'organisation des nanoparticules et le déplacement relatif de ces dernières au sein des lignes constituant la zone active des jauges. Les jauges de contrainte testées étaient constituées de lignes de nanoparticules d'or de 5, 15 et 21 nm protégées par des ligands TDSP sur substrat de PET et des nanoparticules de 15 nm

protégées par des ligands TDSP sur substrat de polyimide, plus résistant au faisceau de rayons X. Nous avons également analysé des lignes de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par différents ligands et assemblées sur substrat de silicium. Les jauges sur PET et polyimide ont été déformées par la platine de traction Deben traction stage 200N présentée plus tôt dans ce chapitre (B.I.2).

Les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles sur ces jauges de contrainte à nanoparticules ont été réalisées sur la ligne SIXS du synchrotron SOLEIL à Saint Aubain avec l'aide de Dr. Alessandro Coati, Prof. Yves Garreau et Benjamin Voisin. Le flux intense d'environ 1.10^{13} photons. s^{-1} pour un faisceau monochromatique de rayons X durs ($\lambda=0.97548 \text{ \AA}$ ou $E=12.71\text{keV}$) nous a permis de collecter des signaux de diffusion avec des temps d'intégration suffisamment courts (entre 30s et 90s typiquement) afin de ne pas endommager les lignes de nanoparticules.

La Figure 22 montre les différents éléments optiques qui permettent l'alignement et la focalisation du faisceau de rayons X. Le miroir M1 permet la focalisation et le dimensionnement vertical du faisceau tandis que des fentes permettent de fixer la largeur horizontale du faisceau. La taille du faisceau a été fixée à $20 \mu\text{m}$ de large et $200 \mu\text{m}$ de haut.

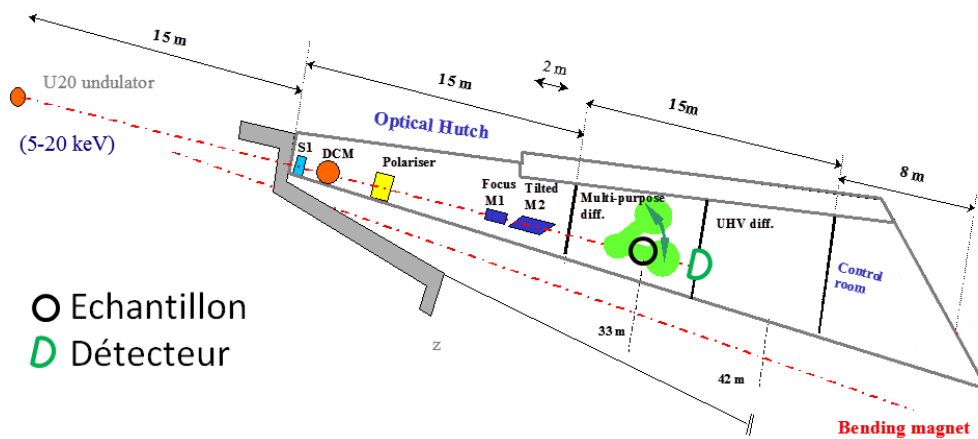


Figure 22 : Schéma de la ligne de lumière SIXS et positionnement des éléments optiques par rapport à la source de lumière.

Le principe de la manipulation consistait à faire interagir un faisceau primaire de rayons X avec les nanoparticules constituant la zone active des jauges de contrainte, pour obtenir un signal de diffusion qui dépend à la fois de la morphologie des particules (forme, taille, distribution de taille) et de leur assemblage sur le substrat (distance moyenne entre particules, organisation).

Nous avons réalisé des mesures en incidence rasante (Figure 23(a)). Dans cette configuration, dite GISAXS, le faisceau incident était quasiment parallèle à l'axe Y ce qui permettait d'irradier la quasi-totalité des lignes de nanoparticules de chaque jauge et obtenir ainsi un signal diffusé assez intense. Dans cette configuration le signal diffusé était porté par les vecteurs de diffusion q_x et q_z (Figure 24(a)). Des mesures en incidence perpendiculaire au plan des jauges de contrainte (Figure 23(b)) ont également été réalisées. Dans cette configuration dite SAXS, le faisceau incident était parallèle à l'axe Z. Le signal SAXS était plus faible car moins de nanoparticules étaient exposées au faisceau X mais cette configuration permettait d'accéder aux modifications du signal diffusé dans les deux directions du plan de l'échantillon, le signal de diffusion était cette fois porté par les vecteurs q_x et q_y (Figure 24(b)).

Le positionnement des jauges de contrainte était assuré par un goniomètre surmonté d'un hexapode autorisant des déplacements selon 6 axes dans l'espace avec une précision de l'ordre du micromètre. Des mors spéciaux ont été réalisés pour permettre la mesure de diffusion des rayons X

dans les deux configurations par une simple rotation autour de l'axe X de la platine de traction. La traction des jauges a toujours été réalisée suivant l'axe X, axe des lignes de nanoparticules (Figure 23(c)).

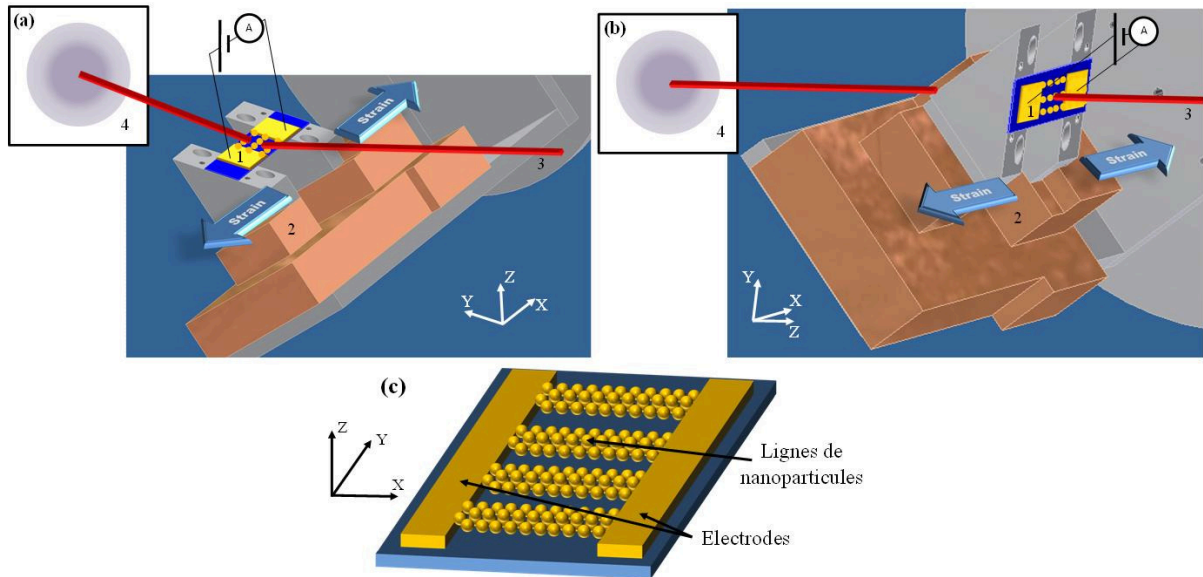


Figure 23 : Schéma de principe de la mesure de diffraction de rayon X aux petits angles par les nanoparticules d'or d'une jauge de contrainte en traction : le faisceau (3) interagit avec la jauge de contrainte à base de nanoparticules (1) déformée grâce à une platine de traction (2) et la figure de diffusion des rayons X est enregistrée sur une caméra (4). Configurations (a) en incidence rasante (GISAXS) et (b) en incidence transverse (SAXS). (c) Positionnement des jauges par rapport aux axes X, Y et Z.

L'expérience de diffusion des rayons X consistait à mesurer l'intensité diffusée en fonction de l'angle θ . L'équation (III - 23) relie la norme du vecteur de diffusion, q , sur la sphère d'Ewald de rayon $2\pi/\lambda$ à θ , l'angle entre le faisceau primaire et le faisceau diffusé des rayons X (Figure 24).

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (\text{III - 23})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X incidents.

Expérimentalement, les rayons diffusés étaient enregistrés sur un détecteur 2D placé perpendiculairement au faisceau et situé à une distance $D = 185,5$ cm des jauges, comme le montre la Figure 24. Il s'agit d'une caméra sensible aux rayons X (MARccd SX-165, résolution $79,5 \mu\text{m}/\text{pixel}$, de $16,3$ cm de diamètre). Dans cette configuration, les angles diffractés étaient donc typiquement inférieurs à $2,5^\circ$. Afin de ne pas endommager le détecteur par le faisceau primaire, un « beam stop », d'environ 1 cm de large, a été placé devant le détecteur.

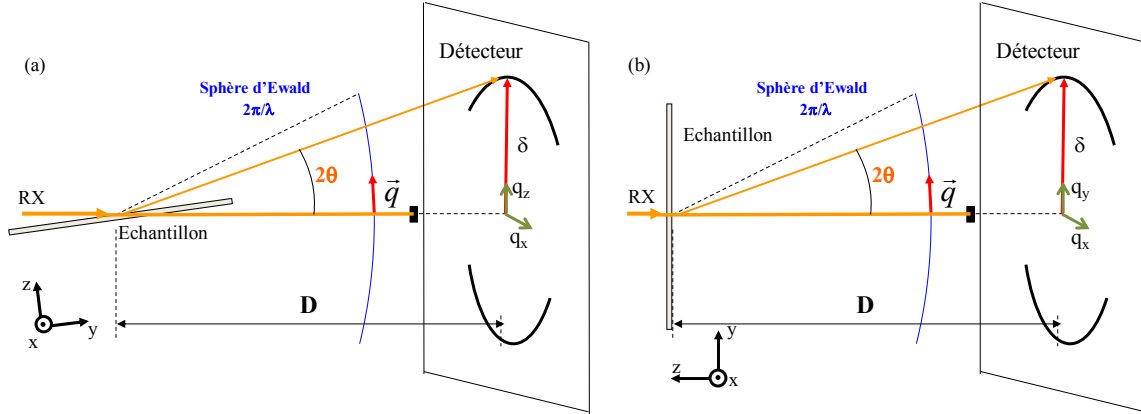


Figure 24 : Schéma de principe de diffusion des rayons X de longueur d'onde λ par un échantillon de périodicité Ψ en configuration (a) GISAXS et (b) SAXS.

La Figure 24 montre que la distance entre le faisceau primaire et le faisceau diffusé, δ , mesurée sur le détecteur dans l'espace réel est reliée à l'angle θ par la relation :

$$\tan 2\theta = \frac{\delta}{D} = 2\theta \quad (\text{III - 24})$$

Où D est la distance entre l'échantillon et le détecteur. La gamme d'angle étant suffisamment petite, il est possible d'approximer $\tan\theta$ et $\sin\theta$ par θ . La mesure de la distance δ sur le détecteur permet de calculer la norme du vecteur de diffusion selon :

$$q = \frac{2\pi\delta}{\lambda D} \quad (\text{III - 25})$$

Dans le cas d'une assemblée de nano-objets, l'interaction entre le faisceau de rayons X en incidence transverse et l'assemblée, donne lieu à un signal aux petits angles, d'intensité $I(q)$ qui est proportionnel à 2 facteurs dépendant du vecteur de diffusion²⁴ :

$$I(q) \propto P(q) \cdot S(q) \quad (\text{III - 26})$$

Où $P(q)$ est appelé facteur de forme et $S(q)$ facteur de structure. Le facteur de forme rend compte de la morphologie des nano-objets (forme, taille, polydispersité). Le facteur de structure rend compte de la diffusion d'objets en interaction. Il dépend de la distance entre les objets et de leur organisation. Dans le cas de nanoparticules en suspension colloïdale diluée, le facteur de structure est 1 car il n'y a pas d'interaction entre les nanoparticules. Lorsqu'une corrélation est observée entre les nanoparticules, ce facteur de structure n'est plus constant mais dépend du vecteur de diffusion. C'est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de la position des paires de nanoparticules diffusant les rayons X. Lorsque les nanoparticules sont parfaitement arrangées tels les atomes d'un monocristal parfait, ce facteur de structure présente des pics d'intensité discrets, appelés pics de Bragg, on parle dans ce cas de diffraction des rayons X.

Dans le cas d'un réseau bidimensionnel, ce sont des rangées réticulaires de nanoparticules qui diffractent les rayons X. La condition de diffraction est donnée par la loi de Bragg^{35,36}.

$$2 \Psi_{hk} \sin(\theta) = \lambda \quad (\text{III - 27})$$

Où Ψ_{hk} est la distance dans l'espace réel entre deux rangées réticulaires (hk).

La symétrie la plus fréquente pour un arrangement en deux dimensions de nanoparticules sphériques est la symétrie hexagonale (arrangement compact). Dans ce cas la distance entre deux rangées réticulaires est donnée par la relation :

$$\psi_{hk} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (\text{III - 28})$$

Où h et k sont les indices de Miller et a le paramètre de la maille hexagonale.

Dans le cas d'assemblées de nanoparticules multicouches, les symétries d'empilement de nanoparticules sphériques peuvent être cubique à faces centrées ou hexagonale compacte.

Dans le cas de réseaux de particules très bien organisées, la figure de GISAXS peut alors faire apparaître des taches de diffraction qui permettent d'identifier la nature du réseau. Pour des réseaux polycristallins ayant des longueurs de cohérence importantes, la figure de SAXS présente alors des anneaux concentriques correspondant à plusieurs distances réticulaires.

La polydispersité des nanoparticules et/ou leur arrangement désordonné peuvent empêcher l'observation de plusieurs taches ou anneaux de diffraction. Dans ce cas, l'interprétation précise des figures de SAXS et GISAXS est beaucoup plus délicate. Contrairement au cas ordonné, ce ne sont plus des plans ou des rangées qui diffractent, mais les figures de diffusion présentent généralement un maximum d'intensité lié à l'interférence des faisceaux diffusés par les paires de particules. Ce maximum entre dans l'expression du facteur de structure.

Une approximation fréquente consiste alors à estimer la distance centre à centre moyenne des particules à partir du maximum q_{max} selon l'expression²⁴ :

$$\psi = \frac{2\pi}{q_{max}} = \frac{D\lambda}{\delta_{max}} \quad (\text{III - 29})$$

Cette formule n'est qu'une approximation de la distance centre à centre des nanoparticules car elle néglige la contribution du facteur de forme qui doit théoriquement inclure la polydispersité en taille et/ou la dispersion de forme des particules qui peut décaler la position du maximum d'intensité³⁷.

Le traitement précis des signaux de SAXS et GISAXS obtenus sur nos jauges de contrainte demanderait une étude longue qui irait au-delà de nos ambitions. L'objectif de ces travaux était focalisé sur la mesure d'une variation relative de distance inter-particulaire lors de la mise en œuvre des expériences de traction.

Par la suite nous avons donc utilisé l'équation (III - 29) pour en déduire une distance centre à centre moyenne des nanoparticules. Cette distance a été comparée au diamètre moyen des particules déterminé par microscopie électronique.

Expérimentalement, la dimension du beam stop (environ 1cm de large), la dimension du détecteur et la distance échantillon-détecteur nous ont permis de mesurer des distances caractéristiques allant d'environ 2 nm à 35 nm.

Enfin, d'après l'équation (III - 29), en mesurant la largeur à mi-hauteur de ces pics de diffusion, Δq , il est possible de calculer une dispersion de la distance moyenne de diffusion dans l'espace réel, $\Delta\psi$, telle que :

$$\Delta\psi = \frac{|\Delta q|}{2\pi} \cdot \psi^2 \quad (\text{III - 30})$$

1. Traitement des données de SAXS

La diffusion de rayons X aux petits angles par les nanoparticules des jauges de contrainte en incidence perpendiculaire a donné des clichés de diffusion présentant un seul cercle. La Figure 25 montre un cliché de diffusion typique d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or de 15 nm sur un substrat de polyimide. L'axe horizontal représente le signal de diffusion des rayons X par les nanoparticules suivant l'axe X (axe défini par les lignes de nanoparticules) et l'axe vertical représente la diffusion des rayons X par les nanoparticules suivant l'axe Y (axe défini par la largeur des lignes de nanoparticules) (Figure 23). Le pointeur rouge représente la position du faisceau primaire de rayons X et donc le centre de l'image. Afin de mesurer la position des taches de diffusion et leur largeur, nous avons dans un premier temps réalisé des sections angulaires de 3° , représentées en vert sur la Figure 25(a), et intégré le signal sur ces sections. Un profil est présenté sur la Figure 25 (b)(1).

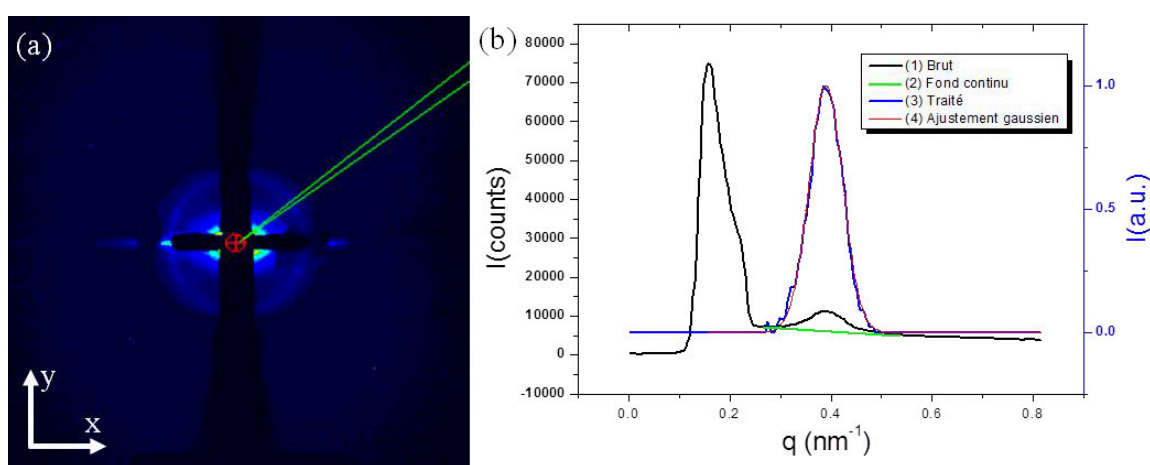


Figure 25 : (a) Cliché de diffusion en incidence perpendiculaire d'une jauge à nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP sur un substrat de polyimide. (b(1)) Section suivant un angle de 3° de la Figure (a). (b(2)) Fond continu. (b(3)) Courbe traitée. (b(4)) Ajustement gaussien de la courbe.

Afin de situer la position et la largeur de chaque pic sur les sections, nous avons soustrait un fond continu linéaire, représenté en vert sur la Figure 25(b)(2), sous chaque pic. En effet, cette méthode donnait des résultats plus reproductibles que la soustraction d'un fond continu ajusté par une loi exponentielle ou inverse, ou encore la soustraction d'un cliché sans nanoparticules. Puis nous avons normalisé chaque courbe. La Figure 25(b)(3) présente cette courbe après traitement.

La Figure 26 présente l'évolution de la position du maximum de diffusion en fonction de l'angle d'intégration entre 0 et 360° pour des lignes de nanoparticules d'or de 15 nm sur substrat de polyimide. On observe que mis à part quelques points, la position du maximum de diffusion évolue très peu en fonction de l'angle d'intégration, ce qui justifie une quasi-isotropie de l'assemblage des nanoparticules suivant les axes X et Y.

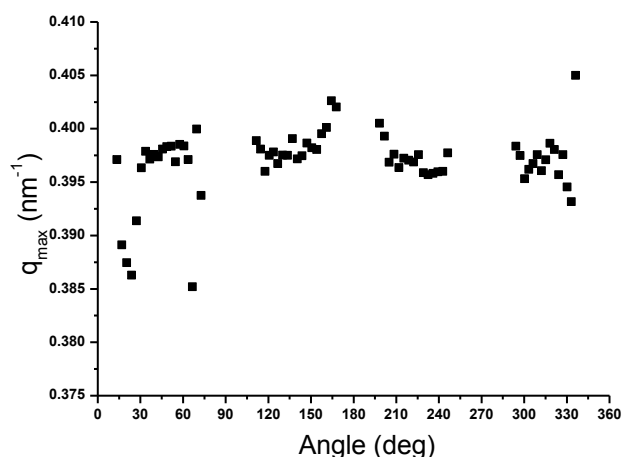


Figure 26 : Evolution de la position du maximum du pic de diffusion en fonction de la position de l'angle d'intégration pour une jauge de contrainte à base de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP sur substrat de polyimide.

La présence d'un seul cercle de diffusion peut avoir deux origines : une faible organisation globale des particules sur le substrat ou un signal de SAXS faible, ce qui rend l'observation des cercles moins brillants plus difficile.

La distance centre à centre moyenne des nanoparticules, déduite de l'équation (III - 29) avec la valeur moyenne de q_{max} , est égale à 15,82 nm pour ces nanoparticules. En comparant cette valeur au diamètre moyen déterminé grâce aux analyses d'images de microscopie électronique en transmission de 15 nm, nous constatons que ces deux valeurs sont en bon accord, mais pour les raisons signalées plus haut il serait néanmoins hasardeux d'affirmer que la distance inter-particulaire est précisément égale à 0,82 nm.

2. Traitement des données de GISAXS

La diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante sur les nanoparticules des jauges de contrainte a donné des clichés de diffusion mettant en évidence des taches verticales. La Figure 27 montre un cliché de diffusion typique de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm sur un substrat de polyimide. L'axe horizontal représente la diffusion du faisceau de rayons X par les lignes de nanoparticules suivant l'axe X (axe défini par les lignes de nanoparticules) et l'axe vertical représente la diffusion du faisceau de rayons X par les lignes suivant l'axe Z (axe perpendiculaire aux lignes de nanoparticules) (Figure 23). Le pointeur rouge représente la position du faisceau primaire de rayons X et donc le centre de l'image. Afin de mesurer la position des taches de diffusion et leur largeur, nous avons dans un premier temps réalisé des sections horizontales des clichés de diffusion suivant l'axe horizontal le plus proche possible du centre, représenté en rouge sur la Figure 27(a). Une section de la Figure 27(a) est présentée sur la Figure 27(b)(1) mettant en évidence des pics très intenses de diffusion sur les bords du beam stop. Nous avons ensuite soustrait le fond continu dû à la diffusion du substrat vierge et normalisé chaque courbe. La Figure 27(b)(2) présente une section après traitement.

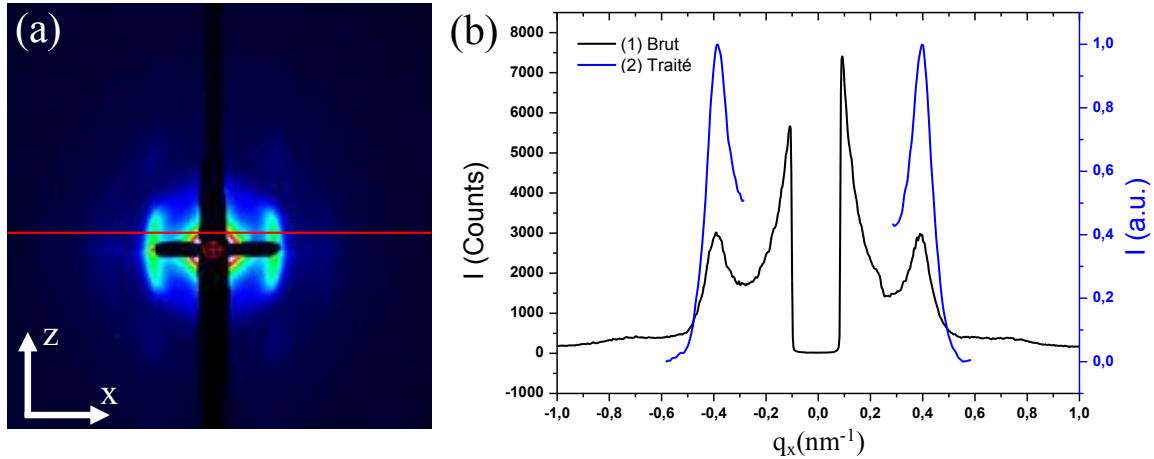


Figure 27 : (a) Cliché de diffusion en incidence rasante d'une jauge à nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP sur un substrat de polyimide (b(1)) Section de la Figure (a) suivant l'axe horizontal, pour $q_z=0,8 \text{ nm}^{-1}$. (b(2)) Section après traitement.

Nous avons ajusté chaque pic avec une loi gaussienne pour en extraire la position du maximum et la largeur à mi-hauteur de chaque pic. Pour chaque image, ces valeurs ont été estimées à partir des valeurs moyennes sur la moitié gauche et droite de chaque section.

Nous avons observé que les taches de diffusion s'allongent selon q_z (Figure 27(a)) ce qui est caractéristique des films minces de nanoparticules car la faible corrélation selon l'axe Z élargit le signal de diffusion. La Figure 28 montre l'évolution de la position du maximum de diffusion q_x en fonction de la hauteur d'intégration suivant l'axe Z. On observe bien une diminution de la distance du maximum de diffusion lorsque l'axe d'intégration horizontal s'éloigne du centre de l'image. Notons que la position du beam stop nous a contraint à réaliser les sections à un $q_{zmin}=0,05 \text{ nm}^{-1}$.

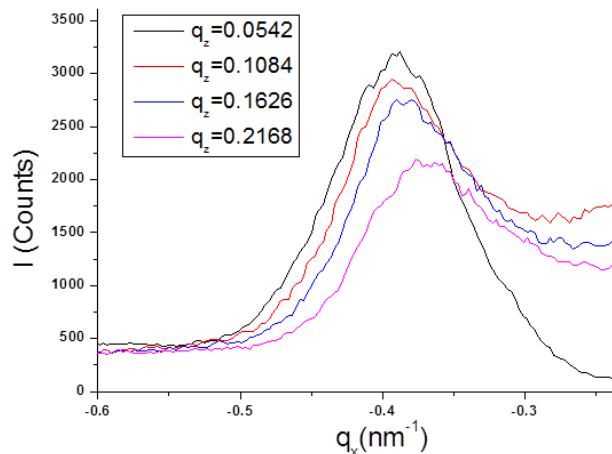


Figure 28 : Section d'un cliché de diffusion en incidence rasante d'une jauge à nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP sur un substrat de polyimide suivant différentes hauteur q_z .

En prenant l'exemple de nanoparticules d'or de 15 nm sur substrat de polyimide, nous pouvons comparer la distance centre à centre moyenne des nanoparticules mesurée à partir des signaux de SAXS et GISAXS. Nous avons trouvé que la distance en incidence transverse est légèrement plus faible que la distance mesurée en incidence rasante : 15,82 nm contre 15,98 nm respectivement. Cette différence peut être due à la hauteur d'intégration mais reste néanmoins assez faible.

II. Résultats expérimentaux de diffusion de rayons X aux petits angles sur des jauges au repos

Nous avons dans un premier temps réalisé des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante et transverse sur des lignes de nanoparticules au repos (*ie* sans déformation).

1. Influence du substrat (Mesures GISAXS)

Nous avons réalisé des images de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) sur des réseaux de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP assemblées par S&G-CSA sur des substrats de silicium, polyimide et PET, de 500, 50 et 125 μm d'épaisseur respectivement.

La Figure 29 montre un cliché typique de diffusion des rayons X en incidence rasante par des réseaux de lignes de nanoparticules d'or de géométrie équivalente sur substrat de silicium (a), polyimide (b) et PET (c). Les substrats de polyimide et silicium ne montrent pas de signal de diffusion tandis que le substrat de PET diffuse les rayons X incidents, possiblement à cause de zones cristallines au sein du matériau. Ce signal se superpose au signal de diffusion des nanoparticules, ce qui rend plus complexe le traitement des clichés et la largeur du pic de diffusion due aux nanoparticules est difficile à estimer. Notons que les clichés de diffusion sur les substrats minces et souples de polyimide et PET sont symétriques par rapport à l'axe central horizontal tandis que seule la partie supérieure correspondant à la réflexion est présente dans le cas de nanoparticules sur substrat de silicium. Les rayons diffusés au dessous sont complètement absorbés par le substrat de silicium, ce qui n'est pas le cas pour les substrats polymères moins épais constitués majoritairement d'atomes de carbone ayant un numéro atomique plus faible que le silicium. La Figure 30 présente les sections correspondant à ces différents substrats.

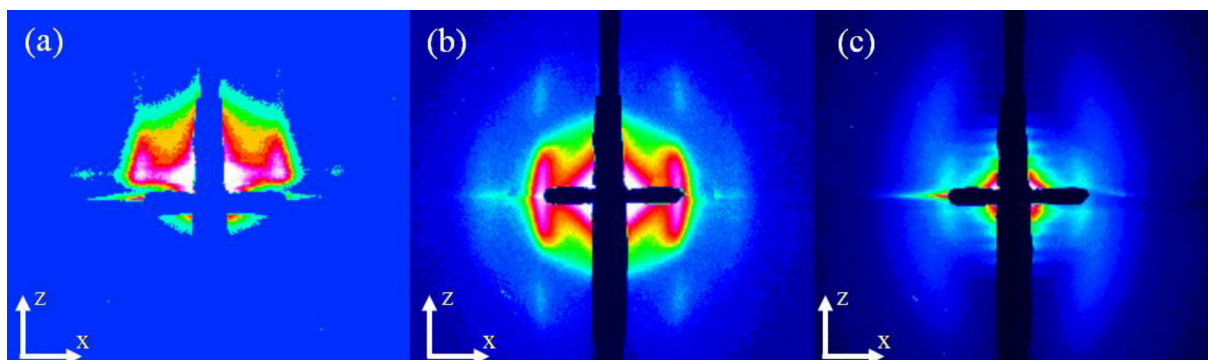


Figure 29 : Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante sur une jauge à nanoparticules d'or de 15 nm assemblées sur substrat de (a) Silicium (b) polyimide et (c) PET.

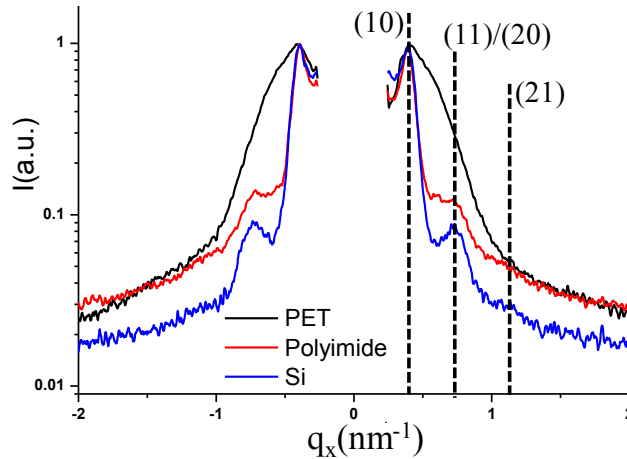


Figure 30 : Section des clichés de diffusion suivant l'axe horizontal d'intensité la plus élevée pour les réseaux de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP sur un substrat de silicium, polyimide et PET.

La position du maximum d'intensité pour tous les substrats se trouve à $q_x = 0,39295 \text{ nm}^{-1}$ ce qui correspond à une distance dans l'espace réel de 15,98 nm entre les nanoparticules. On n'observe pas de différence particulière de position entre les pics de diffusion des nanoparticules en incidence rasante sur les différents substrats. La distance moyenne entre les nanoparticules n'est donc pas affectée par le substrat.

La largeur de ces pics pour les substrats de silicium et de polyimide est de $0,046 \text{ nm}^{-1}$ soit $\Delta\psi = 1,65 \text{ nm}$ d'après l'équation (III - 30), ce qui représente environ 10% du diamètre des nanoparticules, soit environ la dispersion en taille des nanoparticules dans la suspension. Cette valeur de dispersion est, à minima, présente pour tous les substrats (C.I). La diffraction des nanoparticules d'or assemblées sur substrat de PET montre une largeur du pic de diffusion plus élevée de $0,082 \text{ nm}^{-1}$, qui peut être attribuée à la superposition du signal de diffusion des nanoparticules et du substrat, ou encore à une qualité d'assemblage moins bonne sur substrat de PET. Il est difficile de conclure à ce stade.

Grâce à l'absence de diffusion du substrat, les clichés sur silicium et sur polyimide de la Figure 29 montrent une diffusion verticale sous forme de pics secondaires alignés verticalement aux premiers. Les différences du signal de diffusion selon q_z montrent des épaisseurs et des degrés d'organisation différents dans les couches selon le substrat mais nous n'interpréterons pas ces différences ici.

Sur l'axe horizontal, on note également la présence de taches très peu intenses sur les clichés de nanoparticules assemblées sur silicium et polyimide. Ces taches apparaissent un peu plus nettement sur substrat de silicium que polyimide. La qualité de l'assemblage horizontal des nanoparticules pourrait donc être meilleure sur silicium que sur polyimide. Dans le cas de l'assemblage de nanoparticules sur silicium, et potentiellement sur polyimide, sur la Figure 30, il est possible de mettre en évidence la diffusion des rayons X par 3 plans. Grâce à la position des pics relativement nets sur silicium $0,39295 \text{ nm}^{-1}$, $0,72899 \text{ nm}^{-1}$ et $1,14633 \text{ nm}^{-1}$, nous avons attribué les indices (10), (11) et (21) respectivement, d'un assemblage hexagonal compact (C.I)³⁸. Notons que la largeur des pics ne nous permet pas de distinguer les deux pics relatifs à la diffraction des plans (11) et (20) d'un assemblage hexagonal car ces derniers sont trop près l'un de l'autre, respectivement à 0,57 et 0,5 fois la distance du premier pic dû au plan (10).

Il est important de noter que toutes les études présentées dans ce manuscrit sont des études comparatives car nous nous sommes intéressés à la variation relative de la distance centre à centre des nanoparticules en fonction des différents paramètres étudiés. Cette valeur est estimée à partir du maximum de diffusion du premier pic, le plus intense, et nous ne nous sommes pas intéressés ici aux maxima secondaires.

2. Influence de la taille des nanoparticules (Mesures GISAXS)

La Figure 31 montre des clichés typiques de diffusion en incidence rasante (GISAXS) obtenus pour des jauges à base de nanoparticules de 5 nm (a), 15 nm (b) et 21 nm (c) tandis que la graphe (d) présente une section horizontale de ces clichés suivant l'axe X à une distance de $0,05 \text{ nm}^{-1}$ du centre sur l'axe Z.

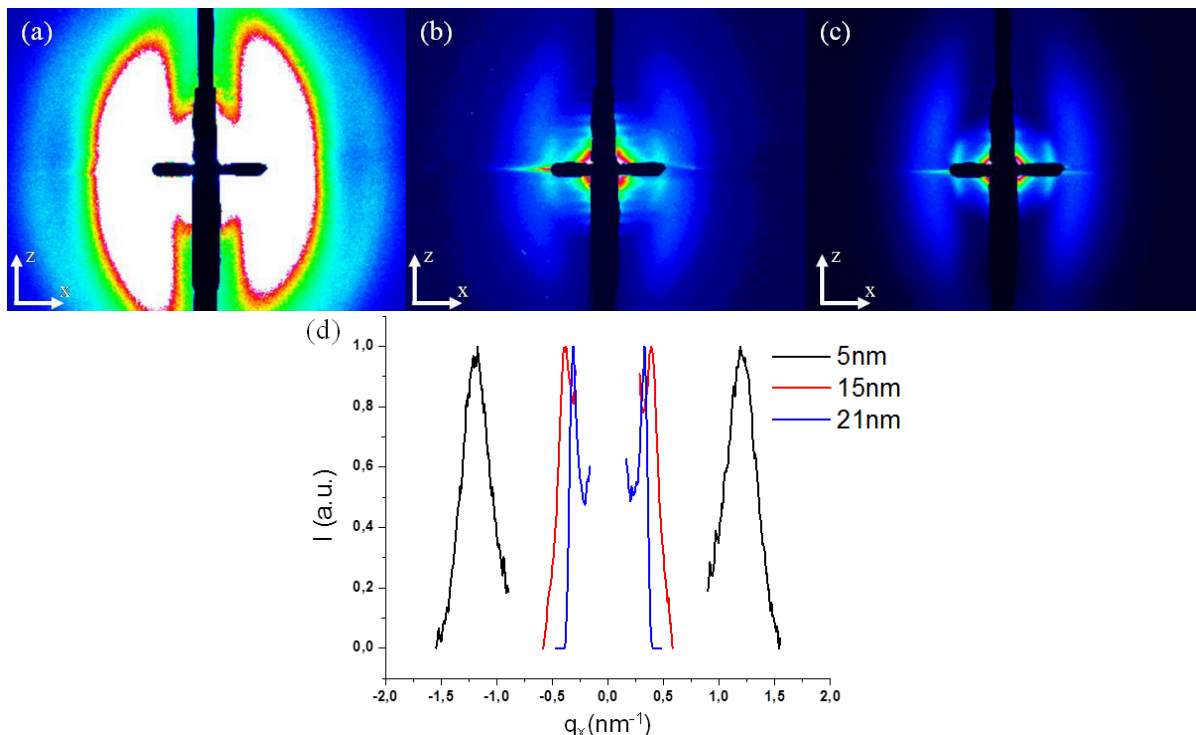


Figure 31 : Cliché GISAXS sur des jauges à nanoparticules d'or de (a) 5 nm, (b) 15 nm et (c) 21 nm assemblées sur substrat de PET. (d) Section des clichés (a), (b), (c) de la Figure 31 après traitement.

Pour les particules de 5 nm, le signal est faible, donc bruité. Le faisceau principal est largement dévié en bordure du détecteur (C.I). Pour les particules de 15 nm, le signal se superpose avec la diffusion du substrat tandis que les particules de 21 nm donnent un signal très net.

La position du maximum de chaque pic pour les 3 diamètres de nanoparticules nous permet d'estimer la distance centre à centre des nanoparticules à 5,25 nm, 15,98 nm et 19,9 nm pour des nanoparticules dont le diamètre a été estimé par MET à 5 nm, 15 nm et 21 nm respectivement (Chapitre II A). Notons que ces mesures GISAXS sur un grand nombre de nanoparticules mettent en évidence que le diamètre des nanoparticules que nous avons estimé à 21 nm a été surestimé car le diamètre ne peut pas être plus grand que la distance centre à centre des nanoparticules évaluée à 19,9 nm. Le réglage de la mise au point du microscope peut être mis en cause. Cette différence peut également être due à une analyse par microscopie électronique en transmission non représentative de la population des particules en suspension. Ainsi il aurait été intéressant d'évaluer le diamètre des nanoparticules en suspension par diffraction des rayons X aux petits angles afin d'avoir une mesure plus précise du diamètre des nanoparticules et ainsi pouvoir comparer les mesures.

La dispersion moyenne de la distance centre à centre des nanoparticules calculée à partir de la largeur des pics d'après l'équation (III - 30), est de 0,5 nm, 2,9 nm et 2,3 nm pour les nanoparticules d'or de 5, 15 et 21 nm respectivement. Ces valeurs correspondent à environ 10% du diamètre des nanoparticules de 5 et 21 nm, soit environ la dispersion en taille naturelle des nanoparticules. Pour les nanoparticules de 15 nm, cela correspond à 20% du diamètre, mais la précision des données pour ce cas particulier nous oblige à simplement considérer que la valeur est proche de la dispersion naturelle des nanoparticules (C.II.1).

Comme nous l'avons vu précédemment avec l'équation (III - 26), la largeur des pics de diffusion pourrait aussi provenir de la qualité de l'arrangement. Ici, il semblerait que la dispersion du signal de diffusion soit majoritairement due à la dispersion en taille des nanoparticules car la qualité de l'arrangement des nanoparticules paraît équivalente quelle que soit la taille des nanoparticules entre 5 et 21 nm.

3. Influence des ligands (Mesures SAXS)

Pour étudier l'influence des différents ligands sur la distance entre les nanoparticules, nous avons réalisé des réseaux de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP, sur des substrats de silicium afin de s'affranchir au maximum du signal de diffusion du substrat. Une fois les assemblages réalisés, les ligands ont été échangés en suivant le protocole présenté plus tôt dans ce chapitre (A.II.3.2), consistant à immerger les échantillons dans une solution d'éthanol et de ligands cible : mercaptopropionique acid (MPA), mercaptoundecanoic acid (MUDA), octane thiol (C_8-SH) et octane di thiol ($C_8-(SH)_2$).

La Figure 32(a) montre la somme des profils des données de SAXS, en incidence transverse, intégrés entre 20° et 25° au dessus et au dessous de l'axe horizontal pour les différents échantillons. On remarque que les pics sont très proches les uns des autres, mettant en évidence que l'échange de ligands post-assemblage ne modifie pas significativement l'organisation des nanoparticules. La Figure 32(b) rapporte la distance centre à centre des particules, estimée à partir des ajustements gaussiens de ces courbes. On observe une légère différence de distance centre à centre entre les assemblages, allant de 15,41 nm pour les nanoparticules immergées dans l'éthanol à 15,79 nm pour les nanoparticules immergées dans une solution d'éthanol et ligands MUDA. Notons tout de même que l'écart maximum entre la position du maximum des différents pics est inférieur à 6 pixels sur la caméra, ce qui sous entend que les variations sont proches de la limite de résolution de l'expérience.

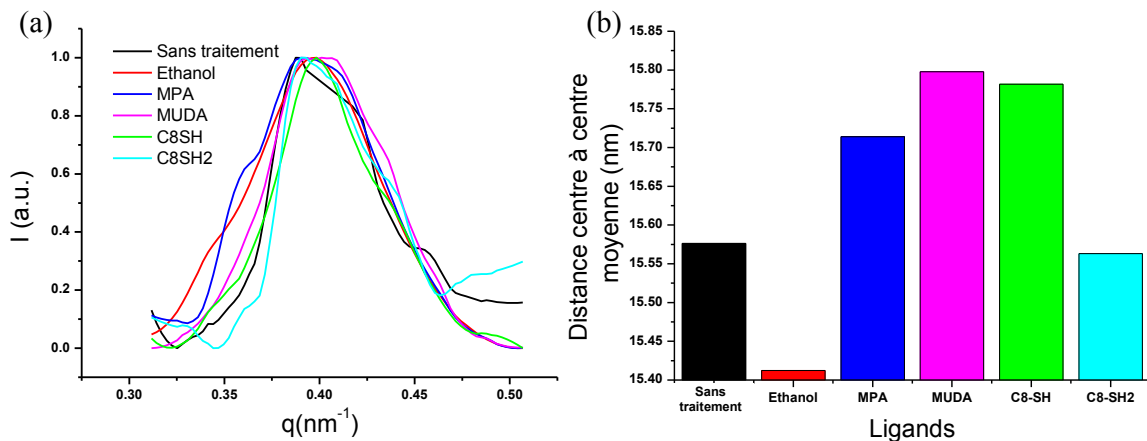


Figure 32 : (a) Section des figures de diffusion suivant l'axe horizontal d'intensité la plus élevée pour les lignes de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands (1) TDSP, (2) TDSP immergé dans l'éthanol, (3) MPA, (4) MUDA, (5) C_8-SH , (6) $C_8-(SH)_2$. (b) Distance centre à centre moyenne pour des nanoparticules protégées par différents ligands.

Une explication possible à la diminution de la distance moyenne inter-particulaire après immersion dans l'éthanol est que celle-ci enlève une partie des ligands de protection pour conserver un équilibre entre la quantité de ligands liés aux particules et ceux présents en solution. Ce rapprochement des nanoparticules favorise également l'organisation des nanoparticules au sein de la zone active des jauges, ce qui est cohérent avec la diminution de résistance observée plus tôt dans ce chapitre (A.II.3).

L'immersion dans une solution contenant des ligands MPA augmente légèrement la distance centre à centre des nanoparticules jusqu'à 15,71 nm prouvant que l'échange de ligand a bien eu lieu. Notons que les molécules de TDSP et MPA ont une longueur équivalente et il ne devrait pas y avoir de différence de distance inter-particulaire pour ces deux ligands, sauf si l'inter-digitation des deux types de molécules est différente.

L'échange avec les ligands MUDA et C₈-SH, plus longs que les ligands MPA, met également en évidence une augmentation de la distance entre les nanoparticules.

Les ligands octane-thiol et octane-di-thiol ont une longueur équivalente mais la distance centre à centre des nanoparticules protégées par les ligands octane-di-thiol est plus faible, ce qui s'explique par la double terminaison thiol. Cette double terminaison autorise la liaison de ces molécules sur deux nanoparticules favorisant ainsi leur rapprochement tandis que les molécules d'octane-thiol ne se lient qu'à une seule particule. On observe donc une inter-digitation des molécules d'octane-thiol augmentant la distance centre à centre des nanoparticules par rapport aux nanoparticules protégées par les molécules d'octane-di-thiol liées à leurs deux extrémités aux nanoparticules.

Nous noterons cependant que les tendances observées sont très faibles. Les conclusions proposées ici sont des suppositions qui néanmoins sont concordantes avec les mesures de conduction électrique présentées plus tôt dans ce chapitre (A.II.3).

III. Résultats expérimentaux de diffusion des rayons X aux petits angles sur des jauges en traction

1. Résultats typiques

Des clichés de diffusion ont été réalisés pour chaque allongement relatif du substrat afin de suivre l'évolution de la diffusion des rayons X par les nanoparticules avec la traction des jauges. Afin de contrôler en parallèle l'évolution de la résistance électrique des jauges en traction, nous avons connecté ces dernières à un source-mètre Keithley 6430 pendant l'expérience. Une interface a été réalisée avec le logiciel Labview pour permettre le contrôle du source-mètre et de la platine de traction et l'intégration au système de contrôle de la ligne de lumière.

Nous avons cherché à corrélérer l'évolution de la distance centre à centre des nanoparticules et l'évolution macroscopique de la résistance électrique des lignes de nanoparticules lors de l'élongation des jauges.

La Figure 33 montre une courbe typique d'évolution de la résistance électrique relative d'une jauge à nanoparticules lors de l'allongement relatif du substrat ainsi que la force de traction appliquée à la jauge. Sur la courbe de force, on retrouve les domaines élastique et plastique observés précédemment (B.II). Chaque discontinuité correspond à un arrêt de la traction pour mesurer la diffusion des rayons X par les nanoparticules. La diminution de la force sans modification de la longueur de la jauge est caractéristique de la relaxation mécanique du substrat. On observe que cette relaxation du substrat est d'autant plus importante que la force de traction est grande et que l'on se situe dans le domaine plastique de déformation du substrat. Sur la courbe d'évolution de la résistance électrique, on retrouve dans un premier temps l'évolution exponentielle de la résistance électrique

dans le domaine de déformation élastique du substrat puis l'augmentation globale de la résistance électrique passe par un maximum pour diminuer à partir d'environ 8%. On retrouve les discontinuités dues à la relaxation du substrat sur cette courbe, ce qui suggère que la distance entre les nanoparticules évolue entre chaque traction malgré une longueur macroscopique constante de la jauge, et ce, d'autant plus que la force de traction est élevée.

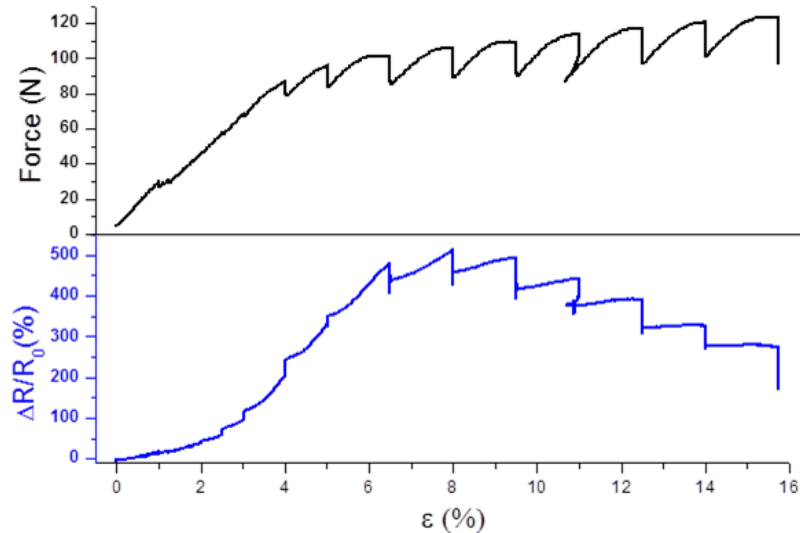


Figure 33 : Evolution typique de la résistance électrique relative d'une jauge à nanoparticules de 21 nm protégées par des ligands TDSP et évolution de la force de traction appliquée sur le substrat de PET en fonction de l'allongement relatif de ce dernier.

La Figure 34 montre l'évolution de la résistance électrique, de la force et de la longueur de la jauge entre deux tractions pendant la mesure de diffusion des rayons X, ce qui correspond à l'évolution temporelle de ces trois grandeurs lors d'une des discontinuités observées sur les courbes précédentes (Figure 33). Nous avons communément étiré le substrat jusqu'à une valeur de consigne, réalisé un alignement du substrat et des acquisitions de 30 à 90s soit un temps total entre chaque traction d'environ 5 minutes.

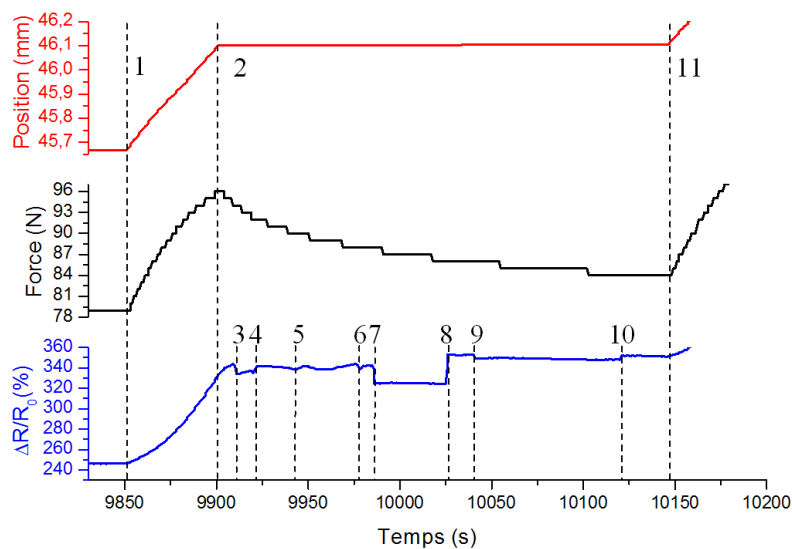


Figure 34 : Evolution de la résistance électrique relative d'une jauge de contrainte à nanoparticules, de la force et de la longueur de l'échantillon lors d'une mesure de diffusion des rayons X par les nanoparticules.

On retrouve sur les trois courbes la traction de la jauge avant les mesures de diffusion (de 1 vers 2). La courbe de position montre que la longueur macroscopique de la jauge est restée constante entre la fin de la traction (2) et le début de la traction suivante (11). La courbe de force montre la relaxation du substrat de PET pendant 5 minutes, entre la fin de la traction (2) et le début de la traction suivante (11). La courbe de résistance électrique est influencée d'une part par la relaxation du substrat et d'autre part par le faisceau de rayons X.

Sur la courbe de résistance électrique, on observe dans un premier temps une légère augmentation de la résistance électrique (de 343% à 350% dans le cas présenté) entre la fin de la première traction (2) et le début de la seconde (11). Cette faible variation de résistance électrique, due à la relaxation du substrat, peut être considérée comme négligeable par rapport à la variation de résistance lors de la traction qui est de 90%, même si l'évolution de la force (de 96 N à 84 N dans ce cas) n'est pas négligeable. La diminution de la force due à la relaxation n'a donc pas d'influence significative sur la longueur de la jauge et donc sur la distance entre les nanoparticules.

Les signatures des différentes étapes de l'acquisition des clichés de diffusion sont également visibles sur la courbe d'évolution de la résistance électrique. Nous avons d'abord ouvert l'obturateur permettant l'interaction du faisceau avec les lignes de nanoparticules (3), puis nous avons effectué une procédure d'alignement (de 4 à 6) afin de positionner le faisceau entre les deux électrodes; on observe que le faisceau est bien aligné avec les nanoparticules de la zone active lorsque la résistance électrique évolue légèrement (5). Ce point correspond au moment où l'interaction entre le faisceau et les nanoparticules est maximale. L'acquisition de la diffusion des rayons X par les nanoparticules est d'abord réalisée en incidence rasante (de 7 vers 8) pendant 30s et la résistance électrique relative passe de 342% à 325%. La diffusion des rayons X par les nanoparticules en incidence transverse est ensuite mesurée (de 9 vers 10) pendant 90s et la résistance électrique relative passe de 353% à 349%. L'interaction entre le faisceau et les nanoparticules est moins intense car le nombre de nanoparticules interagissant avec le faisceau est moindre en incidence transverse alors que ce dernier interagit avec la quasi-totalité des particules en incidence rasante.

Cette interaction entre les nanoparticules et le faisceau peut avoir plusieurs origines. Le faisceau pourrait fournir de l'énergie aux particules afin de les faire osciller autour d'une position d'équilibre moyenne ce qui participerait à la diminution globale de la résistance électrique de la jauge. Une autre possibilité serait que le faisceau des rayons X arrache des électrons sur les atomes constituant les nanoparticules, ce qui participerait à la conduction globale et donc à la diminution de la résistance électrique. Les expériences menées ne nous permettent pas de conclure avec certitude sur l'origine de ce phénomène. Toujours est-il que cette variation de résistance électrique due à l'interaction avec le faisceau est un phénomène réversible et instantané mais de faible amplitude (5 à 15 % maximum), donc négligeable par rapport à la variation de résistance lors de la traction qui est de 90% dans cet exemple.

2. Traitement des données

Des clichés de diffusion en incidence rasante et transverse obtenus pour différents allongements relatifs des jauges ont été analysés avec la méthode présentée précédemment (C.I).

Dans le cas de mesures de diffusion en incidence transverse (SAXS), la Figure 35(b) montre l'évolution typique de la distance entre le pic de diffraction et le centre de l'image en fonction de l'angle d'intégration pour une jauge en traction constituée de nanoparticules d'or de 15 nm sur substrat de polyimide. On note l'apparition d'une anisotropie du signal de diffusion suivant les axes X et Y suite à la traction, ce qui se traduit par une forme légèrement ovale du signal de diffusion

(Figure 35(a)). Les angles 0° , 90° , 180° , et 270° étant masqués par le beam stop, nous avons ajusté par une loi linéaire l'évolution de cette distance sur chaque quart de cercle pour estimer la position du pic pour les quatre angles particuliers. Finalement, pour chaque cliché, la position du maximum de diffusion sur l'axe X horizontal est définie par la valeur moyenne des positions des pics pour les angles d'intégration de 10° , 170° , 190° et 350° . La position du maximum de diffusion sur l'axe Y vertical est définie par la valeur moyenne des positions des pics pour les angles d'intégration de 80° , 100° , 260° et 280° .

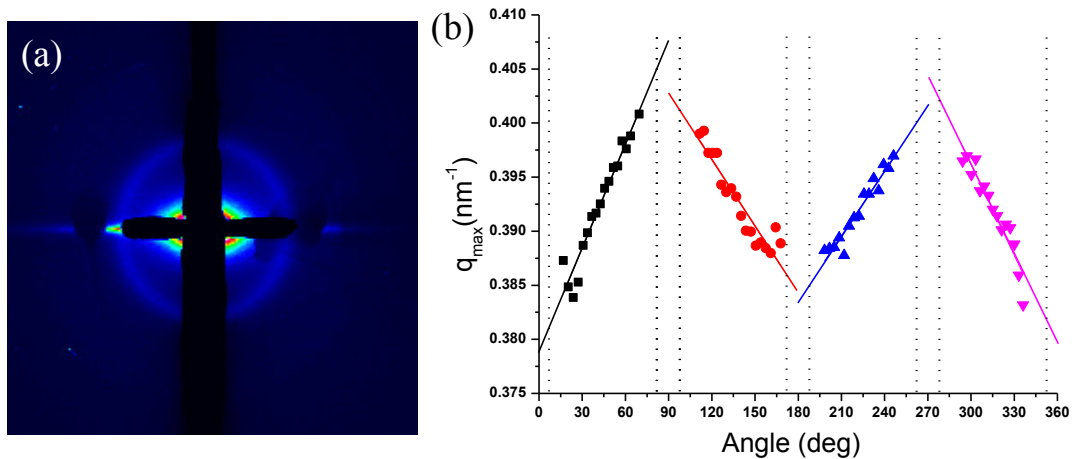


Figure 35 : (a) Cliché de diffusion en incidence transverse d'une jauge de contrainte à nanoparticules d'or de 15 nm sur substrat de polyimide déformé à 4,8%. (b) Evolution de la position du maximum du pic de diffusion en fonction de l'angle d'intégration sur l'image (a).

IV. Caractérisation du mouvement des nanoparticules lors de la traction

1. Jauges à nanoparticules d'or sur PET

Nous avons réalisé des mesures de diffraction de rayons X aux petits angles en incidence rasante et transverse sur des jauges en traction constituées de nanoparticules de 5, 15 et 21 nm protégées par des ligands TDSP assemblées sur substrat de PET.

1.1) Mesures GISAXS

Nous avons caractérisé l'évolution de la distance entre les nanoparticules en fonction de l'allongement relatif du substrat entre 0 et 16% environ, à partir de la position du maximum des pics de diffusion. La Figure 36 présente l'évolution relative de la distance centre à centre des nanoparticules et de la résistance électrique des jauges en fonction de l'allongement relatif, pour des jauges constituées de lignes multicouches de nanoparticules d'or de 5, 15 et 21 nm protégées par des ligands TDSP. Le Tableau 4 reprend les variations relatives de l'allongement des jauges, de la résistance électrique des jauges, et de la variation relative de la distance centre à centre des nanoparticules de chaque jauge.

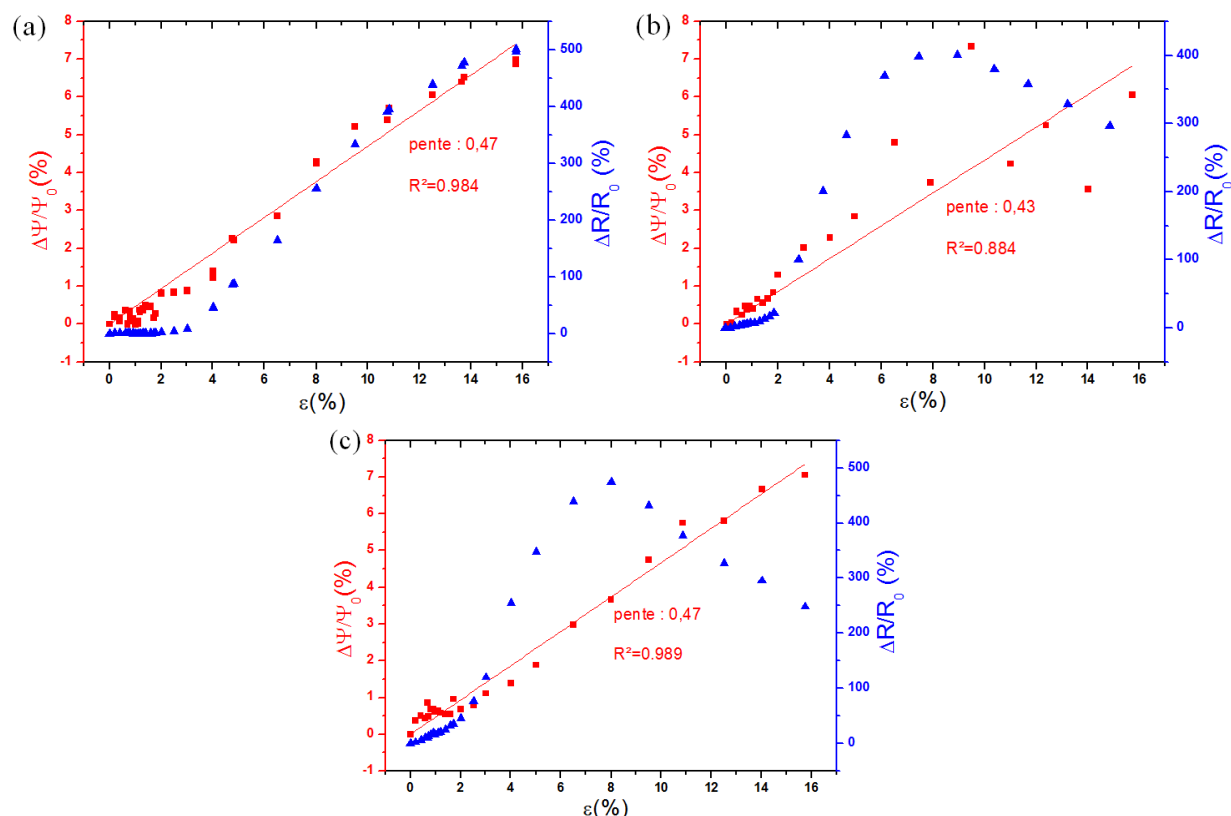


Figure 36 : Evolutions relatives typiques de la distance centre à centre des nanoparticules et de la résistance électrique de jauges à nanoparticules en fonction de la contrainte appliquée au substrat pour des nanoparticules d'or de (a) 5 nm (b) 15 nm et (c) 21 nm protégées par des ligands TDSP assemblées sur PET.

Diamètre des NPs	5 nm	15 nm	21 nm
L_0 (mm)	42,9	43,7	43,99
L_{max} (mm)	49,65	50,57	50,81
R_0 (M Ω)	6,32	0,560	21,5
R_{max} (M Ω)	37,7	2,22	74,8
Ψ_0 (nm)	5,25	15,98	19,9
Ψ_{max} (nm)	5,61	17,15	21,31

Tableau 4 : Valeur minimale et maximale de la longueur (L_0 et L_{max}) et la résistance électrique (R_0 et R_{max}) des jauges et de la distance centre à centre des nanoparticules (Ψ_0 et Ψ_{max}) pour des jauges de contrainte constituées de nanoparticules d'or de 5, 15 et 21 nm. Les valeurs minimales sont mesurées avant la traction et les valeurs maximales pour l'allongement relatif le plus élevé.

En ajustant avec une droite les données expérimentales de variation relative de la distance centre à centre des nanoparticules par rapport à l'allongement relatif de la jauge, on mesure une pente de 0,47 pour les nanoparticules de 5 et 21 nm et de 0,43 pour les nanoparticules de 15 nm. Notons que la dispersion des résultats est plus grande pour ce dernier cas pour les raisons évoquées plus tôt (C.II.1), nous pouvons donc considérer que les trois valeurs sont proches. Ces résultats supposent que les nanoparticules s'éloignent environ deux fois moins que l'allongement relatif macroscopique imposé au substrat par la platine de traction et donc que les nanoparticules ne sont pas parfaitement liées à la surface du substrat. La linéarité globale de la courbe suggère une évolution monotone de la distance entre les particules avec l'allongement du substrat et non pas l'apparition de larges défauts de rupture dans les lignes de nanoparticules. Cette linéarité est en accord avec les résultats de mesures de SAXS

obtenus par Siffalovic *et al.*²⁴ sur des assemblées de nanoparticules de d'oxyde de fer assemblées sur substrat de polyimide par la technique de Langmuir-Schaeffer. Les auteurs montrent une courbe similaire, cependant, après calcul, la pente de l'ajustement linéaire de leurs données expérimentales est d'environ 1,4, ce qui suppose une variation relative plus élevée de la distance inter-particules que l'allongement relatif du substrat! Ce point n'a pas été commenté par les auteurs.

Nos mesures montrent donc que les nanoparticules ne suivent pas exactement le mouvement du substrat dans notre cas. Cette remise en cause des hypothèses de départ (B.III) est à mettre en lien avec l'hystérésis observée sur les jauges de contrainte réalisées sur substrat de PET (B.V). En effet, l'adhésion non idéale des nanoparticules au substrat pourrait être à l'origine du non retour à la valeur de résistance électrique à vide observée, dans certains cas, lorsque la contrainte appliquée au substrat est relâchée. Outre la déformation répartie équitablement entre les nanoparticules, une partie de la déformation a également lieu dans les espaces entre les « grains » assemblés de nanoparticules, causant l'apparition possible de cracks et donc un changement irréversible de la résistance électrique à vide des jauges. Cependant, cette information n'est pas visible en diffusion des rayons X malgré un changement notable de la résistance des jauges.

En parallèle de la mesure de variation de distance entre les nanoparticules, nous avons mesuré l'évolution de la résistance électrique des jauges à nanoparticules (Figure 36). L'allure de la courbe de variation de résistance électrique correspond bien avec celle présentée plus tôt dans ce chapitre (B.II). Nous observons que malgré une évolution linéaire de la distance entre les nanoparticules, la résistance électrique augmente de manière exponentielle dans le domaine de déformation élastique du substrat puis la tendance s'inverse pour atteindre un maximum et la résistance électrique diminue. Une explication possible de ce comportement serait que l'augmentation de la distance entre les nanoparticules suite à la traction augmente la résistance électrique des jauges à nanoparticules mais la striction du substrat favorise le déplacement transverse des nanoparticules comme nous pourrions le voir avec les mesures SAXS dans la section suivante (C.IV.1.2). Ce déplacement transverse des nanoparticules peut favoriser la conduction en rapprochant les nanoparticules et en comblant certains défauts plus importants comme des cracks, apparus dans les lignes de nanoparticules lors de la traction. La conséquence de ces mouvements est une diminution globale de la résistance électrique de la jauge.

1.2) Mesures de SAXS

Les mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en transmission nous ont permis de mesurer l'évolution relative de la distance centre à centre des nanoparticules suivant les axes X et Y simultanément, sur un même cliché de diffusion. La Figure 37 montre que les nanoparticules d'or de 15 nm s'écartent les unes des autres dans le sens de la traction (Axe X) ce qui confirme les mesures GISAXS présentées précédemment. L'ajustement linéaire des points de mesure montrent une pente de 0,39 ce qui reste proche des valeurs obtenues par GISAXS : 0,43 pour les nanoparticules de 15 nm. Notons que la dispersion des résultats est due, une fois de plus, à la diffusion du faisceau direct par le substrat, rendant le traitement des mesures complexe (C.II.1).

La pente de l'ajustement linéaire est de 0,54 pour les mesures SAXS sur les lignes de nanoparticules de 21 nm tandis qu'il est de 0,47 pour les mesures GISAXS, ce qui reste également cohérent.

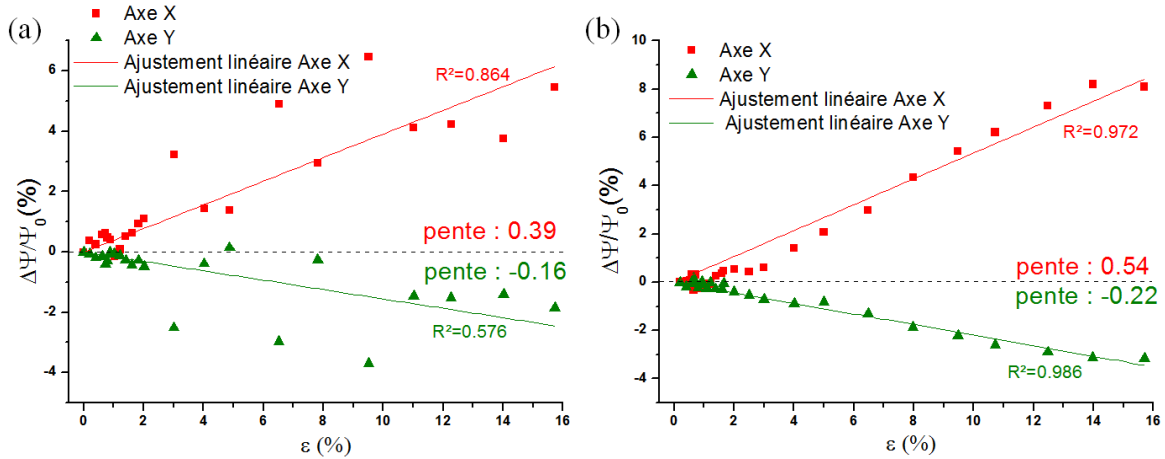


Figure 37 : Evolution relative de la distance centre à centre des nanoparticules suivant les axes X et Y en fonction de la contrainte appliquée au substrat pour des nanoparticules d'or de (a) 15 nm et (b) 21 nm protégées par des ligands TDSP assemblées sur PET.

La Figure 37 montre également que les nanoparticules se rapprochent les unes des autres dans la direction perpendiculaire à la traction. L'ajustement linéaire des points expérimentaux montre une pente de -0,16 et -0,22 pour les particules de 15 et 21 nm respectivement soit environ 0,4 fois la pente de l'ajustement linéaire des points expérimentaux de variation de la distance centre à centre dans la direction de la traction. Le mouvement des nanoparticules dans le sens perpendiculaire à la traction peut être attribué à la striction du substrat lors de l'allongement de celui-ci. Le coefficient de poisson du PET est d'environ 0,4, ce qui est cohérent avec les observations. Ce mouvement des nanoparticules perpendiculairement à l'axe de traction montre une certaine élasticité des ligands qui autorise leur compression par rapport à la position d'équilibre lorsque la jauge n'est pas déformée. Cette compression devrait cependant être limitée par une distance minimale nulle ou quasi nulle entre les particules. Notons que ces conclusions supposent que toute la déformation est distribuée sur les ligands et que les nanoparticules sont considérées comme des sphères indéformables.

Ces mesures sur les jauges réalisées avec des nanoparticules de 15 nm nous ont permis de mesurer une distance centre à centre de 15,63 nm sans déformation des lignes de nanoparticules, et de 16,50 nm dans le sens de la traction et 15,33 nm dans le sens transverse pour un allongement relatif macroscopique de la jauge de 16%. La distance centre à centre mesurée dans le sens de la traction (axe X) par la mesure en incidence transverse est plus faible que la distance mesurée en incidence rasante : 15,63 nm contre 15,98 nm. La différence de distance centre à centre des nanoparticules provient de la méthode de mesure des profils GISAXS qui surestime cette distance faute de pouvoir intégrer des profils sur l'axe passant par le centre de l'image à cause du beam stop (C.I.2). La variation relative de distance entre les nanoparticules reste quant à elle constante dans les deux configurations de mesure car la pente des ajustements linéaires reste très proche, compte tenu de la dispersion des points de mesure.

2. Comparaison avec les jauges sur polyimide

2.1) Mesures de GISAXS

Des mesures équivalentes ont été réalisées sur des nanoparticules d'or de 15 nm assemblées sur substrat de polyimide afin de s'affranchir au maximum de la diffusion du substrat tout en permettant de contraindre la jauge jusqu'à 15%.

La Figure 38 montre à nouveau une augmentation linéaire de la distance entre les nanoparticules avec l’allongement de la jauge, avec une pente de 0,69. La faible diffusion du substrat permet ici d’extraire de façon plus précise la position des pics de diffusion et donc la distance centre à centre des nanoparticules. Ceci se traduit par une dispersion beaucoup plus faible autour de l’ajustement linéaire. La pente de la droite d’ajustement, plus élevée que dans le cas des jauges à nanoparticules d’or sur substrat de PET, suggère une plus forte adhérence des nanoparticules au substrat de polyimide qu’au substrat de PET et ainsi une meilleure transmission de l’allongement relatif du substrat aux nanoparticules.

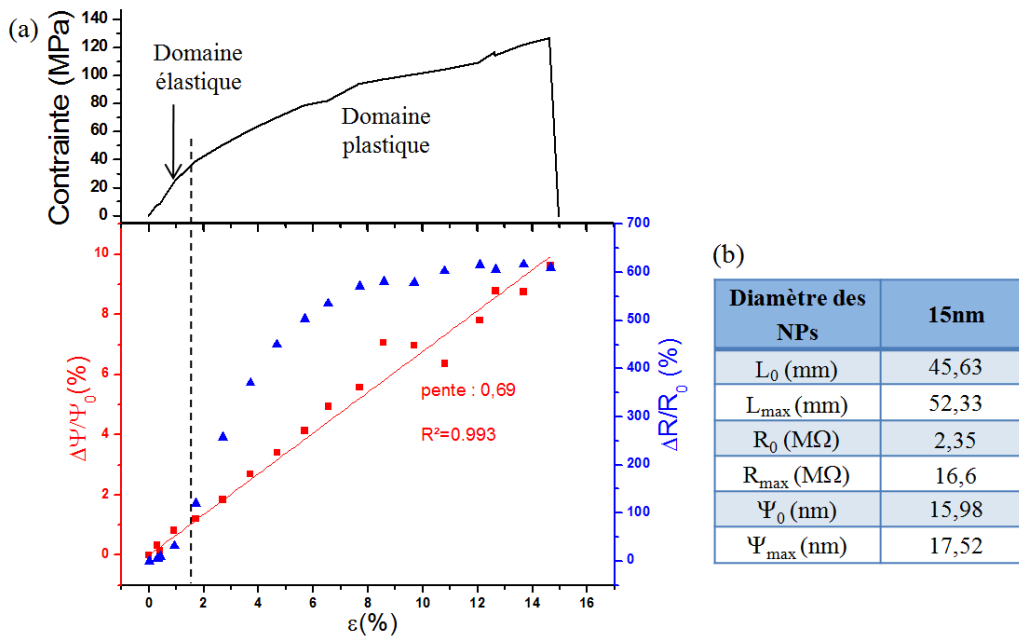


Figure 38 : (a) Evolution relative de la distance centre à centre des nanoparticules et de la résistance électrique d’une jauge à nanoparticules en fonction de la contrainte appliquée au substrat pour des nanoparticules d’or de 15 nm protégées par des ligands TDSP assemblées sur polyimide. (b) Valeur minimale et maximale de la longueur (L_0 et L_{max}) et la résistance électrique (R_0 et R_{max}) des jauges et de la distance centre à centre des nanoparticules (Ψ_0 et Ψ_{max}) pour des jauges de contrainte constituées de nanoparticules d’or de 15 nm sur substrat de polyimide. Les valeurs minimales sont mesurées avant la traction et les valeurs maximales pour l’allongement relatif le plus élevé.

On constate sur la Figure 38(a) que la résistance électrique des jauges à nanoparticules augmente de manière exponentielle avec la déformation entre 0 et 1,8%, limite de déformation élastique du substrat de polyimide puis continue d’augmenter moins fortement jusqu’à environ 6%. Elle se stabilise ensuite au lieu de décroître comme dans le cas des jauges à base de nanoparticules d’or sur substrat de PET. Grâce à la plus forte adhérence des nanoparticules au substrat, nous pouvons penser à une présence plus faible de cracks dans les lignes de nanoparticules suite à la traction. Ceci expliquerait que la résistance électrique diminue moins pour des fortes valeurs de traction à cause du rapprochement transverse des nanoparticules. Ainsi, la résistance électrique globale évolue très peu au delà de 8% malgré une augmentation de la distance entre les nanoparticules dans le sens de la traction. La bonne adhérence des nanoparticules au substrat est confirmée par la largeur du pic de diffusion qui reste quasi-constante lors de l’allongement du substrat mettant en évidence qu’aucune désorganisation du réseau n’est apparue suite à la traction. La Figure 39 montre que mis à part quelques points de mesure, la largeur du pic est constante pendant toute l’expérience, environ $0,046 \text{ nm}^{-1}$.

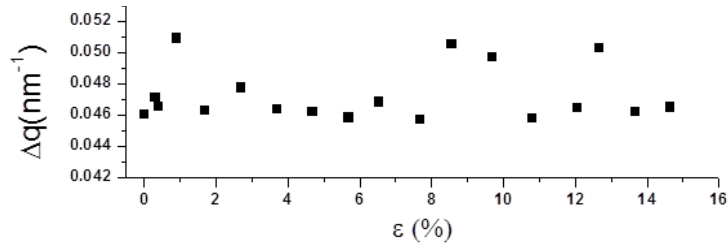


Figure 39 : Evolution de la longueur de corrélation du signal de diffusion lors de l'allongement du substrat.

2.2) Mesures de SAXS

Les mesures de diffusion en incidence perpendiculaire confirment les résultats obtenus sur substrat de PET avec une dispersion plus faible des résultats. La Figure 40 montre l'ajustement linéaire des points de mesure de variation relative de la distance centre à centre des nanoparticules par rapport à l'allongement relatif du substrat. L'allongement de 15% de la jauge a impliqué une variation de distance centre à centre des nanoparticules de 15,82 nm, à 17,44 nm dans le sens de la traction et à 15,42 nm dans le sens transverse. La pente de la courbe suivant l'axe de traction de 0,66 est quasiment identique à la pente suivant ce même axe mesurée en incidence rasante : 0,69.

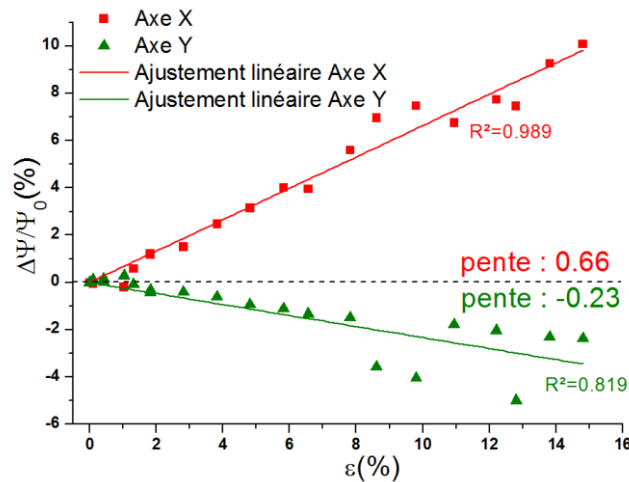


Figure 40 : Evolution relative de la distance centre à centre des nanoparticules et de la résistance électrique d'une jauge à nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP assemblées sur polyimide, en fonction de la contrainte appliquée au substrat.

L'ajustement des points de mesure dans le sens perpendiculaire à la traction montre une pente de -0,23 ce qui suggère une déformation transverse environ 0,35 fois plus faible que dans le sens de la traction, ce qui est également en accord avec le coefficient de poisson du polyimide (0,34), qui est à l'origine de la striction du substrat. L'adhésion des nanoparticules avec le substrat de polyimide est donc meilleure que l'adhésion des nanoparticules au substrat de PET et se rapproche d'une adhésion parfaite.

D. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la résistance électrique à vide (*ie* sans déformation) des jauges de contrainte pouvait être ajustée sur une large gamme allant de quelques centaines de kOhm à plusieurs GOhm en fonction de la nature des ligands, du nombre de lignes de nanoparticules et de leur géométrie. Des mesures de conduction électrique à basse température ont permis de mettre en évidence la conduction tunnel dans les lignes de nanoparticules et de montrer que la nature des ligands a moins d'influence que la longueur des molécules sur la résistance à vide des jauges⁷.

Nous avons également réalisé des caractérisations électro-mécaniques fonctionnelles des jauges de contrainte jusqu'à la rupture. Nous observons une variation exponentielle de la résistance électrique relative des jauges avec leur allongement relatif dans le domaine élastique du substrat, soit environ jusqu'à 2,5% pour le PET. La sensibilité des jauges de contrainte augmente avec le diamètre des nanoparticules allant de 14 à 190 pour des nanoparticules de 5 nm à 97 nm respectivement²¹. De plus, l'utilisation de lignes de nanoparticules monocouches permet également d'accroître la sensibilité des jauges de contrainte par la réduction du nombre de chemin de conduction²⁵. La nature des ligands n'a montré que peu d'influence sur la sensibilité des jauges, tant qu'une barrière tunnel est présente entre les nanoparticules⁷. L'hystérésis observée sur la variation de résistance des jauges extrêmement sensibles réalisées avec des nanoparticules de plus grande taille a été attribuée à un arrangement moins bon des nanoparticules. Les jauges constituées de nanoparticules de 15 nm semblent être le meilleur compromis entre sensibilité et robustesse²¹.

Des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) et transverse (SAXS) sur des jauges de contrainte à nanoparticules, sollicitées *in-situ* en traction, ont permis de mettre en évidence une augmentation linéaire de la distance centre à centre des nanoparticules lors de l'allongement relatif des jauges de contrainte en traction. Ce résultat permet de valider le modèle de conduction tunnel proposé, en justifiant que la variation exponentielle de la résistance électrique des lignes de nanoparticules avec la déformation est due à l'écartement croissant des nanoparticules. De plus, ces expériences ont montré que l'adhésion des nanoparticules au substrat dans nos systèmes n'était pas parfaite et qu'elle dépendait du substrat, ce qui pourrait contribuer à l'hystérésis observée sur la variation de résistance lors de cyclages. Finalement, ces mesures de diffusion des rayons X par les nanoparticules ont démontré que la striction du substrat conduisait à un rapprochement des nanoparticules dans le sens perpendiculaire à la traction, qui pourrait expliquer la diminution globale de résistance électrique des jauges observée dans le domaine plastique de déformation des jauges.

En conclusion, ces caractérisations montrent que les jauges de contrainte à base de nanoparticules élaborées présentent de nombreux avantages, ouvrant la voie à de multiples applications. Leur forte sensibilité, couplée à leur large gamme d'utilisation (plusieurs pourcents d'allongement relatif), en fait des capteurs capables de réaliser par exemple des cartographies de très faibles déformations sur des pièces aéronautiques très rigides telles que des trains d'atterrissage. Leur faible consommation de courant due à leur résistance électrique élevée fait des jauges de contrainte à nanoparticules des candidats très prometteurs pour réaliser des réseaux de capteurs de déformation sans fils communicants pour le domaine du spatial. Enfin, les dimensions très réduites de la zone active de ces jauges de contrainte, typiquement d'environ 0,1 mm², sont un avantage indéniable pour leur intégration dans des systèmes miniaturisés tels que des microsystèmes électro-mécaniques (MEMS).

Bibliographie du chapitre III:

1. Zabet-Khosousi, A. & Dhirani, A.-A. Charge Transport in Nanoparticle Assemblies. *Chem. Rev.* **108**, 4072–4124 (2008).
2. Trudeau, P.-E., Escorcia, A. & Dhirani, A.-A. Variable single electron charging energies and percolation effects in molecularly linked nanoparticle films. *J. Chem. Phys.* **119**, 5267 (2003).
3. Beecher, P., Quinn, A. J., Shevchenko, E. V., Weller, H. & Redmond, G. Insulator-to-metal transition in nanocrystal assemblies driven by in situ mild thermal annealing. *Nano Lett.* **4**, 1289–1293 (2004).
4. Daniel, M.-C. & Astruc, D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem. Rev.* **104**, 293–346 (2004).
5. Diao, J. J., Sun, J., Hutchison, J. B. & Reeves, M. E. Self assembled nanoparticle wires by discontinuous vertical colloidal deposition. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 103113 (2005).
6. Kakefuda, Y., Narita, K., Komeda, T., Yoshimoto, S. & Hasegawa, S. Synthesis and conductance measurement of periodic arrays of gold nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 163103 (2008).
7. Moreira, H. *et al.* Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges. *Nanotechnology* **24**, 095701 (2013).
8. Zhou, J., Acharya, D., Camillone, N., Sutter, P. & White, M. G. Adsorption Structures and Electronic Properties of 1,4-Phenylene Diisocyanide on the Au(111) Surface. *J. Phys. Chem. C* **115**, 21151–21160 (2011).
9. Malicki, M. *et al.* Preparation and Characterization of 4'-Donor Substituted Stilbene-4-thiolate Monolayers and Their Influence on the Work Function of Gold. *Langmuir* **25**, 7967–7975 (2009).
10. Krasteva, N. *et al.* Vapor Sorption and Electrical Response of Au-Nanoparticle– Dendrimer Composites. *Adv. Funct. Mater.* **17**, 881–888 (2007).
11. Müller, K.-H., Herrmann, J., Raguse, B., Baxter, G. & Reda, T. Percolation model for electron conduction in films of metal nanoparticles linked by organic molecules. *Phys. Rev. B* **66**, (2002).
12. Muller, K., Herrmann, J., Wei, G., Raguse, B. & Wieczorek, L. Electron transport in nanoparticle assemblies. in *2010 Int. Conf. Nanosci. Nanotechnol. ICONN* 316–318 (2010). doi:10.1109/ICONN.2010.6045236
13. Zabet-Khosousi, A., Trudeau, P.-E., Sukanuma, Y., Dhirani, A.-A. & Statt, B. Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **96**, (2006).
14. Yajadda, M. M. A., Müller, K.-H. & Ostrikov, K. Effect of Coulomb blockade, gold resistance, and thermal expansion on the electrical resistance of ultrathin gold films. *Phys. Rev. B* **84**, (2011).
15. Likharev, K. K. 3.1. SINGLE-ELECTRON DEVICES AND THEIR APPLICATIONS. *Emerg. Nanoelectron. Life CMOS* **2**, 609 (2005).
16. Terrill, R. H. *et al.* Monolayers in three dimensions: NMR, SAXS, thermal, and electron hopping studies of alkanethiol stabilized gold clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 12537–12548 (1995).
17. Abeles, B., Sheng, P., Coutts, M. D. & Arie, Y. Structural and electrical properties of granular metal films. *Adv. Phys.* **24**, 407–461 (1975).
18. Herrmann, J., Bray, D., Müller, K.-H., Wei, G. & Lindoy, L. Tuning the Coulomb charging energy in cross-linked nanoparticle films. *Phys. Rev. B* **76**, (2007).
19. Herrmann, J. *et al.* Nanoparticle films as sensitive strain gauges. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 183105 (2007).
20. Vossmeier, T., Stolte, C., Ijeh, M., Kornowski, A. & Weller, H. Networked Gold-Nanoparticle Coatings on Polyethylene: Charge Transport and Strain Sensitivity. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1611–1616 (2008).
21. 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* **117**, 1935–1940 (2013).

22. Huth, M. Granular metals: From electronic correlations to strain-sensing applications. *J. Appl. Phys.* **107**, 113709 (2010).
23. Müller, K., 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* **68**, (2003).
24. Siffalovic, P. *et al.* Towards strain gauges based on a self-assembled nanoparticle monolayer—SAXS study. *Nanotechnology* **21**, 385702 (2010).
25. Farcau, C. *et al.* Monolayered Wires of Gold Colloidal Nanoparticles for High-Sensitivity Strain Sensing. *J. Phys. Chem. C* **115**, 14494–14499 (2011).
26. Pang, P., Guo, J., Wu, S. & Cai, Q. Humidity effect on the dithiol-linked gold nanoparticles interfaced chemiresistor sensor for VOCs analysis. *Sens. Actuators B Chem.* **114**, 799–803 (2006).
27. Behar, S., Viallet, B., Grisolia, J., Sangeetha, N. M. & Ressler, L. A Bottom-up Approach to Developing Innovative Resistive Sensors. in (2013).
28. Foil strain gauges and accessories.
29. Segev-Bar, M., Landman, A., Nir-Shapira, M., Shuster, G. & Haick, H. Tunable Touch Sensor and Combined Sensing Platform: Toward Nanoparticle-based Electronic Skin. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 5531–5541 (2013).
30. 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* **3**, 2173–2178 (2011).
31. Murugaraj, P. *et al.* The improved electromechanical sensitivity of polymer thin films containing carbon clusters produced in situ by irradiation with metal ions. *Carbon* **48**, 4230–4237 (2010).
32. Tanner, J. L., Mousadakos, D., Giannakopoulos, K., Skotadis, E. & Tsoukalas, D. High strain sensitivity controlled by the surface density of platinum nanoparticles. *Nanotechnology* **23**, 285501 (2012).
33. Zheng, M. *et al.* Strain sensors based on chromium nanoparticle arrays. *Nanoscale* (2013). doi:10.1039/c3nr04135b
34. Loh, K. J. & Chang, D. Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing. *J. Mater. Sci.* **46**, 228–237 (2010).
35. Schwartz, L. H. & Cohen, J. B. *Diffraction from materials*. (Springer-Verlag, 1987).
36. Rousseau, J.-J. & Gibaud, A. *Cristallographie géométrique et radiocristallographie: cours et exercices corrigés*. (Dunod, 2007).
37. Renaud, G., Lazzari, R. & Leroy, F. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surf. Sci. Rep.* **64**, 255–380 (2009).
38. Smilgies, D.-M., Heitsch, A. T. & Korgel, B. A. Stacking of Hexagonal Nanocrystal Layers during Langmuir–Blodgett Deposition. *J. Phys. Chem. B* **116**, 6017–6026 (2012).

Chapitre IV : Elaboration de surfaces tactiles flexibles *FlexiTouch*

Sommaire

A.	Etat de l'art des surfaces tactiles	128
I.	Etat de l'art des surfaces tactiles rigides	128
1.	La technologie résistive	129
1.1.	Principe	129
1.2.	Différentes variantes	129
2.	La technologie capacitive	131
2.1.	Principe	131
2.2.	Différentes variantes	131
3.	Bilan des technologies tactiles résistives et capacitives	132
4.	Autres technologies	133
4.1.	Les technologies à ondes de surface et infrarouges.....	133
4.2.	La technologie FTIR	134
4.3.	La technologie à base de caméras optiques	135
4.4.	La technologie à jauges de contrainte	135
5.	Bilan des surfaces tactiles rigides	136
II.	Etat de l'art des surfaces tactiles flexibles	136
B.	La technologie <i>Flexitouch</i>	137
I.	Principe	137
II.	Réalisations	138
1.	Prototype V0.....	138
1.1.	La surface tactile flexible	139
1.2.	L'électronique de lecture et programme d'affichage	143
2.	Vers un prototype V1 transparent.....	145
2.1.	Electrodes en ITO	146
2.2.	Nanoparticules d'ITO.....	147
C.	Conclusion.....	154
	Bibliographie du chapitre IV	155

Le toucher s'impose de plus en plus comme le mode d'interaction standard sur les écrans actuels. On peut le voir avec la démocratisation des Smartphones, des GPS portables, et plus récemment des tablettes et PC qui intègrent de plus en plus une couche tactile sur l'affichage. Le caractère intuitif de l'interaction tactile fait que les équipements pouvant potentiellement exploiter cette interaction homme-machine sont extrêmement divers et représentent un très gros marché. Les fabricants de solutions tactiles travaillent donc à l'évolution constante des surfaces tactiles en tentant d'implémenter de nouvelles fonctionnalités toujours plus innovantes : la flexibilité ou encore la navigation en trois dimensions constituent par exemple des challenges actuels.

Dans ce contexte, en 2010, le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets et la société Nanomade Concept ont imaginé un concept innovant de surfaces tactiles basées sur une matrice de jauges de contrainte à nanoparticules. Ces surfaces sont très intéressantes car elles sont potentiellement capables de mesurer l'intensité des appuis, ce qui ouvre la porte à une navigation en trois dimensions sur les écrans, tout en conservant les avantages des technologies les plus modernes grâce à l'extrême sensibilité des jauges de contrainte à nanoparticules et à une architecture autorisant une détection multipoints. De par leur flexibilité, ces surfaces tactiles peuvent être, par ailleurs, potentiellement intégrées aux afficheurs souples actuellement au cœur de recherche de grands groupes^{1,2,3}. Cette technologie que nous avons baptisée « *Flexitouch* » a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2010⁴.

Après un état de l'art des technologies les plus courantes, utilisées pour réaliser des surfaces tactiles, nous présenterons dans ce chapitre cette technologie *Flexitouch* et décrirons les premiers prototypes de surfaces tactiles réalisés. Enfin nous présenterons les améliorations en cours d'étude et de développement afin d'évoluer vers une phase de production industrielle.

A. Etat de l'art des surfaces tactiles

Une surface tactile permet de localiser un appui sur celle-ci par la mesure de variation d'une grandeur physique. Il existe sur le marché un grand nombre de technologies tactiles rigides plus ou moins abouties qui se distinguent par les différentes grandeurs physiques mesurées et les méthodes d'acquisition de ces grandeurs pour traduire les mesures en coordonnées. L'appui peut être réalisé avec un doigt ou tout autre objet comme un stylet, un stylo, une gomme, etc., mais certaines technologies tactiles n'autorisent pas tous les modes d'interaction. Enfin, certaines technologies permettent la mesure de plusieurs appuis simultanés, ces technologies sont qualifiées de multipoints ou « multi-touch ».

Nous présenterons dans cette section un état de l'art des principales technologies tactiles rigides commerciales avant de nous intéresser à l'état de l'art des solutions plus récemment évoquées pour réaliser des surfaces tactiles flexibles sans pour autant avoir été commercialisées.

I. Etat de l'art des surfaces tactiles rigides

Les technologies les plus courantes sont de loin les technologies résistives et capacitives, présentes sur les appareils portatifs. D'autres technologies tactiles ont été développées et sont généralement destinées à des applications particulières et des marchés de niche.

1. La technologie résistive

C'est la technologie commerciale la plus ancienne qui est apparue avec les premiers téléphones portables tactiles ou encore les GPS grand public.

1.1. Principe

La Figure 1⁵ montre qu'une surface tactile résistive est constituée de deux surfaces conductrices (1) et (2) mises en regard et séparées par de minces entretoises isolantes et transparentes (3). Les deux couches conductrices sont constituées d'une couche transparente (5), généralement en Oxyde d'indium-étain (« Indium Tin Oxyde » ou ITO). Le substrat rigide et transparent de la couche inférieure est généralement en verre (4) tandis que le substrat souple et transparent de la couche supérieure est généralement en poly téréphthalate d'éthylène (PET) (6). Lorsque l'on touche la surface tactile résistive, les deux films conducteurs entrent en contact (7) et un courant peut alors circuler d'une couche vers l'autre et un contrôleur (8) situe la zone d'appui par lecture d'une tension. Différentes variantes ont été développées et se différencient par la méthode d'adressage et de lecture de la tension.

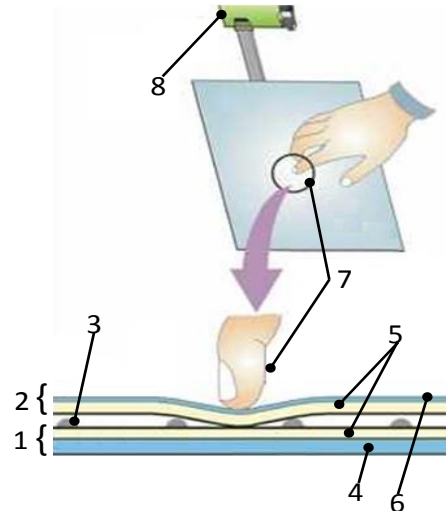


Figure 1 : Schéma d'une surface tactile résistive.

1.2. Différentes variantes

Il existe des variantes de la technologie résistive, dites à 4, 5, 6, 7 ou 8 fils mettant en œuvre différentes méthodes d'adressage et de mesure de la position d'un point d'appui unique.

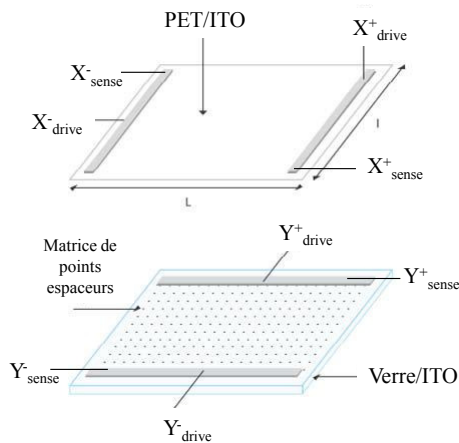


Figure 2 : Schémas de l'architecture d'une surface tactile résistive 4 fils. Les 4 fils sont reliés aux lignes métalliques X⁺, X⁻, Y⁺ et Y⁻.

La technologie 4 fils, la plus simple de toute, utilise 4 électrodes rectangulaires métalliques. La Figure 2⁶ schématise les deux électrodes métalliques horizontales (Y⁺ et Y⁻) qui sont reliées à la couche d'ITO inférieure (sur le verre) et les deux autres électrodes métalliques (X⁺ et X⁻) reliées à la couche supérieure d'ITO (sur le film souple). Le positionnement du point d'appui sur la surface est déterminé⁷ en appliquant une tension entre les électrodes horizontales et en mesurant une tension sur une des électrodes verticales pour situer l'appui horizontalement. En supposant une décroissance linéaire de la tension entre les électrodes, il est possible de situer l'appui horizontalement par le calcul :

$$Pos_x = \frac{V_{y_{mesurée}}}{V_x^+ - V_x^-} \cdot largeur_{capteur} \quad (IV - 1)$$

De manière analogue, une tension est appliquée entre les électrodes verticales et mesurée sur une des deux électrodes horizontales pour situer l'appui verticalement.

La technologie 8 fils permet de faire une auto calibration⁷ grâce à 4 fils supplémentaires, qui permettent au contrôleur de mesurer les tensions appliquées sur chacune des électrodes métalliques afin de tenir compte des éventuels écarts entre les tensions appliquées et les tensions réellement perçues par le système dues à la dérive dans le temps de la résistivité des couches d'ITO.

La Figure 3 schématise la technologie résistive à 5 fils, dans laquelle un fil est relié à la couche conductrice supérieure et sert de mesure de tension tandis que les 4 autres fils sont reliés à une pastille métallique dans chacun des coins de la couche conductrice inférieure et servent d'électrode. Des motifs sont imprimés entre les électrodes circulaires afin d'uniformiser les lignes de champ électrique⁸. Le contrôleur applique une tension entre les électrodes de gauche (UL et LL) et les électrodes de droite (UR et LR) et mesure la tension perçue sur la couche supérieure pour positionner l'appui latéralement. De la même façon, dans une seconde étape, le contrôleur applique une tension entre les électrodes du haut (UL et UR) et les électrodes du bas (LL et LR) et mesure la tension perçue sur la couche supérieure pour positionner l'appui verticalement. Ainsi la technologie 5 fils utilise la couche conductrice inférieure rigide pour l'application de la tension et la couche supérieure mécaniquement déformable pour la simple mesure de la tension. Cette technologie permet donc de pallier les problèmes de non linéarité de la décroissance de la tension dans la couche supérieure d'ITO due à la déformation mécanique de cette dernière.

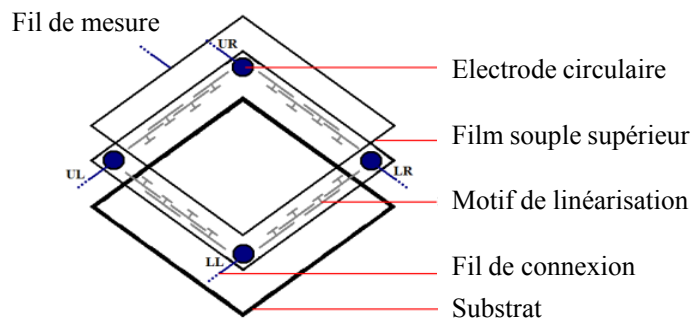


Figure 3 : Schéma d'illustration de l'architecture de la surface tactile résistive 5 fils. 4 fils sont reliés aux électrodes métalliques dans les 4 coins de la couche conductrice inférieure et le cinquième fil est relié à la couche conductrice supérieure.

Quelques fabricants revendiquent des technologies 6 fils en ajoutant un plan de masse sous la couche de verre, cependant, cette technique peu employée n'a pas été identifiée comme ayant un avantage certain par rapport aux autres technologies. En plus du plan de masse, la technologie 7 fils ajoute également un deuxième fil de mesure sur la couche supérieure d'ITO afin de prévenir les phénomènes de dérive en s'inspirant de la technologie 8 fils⁹.

Enfin, une technologie alternative développée par la société française Stantum¹⁰ permet de réaliser une surface tactile sensible à plusieurs appuis simultanés⁶. Cette architecture décompose les couches conductrices en un réseau de lignes conductrices transparentes en ITO : une surface constitue les lignes, l'autre les colonnes. Les deux surfaces sont également séparées et isolées électriquement par de microscopiques entretoises isolantes. Lorsqu'un ou plusieurs objets appuient sur la surface pour mettre en contact les deux couches, la mesure de la résistance entre chaque ligne et colonne par un contrôleur permet de localiser les appuis. Notons que cette technologie permet également d'estimer l'intensité de la force d'appui par la mesure de l'aire de contact de la zone d'appui dans le cas d'un doigt (ceci n'est pas possible lors de l'utilisation d'un stylet).

2. La technologie capacitive

Il existe plusieurs technologies exploitant les phénomènes capacitifs pour détecter la position d'un doigt sur une surface. Nous décrivons dans cette section les méthodes les plus communément utilisées.

2.1. Principe

Une surface tactile capacitive consiste en une ou plusieurs capacités. La mesure de la décharge de ces capacités permet de remonter à la position de l'appui sur la surface. En fonction de la technologie, l'architecture est sensiblement différente.

Lorsqu'une tension est appliquée aux bornes de la capacité, un champ électrique est créé et une quantité de charges proportionnelle à la tension et à la capacité est stockée à la surface des électrodes. Quand un utilisateur touche la capacité avec son doigt, le champ électrique est modifié et une partie des charges est évacuée à travers la masse représentée par le doigt de l'utilisateur. La mesure de ce déséquilibre, ou changement de capacité permet de détecter la position de la zone touchée¹¹. La zone d'appui peut être localisée¹² par une acquisition dite « RC »¹³, où la mesure de la variation du temps de charge/décharge de la capacité est utilisée pour détecter la position du doigt. Une autre méthode d'acquisition consiste à charger puis décharger les capacités à mesurer dans une capacité de mesure (C_m) jusqu'à ce qu'une tension seuil donnée soit atteinte aux bornes de cette dernière. Le nombre de transferts requis pour atteindre la tension de seuil est proportionnel à la valeur de la capacité à mesurer¹¹. Différentes méthodes ont été développées et se différencient par le nombre de capacités à mesurer et par la méthode de mesure.

2.2. Différentes variantes

La technologie capacitive de surface requiert une couche métallique entre un substrat de verre et une couche protectrice supérieure qui joue le rôle d'isolant (Figure 4)¹⁴. Une faible tension est appliquée sur les électrodes positionnées dans les quatre coins de la surface, ce qui génère un champ électrique uniforme à la surface de la couche conductrice au repos. Lorsqu'un objet conducteur, généralement un doigt, touche la surface de verre, il se crée une capacité de touche C_t formée par la couche conductrice, la couche de protection, et le doigt de l'utilisateur. En mesurant la variation globale de capacité à partir des quatre coins de la dalle tactile, le contrôleur calcule la position exacte de l'appui. La résolution de la technologie capacitive de surface reste inférieure à celle des surfaces tactiles résistives à cause de la décroissance non linéaire du courant dans la couche d'ITO. De plus, cette technologie est très sensible aux couplages capacitifs parasites.

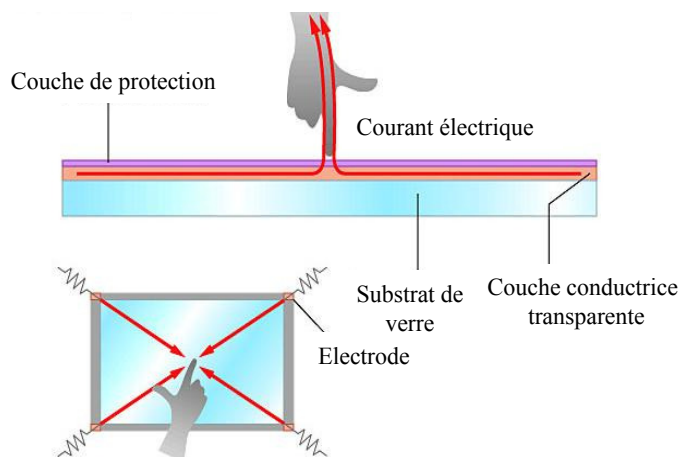


Figure 4 : Schéma de l'architecture d'une surface tactile capacitive de surface

Une dalle tactile à capacité intrinsèque projetée est similaire à une dalle à capacité de surface, mais les couches métalliques sont disposées sous forme de lignes et de colonnes (Figure 5(a))¹⁴. Le principe de cette technologie repose sur la mesure par le contrôleur de la capacité de chaque électrode ligne X ou colonne Y, par rapport une masse commune. La variation de capacité par l'ajout d'une capacité de touche est mesurée pour chaque ligne et colonne séquentiellement.

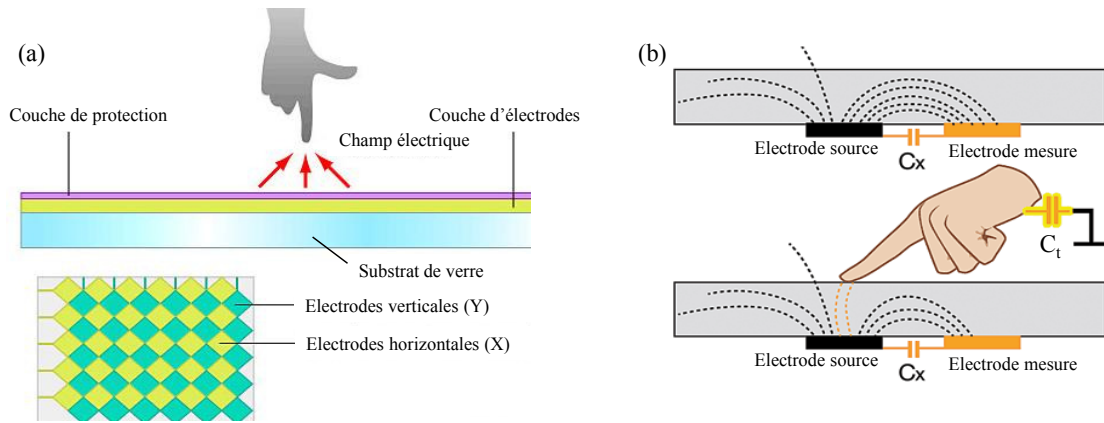
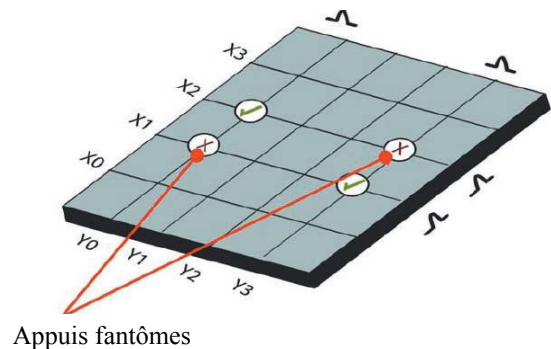


Figure 5 : (a) Schéma de l'architecture de surface tactile capacitive intrinsèque projetée b) Principe de fonctionnement d'une cellule tactile capacitive mutuelle projetée.

La technologie capacitive mutuelle projetée est également basée sur l'intersection de lignes et colonnes d'un matériau transparent et conducteur. La différence avec la technologie capacitive intrinsèque projetée réside dans la méthode de mesure (Figure 5(b))¹⁵ : une capacité est formée à l'intersection d'une ligne et d'une colonne conductrices grâce à la séparation de celles-ci par une couche isolante. Lorsqu'un objet conducteur change la valeur d'une de ces capacités par contact, le contrôleur évalue ce changement en mesurant la tension sur la ligne inférieure constituant la capacité.

La technologie capacitive intrinsèque projetée a permis un positionnement plus précis grâce à la réalisation de pistes indépendantes proches et des calculs d'interpolation de la position entre deux pistes¹². Chaque ligne et colonne opérant indépendamment, la technologie projetée intrinsèque ne peut pas détecter simultanément plusieurs points d'activation, on parle d'effets fantômes (ou « Ghost ») (Figure 6)¹⁶. La technologie capacitive projetée mutuelle ne souffre pas de ces phénomènes fantômes et autorise donc la détection multipoints. Ainsi c'est la technologie la plus employée actuellement pour les appareils mobiles actuels tels que les téléphones portables (Iphone, Samsung Galaxy...)¹⁶.



Appuis fantômes

Figure 6 : Schéma illustrant le phénomène de d'effet fantôme : le contrôleur n'est pas capable de discerner les appuis réels des appuis fantômes.

3. Bilan des technologies tactiles résistives et capacitives

Les avantages des technologies résistives sont leur simplicité, leur bas coût de fabrication et le fait qu'elles autorisent n'importe quel mode d'interaction : tout objet rigide est capable de déformer la couche supérieure pour réaliser un appui. De plus, la présence de poussières, gouttes d'eau ou autre sur la surface n'a pas d'influence majeure sur le capteur.

La durée de vie des surfaces tactiles résistives n'est cependant pas très élevée à cause de la déformation mécanique de la couche supérieure ce qui engendre des défauts dans la couche conductrice changeant la résistivité du système de façon irréversible, voire des ruptures de conduction électrique. Ces systèmes ne sont donc pas de bons candidats pour des capteurs nécessitant une bonne endurance car ils se dégradent rapidement avec l'utilisation et demandent une re-calibration fréquente, pas toujours possible. La résolution est également moins bonne que les technologies capacitives les plus évoluées. Par ailleurs, mise à part la technologie développée par la société Stantum, les technologies résistives classiques ne permettent pas une localisation multipoints. Finalement, l'empilement de nombreuses couches de matériaux dont une couche d'air d'indice de réfraction différent des autres couches dégrade la transparence et donc la perception d'un éventuel afficheur sous-jacent. La transmission de la lumière visible par une surface tactile résistive est d'environ 75 à 80%.

Les technologies capacitives présentent plusieurs avantages par rapport aux technologies résistives. Tout d'abord une dalle tactile capacitive est beaucoup plus robuste grâce la suppression de la déformation mécanique de la couche supérieure qui augmente la résistance mécanique et donc la durée de vie de ces surfaces tactiles. De plus, les surfaces tactiles capacitives garantissent une transmission optique supérieure à 85 % grâce au nombre de couches superposées qui reste faible et à la suppression de la couche d'air. La sensibilité de l'écran est également plus élevée car un très faible contact permettant la circulation des charges peut être détecté.

La technologie capacitive souffre cependant elle aussi de certaines faiblesses à commencer par le coût de fabrication. De plus, le principe même de la technologie capacitive oblige l'utilisation d'un objet conducteur comme moyen d'interaction, ce dernier étant capital au transfert de charges et donc à la réactivité de la dalle. L'interaction avec un doigt est le mode d'utilisation le plus courant. La variation de capacité est proportionnelle à la distance entre le doigt et la couche conductrice supérieure. La distance entre le doigt et la surface tactile doit cependant être faible. Ainsi les technologies les plus récentes permettent de détecter un appui par un doigt avec un gant fin mais nécessite l'utilisation d'un stylet spécifique. On note également une grande sensibilité de l'écran à la présence d'eau, d'humidité ou de poussières. Enfin, les cycles de charge et décharge des électrodes sont responsables des fortes consommations électriques des technologies capacitives.

4. Autres technologies

Les technologies résistives et capacitives sont largement utilisées pour les appareils mobiles. Cependant il existe de nombreuses autres techniques, moins présentes mais dédiées à des marchés de niche. Nous allons présenter ici les plus connues.

4.1. Les technologies à ondes de surface et infrarouges

La technologie des ondes de surface utilise des ondes ultrasoniques en surface de la dalle. Ces ondes créent une figure d'interférence à la surface qui est modifiée lorsque l'on touche dalle (Figure 7(a))¹⁴. Ce changement dans la figure d'interférence, une fois détecté et traité par un contrôleur, devient une coordonnée. Deux des côtés de la surface sont constitués d'émetteurs et les côtés opposés sont des récepteurs.

L'inconvénient majeur de cette technologie est que la moindre rayure, poussière ou tâche sur la surface modifie la figure d'interférence de base et donc modifie la réponse de la surface tactile. Le touché multipoints n'est par ailleurs pas possible avec cette technologie.

Une surface rigide généralement en verre permet l'utilisation de cette technologie sur des bornes d'informations par exemple.

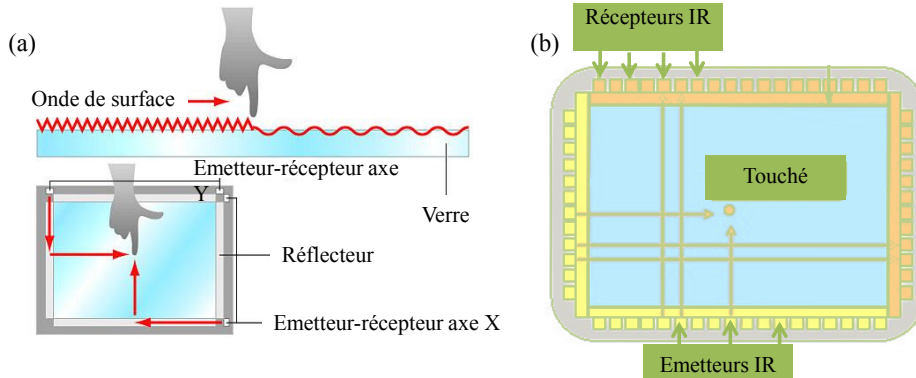


Figure 7 : (a) Schéma de l'architecture d'une surface tactile à ondes de surface (b) Schéma de l'architecture d'une surface tactile infrarouge.

La technologie infrarouge la plus connue est équivalente à la technologie à ondes de surface, mais utilise des émetteurs et récepteurs de faisceaux infrarouges horizontaux et verticaux (Figure 7(b))¹⁷. La détection de l'appui se fait par interruption d'un de ces faisceaux de lumière infrarouge, modulée de façon à éviter les interférences entre détecteurs.

Les écrans tactiles à infrarouge sont relativement résistants et de ce fait sont souvent utilisés pour les applications militaires.

4.2. La technologie FTIR

La réflexion totale est à la base de la technologie FTIR pour « frustrated total internal reflection ». Le principe repose sur des diodes placées sur le bord d'une plaque de plexiglas qui émettent de manière continue un rayonnement dans l'infrarouge (Figure 8). La plaque de plexiglas joue alors le rôle de guide d'onde, et les rayons infrarouges sont émis avec un angle légèrement supérieur à l'angle critique pour être totalement réfléchis à l'intérieur de la plaque d'un bout à l'autre. Quand un doigt ou tout autre objet est posé sur la plaque, il diffuse le rayonnement dans toutes les directions. Certains des rayons déviés par le doigt arrivent sur la surface inférieure de la plaque avec un angle inférieur à l'angle critique, et peuvent donc en sortir. Dans ce cas, deux solutions de positionnement sont possibles : soit une caméra placée sous la surface positionne le point lumineux formé par les rayons émergents (Figure 8(a))¹⁸, soit des capteurs sur le pourtour de la surface de plexiglas détectent une perte du signal et positionnent le point d'appui (Figure 8(b))¹⁹. Cette dernière méthode est très proche des surfaces tactiles infrarouges présentées précédemment.

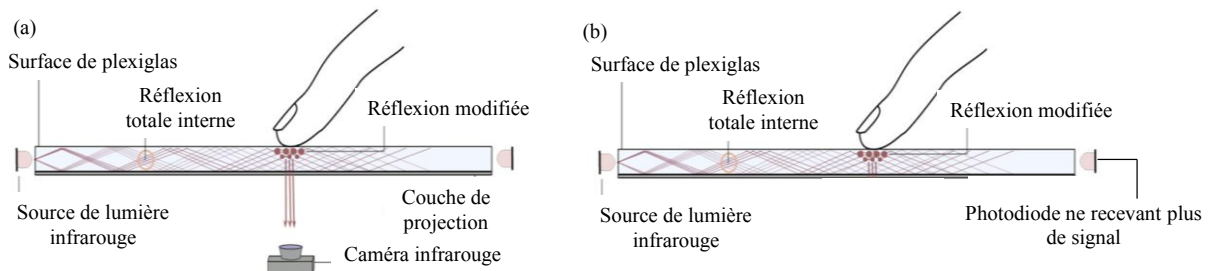


Figure 8 : Schéma de principe de l'architecture d'une surface tactile FTIR: la modification de la réflexion des rayons dans l'épaisseur de la surface de plexiglas est due à la présence du doigt sur celle-ci. (a) la position du doigt est détectée par la caméra infrarouge sous-jacente (b) le signal est perdu par la photodiode.

Notons que la première méthode autorise la détection multipoints tandis que la deuxième peut souffrir d'effets fantômes. Tout objet différent de la surface de plexiglas peut être utilisé comme pointeur sur la surface qui se doit de rester parfaitement lisse, sans rayures qui porteraient préjudice à la réflexion totale des rayons.

On retrouve cette technologie de surface tactile par exemple sur certains tableaux blancs interactifs.

4.3. La technologie à base de caméras optiques

Il s'agit d'une technologie relativement récente dans laquelle deux caméras (ou plus) sont placées dans les coins d'une dalle ou d'un afficheur¹⁶ (Figure 9)²⁰. Deux caméras surmontées d'une diode infrarouge sont situées dans les coins sur un même côté et le reste de la surface est entouré d'un léger rebord (quelques millimètres) recouvert de rétro-réflecteurs. La lumière émise par les diodes est réfléchiée par les réflecteurs ; un doigt, un pointeur, ou tout autre objet apparaît comme une ombre sur chacune des caméras. Une simple triangulation permet de retrouver la position et la taille du ou des objets utilisés comme pointeurs. Cette technologie croît en popularité car elle est assez bon marché et s'adapte très bien aux surfaces de grand format tout en gardant une très grande sensibilité.

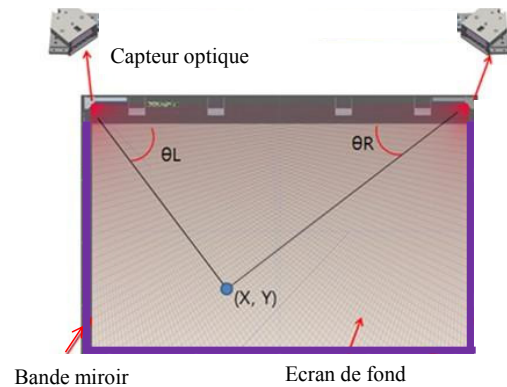


Figure 9 : Schéma de l'architecture de surface tactile optique

On retrouve également cette technologie de surface tactile sur certains tableaux blancs interactifs.

4.4. La technologie à jauges de contrainte

La technologie à jauges de contrainte repose sur le positionnement de quatre jauges de contrainte situées sur les côtés ((3) à (6) Figure 10)²¹ de la surface tactile(1) maintenue par un cadre rigide (2). Les jauges permettent de déterminer la déflexion qu'induit la pression d'un doigt ou tout autre objet rigide sur la surface¹⁶. À partir du calcul de la force sur les quatre capteurs, les informations sont fournies au contrôleur et lui permettent de calculer la position de l'appui. Cette technologie permet grâce à son principe de détecter la pression exercée mais nécessite d'appuyer un minimum sur la surface pour détecter le contact. Notons que l'utilisation d'une jauge sur les quatre cotés d'une surface rigide fait que cette technologie n'est pas adaptée aux milieux à fortes vibrations, qui peuvent perturber la lecture du signal, ce qui exclut généralement l'utilisation de cette technologie sur des appareils nomades. La détection multipoints n'est également pas possible.

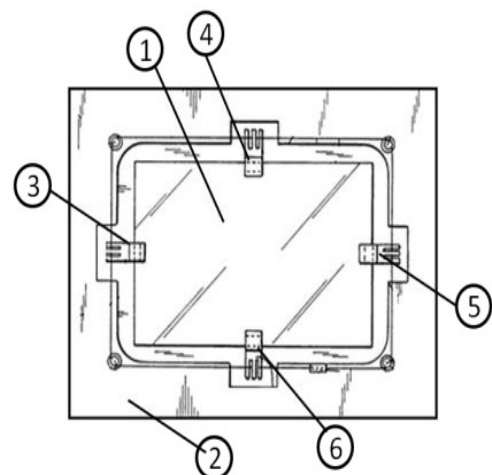


Figure 10 : Schéma de l'architecture de surfaces tactiles à jauges de contrainte.

Cette technologie a comme avantage une très forte résistance au vandalisme et est de ce fait utilisée sur certains types d'écrans publics.

5. Bilan des surfaces tactiles rigides

Le Tableau 1 compare les principales technologies permettant d'ajouter la fonction tactile à des écrans d'affichage.

Technologies	Résistive	Capacitive	Ondes de surface	FTIR	Caméras optiques	Jauges de contrainte
Coût	Faible pour de petites surfaces, Augmente pour de grandes surfaces	Modéré pour de petites surfaces, Augmente pour de grandes surfaces	Modéré à élevé mais ne dépend pas des dimensions	Modéré à élevé mais ne dépend pas des dimensions	Modéré à élevé mais ne dépend pas des dimensions	Modéré
Limite en dimension (diagonale)	Quelques pouces, Limitée par la déformation mécanique	Quelques pouces, Limitée par le coût de production	Dimension minimale de quelques pouces, Limité par l'encombrement	Dimension minimale de quelques pouces, Limité par l'encombrement	Dimension minimale de quelques pouces, Limité par l'encombrement	Quelques dizaines de pouces, Limitée par la sensibilité des jauges
Mode d'interaction	Tout	Objet conducteur	Tout	Tout objet d'indice optique différent de la surface	Tout	Tout
Sensibilité	Modéré	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Multipoints	Non (Sauf cas particulier Stantum)	Oui	Non (Phénomènes fantômes)	Oui en fonctionnement sans écran sous jacent	Oui	Non
Transparence (pour un écran sous jacent)	Bonne	Très bonne	Très bonne	Bonne en fonctionnement sans caméra sous jacente	Très bonne	Bonne
Robustesse / Endurance	Modéré	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne
Sensibilité à l'état de surface	Faible	Elevée	Elevée	Elevée	Elevée	Moyenne
Mesure de la force d'appui	Non (Sauf cas particulier Stantum)	Non	Non	Non	Non	Oui

Tableau 1: Comparaison des différentes technologies tactiles.

Nous noterons que la plupart des technologies alternatives aux technologies résistives et capacitives se basent sur des mesures optiques sur une surface rigide pour localiser un ou plusieurs points d'appui. Leur mise en œuvre est généralement lourde est peu adaptée à des appareils portatifs mais plutôt à des grandes surfaces car le coût de production reste identique contrairement aux technologies résistives et capacitives.

II. Etat de l'art des surfaces tactiles flexibles

Des écrans flexibles que l'on peut courber (voire enrouler ou plier) sans que leurs fonctions ne soient altérées présentent potentiellement de multiples intérêts par rapport aux solutions classiques rigides actuelles:

- Une plus grande robustesse (absence de couche de verre rendant les écrans rigides fragiles),
- La possibilité de nouveaux usages (écrans de grandes dimensions rendus portables en les enroulant),
- Une réduction à terme des coûts de production d'écrans (en appliquant des méthodes de fabrication d'écrans à haut débit en « roll-to-roll », inspirées de l'imprimerie),
- Un design toujours plus moderne.

Le développement en plein essor des solutions d'affichage souples et la démocratisation des surfaces tactiles font que l'évolution vers le développement de surfaces tactiles flexibles paraît incontournable. Cependant, aucune des technologies tactiles actuelles présentées précédemment ne peut être directement utilisée pour réaliser des surfaces tactiles flexibles.

A notre connaissance peu de solutions destinées à rendre tactiles des écrans flexibles sont en cours de développement. Nous avons identifié aujourd'hui cinq technologies présentes sur ce secteur:

- Une technologie dérivée de la technologie capacitive de surface réalisée sur substrat souple, développée par la société 3M²².

- Une technologie, co-développée par Samsung et la Sungkyunkwan University (Corée) à base de graphène imprimé sur substrat souple²³.

- Une technologie initialement développée par la société TouchCo (rachetée en 2010 par Amazon), recourant à un réseau de résistances sensibles à la pression (IFSR : interpolated force-sensitive resistance)²⁴. Notons que cette technologie flexible propose de mesurer l'intensité de la force d'appui. La technologie développée par la société Prime View International Co., (rachetée en 2010 par E-Ink) s'inscrit dans le même esprit²⁵.

- Une technologie développée par Plastic Logic²⁶ qui est une variante de la technologie résistive classique, ici étendue à des surfaces flexibles.

- Une technologie développée par l'Industrial Technology Research Institute (ITRI)²⁷ qui est une variante de la technologie capacitive classique, ici étendue à des surfaces flexibles.

Peu d'informations sont disponibles sur le réel niveau de maturité de ces différentes technologies, mais pour l'instant, aucune de ces technologies n'a émergé à l'échelle industrielle.

B. La technologie *Flexitouch*

I. Principe

En 2010, le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets et la société Nanomade Concept ont imaginé une application innovante des jauges de contrainte à nanoparticules, exploitant leur taille réduite et leur extrême sensibilité. Celle-ci consiste à réaliser des surfaces tactiles flexibles à partir d'une matrice de ces jauges. Cette invention, appelée *Flexitouch*, permet potentiellement d'implémenter une fonction tactile, multipoints et sensible à l'intensité de l'appui sur des afficheurs flexibles existants. Ce concept original a fait l'objet d'un dépôt de brevet commun, entre le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano Objets et la société Nanomade Concept, en France en 2010 avec une extension aux Etats Unis, en Chine et en Europe en 2011²⁸.

La surface tactile *Flexitouch* est constituée d'une matrice à deux dimensions de jauges de contrainte à base de nanoparticules, telles que nous les avons présentées dans les chapitres précédents, sur un film unique de PET, comme le montre le schéma de la Figure 11.

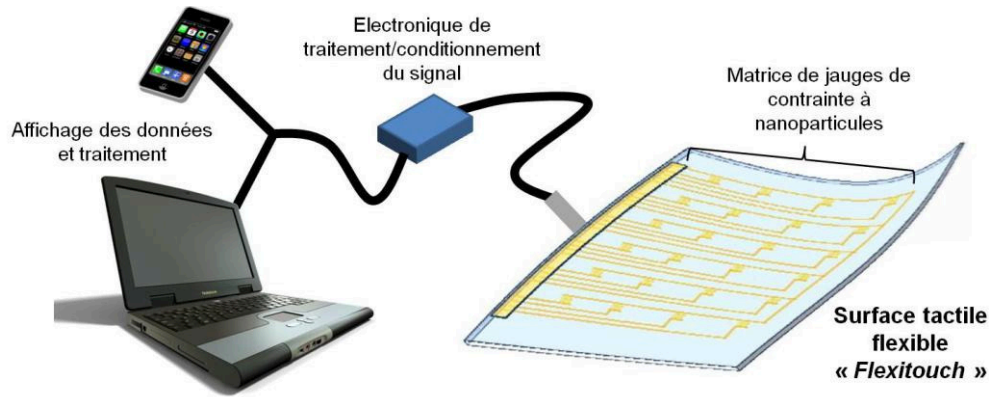


Figure 11 : Schéma de principe de la surface tactile flexible « Flexitouch » constituée d'une matrice de jauges de contrainte élémentaires à nanoparticules

Les jauges de contrainte sont individuellement adressées par l'intermédiaire d'électrodes reliées à un connecteur via des pistes d'adressage. Afin de mesurer les appuis sur la surface, un contrôleur scrute séquentiellement les valeurs de résistance de chacune des jauges et les compare avec les valeurs de la matrice au repos afin de détecter une variation de résistance sur une jauge, la situer et évaluer l'intensité de l'appui.

Au-delà de la localisation planaire (X, Y) de l'appui, les jauges de contrainte permettent a priori de mesurer directement et réellement l'intensité de la force d'appui (Z) par l'intermédiaire de n'importe quel objet de pointage (un doigt, un stylet ou tout autre objet) sur la surface. A l'heure actuelle, seule la technologie de la société Stantum propose une estimation indirecte de la force d'appui par un doigt sur une surface via la mesure de l'aire de contact de l'appui et aucune solution commerciale ne propose une mesure directe de la force d'appui sur la surface. L'ajout de cette 3^{ème} dimension de navigation sur les surfaces tactiles est particulièrement intéressant car elle pourrait, par exemple, permettre d'activer des fonctionnalités comme la modulation de la largeur d'un trait ou de la vitesse de défilement en fonction de l'intensité de la force d'appui. A notre connaissance, cette fonctionnalité n'est pas développée commercialement et pourrait s'imposer dans le futur comme une fonctionnalité standard, au même titre que la fonction « multipoints ».

Notons que l'indépendance de chacune des jauges de contrainte à nanoparticules permet d'être nativement compatible avec une détection multipoints.

Cette technologie ultra-sensible réalisée sur film souple de PET permet d'ajouter la fonction tactile à des écrans rigides ou flexibles.

II. Réalisations

1. Prototype V0

L'objectif de ce premier prototype était de réaliser une preuve de concept fonctionnelle mettant en avant la détection de faibles appuis simultanés sur une surface de la taille d'un écran de Smartphone actuel, d'environ 4 pouces de diagonale. La résolution et la transparence n'ont pas été optimisées pour cette première preuve de concept.

1.1. La surface tactile flexible

1.1.1. Procédé de fabrication

La première version de prototype *Flexitouch* développée était constituée d'un réseau de 8x10 jauges définissant une surface active de 7,5 x 5cm, soit une diagonale d'environ 3,5 pouces, ce qui se rapproche de la taille des écrans de Smartphones actuels.

Afin de réaliser cette première version de prototype de surface tactile, nous avons imaginé un procédé en 3 étapes :

- La préparation du support et la lamination du film transparent de PET,
- L'assemblage des nanoparticules,
- La réalisation des électrodes et des pistes d'adressage et l'encapsulation des jauges.

Afin de réaliser l'assemblage des nanoparticules sur une surface homogène, nous avons décidé de réaliser les électrodes et pistes d'adressage des jauges par photolithographie après l'assemblage des nanoparticules. Pour permettre l'alignement des électrodes et des pistes d'adressage par rapport aux lignes de nanoparticules, nous avons réalisé un gabarit de ces électrodes et pistes d'adressage sur un wafer de silicium. Après lamination du film de PET transparent, le gabarit restait visible. Les nanoparticules ont été déposées sur un film de PET homogène et alignées avec le gabarit présent sur le wafer. Les électrodes et pistes d'adressage des différentes jauges ont ensuite été alignées avec le gabarit avant d'encapsuler la surface tactile et de la délaminer.

(a) Préparation du support rigide et lamination du film de PET

Le gabarit des électrodes et des pistes d'adressage a été réalisé sur un wafer vierge de silicium de 4 pouces par photolithographie, métallisation d'aluminium par pulvérisation cathodique et lift-off.

La Figure 12(a) présente la matrice de 8x10 (largeur x longueur) paires d'électrodes ainsi que les pistes d'adressage réalisées. Les paires d'électrodes de ce prototype sont espacées de 7 mm dans le sens de la longueur et de 3 mm dans le sens de la largeur (Figure 12(b)). Les deux électrodes de chaque paire sont distantes de 50 μm et mesurent 3 mm de long (Figure 12(c)). L'assemblage de lignes de nanoparticules entre chaque paire d'électrodes permettra d'obtenir une jauge.

Dans une volonté de réduire le nombre de contacts, toutes les paires d'électrodes avaient une masse commune et ont été adressées individuellement par la seconde électrode. Une bande de 1,5 x 7,5 cm a été ajoutée pour permettre le regroupement des pistes d'adressage vers un connecteur unique à 80 pistes. Sur la Figure 12(a), le rectangle gris représente la zone de 7,5 x 5 cm de la surface tactile qui est sensible aux appuis.

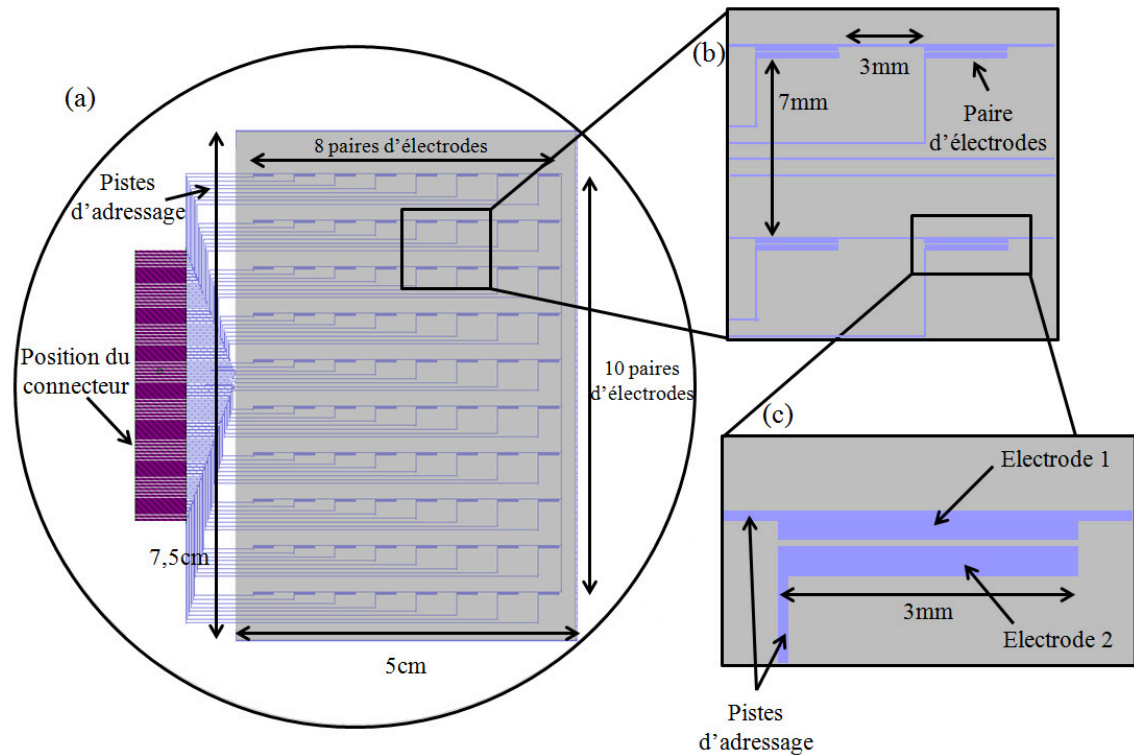


Figure 12 : (a) Schéma du réseau d'électrodes et des pistes d'adressage réalisés sur un wafer de 4 pouces. (b) Agrandissement d'une zone du wafer contenant 4 paires d'électrodes et leur pistes d'adressage. (c) Agrandissement d'une paire d'électrodes distantes de 50 μm . (Photo reproduite avec la permission de Nanomade).

Un film de PET de 125 μm d'épaisseur a ensuite été laminé sur le wafer de silicium comportant le réseau d'électrodes et les pistes d'adressage.

Pour améliorer l'adhérence des nanoparticules au film de PET et éviter que le procédé de photolithographie servant à la réalisation des électrodes endommage les lignes de nanoparticules, nous avons fonctionnalisé la surface du film de PET avant l'assemblage des nanoparticules, par un dépôt en phase liquide d'une monocouche moléculaire de (3-Aminopropyl)triéthoxysilane (APTES).

(b) Assemblage des nanoparticules

L'objectif de cette étape a été de réaliser un réseau de 40 lignes de nanoparticules aligné sur chaque paire d'électrodes du gabarit, visible par transparence, afin de constituer la zone active des 80 jauges sur le film de PET.

Les assemblages ont été réalisés avec des nanoparticules d'or de 15 nm protégées par des ligands TDSP, par la technique de S&G-CSA présentée au chapitre II, avec une température de substrat de 25°C, une vitesse de translation de 50 $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ et un temps d'attente de 30s. Afin d'optimiser le temps de réalisation d'une surface tactile de 80 jauges, nous avons réalisé en parallèle les zones actives de 10 jauges. Pour cela, nous avons utilisé une lame de verre de 7 cm de long pour réaliser 40 lignes de 7 cm de long couvrant la zone active de 10 jauges alignées (Figure 13). Le temps nécessaire à la réalisation d'un groupe de 10 jauges et donc le même que le temps nécessaire à la réalisation d'une seule jauge. Cette étape a été répétée 8 fois afin de couvrir les 8 groupes de 10 jauges.

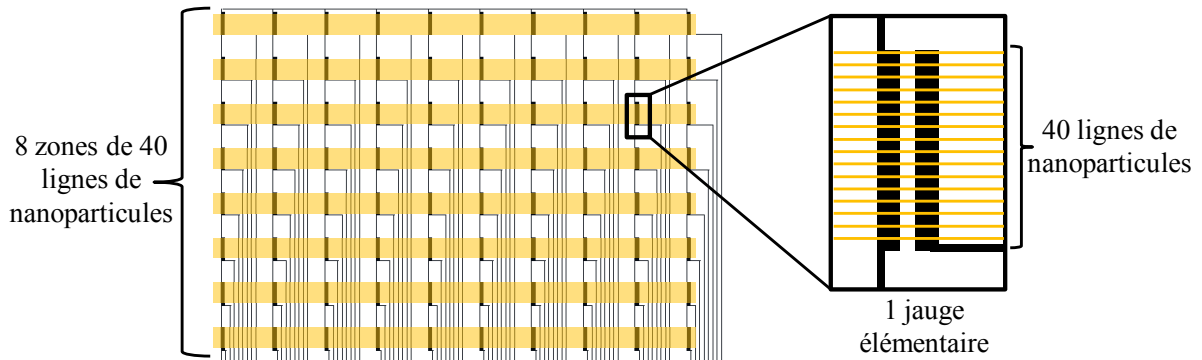


Figure 13 : Schéma de principe mettant en évidence les 8 zones de 40 lignes de nanoparticules par rapport aux électrodes et pistes d'adressage.

Le temps de réalisation des 40 lignes multicouches de nanoparticules d'or de 15 nm a été d'environ 25-30 minutes. Le temps de réalisation de l'assemblage des 8 groupes de 10 jauges d'une telle surface tactile a été d'environ 4 à 5 heures.

La Figure 14 montre les 8 zones de 40 lignes de nanoparticules d'or, chacune constituant la zone active de 10 jauges de contrainte. Notons que la méthode du S&G-SCA nous a permis de parfaitement aligner les lignes de nanoparticules avec le gabarit des électrodes et pistes d'adressage sur silicium visible par transparence à travers le film de PET.

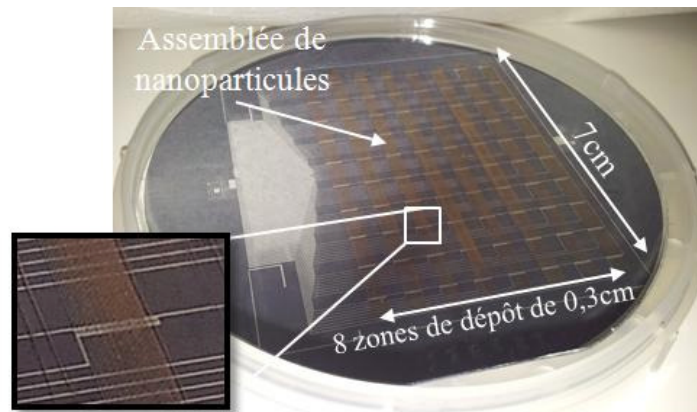


Figure 14 : Photographie d'un assemblage de nanoparticules d'or de 15 nm sur un substrat de PET laminé sur un wafer de silicium de 4 pouces permettant de réaliser les zones actives de 80 jauges.

Les nanoparticules sur le substrat ne constituant pas la zone active des jauges de contrainte ont été enlevées par nettoyage mécanique afin d'optimiser la transparence globale de la surface tactile. Le schéma de principe de cette étape est illustré par la Figure 15. Pour rappel, à cette étape la surface du film de PET ne comportait que les lignes de nanoparticules, les motifs d'électrodes et de pistes d'adressage étaient visibles par transparence à travers le film de PET.

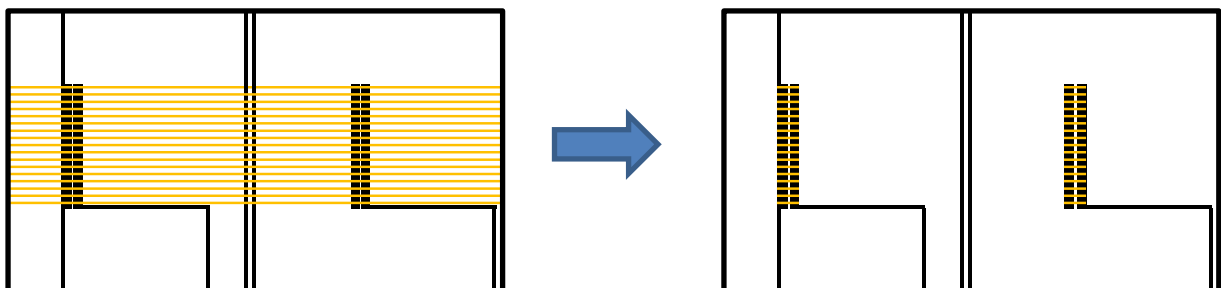


Figure 15: Principe de nettoyage des nanoparticules ne constituant pas la zone active des jauges de contrainte.

(c) *Adressage électrique et encapsulation*

Cette étape essentielle a consisté à réaliser les électrodes et les pistes d'adressage, identiques au gabarit réalisé sur le wafer de silicium à l'étape précédente (B.II.1.1.1(a)), sur le film de PET contenant les lignes de nanoparticules.

Les électrodes et pistes d'adressage ont été réalisées par photolithographie UV, alignées sur le gabarit réalisé sur le wafer de silicium. Pour cela, le film de PET et les lignes de nanoparticules ont été recouverts d'une résine négative type SU-8 puis cette dernière a été exposée à un rayonnement UV pour être réticulée sur toute la surface excepté au niveau des électrodes et pistes d'adressage où elle a été enlevée grâce à un développeur. Le dépôt d'une couche d'or de 200 nm sur la résine structurée a été réalisé par pulvérisation cathodique. Finalement, le retrait de la résine polymérisée par lift-off nous a permis de ne conserver que les électrodes et pistes d'adressage en or des 80 jauges de contrainte.

En raisonnant sur les pistes les plus longues, la résistance maximale constante ajoutée à la résistance de chaque jauge due aux pistes d'adressage en or était de 320 Ohm. Cette valeur était négligeable par rapport aux valeurs de résistance des jauges de contrainte mesurées jusqu'alors, de l'ordre de grandeur du MOhm.

Nous avons ensuite déposé par spin coating une couche d'un matériau solgel permettant d'encapsuler les jauges à nanoparticules. La dernière étape du procédé a consisté à délaminer le film de PET du wafer de silicium et à le découper aux dimensions finales : 7,5 x 6,5 cm.

1.1.2. Résultats

La Figure 16 montre le premier prototype de surface tactile souple *Flexitouch* finalisé, relié à une nappe de connexion souple par l'intermédiaire d'un connecteur de type Zero Insertion Force (ZIF) à 80 contacts sur la Figure 16(a).

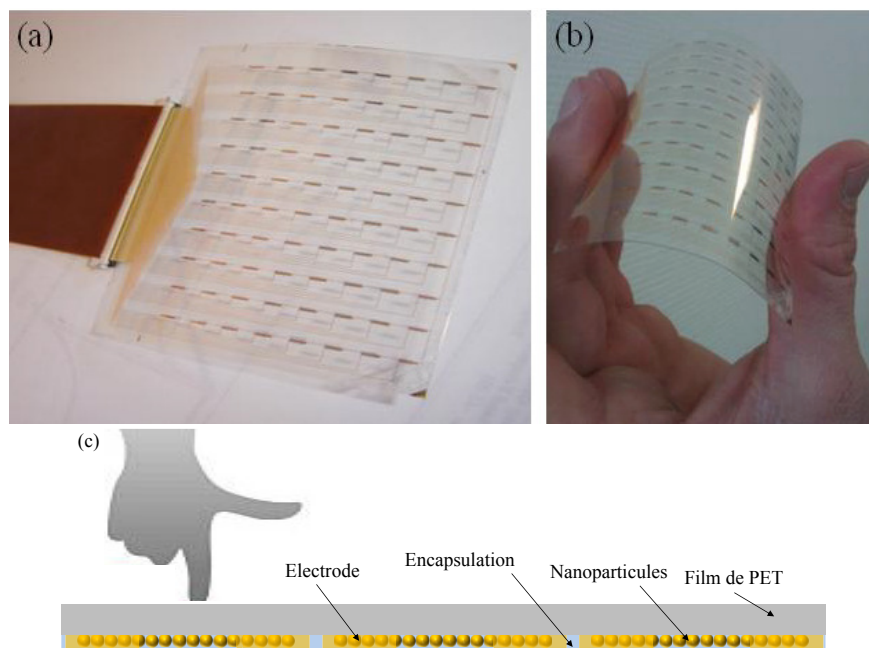


Figure 16 : (a) et (b) Photographies du prototype *Flexitouch* V0 constitué de 80 jauges de contrainte. (Photo reproduite avec la permission de Nanomade) (c) Schéma de 3 jauges de contrainte constituant une surface tactile souple *Flexitouch*.

Cette première version de surface tactile flexible *Flexitouch* s'est avérée robuste grâce à l'utilisation d'un film souple de PET et à la couche d'encapsulation permettant une protection mécanique des jauges à nanoparticules. La Figure 16(c) montre que les jauges à nanoparticules sont protégées des appuis par le film de PET. Autrement dit, les appuis se font du côté vierge du film de PET et non pas du côté où les nanoparticules sont assemblées. Les jauges de contrainte sont ainsi sollicitées en traction lors des appuis.

Plusieurs exemplaires de ce prototype ont été réalisés. La Figure 17 présente les valeurs des résistances de chacune des jauges sur l'un d'eux. Les résistances sont comprises entre 0,13 MOhm et 26,9 MOhm et la valeur moyenne est de 1,40 MOhm. L'écart type de ces valeurs de résistance est de 3,18. Notons que la dispersion des résistances est relativement faible, seulement 7 jauges sur les 80 ont une résistance 2 fois supérieure à la moyenne et 72% des jauges sont situées à plus ou moins 1 MOhm de la valeur moyenne.

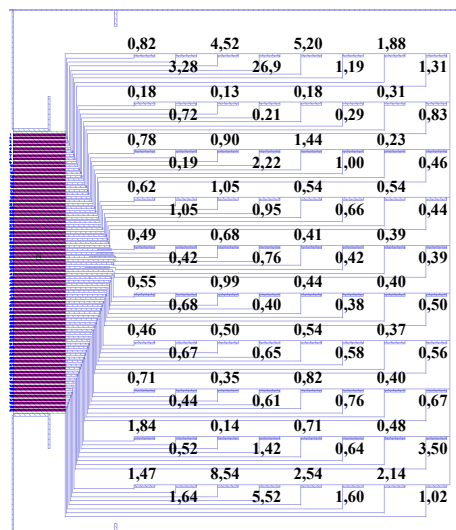


Figure 17 : Valeur des résistances typiques en MOhm d'une preuve de concept *Flexitouch* V0.

Cette première version de surface tactile flexible ne permettait pas d'atteindre les spécifications industrielles en terme de transparence (environ 85% de transmission optique) et de résolution (environ une jauge tous les 2 mm) mais permettait de réaliser une preuve de concept fonctionnelle probante.

1.2. L'électronique de lecture et programme d'affichage

Afin d'acquérir les variations de résistance des 80 jauges de contrainte sur la surface tactile, nous avons réalisé une carte électronique (Figure 18 insert) connectée à la surface tactile par une nappe de connexion souple. Cette carte utilise un microcontrôleur qui commande la mesure dynamique de la résistance de chaque jauge de contrainte via un amplificateur opérationnel d'instrumentation faible bruit en configuration non inverseur et un multiplexeur permettant de positionner la mesure sur l'une des 80 jauges à mesurer (Figure 18).

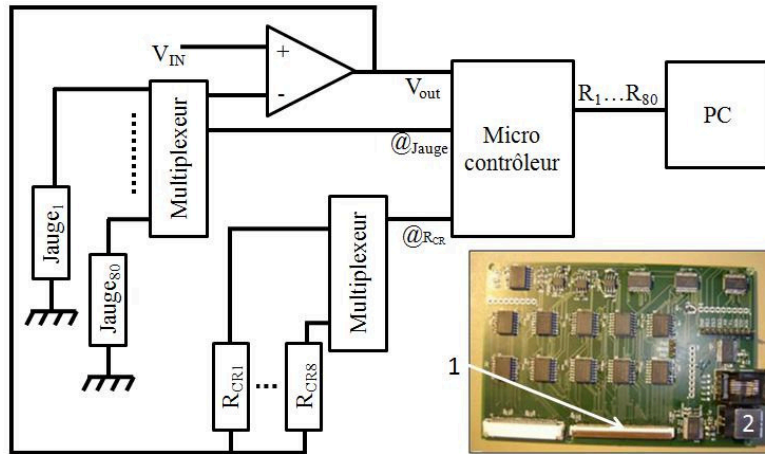


Figure 18 : Schéma du circuit de la carte électronique permettant la lecture des 80 jauges sur les surfaces tactiles *Flexitouch*. En insert, une photographie globale de la carte électronique où l'on distingue le module de connexion vers la surface tactile (1) et la liaison USB vers le PC de contrôle (2).

Pour compenser la dispersion des résistances d'une jauge à l'autre, la carte inclut des résistances de contre réaction de valeurs différentes, permettant ainsi d'ajuster le calibre de la mesure sans saturer les amplificateurs. Pour cette première version, le réglage des résistances par rapport aux jauges se fait manuellement en début d'acquisition. La carte permet de fixer le temps d'établissement de la mesure (1 ms par défaut) et le temps d'attente entre le changement de voie du multiplexeur des jauges et le début de la mesure (1 ms par défaut). Il est également possible de choisir un nombre d'échantillons mesurés pour le calcul d'une valeur moyenne. Par exemple, pour les paramètres suivants : 5 points de mesure par jauge et les autres paramètres par défaut, il faut 103 ms pour mesurer les 80 jauges, soit une fréquence de rafraichissement de la surface tactile de 9,7 Hz.

Afin de visualiser les appuis sur la surface tactile, une interface graphique a été réalisée avec le logiciel Labview retraçant dynamiquement les variations de résistance des jauges en fonction de leur position sur la surface, grâce à deux graphes avec une échelle de couleurs et une représentation en 3D. Ce programme calcule la variation de résistance dynamique de chaque jauge par rapport à sa résistance à vide puis affiche cette variation sur l'axe vertical des graphes. Outre la mesure de force d'appui ponctuelle, la flexibilité du substrat peut être évaluée et représentée sur l'interface graphique. Enfin, grâce à une interpolation du premier ordre avec un nombre de points choisi, la résolution de la surface tactile a été améliorée logiquement jusqu'à un facteur 6,5 et nous a permis d'obtenir un lissage de la surface tactile représentée sur le graphe des Figure 19 (a) et (b).

Sur la Figure 19, on observe la possibilité d'activer les zones touchées avec des stylets et la possibilité de détecter simultanément plusieurs appuis avec différentes intensités. Notons qu'une interaction avec le doigt directement ou tout autre objet est également possible.

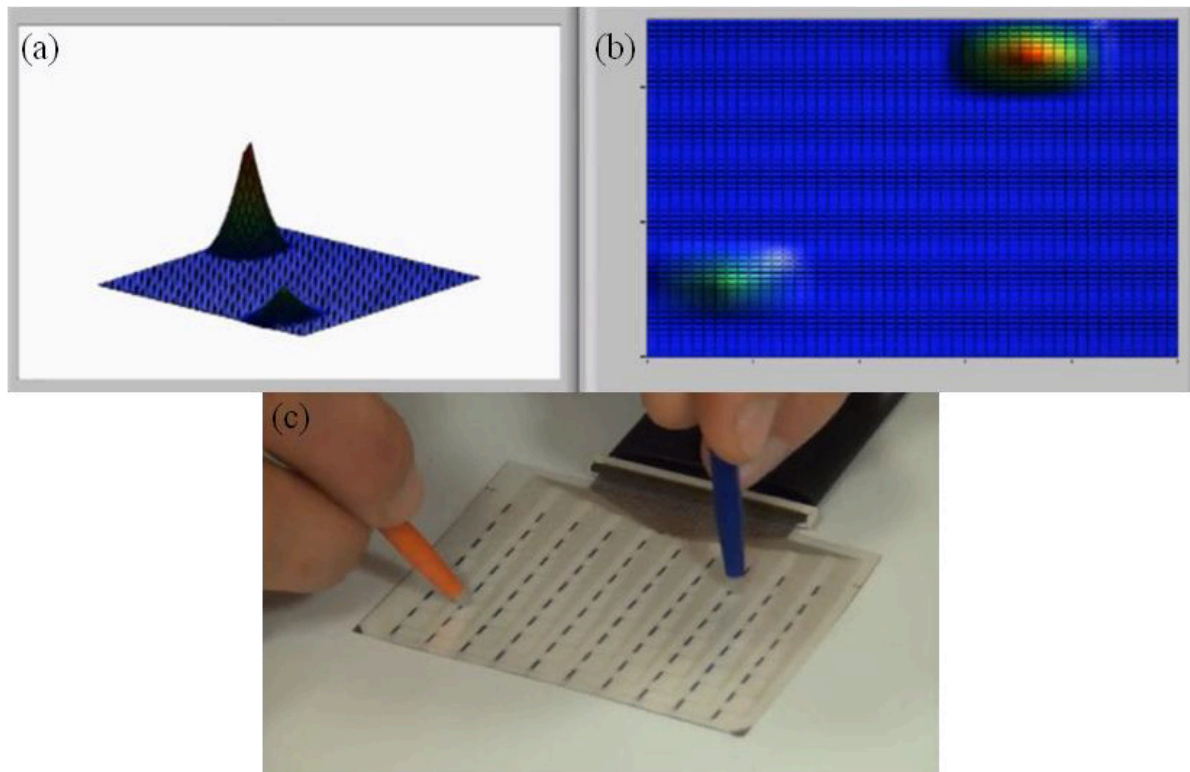


Figure 19 : Visualisation 3D (a) et 2D (b) dynamique de l'acquisition des variations de résistance de (c) la surface tactile *Flexitouch* via une interface graphique réalisée avec le logiciel Labview.

Nous avons pu mettre en évidence la limite de détection de ces jauges ultra-sensibles en appliquant des poids de faible valeur sur les jauges. L'extrême sensibilité de ces jauges de contrainte nous a permis d'estimer une force de détection entre 10 et 15 g en observant un signal environ deux fois supérieur au bruit de mesure. Cette force correspond à l'appui léger d'un doigt sur une surface.

Finalement, cette première version de prototype flexible permet de localiser un appui en situant la jauge déformée par rapport à une position de repos de la surface et de mesurer la force de cet appui en mesurant la variation relative de la résistance de la jauge par rapport à sa valeur à vide. Chaque jauge étant indépendante, la fonctionnalité multipoints est nativement possible avec cette technologie tout comme l'utilisation de n'importe quel mode d'interaction.

2. Vers un prototype V1 transparent

L'objectif des prototypes V0 a été de faire une démonstration de la preuve de concept, sans se soucier de la transparence de la surface. Nous avons donc utilisé des nanoparticules d'or, des électrodes et pistes d'adressage en or. Dans la mesure où l'on désire à terme implémenter ces surfaces tactiles sur des afficheurs souples, il est nécessaire que celles-ci présentent une transparence globale de l'ordre de 80% minimum.

Les électrodes et les pistes en or occupent environ 8% de la surface sensible totale du prototype V0 tandis que les 80 zones actives composées chacune d'un réseau de 40 lignes de nanoparticules représentent 0,3% de la surface sensible totale du prototype. Nous avons donc dans un premier temps cherché à remplacer le matériau utilisé pour réaliser les électrodes et pistes d'adressage avant de changer le matériau constituant les nanoparticules.

2.1. Electrodes en ITO

Nous avons choisi l'oxyde d'indium-étain (Indium Tin Oxide, ITO) pour remplacer l'or pour la réalisation des électrodes et pistes d'adressage, car c'est un oxyde conducteur transparent couramment utilisé en microélectronique (A.I).

Nous avons utilisé des films souples commerciaux de PET de 125 μm recouverts sur toute leur surface d'une couche d'ITO de 100 nm. Les courbes de la Figure 20 comparent la transmission optique, dans le domaine visible, d'un film de PET vierge de 125 μm d'épaisseur (1) et d'un film de PET recouvert d'une couche d'ITO de 100 nm (2). Nous avons estimé par soustraction la transmission optique de la couche d'ITO seule (3). Le film de PET recouvert d'ITO présente une transmission optique entre 81% et 85% dans le domaine visible, sachant que l'absorption entre 15% et 19% est majoritairement due au film de PET qui est environ 1000 fois plus épais que la couche d'ITO.

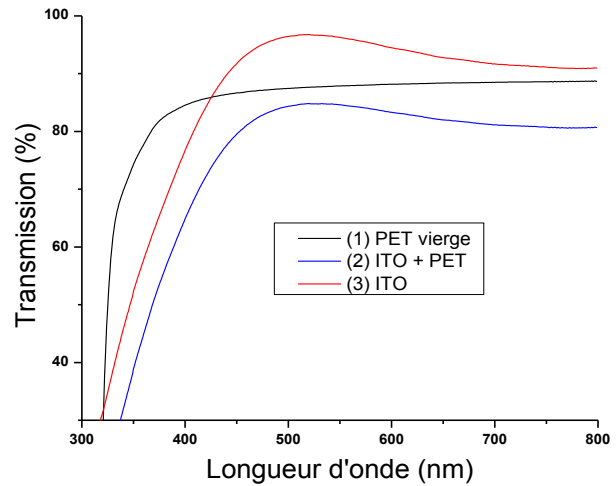


Figure 20 : (a) (b) Courbe de transmission optique (1) d'un film de PET de 125 μm vierge, (2) d'un film de PET de 125 μm recouvert d'une couche d'ITO de 100 nm et (3) d'une couche d'ITO de 100 nm.

A la différence de la couche d'or déposée sur une résine structurée (B.II.1.1.1(c)), la couche d'ITO homogène a été protégée par une résine structurée par photolithographie et gravée par gravure chimique. Ce procédé nous a permis de définir les pistes d'adressage et les électrodes de la Figure 12. Une couche d'or a été ajoutée au niveau du connecteur pour améliorer le contact. La Figure 21 montre un exemple d'électrodes en ITO réalisées sur film souple de PET.

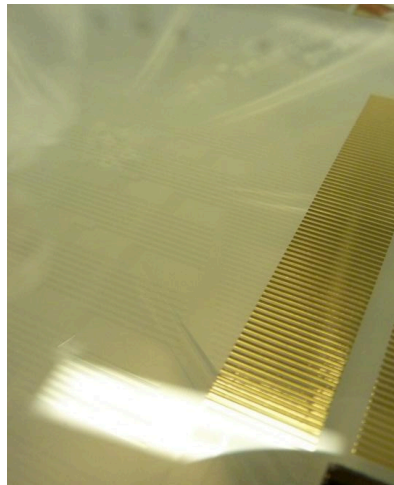


Figure 21 : Exemple d'électrodes en ITO réalisées sur un film souple de PET/ITO par photolithographie et gravure chimique. (Photo reproduite avec la permission de Nanomade).

La résistivité des films commerciaux d'ITO est près de 400 fois plus élevée qu'un film d'or massif de 200 nm utilisés pour la première version de prototype V0. En raisonnant sur les pistes les plus longues, la résistance maximale constante ajoutée à la résistance de chaque jauge due aux pistes

en ITO est de 133 kOhm. Cette résistance étant égale à la résistance la plus faible et un ordre de grandeur inférieure à la résistance moyenne typique d'un prototype V0 (B.II.1.1.2), la réalisation des pistes et électrodes en ITO ne sont a priori pas problématiques pour la lecture de la variation de résistance des jauges de contrainte.

2.2. Nanoparticules d'ITO

Les nanoparticules colloïdales utilisées pour réaliser la zone active des jauges transparentes devaient remplir le cahier des charges fixé au chapitre II et être aussi transparentes que possible une fois assemblées. Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés aux nanoparticules d'ITO.

Les nanoparticules d'ITO sont généralement utilisées dans la littérature pour réaliser des films minces conducteurs transparents. Ces films sont obtenus après dépôt, généralement par spin coating, des nanoparticules qui sont recuites à des température proches de 300°C³² ou comprimées³⁰. Lee *et al.*³² ont étudié l'influence de la quantité d'étain ajoutée lors de la synthèse et de l'épaisseur du dépôt de nanoparticules sur la conductivité et la transmission optique des films d'ITO. Ils ont atteint une résistivité de $5,2 \cdot 10^{-3}$ Ohm.cm et une transmission optique du film de 93% pour une épaisseur de 146 nm après recuit à 300°C pendant 6h et un dopage avec 10% d'étain. Un pourcentage d'étain compris entre 5% et 10% est généralement utilisé pour réaliser des films les plus conducteurs possible. Un compromis est donc à trouver entre la conductivité des films et leur transparence en jouant sur l'épaisseur des dépôts et le dopage avec l'étain.

Les nanoparticules d'ITO disponibles dans le commerce sont généralement synthétisées par une voie sol gel^{29,30} et présentées sous forme de poudre agglomérée en suspension³¹. La forte dispersion en taille de ces suspensions incompatible avec le procédé d'assemblage et la volonté de contrôler la composition des suspensions colloïdales nous ont conduits à synthétiser nous-mêmes les nanoparticules d'ITO.

2.2.1. Synthèse des nanoparticules d'ITO

Sangeetha Neralagatta, post-doctorante dans l'équipe *Nanotech* a mis au point, en interaction avec l'équipe *Nanostructures et Chimie Organométallique* du laboratoire dirigée par Guillaume Viau, une synthèse de nanoparticules d'ITO proche des protocoles présentés dans la littérature. Les nanoparticules d'ITO ont été synthétisées à partir de la décomposition thermique^{32,33,34} d'oléates d'indium et d'étain à 300°C sous une atmosphère d'argon. Les oléates ont été obtenus à partir de la réaction de triacétate d'indium ($\text{In}(\text{OAc})_3$), de diacétate d'étain ($\text{Sn}(\text{OAc})_2$) et d'acide oléique ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) à 110°C, sous vide, dans l'octadécène. L'injection d'oleylamine ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) dans la solution produisant de l'eau *in situ*, a permis la décomposition des oléates et la formation des nanoparticules d'oxyde. La formation des nanoparticules était indiquée par le changement de couleur de la suspension de jaune pâle à une couleur bleue-verte. Finalement un murissement d'Ostwald a été réalisé à 300°C pour faire croître les nanoparticules. Ce protocole a donné lieu à des nanoparticules d'ITO protégées par des molécules d'oléates.

La Figure 22(a) présente un cliché de microscopie électronique en transmission typique des particules ainsi obtenues. La taille moyenne des nanoparticules estimée à partir de tels clichés est de 9,1 nm avec une dispersion de 16% (Figure 22(b)).

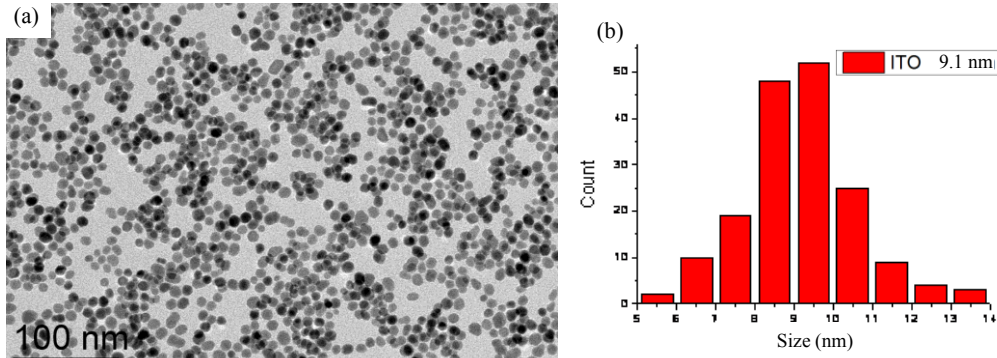


Figure 22 : (a) Clichés de MET et (b) histogramme de taille associé des nanoparticules d'ITO de $9,1 \pm 1,4$ nm (Disp. :16%) protégées par des ligands oléates.

Pour améliorer la conductivité des lignes de nanoparticules d'ITO sans avoir recours à un recuit thermique qui aurait été réhibitoire pour les substrats souples utilisés, nous avons optimisé le dopage des nanoparticules d'oxyde d'indium avec l'étain (7% molaire d'étain par rapport à l'indium) et remplacé les ligands d'oléates par des ligands de même nature plus courts, les butanoates (4 carbones au lieu de 18). Après précipitation des nanoparticules, celles-ci ont été redispersées dans du toluène. La suspension colloïdale obtenue était de couleur bleu-verte claire.

La Figure 23(a) présente un cliché de microscopie électronique en transmission typique des particules ainsi obtenues. La taille moyenne des nanoparticules estimée à partir de tels clichés est de 10,5 nm avec une dispersion de 22% (Figure 23(b)).

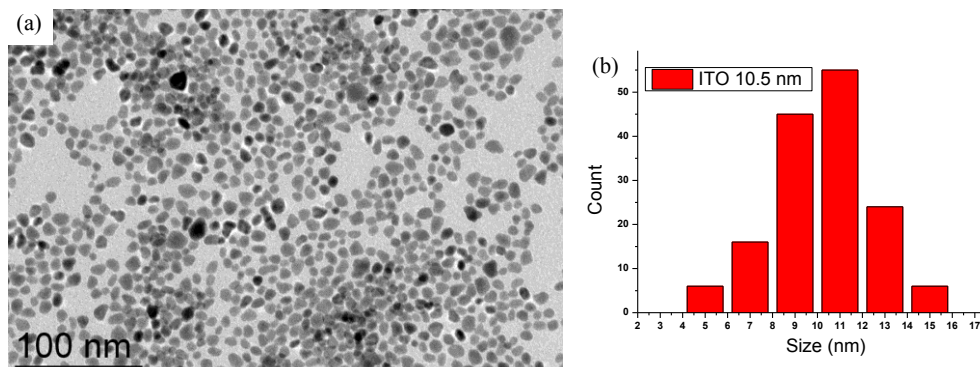


Figure 23 : (a) Clichés de MET et (b) histogramme de taille associé des nanoparticules d'ITO de $10,5 \pm 2,3$ nm (Disp. :22%) protégées par des ligands butanoate.

2.2.2. Assemblage des nanoparticules d'ITO par S&G-CSA

Contrairement aux nanoparticules colloïdales en suspension aqueuse, l'assemblage convectif de nanoparticules en suspension dans un solvant organique comme le toluène a été très peu étudié^{35,36}. D'après le procédé d'assemblage convectif présenté au chapitre II, l'utilisation de suspensions colloïdales dans le toluène peut influencer certains paramètres du procédé. En effet, le toluène mouille le film de PET ou le silicium plus que l'eau et l'évaporation du toluène est plus rapide que celle de l'eau. Néanmoins, Lee *et al.*³⁵ ont montré la possibilité de réaliser de très fines lignes de nanoparticules de CdSe en suspension dans un mélange de toluène et cyclohexane par une méthode équivalente au S&G-CSA. Le temps d'attente pour la réalisation des lignes était aussi court que 0,05s pour réaliser des lignes très fines de 200 nm de large sur substrat de silicium³⁵.

Nous avons réalisé des assemblages de nanoparticules d'ITO par S&G-CSA sur des substrats de PET et de silicium en contrôlant la température du substrat, qui régule le taux d'évaporation du solvant, le temps d'attente, directement proportionnel à la quantité de nanoparticules déposées sur le substrat, et la vitesse de translation. Notons que le traitement de la surface par UV ozone ne s'est pas révélé avoir d'influence sur le mouillage du toluène sur les substrats de silicium et de PET. La Figure 24 présente des images de microscopie optique d'un réseau de lignes de nanoparticules d'ITO sur un film de PET et sur silicium. Le caractère transparent des nanoparticules et du film de PET ne permettent pas d'observer facilement les lignes de nanoparticules par microscopie optique comme on peut le voir sur la Figure 24(a).

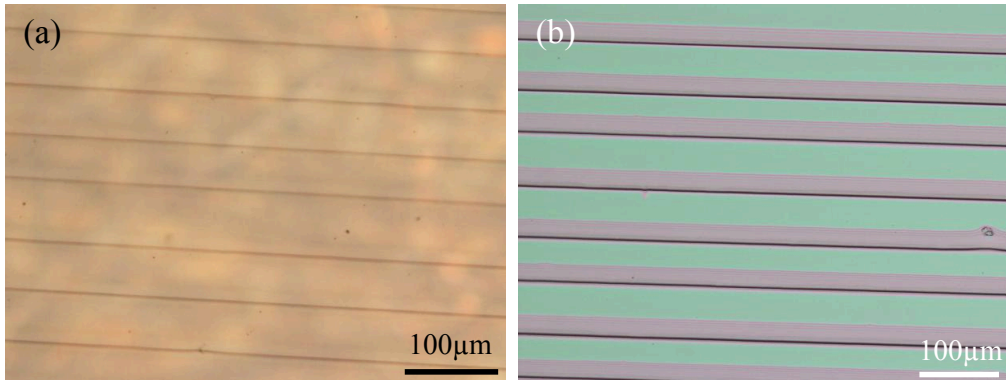


Figure 24 : Image de microscopie optique de lignes de nanoparticules d'ITO déposées par S&C-CSA sur (a) un film de PET et (b) sur un substrat de Silicium.

Les assemblages de nanoparticules d'ITO ont été réalisés avec une température de substrat de 20°C, ce qui correspond à la partie basse de la gamme de température utilisée pour l'assemblage de nanoparticules d'or, spécialement pour des diamètres proches de 10 nm. Nous avons utilisé une température relativement faible afin de diminuer la vitesse d'évaporation du solvant.

La mouillabilité élevée du toluène sur les substrats utilisés nous a contraint à traduire la goutte de suspension colloïdale d'environ 100 µm minimum, à une vitesse de 50 µm.s⁻¹, entre deux lignes consécutives afin d'autoriser le décrochement de ménisque et la formation de lignes d'espacement contrôlé. Une translation de la goutte sur une distance plus faible a entraîné la formation d'un plan de nanoparticules d'épaisseur variable et incontrôlée. Notons que cette translation participait à la tension du ménisque et le déplacement de celui-ci sur le substrat entraînant une distance entre deux lignes consécutives d'environ 50 µm. Ce comportement est sensiblement différent des suspensions aqueuses colloïdales pour lesquelles il est possible de déplacer le ménisque sur des distances aussi faibles que 10 µm environ tout en contrôlant la géométrie des lignes de nanoparticules.

2.2.3. Caractérisation morphologiques des lignes de nanoparticules

Des mesures comparatives de microscopie à force atomique ont montré que la géométrie des assemblages sur silicium et sur PET était sensiblement équivalente. La Figure 25 présente une image typique vue de dessus par AFM et la section associée d'une ligne de nanoparticules d'ITO, de 60 µm de large et environ 750 nm de haut, soit environ 80 couches de haut.

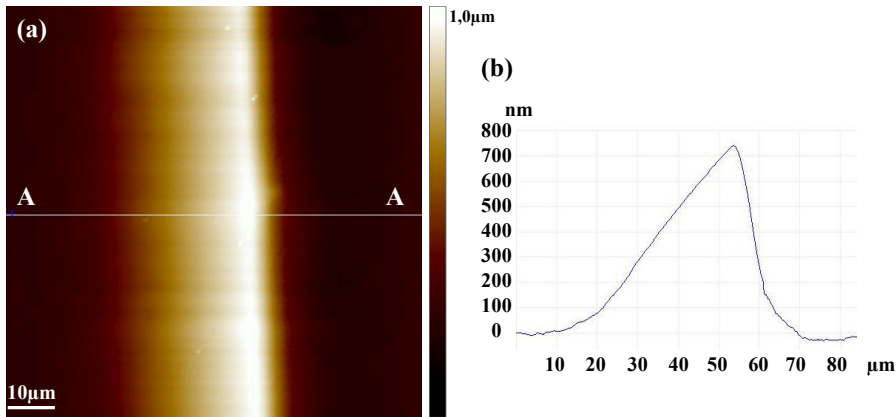


Figure 25 : (a) Image de microscopie à force atomique d'une ligne de nanoparticules d'ITO sur un substrat de PET (b) Section de la ligne de nanoparticules d'ITO de l'image (a) suivant l'axe AA.

La section triangulaire des lignes de nanoparticules d'ITO est due au déplacement du ménisque de la suspension colloïdale sur la surface de la gauche vers la droite sur cette image. L'épaisseur beaucoup plus élevée des lignes de nanoparticules d'ITO, comparativement aux nanoparticules d'or en suspension aqueuse assemblées par la même méthode, s'explique par la vitesse d'évaporation du solvant beaucoup plus grande dans le cas du toluène. Cette vitesse d'évaporation plus élevée favorise une forte accumulation des nanoparticules à proximité du ménisque et entraîne donc l'assemblage d'une grande quantité de nanoparticules sur le substrat lors du décrochement du ménisque.

Nous avons clairement mis en évidence une augmentation de la vitesse de réalisation des lignes de nanoparticules par assemblage convectif avec des nanoparticules en suspension dans le toluène. En effet, pour une vitesse de translation donnée, le temps d'attente nécessaire à la réalisation des lignes présentées précédemment est d'environ 10 à 15s contre 30s d'attente pour des lignes multicouches de nanoparticules d'or d'environ 80 nm d'épaisseur maximale. La réalisation d'un prototype *Flexitouch* avec ce type de nanoparticules pourrait être divisée par 2 à 3 par rapport au prototype V0, soit moins de 2h pour réaliser l'étape d'assemblage des nanoparticules.

Nous avons montré dans le cas des nanoparticules d'or qu'une augmentation du taux d'évaporation conduisait à une perte de compacité des nanoparticules au sein des lignes. Nous avons donc étudié la densité des nanoparticules d'ITO au sein des lignes. Le cliché de microscopie électronique à balayage de la Figure 26(a) révèle un assemblage dense des nanoparticules au sein de ces lignes épaisses sans pour autant montrer une organisation particulière des nanoparticules.

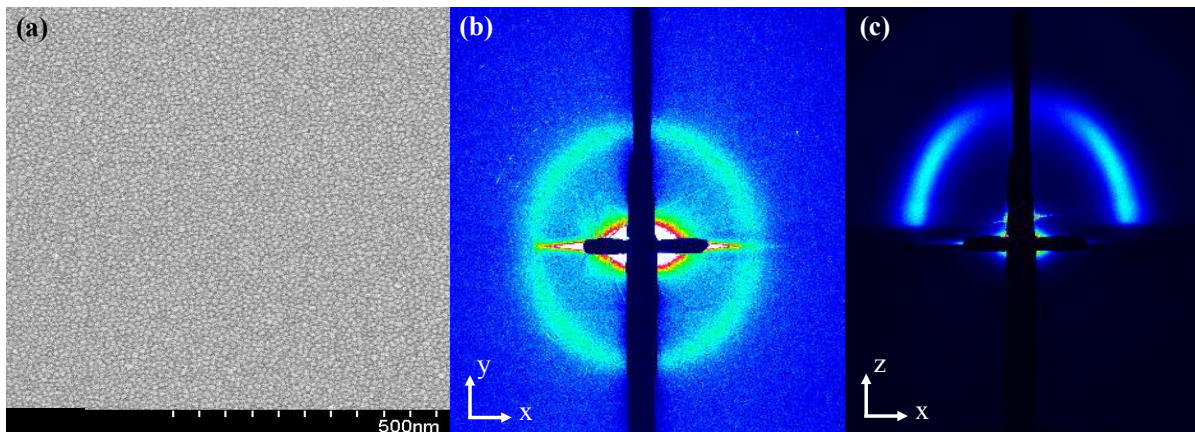


Figure 26 : (a) Image de microscopie électronique à balayage d'un assemblage de nanoparticules d'ITO sur un substrat de Silicium. (b) Cliché de diffusion en incidence transverse typique de lignes de nanoparticules d'ITO réalisées par assemblage convectif sur une surface de Silicium. (c) Cliché de diffusion des mêmes lignes de nanoparticules d'ITO en incidence rasante.

Afin de compléter les observations de microscopie électronique à balayage, des mesures de diffraction de rayons X aux petits angles ont également été réalisées sur des lignes de nanoparticules d'ITO, protégées par des oléates, sur substrat de silicium. La Figure 26(b) montre un cliché de diffraction de rayons X aux petits angles de lignes de nanoparticules d'ITO sur substrat de silicium en incidence transverse (Chapitre III C). Ces mesures de diffusion nous ont permis d'évaluer la distance centre à centre des nanoparticules à 8,57 nm, pour des nanoparticules dont le diamètre a été évalué à 9 nm par microscopie électronique en transmission, ce qui reste cohérent.

Des mesures de diffusion en incidence rasante ont également été réalisées et un cliché typique est présenté sur la Figure 26(c). On observe une diffusion sous forme d'un demi-ovale. Ce résultat confirme que les lignes de nanoparticules sont épaisses et peu organisées, contrairement aux lignes de nanoparticules d'or qui montrent des tâches de diffraction quasi-verticales et non des demi-ovales en incidence rasante (Chapitre III C).

Le calcul de la dispersion moyenne de la distance entre nanoparticules à partir de la largeur des pics d'après l'équation (III – 30) nous donne $\Delta\psi = 2,14$ nm, ce qui correspond à environ 23% du diamètre des nanoparticules, soit une valeur légèrement supérieure à la dispersion en taille des nanoparticules (16%). Ce résultat montre que la dispersion de la distance centre à centre est due en partie à la dispersion en taille des nanoparticules et en partie à l'assemblage des nanoparticules, légèrement moins bon que pour les nanoparticules d'or.

2.2.4. Caractérisation de la transparence des lignes

La Figure 27 montre que la transmission globale des lignes de nanoparticules d'ITO sur un film de PET de $125\mu\text{m}$ (2) est supérieure à 82% dans le domaine visible et la majorité de l'absorption est due au film de PET de $125\mu\text{m}$ (1) et non pas aux lignes de nanoparticules d'ITO d'environ $1\mu\text{m}$ de haut. A titre de comparaison, nous avons évalué la transmission optique de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm d'environ 50 nm d'épaisseur avec une périodicité des lignes d'or équivalente aux lignes d'ITO. La courbe (4) de la Figure 27 montre que dans ce cas, la transmission se situe entre 70% et 75% dans le domaine visible. La transmission optique plus faible des lignes de nanoparticules d'or malgré une épaisseur environ 8 fois plus faible justifie complètement l'utilisation de nanoparticules d'ITO en remplacement des nanoparticules d'or afin d'obtenir une meilleure transparence de la zone active des jauges de contrainte.

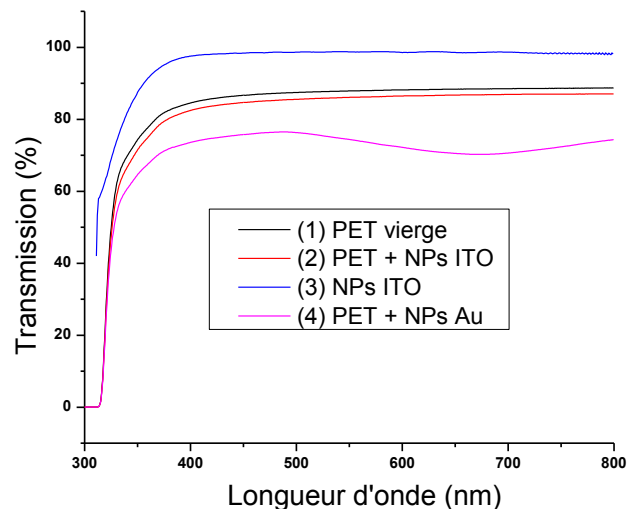


Figure 27 : Courbe de transmission optique (1) d'un film de PET de $125\mu\text{m}$ vierge, (2) de lignes de nanoparticules d'ITO sur un substrat de PET et (3) de lignes de nanoparticules d'ITO après déduction de l'absorbance du substrat de PET. La courbe (4) présente la transmission optique de lignes de nanoparticules d'or de 15 nm sur un substrat de PET de $125\mu\text{m}$.

2.2.5. Caractérisation électriques à basse température des lignes de nanoparticules d'ITO

Nous avons réalisé des caractéristiques I(V) sur des lignes de nanoparticules d'ITO en fonction de la température. Afin de s'affranchir du comportement du film de PET dans une large gamme de température, nous avons réalisé les lignes de nanoparticules sur des substrats de silicium avec la méthode du S&G-CSA. Les électrodes ont été réalisées avec la méthode présentée au chapitre II.C par le dépôt d'une couche d'or à travers un masque stencil. Les substrats de silicium ont été recouverts d'un oxyde thermique de silicium de 1 μm pour prévenir toute fuite du courant par le substrat de silicium plutôt que le passage de celui-ci dans les lignes de nanoparticules. La Figure 28(a) présente les caractéristiques I(V) en fonction de la température ; on observe qu'elles sont linéaires entre -1V et 1V. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer la résistance des lignes de nanoparticules pour différentes températures.

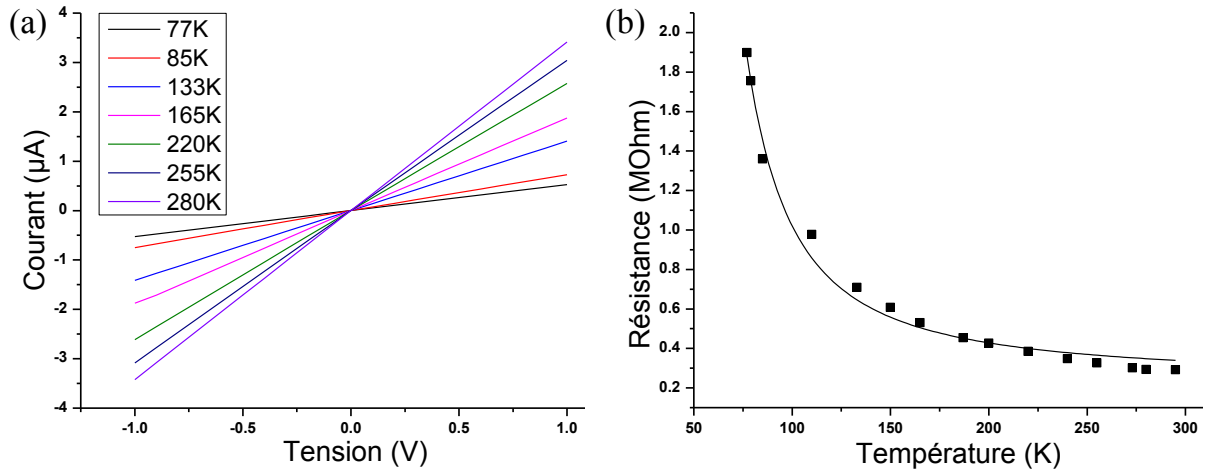


Figure 28 : (a) Caractéristiques I(V) de lignes de nanoparticules d'ITO protégées par des ligands de butanoate à différentes températures comprises entre 77 K et 280 K sur substrat de silicium. (b) Evolution de la résistance des lignes de nanoparticules d'ITO en fonction de la température.

La Figure 28(b) montre que la résistance augmente exponentiellement lorsque la température diminue, ce qui est caractéristique d'un comportement non métallique des lignes de nanoparticules.

L'allure de la courbe suggère une conduction tunnel entre les nanoparticules. Nous avons donc ajusté les données expérimentales avec l'équation présentée au chapitre précédent :

$$R = \frac{L_{np}}{NWH} \cdot \Psi \cdot R_e \cdot e^{\beta d} \cdot R_{Ec} \quad (\text{IV} - 2)$$

Avec:

$$R_{Ec} = \frac{(1 - e^{E_c/kT})^2}{1 - (1 - E_c/kT)e^{E_c/kT}} \quad (\text{IV} - 3)$$

On rappelle que L_{np} est la longueur des lignes de nanoparticules (ou distance inter-électrodes), W la largeur des lignes de nanoparticules, H l'épaisseur moyenne des lignes de nanoparticules, N le nombre de lignes de nanoparticules entre les deux électrodes, d la distance entre deux nanoparticules et Ψ la distance centre à centre des nanoparticules. R_e est un terme de résistance dépendant de la nature des nanoparticules et indépendante de la température et de la nature des ligands. β est le paramètre de décroissance du courant tunnel dans les molécules de liaison entre les nanoparticules. Le dernier terme

R_{Ec} dépend des phénomènes de conduction thermiquement activés dans les lignes de nanoparticules avec E_c l'énergie de chargement, k la constante de Boltzmann et T la température. C'est seulement ce dernier paramètre, R_{Ec} , qui dépend de la température. Ainsi la courbure des points de mesure nous a permis d'extraire de manière non équivoque une valeur pour l'énergie de chargement (Chapitre III). La valeur de E_c a été estimée à 26 meV tandis que le terme indépendant de la température a été estimé à $1,84.10^{-1}$ MOhm. La valeur de E_c étant égale à kT à la température ambiante, on peut conclure que les phénomènes de conduction thermiquement activés sont bien présents à la température ambiante et que la répulsion coulombienne est négligeable à cette température.

Les mesures de la géométrie des lignes de nanoparticules par AFM et de résistance électrique nous ont permis d'estimer la résistivité à 300 K des lignes de nanoparticules d'ITO de 10,5 nm protégées par des ligands butanoate à 7.10^2 Ohm.cm. Le Tableau 2 compare cette valeur de résistivité aux valeurs mesurées au chapitre III sur les lignes de nanoparticules d'or de 15 nm protégées par différents ligands. Cette résistivité est donc comparativement plus élevée que celle des lignes de nanoparticules d'or protégées par des ligands TDSP et plus faible que celle des lignes de nanoparticules d'or protégées par des ligands MUDA.

Matériau	Résistivité ($\Omega.cm$)
Or massif	$2,35.10^{-6}$
Film ITO	5.10^{-4}
NPs Au@TDSP	3
NPs ITO@C ₄ H ₈ O ₂	7.10^2
NPs Au@MUDA	$2,2.10^5$

Tableau 2 : Comparaison de résistivité de lignes de nanoparticules d'or protégées par des ligands TDSP et MUDA, de nanoparticules d'ITO protégées par des ligands de butanoate, d'or massif et d'ITO massif en film mince.

2.2.6. Caractérisation électromécaniques des jauges à nanoparticules d'ITO

Nous avons également assemblé ces nanoparticules d'ITO protégées par des ligands butanoate sur des films souples de PET pour fabriquer des jauges de contrainte. Les électrodes ont été réalisées avec la méthode présentée au chapitre II par le dépôt d'une couche d'or à travers un masque stencil. La Figure 29 présente la variation relative de résistance des jauges de contrainte à base de nanoparticules d'ITO en fonction de l'allongement relatif du substrat. La résistance à vide R_0 de cette jauge était de 20 kOhm.

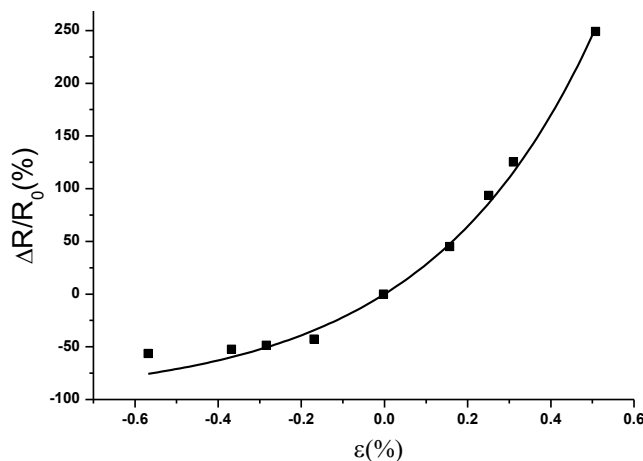


Figure 29 : Variation relative de la résistance d'une jauge de contrainte à base de nanoparticules d'ITO protégées par des ligands de butanoate en fonction de l'allongement relatif.

La distance entre les nanoparticules étant faible (<1 nm), la variation de distance entre les nanoparticules reste négligeable devant le diamètre de ces dernières et les conditions d'utilisation du modèle présenté au chapitre précédent restent valides et nous permettent d'ajuster les données expérimentales avec l'équation:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = e^{g\varepsilon} - 1 \quad (\text{IV - 4})$$

La sensibilité de ces jauges de contrainte a donc été estimée à 248 ce qui est comparativement environ 6 fois plus sensible que des jauges de contrainte constituées de lignes multicouches de nanoparticules d'or de même diamètre. Ces jauges sont également plus sensibles que les jauges constituées de lignes multicouches de nanoparticules d'or de 97 nm ou de lignes monocouches de nanoparticules de 14 nm, les plus sensibles que nous ayons réalisées jusqu'alors. Ainsi ce n'est ni le diamètre élevé des nanoparticules, ni le caractère monocouche qui est à l'origine de cette extrême sensibilité comme dans le cas des lignes de nanoparticules d'or. Une origine possible pourrait être liée au caractère semi-conducteur des nanoparticules d'ITO, grâce au dopage par les atomes d'étain, conférant aux jauges de contrainte à base de telles nanoparticules un comportement hybride entre les jauges de contrainte semi-conductrices continues et les jauges de contrainte à base de nanoparticules. Cette première interprétation requiert des études complémentaires pour être confirmée.

C. Conclusion

Nous avons développé une technologie originale de surfaces tactiles souples baptisée *Flexitouch* basée sur une matrice de jauges de contrainte à nanoparticules.

Une première version de prototypes de ces surfaces tactiles souples, de la taille d'un écran actuel de Smartphone d'environ 7x5cm, contenant 80 jauges de contrainte avec une résolution d'une jauge tous les 3 à 7mm, a permis de faire une preuve de concept probante. Nous avons conçu une carte électronique et un logiciel permettant la mesure dynamique de toutes les jauges de contrainte de la surface tactile. Ces premiers prototypes ont démontré que la technologie *Flexitouch* permettait une détection multipoints avec une quantification directe de la force d'appui, tout en étant flexibles et sensibles à n'importe quel type d'interaction, que ce soit un doigt ou tout autre type d'objet rigide. Les surfaces tactiles *Flexitouch* présentent donc un caractère très novateur répondant à des enjeux actuels très forts.

Nous avons travaillé sur une deuxième version de prototype totalement transparent. Pour cela, nous avons développé un système d'adressage électrique en ITO présentant une transmission optique dans le domaine visible proche de 85%. Nous avons également synthétisé des nanoparticules d'ITO pour réaliser une zone active des jauges totalement transparente. Les premières jauges réalisées à partir de ces nanoparticules présentent une excellente sensibilité, près de 1,5 fois supérieure à celles des meilleures jauges de contrainte à base de nanoparticules d'or. Enfin, nous avons montré que le recours à des nanoparticules dispersées dans le toluène permettait un gain de temps d'un facteur 3 sur la réalisation des assemblages par S&G-CSA, capital pour le transfert industriel à venir.

Bibliographie du chapitre IV

1. Nokia and University of Cambridge launch the Morph – a nanotechnology concept device » Nokia – Press. at <<http://press.nokia.com/2008/02/25/nokia-and-university-of-cambridge-launch-the-morph-a-nanotechnology-concept-device/>>
2. 26th, T. R. posted M. & O, 2010 at 2:19 AM. Sony’s rollable OLED display can wrap around a pencil, our hearts (video). *Engadget* at <<http://www.engadget.com/2010/05/26/sonys-rollable-oled-display-can-wrap-around-a-pencil-our-heart/>>
3. 9th, C. Z. posted J. & O, 2011 at 6:03 PM. Samsung shows flexible and transparent displays at CES 2011 (video). *Engadget* at <<http://www.engadget.com/2011/01/09/samsung-shows-flexible-and-transparent-displays-at-ces-2011-vid/>>
4. Czornomaz, L. *et al.* Tactile surface and method of manufacturing such a surface. (2012).
5. White Paper on Touch Screen Systems in RackMount Industrial LCD Systems | Chassis Plans. at <http://www.chassis-plans.com/white_paper_resistive_touchscreen_technology.html>
6. Goncalves, G. Intégration d’une fonction de discrimination intelligente du type d’appui sur une dalle tactile résistive multipoints. (2011). at <<http://www.theses.fr/2011BOR14355>>
7. Brenner, N., Sullivan, S. & Goh, W. 4-wire and 8-wire Resistive Touch-Screen Controller Using the MSP430. at <<http://www.ti.com.cn/cn/lit/an/slaa384a/slaa384a.pdf>>
8. Evaluating Different Interfacing Touchscreens - Sensors Solutions | DigiKey. at <<http://www.digikey.com/us/en/techzone/sensors/resources/articles/evaluating-different-interfacing-touchscreens.html>>
9. Compare all resistive touch technologies - Elo TouchSystems - Tyco Electronics. at <http://www.elotouch.com/Technologies/compare_resist.asp>
10. Stantum, Unlimited Multitouch - Home. at <<http://www.stantum.com/en/>>
11. STMicroelectronics: AN2970 - Application Note for Principles of capacitive touch and proximity sensing technolog. at <<http://www.element14.com/community/docs/DOC-33278/1/stmicroelectronics-an2970--application-note-for-principles-of-capacitive-touch-and-proximity-sensing-technolog>>
12. O’Connor, T. Projected Capacitive Touch Screen Sensing Theory of Operation. at <<zotero://attachment/793/>>
13. STMicroelectronics: AN2927 - Application Note for RC acquisition principle for touch sensing applications - element14. at <<http://www.element14.com/community/docs/DOC-33322/1/stmicroelectronics-an2927--application-note-for-rc-acquisition-principle-for-touch-sensing-applications>>
14. How can a screen sense touch? A basic understanding of touch panels | EIZO. at <http://www.eizo.com/global/library/basics/basic_understanding_of_touch_panel/>
15. Where the iPad meets the road - Electronic Products. at <http://www.electronicproducts.com/Sensors_and_Transducers/Sensors/Where_the_iPad_meets_the_road.aspx>
16. Walker, G. Touch Technologies Tutorial. at <http://walkermobile.com/Touch_Technologies_Tutorial_Latest_Version.pdf>
17. A Touch technologies Infrared. at <<http://www.a-touch.com.tw/product-ir.htm>>
18. FTIR Technology Explained | GhettoCode. at <<http://www.ghettocode.net/projects/FTIR/Intro>>
19. Moeller, J. & Kerne, A. Scanning FTIR: unobtrusive optoelectronic multi-touch sensing through waveguide transmissivity imaging. in *Proc. Fourth Int. Conf. Tangible Embed. Embodied Interact.* 73–76 (2010). at <<http://dl.acm.org/citation.cfm?id=1709900>>
20. Ecrans interactifs : le choix des capteurs optiques. at <<http://www.speechi.net/fr/index.php/2012/10/17/ecrans-interactifs-le-choix-des-capteurs-optiques/>>
21. Garwin, R. L. & Levine, J. L. Strain-gauge mounting for force-sensing touch-screen. (1999). at <<http://www.freepatentsonline.com/EP0531815.html>>
22. 3M France - Touch Systems: Solution tactile robuste de nouvelle génération proposée par 3M au service des applications partagées sans surveillance. at

- <http://solutions.3mfrance.fr/wps/portal/3M/fr_FR/TouchScreens/Home/?PC_7_RJH9U5230GE3E02LECIE20KRU1000000_assetId=1180611505495>
23. AHN, J.-H., HONG, B.-H., LEE, Y.-B., BAE, S.-K. & KIM, H.-K. TOUCH PANEL AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME. (2011). at <<http://www.freepatentsonline.com/WO2011096700.html>>
 24. Perlin, K. & Rosenberg, I. Method and Apparatus for Providing Input to a Processor, and a Sensor Pad. (2009). at <<http://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2009108334&recNum=1&tab=PCTDocuments&maxRec=&office=&prevFilter=&sortOption=&queryString=>>>
 25. Chuang, K. Touch-control structure for a flexible display device. (2010). at <<http://www.freepatentsonline.com/EP2207079.html>>
 26. Burns, S., Jones, S. & Siddique, S. Flexible Touch Screen Display. (2008).
 27. Chen, J. & Liu, C. T. Technology Advances in Flexible Displays and Substrates. *IEEE Access***1**, 150–158 (2013).
 28. Viallet, B. *et al.* Surface Tactile Et Procédé De Fabrication D. (2010). at <<http://patent.ipexl.com/FR/FR2963445ZZUCZZA1.html>>
 29. Neri, G. *et al.* A study on the microstructure and gas sensing properties of ITO nanocrystals. *Thin Solid Films***515**, 8637–8640 (2007).
 30. Ba, J. *et al.* Nonaqueous Synthesis of Uniform Indium Tin Oxide Nanocrystals and Their Electrical Conductivity in Dependence of the Tin Oxide Concentration. *Chem. Mater.***18**, 2848–2854 (2006).
 31. ITO Nanoparticles / Nanopowder Water Dispersion (Indium Tin Oxide, 18nm, 20wt%, Blue Color). at <<http://www.us-nano.com/inc/sdetail/4829>>
 32. Lee, J. *et al.* A Facile Solution-Phase Approach to Transparent and Conducting ITO Nanocrystal Assemblies. *J. Am. Chem. Soc.***134**, 13410–13414 (2012).
 33. Sun, Z., He, J., Kumbhar, A. & Fang, J. Nonaqueous Synthesis and Photoluminescence of ITO Nanoparticles. *Langmuir***26**, 4246–4250 (2010).
 34. 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.***131**, 17736–17737 (2009).
 35. Xu, J., Xia, J. & Lin, Z. Evaporation-Induced Self-Assembly of Nanoparticles from a Sphere-on-Flat Geometry. *Angew. Chem. Int. Ed.***46**, 1860–1863 (2007).
 36. Lee, D. Y. *et al.* Macroscopic Nanoparticle Ribbons and Fabrics. *Adv. Mater.***25**, 1248–1253 (2013).

Conclusion

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous avons développé un protocole en trois étapes pour élaborer des jauges de contrainte résistives à base de nanoparticules colloïdales.

La première étape a consisté à synthétiser par voie chimique des nanoparticules d'or, stables à forte concentration en suspension aqueuse, de divers diamètres compris entre 5 et 97 nm et fonctionnalisées avec différents ligands : citrates, BSPP, TDSP, MPA, MUDA.

Nous avons ensuite développé un procédé appelé S&G-CSA (Stop&Go-Convective Self Assembly), inspiré de la technique d'assemblage convectif présentée sous différentes variantes dans la littérature. Cette technique consiste à déplacer une goutte de suspension colloïdale sur un substrat, souple de poly téréphtalate d'éthylène (PET) dans notre cas, en contrôlant finement le flux convectif de nanoparticules présent au sein de la goutte lors de son évaporation. L'évaporation favorise le mouvement des particules vers le ménisque de la goutte où les nanoparticules sont piégées grâce aux forces capillaires, entraînant leur assemblage sur le substrat. Dans le dispositif expérimental élaboré, la goutte est déplacée de manière intermittente en alternant des phases de déplacement et des phases d'arrêt ce qui permet de réaliser un assemblage dirigé de nanoparticules sous forme de lignes denses avec une bonne qualité d'assemblage, de manière simple, sans structuration préalable du substrat, sur des échelles de quelques centimètres carrés. Cette technique de S&G-CSA a permis un contrôle fin de l'épaisseur, de la largeur et de la longueur des lignes de nanoparticules, indépendamment de leur espacement et de leur nombre. Des études de microscopie électronique à balayage et de microscopie à force atomique nous ont permis de quantifier l'influence de la vitesse de translation de la goutte, du temps d'attente, de la température du substrat et de l'air, de l'humidité relative, de la concentration de la suspension et de la mouillabilité du substrat sur la morphologie et la compacité des lignes de nanoparticules.

L'étape d'adressage électrique a consisté à connecter les lignes de nanoparticules entre des électrodes métalliques par lithographie stencil. Cette méthode a permis de définir la zone active des jauges de contrainte sans utilisation de résine et de solvant susceptibles d'endommager les lignes de nanoparticules.

Après avoir élaboré ces jauges de contrainte à nanoparticules, nous les avons caractérisées électriquement et mécaniquement.

Les caractérisations électriques ont montré que la résistance électrique à vide des jauges de contrainte pouvait être ajustée sur plusieurs décades (de quelques centaines de kOhm à plusieurs GOhm) en fonction de la longueur des ligands, du nombre de lignes de nanoparticules, de leur géométrie et de la distance entre les électrodes.

Les caractérisations électromécaniques fonctionnelles macroscopiques des jauges de contrainte ont révélé une variation exponentielle de leur résistance électrique en fonction de l'allongement relatif du substrat, dans son domaine élastique. La conduction tunnel de proche en proche au sein des lignes de nanoparticules est à l'origine de l'extrême sensibilité des jauges. Nous avons montré que cette sensibilité augmentait linéairement avec le diamètre des nanoparticules, car elle dépend de la densité linéaire de nanoparticules. En effet, une déformation donnée est distribuée sur un nombre de liaisons tunnel plus faible dans le cas de nanoparticules de 97 nm que dans le cas de nanoparticules de 5 nm, entre deux électrodes distantes de 60 μm par exemple. La sensibilité des jauges fabriquées à partir des nanoparticules de 97 nm est ainsi près de 15 fois supérieure à celle de jauges fabriquées à partir de nanoparticules de 5 nm. Les jauges fabriquées à partir des nanoparticules de plus grande taille souffrent cependant d'hystérésis que nous avons mise en évidence lors de cyclages mécaniques. La

dégradation de la qualité d'assemblage des nanoparticules avec l'augmentation du diamètre des nanoparticules est à l'origine de l'apparition de cracks dans l'assemblée lors de déformations, qui modifient de manière irréversible la résistance à vide des jauges. Les jauges fabriquées à partir des nanoparticules de 15 nm semblent être le meilleur compromis avec une sensibilité près de 25 fois supérieure à celles de jauges métalliques commerciales, sur des gammes de déformation comparables. Les jauges constituées de lignes monocouches de nanoparticules ont également montré une sensibilité plus élevée que les jauges constituées de lignes multicouches. Dans le cas des lignes multicouches, la circulation du courant en trois dimensions permet de créer des chemins alternatifs de conduction lorsque la distance entre les nanoparticules de la première couche augmente, ce qui n'est pas le cas pour les lignes monocouches, de ce fait très sensibles. En contrepartie de cette extrême sensibilité, les jauges constituées de lignes de nanoparticules monocouches ont une robustesse moindre. Enfin, l'étude des différents ligands de protection des nanoparticules a montré que les ligands les plus courts semblent permettre de réaliser des jauges plus sensibles, sans pour autant que cette tendance soit très forte.

Des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles réalisées au synchrotron SOLEIL nous ont permis de faire le lien entre les variations électriques macroscopiques et le mouvement des particules à l'échelle nanométrique. Une sollicitation *in situ* en traction des jauges a été réalisée en parallèle des mesures de diffusion des rayons X par les lignes de nanoparticules et des mesures de variation de la résistance électrique des jauges. L'évolution linéaire de la distance entre les nanoparticules mise en évidence a validé le modèle de conduction qui attribue les variations exponentielles de résistance électrique des jauges aux variations de distance entre les nanoparticules, suite à la déformation du substrat. Ces expériences ont également permis de mettre en évidence l'adhésion non idéale des nanoparticules au substrat, qui est toutefois meilleure sur polyimide que sur PET, ce qui pourrait contribuer à expliquer la plus grande hystérésis observée sur les jauges de contrainte fabriquées sur substrat de PET. Enfin, ces caractérisations ont permis de mesurer le déplacement des nanoparticules perpendiculairement à la traction lors de la striction du substrat. Ce déplacement des nanoparticules pourrait être à l'origine de la diminution de résistance électrique des jauges observée lors de leur déformation plastique.

Dans la dernière partie de ces travaux de thèse, nous avons travaillé au développement de surfaces tactiles souples innovantes tirant parti des nombreux avantages des jauges de contrainte à nanoparticules élaborées.

Nous avons réalisé des prototypes fonctionnels de telles surfaces appelées *Flexitouch*, constituées d'une matrice de 80 jauges de contrainte à nanoparticules sur un substrat souple unique de PET. La faible dimension des jauges à nanoparticules a permis leur intégration facile sous forme de matrice. Leur sensibilité élevée à la déformation couplée à leur large gamme d'utilisation (plusieurs pourcents de déformation) ont permis d'ajouter une nouvelle fonction, très peu développée sur les surfaces tactiles actuellement commercialisées : la mesure de la force d'appui. Cette nouvelle fonction pourrait, par exemple, permettre une navigation en trois dimensions sur les écrans de demain. La résistance élevée des jauges de contrainte (de l'ordre du MOhm) conduit à une très faible consommation de courant, ce qui est un avantage indéniable pour les appareils portatifs. Enfin, l'architecture de ces surfaces tactiles souples permet d'être nativement sensibles à des appuis simultanés. Ces premiers prototypes, de la taille d'un écran de Smartphone d'environ 3,5 pouces de diagonale, réalisés avec des nanoparticules d'or et des électrodes et pistes d'adressage en or ont enfin démontré une très grande sensibilité et une bonne robustesse.

Afin d'intégrer à terme ces surfaces tactiles souples sur des afficheurs, nous avons travaillé à l'optimisation de la transparence des prototypes *Flexitouch*. Nous avons ainsi réalisé les électrodes et

pistes d'adressage transparentes en ITO présentant une transmission optique dans le domaine visible entre 81 et 85%. Nous avons également synthétisé des nanoparticules d'ITO transparentes en remplacement des nanoparticules d'or. Les jauges de contrainte réalisées à partir de ces nanoparticules se sont avérées 1,5 fois plus sensibles que les jauges de contrainte à nanoparticules d'or les plus sensibles que nous ayons élaborées. Enfin, l'utilisation de ces nanoparticules d'ITO dispersées dans le toluène nous a permis de diminuer d'un facteur 3 le temps d'assemblage des nanoparticules.

L'ensemble de ces résultats ouvre des perspectives très prometteuses à la société Nanomade concept qui souhaite proposer à court terme sur le marché une solution innovante de surfaces tactiles souples multipoints avec navigation 3D.

Publications dans des Revues Internationales à Comité de Lecture

- A1: Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self-Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes.
Neralagatta M. Sangeetha, Nicolas Decorde, Benoit Viallet, Guillaume Viau, and Laurence Ressier.
J. Phys. Chem. C (2013), 117 (4), 1935–1940.
DOI: 10.1021/jp310077r
- A2: Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges.
Helena Moreira, Jérémie Grisolia, Neralagatta M Sangeetha, Nicolas Decorde, Cosmin Farcau, Benoit Viallet, Ke Chen, Guillaume Viau and Laurence Ressier.
Nanotechnology (2013) 24 (9) 095701 - 9pp.
DOI:10.1088/0957-4484/24/9/095701
- A3: Microarrays of gold nanoparticle clusters fabricated by stop&go convective self-assembly for SERS-based sensor chips.
Cosmin Farcau, Neralagatta M. Sangeetha, Nicolas Decorde, Simion Astilean, and Laurence Ressier.
Nanoscale (2012), 4, 7870-7877.
DOI: 10.1039/C2NR32781C

Communications, Posters

- Highly Sensitive Strain Gauges Based on Self-Assembled Colloidal Nanoparticles (Oral)
N. Decorde, N. M. Sangeetha, C. Farcau, B. Viallet, J. Grisolia, G. Viau, L. Ressier
38th International Conference on Micro and Nano Engineering. 16-20 September 2012
Toulouse – France
- Highly-Sensitive Strain Gauges Based on Self-Assembled Colloidal Nanoparticles (Poster)
N. Decorde, N. M. Sangeetha, C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, G. Viau and L. Ressier
26ème édition Journée Surfaces Interfaces. 25-27 janvier 2012
Synchrotron Soleil – Saint-Aubin - France

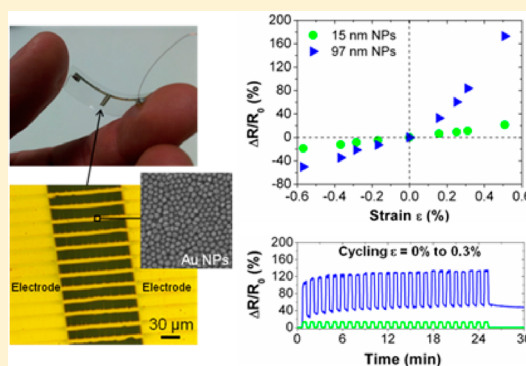
Nanoparticle-Based Strain Gauges Fabricated by Convective Self Assembly: Strain Sensitivity and Hysteresis with Respect to Nanoparticle Sizes

Neralagatta M. Sangeetha,^{†,||} Nicolas Decorde,^{†,‡,||} Benoit Viallet,[†] Guillaume Viau,[†] and Laurence Rossier^{*,†}

[†]Université de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 Avenue de Rangueil, Toulouse, 31077, France

[‡]Nanomade Concept, 42 avenue du General de Croutte, Toulouse, 31100, France

ABSTRACT: The effect of nanoparticle (NP) size on the performance of resistive strain gauges fabricated from gold colloidal NPs is evaluated. The active area of the strain gauges consists of colloidal NPs assembled into multilayered wire arrays on a flexible substrate using Stop&Go convective self-assembly (SG-CSA). The strain sensing in such gauges relies on the exponential variation of tunnel resistance with interparticle gap. The sensitivity of the fabricated strain gauges is found to increase linearly with the size of the gold NPs. A 15 times increase in sensitivity is observed on going from 5 to 97 nm NPs. However, the hysteresis under cycling tests is higher for the most sensitive gauges constructed from larger NPs because of increased disorders in the assemblies of larger NPs, which leads to their irreversible displacement under applied strain. This investigation reveals that the strain gauges derived from 15 nm gold NPs have the best overall performance, with a gauge sensitivity ten times higher than the conventional metal foil gauges at 0.5% strain without undergoing damage under cycling tests.



INTRODUCTION

Fabrication of low-cost, high-performance, energy-efficient functional devices is one of the many challenges nanosciences promise to meet. Central to this is the construction of nanoparticle (NP) assemblies with specific, collective plasmonic, electronic, and magnetic properties.^{1–7} A facile means of tuning these properties is to construct the assemblies through bottom-up approaches by using chemically synthesized colloidal NPs that are accessible in various sizes, shapes, compositions and surface coatings.^{8–11}

Of the various applications envisaged for NP assemblies, sensing of mechanical deformations (strain gauging) has been considerably promising.^{12–19} Resistive strain gauges have been fabricated from colloidal nanospheres assembled on flexible substrates by techniques such as airbrush spraying¹² and layer-by-layer deposition,¹⁴ and gauge factors approaching that of the conventional semiconductor ones have been realized. The remarkable sensitivity of these devices is because of the extreme sensitivity of the interparticle electron tunneling to variations in the interparticle gaps,^{20,21} which leads to an exponential variation of tunnel resistance of the NP assemblies under deforming forces.

High sensitivity resistive strain gauges made of parallel wires of 18 nm gold NPs assembled on poly(ethylene terephthalate) (PET) flexible substrates were fabricated by our group.^{16,17} The conductive NP-wire arrays were obtained by convective self-assembly (CSA), a rapid and cost-effective technique that finely

controls the formation of close-packed NP assemblies on various substrates from NP suspensions.^{22,23} Recent studies on these strain gauges have indicated that the tunnel barrier imposed by the ligand surrounding the NPs has only a marginal effect on the strain gauge sensitivity.²⁴ In this article, we report on the effect of the NP size on the overall performance (sensitivity and hysteresis) of the NP-based strain gauges fabricated by CSA.

RESULTS AND DISCUSSION

Strain Gauge Fabrication. Strain gauges used in this study consist of arrays of parallel, micrometer-wide gold NP wires deposited on PET substrates, electrically connected between two gold electrodes (Figure 1).

The NP wire arrays constituting the active area of the sensors were constructed using Stop&Go convective self-assembly (SG-CSA).¹⁷ CSA is a simple and inexpensive evaporative technique for depositing micro- and nanoparticles from their suspensions onto solid (rigid or flexible) substrates. In a CSA process for obtaining straight NP wires, a droplet of a colloidal suspension confined between a fixed substrate and an inclined rectangular blade is translated at an optimal speed. During this, solvent evaporation at the meniscus creates particle flux toward the

Received: October 11, 2012

Revised: December 10, 2012

Published: December 21, 2012

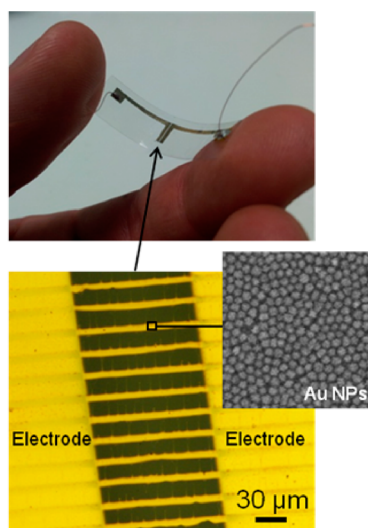


Figure 1. Photograph of a typical NP-based strain gauge (top) and optical microscopy image of the active area consisting of a NP wire array between two gold electrodes (bottom). Inset in the bottom panel shows a scanning electron microscopy image of the assembled 15 nm gold colloidal NPs within the NP wires.

substrate–liquid–air contact line, causing NPs to deposit along the straight meniscus. CSA processes can be controlled by carefully regulating the substrate temperature and the meniscus translation speed. In SG-CSA,¹⁷ a fast moving meniscus is deliberately held at rest at a desired position on the substrate for a predetermined time interval δt (dwelling time) to enable a

linear deposition of particles. The meniscus is then translated at a speed v , much higher than the speed at which conventional CSA operates, to a new location on the substrate and rested there to initiate the next deposition. The advantage of the SG-CSA process is that it provides NP wires of predetermined width and spacing, independently of each other.

For the current study, a series of strain gauges from multilayered wire arrays of water-dispersible, spherical gold NPs of seven different diameters D , 5.2 ± 0.9 , 15 ± 1 , 21 ± 1 , 33 ± 3 , 46 ± 4 , 67 ± 7 , and 97 ± 6 nm, protected by tris(2,4-dimethyl-5-sulfonatophenyl)phosphine (TDSP), were fabricated. Even though multilayered wire arrays yield less-sensitive strain gauges than the monolayered ones, they were chosen in this study because they are more robust and yield better reproducibility.²⁵ Under the experimental conditions (ambient temperature and humidities) used, the convective deposition of smaller-sized gold NPs (5–33 nm) occurred more readily than those of mid- to large-sized ones (46–97 nm). The latter required much more controlled/restrictive conditions. In fact, large gold NPs have reduced mobility and high sedimentation rates as compared with the smaller ones, owing to their weight, and hence their convective deposition is comparatively hard to achieve. An effective CSA requires: (i) a fine balance between the flux of the NPs toward the meniscus and the displacement of the meniscus on the substrate and (ii) the rate at which the NPs sediment to be smaller than the rate at which the CSA process takes place. All of these factors are balanced by manipulating the experimental variables such as the substrate temperature, the meniscus translation speed, and the dwelling time. In general, for a given translation speed, convective

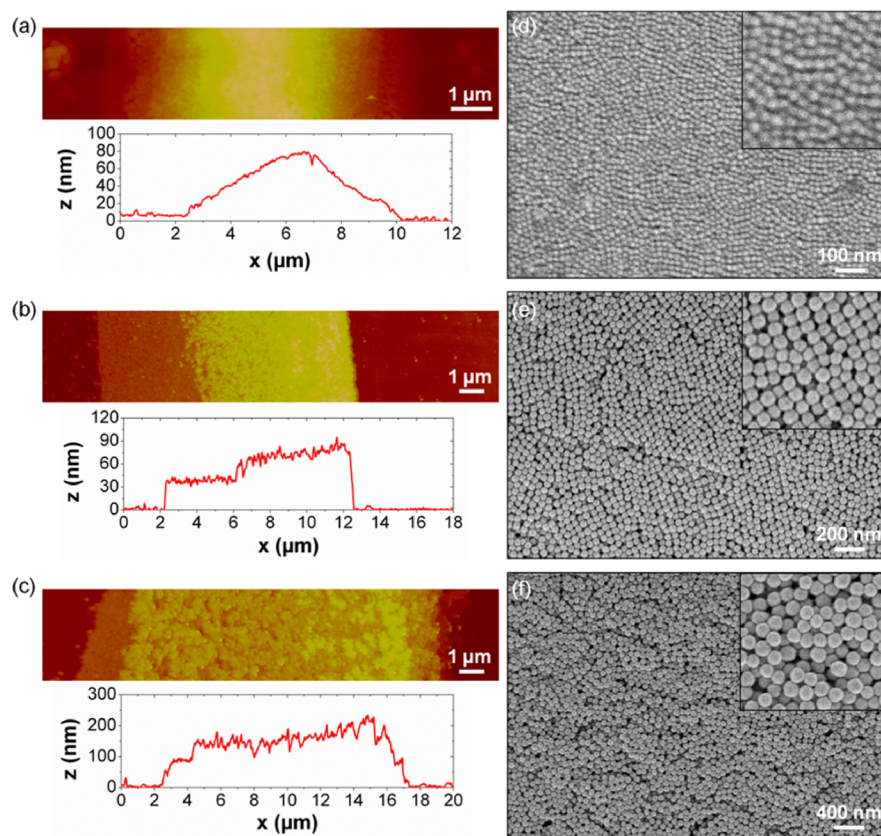


Figure 2. AFM topographical images and associated cross-sections of portions of NP wires made of (a) 15, (b) 46, and (c) 97 nm gold NPs. The corresponding SEM images revealing the NP arrangement within the wires are shown in panels d–f, respectively.

deposition of the larger gold NPs required lower substrate temperatures and higher dwelling times than that used for the smaller ones. Under the constraints of the experimental conditions, the maximum-sized NP that could be deposited efficiently was restricted to 97 nm.

Morphological Characterization of the Nanoparticle Wire Assemblies. The morphologies of the wire arrays in the fabricated strain gauges were investigated by atomic force microscopy (AFM) in tapping mode and scanning electron microscopy (SEM). Representative AFM images of portions of the NP wires constituting the active area of the strain gauges along with the cross-sectional analysis, for selected NP sizes (15, 46, and 97 nm), are shown in Figure 2a–c. The fabricated NP wires are between 10 and 20 μm wide and exhibit quasi-pyramidal or rectangular cross sections with their height increasing from one edge to the other, either incrementally as seen in the case of 15 nm NPs or in abrupt steps as observed for the remaining two. The asymmetry in the wire geometry results from the shape and direction of the meniscus translation during the CSA process and is controlled by multiple experimental parameters (substrate temperature, ambient temperature and humidity, meniscus speed, dwelling time). SEM images of the NP wires (Figure 2d–f) indicate that the gold NPs are packed closely, albeit with differing degrees of organizational order and compactness. Whereas the assemblies of NPs in the 14–33 nm size range show uniform, compact packing with minimum amount of disorders such as voids and microscopic cracks, those of larger ones (46–97 nm) contain a significant number of voids and microscopic cracks. In all cases, both hexagonal and cubic packing domains are observed within the NP assemblies, which is understandably due to the shape (spherical to quasi-spherical) and size dispersities (5–12%) of the NPs used for the assembly. Because these are comparable for the different sized NPs, the observed disorders in the NP-wires of larger sizes can be most reasonably attributed to their heaviness and reduced mobility under the convective deposition conditions.²⁶ SEM images of 5 nm particles were poorly resolved. However, it is reasonable to suppose that their organization is similar to small-sized gold NPs.

Electromechanical Responses of the Strain Gauges.

Strain gauges fabricated from the NP-wire arrays were subjected to electromechanical tests. Resistivities of the NP wire arrays made from different sized gold NPs, calculated by considering the geometry and dimensions of the wires in the active area of the strain gauges, were between 0.2 and 1.8 Ωm . These values are in good agreement with the resistivities reported by our group for NP wires obtained from gold NPs protected by different types of phosphine and thiol ligands.^{16,24} The measured resistivities are seven orders of magnitude higher than that of bulk gold, suggesting that the TDSP monolayer protecting the gold NPs imposes a significant tunnel barrier. Shown in Figure 3a are the relative resistance ($\Delta R/R_0$) variations as a function of induced extensive and compressive strains, ϵ , where ΔR is the variation in the measured resistance and R_0 is the resistance of the unstrained gauge, that is, the initial resistance of the NP wire array. The strain gauges were subjected to extensive or compressive strains by bending them in conformational contact with the outer and inner surfaces, respectively, of cylindrical tubes of known diameters. As expected, the relative resistance variation shows an exponential dependence on the applied strain for each of the strain gauge under investigation, both under tensile and compressive strains. Evidently, the relative resistance variation of strain gauges

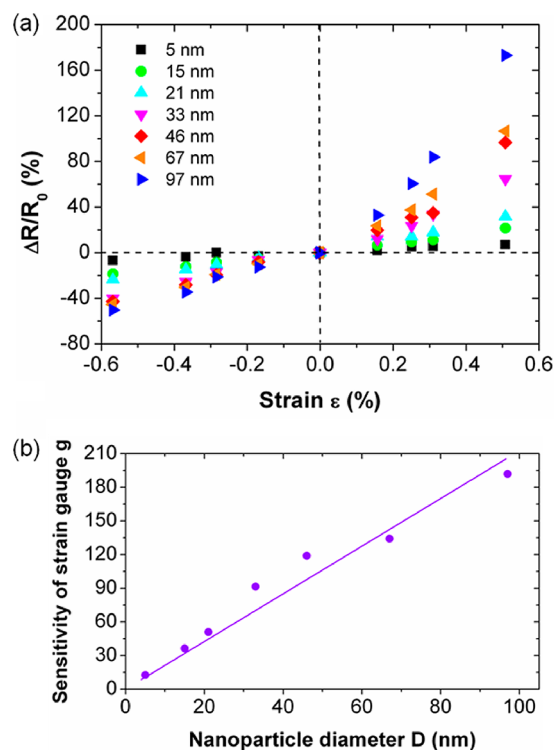


Figure 3. (a) Relative resistance variation as a function of strain for the strain gauges based on different sized gold NPs and (b) plot showing the linear dependence of strain gauge sensitivity g with the diameter D of the gold NPs. The error associated with each of the sensitivity values plotted in (b) is within $\pm 10\%$.

increases progressively with increasing diameter of the gold NPs. This can result from two factors: (i) increase in the mean interparticle distance and (ii) decrease in the number of percolation paths for electron conduction, due to cracking of the NP assembly. For the small strain values, $\leq 0.5\%$ used in the study, the contribution of the second factor may be considered to be negligible. In fact, for small strains, Siffalovic et al. suggest a continuous, mutual shift of NPs with respect to each other with increasing strain, after having investigated the changes accompanying strain loading in a monolayered NP assembly by small-angle X-ray scattering (SAXS) experiments.²⁷ Assuming a similar uniform displacement of the gold NPs with respect to each other, an identical deforming force should produce a larger variation in the interparticle distances in gauges made of larger NPs as compared with those made of smaller ones. This is because a strain gauge fabricated from larger NPs will have fewer NPs per unit length of the active area of the gauge and hence fewer inter-NP gaps over which the extension/compression can be distributed. Although the gauges under study are multilayered and the displacement of NPs within the assembly will be much more complicated than in a monolayered assembly,¹⁶ the relative displacement of NPs with respect to each other should more or less follow a similar trend.

The obtained data can be analyzed within the context of the simplified electron tunneling model.¹² By assuming that the organic ligands surrounding the NPs can be deformed more readily than the NPs themselves, the tunnel resistance variation ($\Delta R/R_0$) with the applied strain (ϵ) can be expressed as

$$\Delta R/R_0 = e^{g \cdot \epsilon} - 1 \quad (1)$$

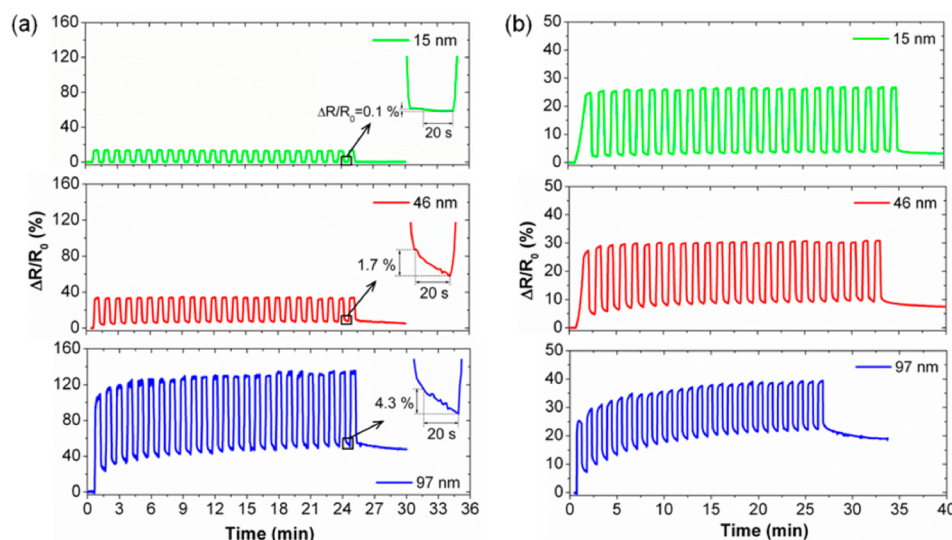


Figure 4. Temporal responses of NP-based strain gauges derived from 15, 46, and 97 nm gold NPs under uniaxial stretching cycles: (a) the gauges are stretched and released periodically between 0 and 0.3% strain and (b) the gauges are deformed and released periodically such that a constant relative resistance variation $\Delta R/R_0 = 25\%$ is produced in each cycle.

where g is a constant characterizing the gauge sensitivity. This constant, g , is related to the diameter, D , of the NPs and the interparticle separation distance, l , as

$$g \equiv \beta(D + 1) \quad (2)$$

where β is the inverse of the tunneling decay length of electrons along the organic ligand surrounding the NPs.

Sensitivities of the resistive strain gauges extracted from the best fits of the exponential function (1) to the curves shown in Figure 3a increase linearly with the size of the NPs (Figure 3b), in accordance with eq 2. There is a 15 times increase in the sensitivity of the strain gauge on going from the smallest (5 nm) to the largest sized NP (97 nm) used in the study. The slope of the linear curve obtained by plotting g against $(D + 1)$ yields β , which is equal to 2.1 nm^{-1} for TDSP ligands. This value, however, is only a rough estimation because the degree of ligand coverage on the gold NPs as such is not likely to be the same for the different sized NPs, and the NP assemblies used in the study show significant variations with respect to NP packing. These anomalies are likely to alter the tunnel barrier.^{28–30} Moreover, the expression (1) neglects the term, $e^{\Delta E_C/kT}$, corresponding to the contribution of the Coulomb interaction (E_C) between the NPs, to the total electrical resistance of the NP assembly. The E_C values at room temperature (RT) would be negligible for NP sizes ≥ 14 nm but not for the 5 nm NPs used in the study.²⁴ However, the observed linearity of the gauge sensitivities with NP size (Figure 3b) indicates that although eqs 1 and 2 do not consider the variation of E_C with the deformation they are good approximations to describe the empiric behavior of the NP-based strain gauges.

Hysteresis in the Electromechanical Responses.

To complete the characterization of the fabricated strain gauges, we evaluated the physical robustness and the reliability of their electrical responses by subjecting them to cyclic uniaxial stretching. For this, two types of tests were done, and the representative data for the strain gauges derived from 15, 46, and 97 nm, corresponding to the small, medium, and the large sized NPs, are shown in Figure 4.

The first test consisted of periodically stretching and releasing the strain gauges from 0 to 0.3% strain value at a frequency of one cycle per minute and following the temporal dependence of the relative resistance variation ($\Delta R/R_0$) (Figure 4a). For all gauges, $\Delta R/R_0$ shows a sharp instantaneous change upon stretch, followed by a slow gradual rise. The same characteristic in the opposite direction is found when the strain is released. Moreover, the rates of the gradual rise and the gradual release of ($\Delta R/R_0$) values, as seen at the top and bottom of the curves, are constantly reproduced over 25 cycles. For example, a gradual recovery of the ($\Delta R/R_0$) values of 0.1, 1.7, and 4.3% for assemblies of 15, 46, and 97 nm NPs, respectively, is observed after the steep fall upon release of strain in the first cycle and remains so in all of the subsequent cycles. Comparison of the responses of the three gauges reveals significant differences in their evolution with each cycle. The strain gauge based on 15 nm NP exhibits a stable, reproducible strain response over the entire cycles with negligible hysteresis, suggesting that it is robust enough to undergo several strain cycles without suffering any damage. The strain responses of gauges derived from 46 and 97 nm NPs show hysteresis, suggesting that the assemblies are unable to revert back to their original state under the time scale of the cycling experiment. For these two gauges, each succeeding strain cycle produces a regular, continuous upward drift of the resistance value at rest. This drift is more pronounced during the initial runs of the cycle and slows down considerably toward the end of the cycling (at around the 20th cycle). A total drift in resistance at rest of 4 and 28% is observed for gauges made of 46 and 97 nm NPs, respectively. However, it is noteworthy that the strain gauges exhibit a slow and steady recovery toward their initial state when allowed to rest for time periods on the order of several hours.

To verify that the observed differences do not arise due to a larger mean interparticle gap variation in gauges derived from larger NPs (containing fewer gaps), a second cycling test was carried out. This cyclic test involved periodic stretching and releasing of the strain gauges at a frequency of one cycle per minute, so as to produce a constant relative resistance variation, $\Delta R/R_0 = 25\%$ in each cycle (Figure 4b), and thus a similar

interparticle gap variation for all the strain gauges. The strain values required to obtain $\Delta R/R_0$ of 25 for the gauges derived from 15, 46, and 97 nm NPs are 0.56, 0.28, and 0.11%, respectively. The plots shown in Figure 4b once again indicate that the strain gauges derived from 15 nm particles are robust enough to show a consistent electromechanical response even at a higher strain value of 0.56%, whereas the gauges fabricated from 46 and 97 nm NPs suffer from irreversible strain responses and a gradual drifting of the resistance at rest with each cycle. Therefore, the results indicate that despite a comparable interparticle gap variation induced in all the strain gauges, stronger hysteresis is observed for gauges made of larger sized NPs.

The observed variations in the responses of the gauges with each strain cycle are a result of nonelastic deformation of the NP assembly. A most plausible reason for the observed differences in the robustness of the systems under consideration appears to be the disparities in the NP packing, which were clearly noticed in the SEM images. As shown in Figure 2, the assembly of 15 nm gold NP wires presents almost a homogeneous, compact packing, whereas those from 46 and 97 nm NPs possess a comparably higher number of disorders such as voids and microscopic cracks. These defects within the assembly are some of the weak points where the deformation would be more important and can locally exceed the elastic limits of interparticle bonds, causing an irreversible damage. Consequently, electron transport would no longer be possible at these points, which permanently reduces the conductance of the assembly, giving rise to hysteresis. Among others, the NP-size-dependent differences in the cohesive forces between the NPs and that between the substrate and the NPs would also affect the responses of the assemblies to applied strain. It is, however, difficult to approximate how these interactions evolve with the NP size, as they are governed by the NP surface and the degree of ligand coverage on the NP surface would not be same for the different sized NPs.

However, an important point to be noted from both the hysteresis tests is that the magnitude of $\Delta R/R_0$ variation with respect to imposed strain remains constant over the entire cycles for all strain gauges, including the ones undergoing nonelastic deformation. That is, the irreversible changes within the NP assembly inflicted by the applied strain are not significant enough to affect the sensitivity of the strain gauges. The linear dependence of the strain gauge sensitivity on the NP size also supports this argument.

CONCLUSIONS

Resistive strain gauges were fabricated from arrays of multilayered NP wires obtained by SG-CSA of different sized (5–97 nm) gold NPs protected by a phosphine ligand, TDSP, and their strain sensing performances were evaluated.

The sensitivity of the strain gauges increases linearly with the size of the NPs, according to theoretical expectations, and is not affected by the small packing disorders appearing for larger particles.

On the downside, the most sensitive gauges made of larger gold NPs exhibit increased hysteresis in their strain responses under cyclic strain loading, as compared with their counterparts built from smaller NPs. The observed hysteresis is a result of increased disorders in the NP packing within the assemblies of the larger NPs. These disorders result from their restricted mobility under the conditions used for convective deposition.

This study reveals that the strain gauges derived from 15 nm gold NPs have the best overall performance, with a gauge sensitivity ten times higher than the conventional metal foil gauges at 0.5% strain, without undergoing any damage under cycling tests.

MATERIALS AND METHODS

Synthesis and Functionalization of Gold Colloidal Nanoparticles. *Synthesis of 5 nm Tris(2,4-dimethyl-5-sulfonatophenyl)phosphine (TDSP)-Stabilized Gold Nanoparticles.* This was achieved by preparing citrate-stabilized gold NPs, followed by ligand exchange with TDSP. To 20 mL of citrate-stabilized seed gold NPs synthesized as described by Jana et al.³¹ and aged at RT for 3h, TDSP (5 mg) was added and stirred slowly, overnight. The suspension was then concentrated by evaporating the water under reduced pressure, and the particles were precipitated as a purple solid by adding ethanol. This precipitate was collected by centrifugation and redispersed in deionized water to a final concentration of ~0.004% vol. Transmission electron microscopy (TEM) analysis indicated the sizes to be 5.2 ± 0.9 nm.

Synthesis of TDSP-Stabilized 15 to 97 nm Gold Nanoparticles. Citrate-stabilized gold NPs were synthesized by the Turkevich–Frens method.³² Larger sized gold NPs were synthesized by seeded growth approach as reported by Ziegler et al.³³ using HAuCl_4 as the gold source and a reductant solution consisting of citrate and ascorbic acid. Gold NPs of sizes 21 ± 1 and 33 ± 3 nm were obtained by using 15 ± 1 nm gold NPs as seeds. NPs larger than these, 46 ± 4 , 67 ± 7 , and 97 ± 6 nm, were obtained using 33 ± 3 nm gold NPs as seeds. The size and size distribution of all of these NPs were determined by TEM analysis.

These NPs were then subjected to ligand exchange by refluxing them with TDSP (5–8 mg) overnight. The TDSP-protected gold NPs were then concentrated by centrifugation and treated once again with TDSP (2 to 3 mg) for 2 to 3 h at RT to ensure complete exchange of the surface ligands. Subsequently, the suspensions were diluted 10 times with deionized water and recentrifuged to get rid of excess ligand. The gold NPs sediment as a red concentrate. This was diluted with deionized water to a final concentration between 0.002 and 0.004% vol.

Convective Self-Assembly. The flexible substrates used for fabricating the gauges were 125 μm thick PET films Melinex O (from Putz). The PET films were briefly cleaned with acetone, rinsed with ultra-high-quality water, and dried in a stream of nitrogen and rendered hydrophilic by exposing them to UV-ozone for 5 min. The so-treated films have a low contact angle of 15–20°.

The homemade CSA deposition setup consists of a rectangular glass blade inclined at an angle of 20° over the horizontal substrate fixed to a temperature-regulated copper plate. This is mounted under an optical microscope for real-time observations.

For the current study, a 15–20 μL droplet of gold colloids was injected into the wedge formed between the glass blade and the substrate. The meniscus formed by the colloidal suspension with the substrate was translated across the substrate at a speed $v = 50 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. NP assemblies were obtained at ambient temperatures between 24 and 25 °C and relative humidities between 28 and 34% by using SG-CSA. The dwelling time, required to obtain good quality continuous wire assemblies, varied between 20 and 180s. The substrate

temperature varied between 20 and 27 °C. In general, at a given translation speed, CSA of larger NPs required higher dwelling times and lower substrate temperatures. These two parameters required to obtain NP wires were subject to small variations as a function of ambient temperature and humidity.

Strain Gauge Fabrication. The NP wire arrays consisting of ~40 NP wires (except for the wires of 5 nm sized NPs that consisted of 175 lines), were dried for 1 day under ambient conditions, and gold electrodes were deposited on them by stencil lithography. The gap between the electrodes was ~120 μm. Before using, the strain gauges were immersed in a 0.15 mM solution of TDSP in 95% EtOH/water and dried under nitrogen flow. This treatment restricted the measured resistances of the unstrained gauges (R_0) to values between (1 and 20) × 10⁶ Ω.

Microscopic Characterizations. The morphologies of the NP wires constituting the active area of the NP-based strain gauges were investigated by optical microscopy (Olympus BXFM), tapping mode atomic force microscopy (Brüker Icon Nanoscope V), and scanning electron microscopy (Hitachi S-4800).

Electromechanical Tests. For evaluating their sensitivities, the electrical resistance variation, ΔR, measurement under a constant voltage of 1 V was synchronized with the bending of the PET substrate. For an evaluation of the gauges under both compressive and tensile strains, the strain gauges were conformationally contacted with the inner and outer surfaces of various cylindrical tubes of known diameters. The strain induced in the NP wire was determined from the tube diameter, d , and the substrate thickness, t , by $\epsilon = \pm(t/(d \pm t))$, where the plus and minus signs represent tensile and compressive strains, respectively. A Deben Microtest tensile unit was used to perform purely uniaxial stretching tests used to evaluate the robustness of the gauges under cyclic strain loading.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: laurence.ressier@insa-toulouse.fr.

Author Contributions

[†]These authors contributed equally.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the French start-up company, Nanomade Concept, and the French National Agency (ANR) in the framework of its program “Recherche technologique Nano-INNOV/RT” (NANOCOMM project n° ANR-09-NIRT-004).

REFERENCES

- (1) Shipway, A. N.; Katz, E.; Willner, I. *Chem. Phys. Chem.* **2000**, *1*, 18–52.
- (2) Koh, S. J. *Nanoscale Res. Lett.* **2007**, *2*, 519–545.
- (3) Grzelczak, M.; Vermant, J.; Furst, E. M.; Liz-Marzán, L. M. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3591–3605.
- (4) Gates, B. D.; Xu, Q.; Stewart, M.; Ryan, D.; Willson, C. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171–1196.
- (5) Guerrini, L.; Graham, D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7085–7107.
- (6) Majetich, S. A.; Wen, T.; Booth, R. A. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6081–6084.

- (7) Wang, L.; Xu, L.; Kuang, H.; Xu, C.; Kotov, N. A. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1916–1926.
- (8) Rycenga, M.; Cobley, C. M.; Zeng, J.; Li, W.; Moran, C. H.; Zhang, Q.; Qin, D.; Xia, Y. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3669–3712.
- (9) Jones, M. R.; Osberg, K. D.; Macfarlane, R. J.; Langille, M. R.; Mirkin, C. A. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3736–3827.
- (10) Cortie, M. B.; McDonagh, A. M. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3713–3735.
- (11) Abeles, B.; Sheng, P.; Coutts, M.; Arie, Y. *Adv. Phys.* **1975**, *24*, 407–461.
- (12) Herrmann, J.; Muller, K.; Reda, T.; Baxter, G. R.; Raguse, B.; de Groot, G. J. J. B.; Chai, R.; Roberts, M.; Wieczorek, L. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 183105.
- (13) Vossmeier, T.; Stolte, C.; Ijeh, M.; Kornowski, A.; Weller, H. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1611–1616.
- (14) Hu, L.; Yuan, W.; Brochu, P.; Gruner, G.; Pei, Q. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 161108.
- (15) Murugaraj, P.; Mainwaring, D.; Khelil, N. A.; Peng, J. L.; Siegele, R.; Sawant, P. *Carbon* **2010**, *48*, 4230–4237.
- (16) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Amiens, C.; Ressler, L. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14494–14499.
- (17) Farcau, C.; Sangeetha, N. M.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ciuculescu-Pradines, D.; Ressler, L. *ACS Nano* **2011**, *5*, 7137–7143.
- (18) Pang, C.; Lee, G.-Y.; Kim, T.-i.; Kim, S. M.; Kim, H. N.; Ahn, S.-H.; Suh, K.-Y. *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 795–801.
- (19) Lim, M. A.; Lee, Y. W.; Han, S. W.; Park, I. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 035601.
- (20) Wuelfing, W. P.; Green, S. J.; Pietron, J. J.; Cliffl, D. E.; Murray, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11465–11472.
- (21) Terrill, R. H.; Postlethwaite, T. A.; Chen, C.; Poon, C.-D.; Terzis, A.; Chen, A.; Hutchison, J. E.; Clark, M. R.; Wignall, G.; Londono, J. D.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12537–12548.
- (22) Dimitrov, A. S.; Nagayama, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 462–468.
- (23) Han, W.; Lin, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1534–1546.
- (24) Moreira, H.; Grisolia, J.; Sangeetha, N. M.; Decorde, N.; Farcau, C.; Viallet, B.; Chen, C.; Viau, G.; Ressler, L. *Nanotechnology* **2013**, accepted.
- (25) Farcau, C.; Moreira, H.; Viallet, B.; Grisolia, J.; Ressler, L. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *4*, 7275.
- (26) Tan, K. W.; Koh, Y. K.; Chiang, Y.-M.; Wong, C. C. *Langmuir* **2010**, *26*, 7093–7100.
- (27) Siffalovic, P.; Chitu, L.; Vegso, K.; Majkova, E.; Jergel, M.; Weis, M.; Luby, S.; Capek, I.; Keckes, J.; Maier, G. A.; et al. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 385702.
- (28) Zhou, J.; Acharya, D.; Camillone, N.; Sutter, P.; White, M. G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21151–21160.
- (29) Malicki, M.; Guan, Z.; Ha, S. D.; Heimel, G.; Barlow, S.; Rumi, M.; Kahn, A.; Marder, S. R. *Langmuir* **2009**, *25*, 7967–7975.
- (30) Huth, M. *J. Appl. Phys.* **2010**, *107*, 113709.
- (31) Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065–4067.
- (32) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- (33) Ziegler, C.; Eychmüller, A. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4502–4506.

Electron transport in gold colloidal nanoparticle-based strain gauges

Helena Moreira, Jérémie Grisolia, Neralagatta M Sangeetha, Nicolas Decorde, Cosmin Farcau, Benoit Viallet, Ke Chen, Guillaume Viau and Laurence Ressier

Université de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 avenue de Rangueil, Toulouse, 31077, France

E-mail: jeremie.grisolia@insa-toulouse.fr

Received 18 September 2012, in final form 29 November 2012

Published 8 February 2013

Online at stacks.iop.org/Nano/24/095701

Abstract

A systematic approach for understanding the electron transport mechanisms in resistive strain gauges based on assemblies of gold colloidal nanoparticles (NPs) protected by organic ligands is described. The strain gauges were fabricated from parallel micrometer wide wires made of 14 nm gold (Au) colloidal NPs on polyethylene terephthalate substrates, elaborated by convective self-assembly. Electron transport in such devices occurs by inter-particle electron tunneling through the tunnel barrier imposed by the organic ligands protecting the NPs. This tunnel barrier was varied by changing the nature of organic ligands coating the nanoparticles: citrate (CIT), phosphines (BSPP, TDSP) and thiols (MPA, MUDA). Electro-mechanical tests indicate that only the gold NPs protected by phosphine and thiol ligands yield high gauge sensitivity. Temperature-dependent resistance measurements are explained using the ‘regular island array model’ that extracts transport parameters, i.e., the tunneling decay constant β and the Coulomb charging energy E_C . This reveals that the Au@CIT nanoparticle assemblies exhibit a behavior characteristic of a strong-coupling regime, whereas those of Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticles manifest a weak-coupling regime. A comparison of the parameters extracted from the two methods indicates that the most sensitive gauges in the weak-coupling regime feature the highest β . Moreover, the E_C values of these 14 nm NPs cannot be neglected in determining the β values.

 Online supplementary data available from stacks.iop.org/Nano/24/095701/mmedia

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Assemblies of metallic colloidal nanoparticles (NPs) coated by organic ligands on substrates provide a useful platform for the rapidly advancing development of innovative functional devices [1–4]. Many of the emerging applications of these ‘artificial materials’ are based on inter-particle electronic, optic or magnetic coupling effects [5–8]. One of the recent applications based on inter-particle electronic coupling is strain sensing [9–15]. The assembly of colloidal NPs on flexible substrates for making strain sensors has been achieved by airbrush spraying [11], by layer-by-layer deposition [14], or by convective self-assembly (CSA) [15]. The 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 [16, 17]. The understanding of the key parameters governing the conduction mechanism in such nanoparticle assemblies is then a prerequisite in tailoring their properties for such applications. Apparently, a theoretical description of the electron transport mechanism in nanoparticle assemblies is complicated because of the usual strong disorder of the NP arrangement, consisting of differently shaped metal clusters connected via tunnel junctions of different cross-sections and gaps. This probably explains why very few studies [14, 18] have been carried out to establish an analysis scheme toward the conduction mechanisms in nanoparticle-based strain gauges and their relation to the gauge sensitivity.

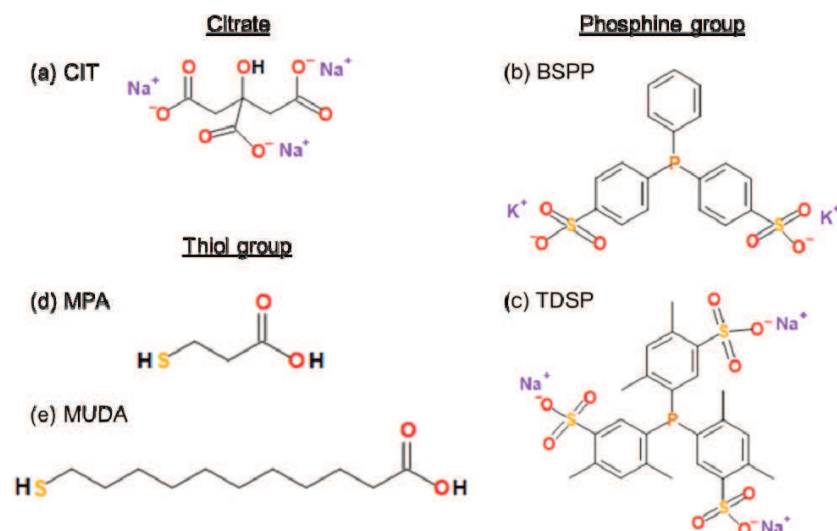


Figure 1. Molecular structures of the ligands surrounding the gold nanoparticles.

Recently, our group developed high-sensitivity resistive strain gauges made of arrays of parallel gold nanoparticle wires on flexible polyethylene terephthalate (PET) films, obtained by convective self-assembly (CSA) [15, 19]. This method allows the fabrication of well-controlled, compact assemblies, which are ideal systems to conduct this kind of study.

In this work, the intrinsic strain dependence of the electrical resistance of these strain sensors with respect to several organic ligands coating the gold NPs is described. The achievable gauge sensitivities estimated under compressive and tensile bending of the strain gauges are then discussed through temperature-dependent conductivity experiments with the different possible electron transport regimes.

2. Experimental section

2.1. Synthesis and functionalization of gold colloidal nanoparticles

The gold (Au) colloidal nanoparticles were synthesized by the standard Turkevich–Frens method which involves the reduction of tetrachloroauric acid by sodium citrate (CIT) in boiling water, using specific conditions described in a previous publication [20]. The obtained citrate stabilized gold nanoparticles had an average diameter of 14 nm with a standard deviation of 10%, as determined by transmission electron microscopy (TEM). These nanoparticles were subsequently functionalized with bis(p-sulfonatophenyl)phenylphosphine dihydrate dipotassium (BSPP) [21], tris(4,6-dimethyl-3-sulfonatophenyl)phosphine trisodium salt hydrate (TDSP), mercaptopropionic acid (MPA) and 11-mercaptoundecanoic acid (MUDA) (figure 1). The choice of these surface protecting ligands, which yield water-dispersible nanoparticles, was made by considering that the CSA technique used for assembly requires aqueous dispersions. This offered a great flexibility to vary the nature of the molecules (citrate, thiols and phosphines)—and also their length—enabling a

facile modification of the tunnel barrier and the relative permittivity surrounding the NPs. It is worth noting that thiol and phosphine ligands protect the NPs better than citrate and render the colloidal solutions much more stable at the relatively high concentrations (26 nmol l^{-1} or 0.0045 vol%) used in the study. All the gold colloids were concentrated to $\sim 0.004\%$ vol through centrifugation at a speed of 12 000 rpm.

2.2. Strain gauge elaboration

Arrays of nanoparticle wires were fabricated on PET flexible substrates using a homemade CSA deposition set-up in a horizontal configuration in the stop-and-go mode [15, 22, 19]. This setup was mounted under an Olympus BXFM optical microscope to allow real-time observations. Briefly, a glass deposition plate was placed in close proximity ($< 500 \mu\text{m}$) to the substrate, at a 20° angle, and a droplet ($20 \mu\text{l}$) of gold colloids was injected into the formed wedge. The substrate was fixed on a copper plate, of which the temperature T_S was regulated between 18 and 23°C depending on the type of colloid used. The meniscus was translated at a high speed $v = 30 \mu\text{m s}^{-1}$ and then stopped, after a chosen distance D , for a dwelling time $\delta t_{\text{STOP}} = 30 \text{ s}$, to leave a linear deposit of nanoparticle wire of width W and thickness H . $\delta t_{\text{STOP}} = 30 \text{ s}$ was used for all nanoparticles except for Au@MPA where $\delta t_{\text{STOP}} = 3 \text{ min}$. All experiments were performed in ambient air, at room temperature ($23\text{--}24^\circ\text{C}$), and a relative humidity RH of 40–45%.

Finally, the strain gauges were fabricated by connecting the arrays of nanoparticle wires with two 150 nm thick gold microelectrodes separated by distance $L = 50 \mu\text{m}$. The gold electrodes were deposited by shadowing lithography to avoid any contamination/degradation of the nanoparticle wires by a resist-based process (figure 2). To reduce the electrical resistance of the devices and ensure their robustness, several nanoparticle wires were simultaneously connected by electrodes.

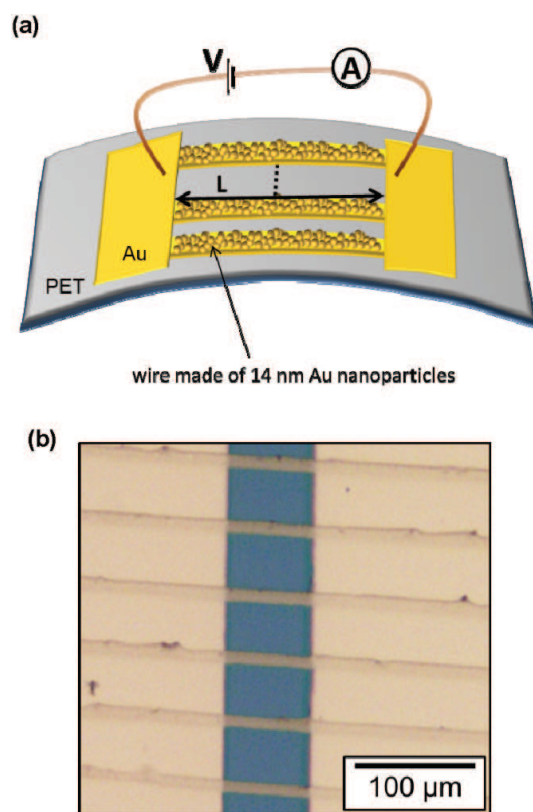


Figure 2. (a) Schematics of a NP-based strain gauge and (b) optical microscopy image of the active area of the strain gauge consisting of wires assembled from 14 nm gold nanoparticles.

For performing temperature-dependent electron transport measurements, the same protocol was used to elaborate similar arrays of nanoparticle wires on silicon wafers covered by a 1 μm thick layer of thermally grown silica (SiO_2).

2.3. Electro-mechanical characterizations

The performances of the fabricated nanoparticle-based strain gauges were evaluated by monitoring the variation of their electrical resistance ΔR during the bending of the flexible PET substrate, under a constant voltage of 0.5 V. The resistance was recorded with a Keithley 6430 electrometer equipped with a Keithley SMU pre-amp that gives a base level of approximately 100 fA. The sensors were exposed to compressive and tensile strains by bending them, respectively, over the inner and outer surfaces of cylindrical tubes of different diameters. The relative resistance variation as a function of applied strain ε was then plotted. The strain induced in the nanoparticle wires was determined from the tube diameter d and the substrate thickness e using the relation $\varepsilon = \pm(e/(d \pm e))$, with the plus and minus signs representing tensile and compressive strains, respectively.

2.4. Temperature-dependent electrical characterization

The electrical resistances of the samples made of similar arrays of nanoparticle wires on SiO_2/Si substrates were

measured using a Keithley 4200-SCS DC characterization system and a cryogenic probe station (Janis ST-500-1) working at 10^{-5} mbar in the temperature range 77–300 K. The Keithley 4200-SCS DC characterization system was equipped with a Keithley SMU pre-amp, which gives a base level of approximately 1 fA with triax connections. $I(V)$ measurements were performed by applying the voltage V in the form of sweeping pulses, while the current I was measured at each voltage step ΔV after a delay time Δt , which gives an ‘equivalent’ sweep rate defined as $\Delta V/\Delta t$. All measurements were done with a sweep rate of 10 mV s^{-1} . The temperature-dependent resistance $R(T)$ measurements were then performed by slowly lowering the temperature T of the system to reach equilibrium.

3. Results and discussion

3.1. NP wire morphology

The morphology of the fabricated nanoparticle wires was investigated by tapping mode atomic force microscopy (AFM) under ambient conditions. The AFM observations showed that the nanoparticle wires constituting the active area of the strain gauges have the same morphology irrespective of the nature of the ligand used (CIT, BSPP, TDSP, MPA and MUDA). To illustrate this, figure 3 presents typical images of nanoparticle wires made of Au@CIT (figure 3(a)) and Au@TDSP (figure 3(c)) nanoparticles. All the nanoparticle wires were multilayered with widths ca. 10 μm (figures 3(b) and (d)). Furthermore, their thickness H gradually varies from one edge to the other, depending on the shape of the meniscus, the direction of its translation during stop-and-go convective self-assembly (SG-CSA) and other experimental conditions [19].

All strain gauges were elaborated with multilayered nanoparticle wires in order to improve their electrical conductivity. This indeed compensates for the vacancies eventually present in the first monolayer grafted on the PET substrate due to the size and shape dispersion of the nanoparticles. Electrons can then tunnel in all three dimensions of these multilayered wires with widths and heights much larger than the nanoparticle size. Furthermore, since the conduction dimensionality (2D or 3D) affects the sensitivity of the gauges [15], all the samples would have the same conduction dimensionality, which allows for a fair comparison.

Despite the similar morphology of the wires, scanning electron microscopy (SEM) observations revealed two categories of assemblies as a function of the type of the ligand (figure 4). On one hand, Au@CIT nanoparticle wires are made of connected nanoparticle islands surrounded by huge intermittent voids (figure 4(a) inset). On the other hand, nanoparticle wires made with Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA particles yield compact nanoparticle arrangements (e.g. figure 4(b) for TDSP sample).

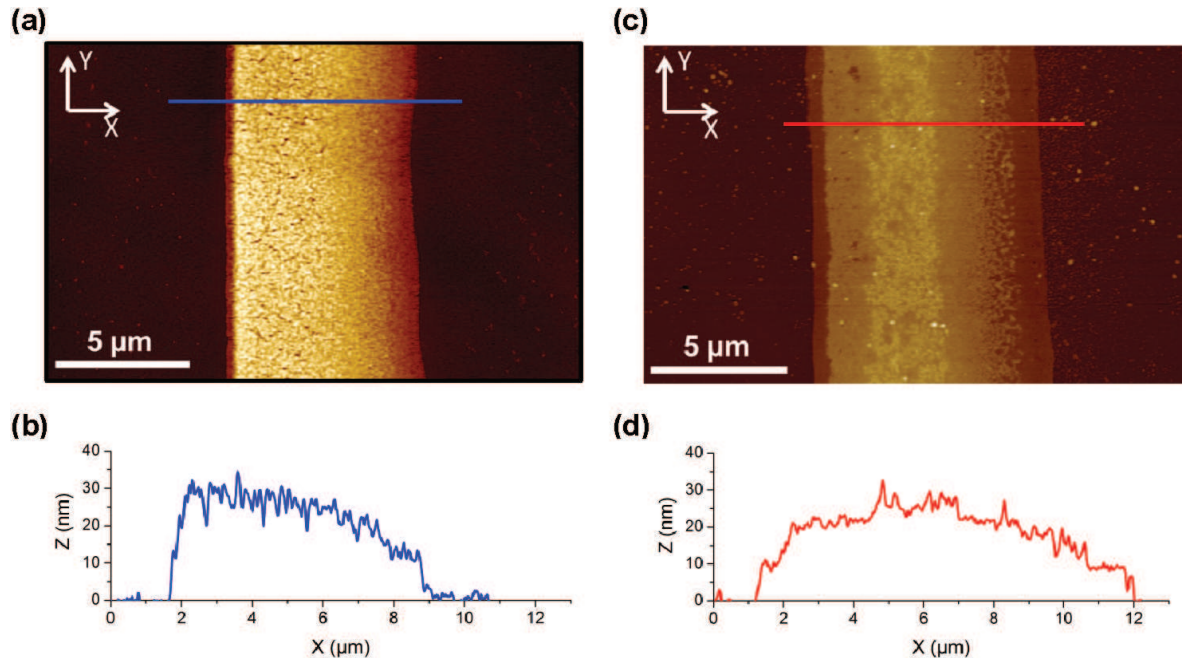


Figure 3. Typical AFM images of nanoparticle wires fabricated by convective self-assembly and the respective cross-sections: (a) and (b) Au@CIT colloidal NPs, (c) and (d) Au@TDSP colloidal NPs.

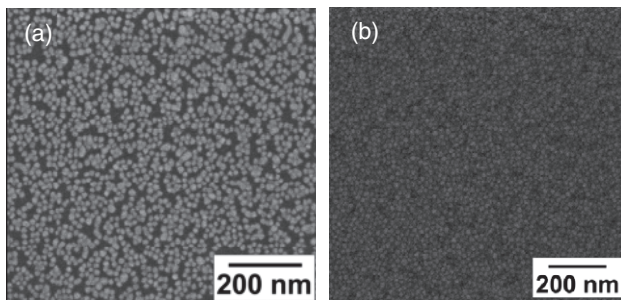


Figure 4. Typical SEM images of multilayered nanoparticle wires made of (a) Au@CIT and (b) Au@TDSP nanoparticles. (a) Image clearly evidences the connected nanoparticle islands surrounded by huge intermittent voids in Au@CIT.

3.2. Resistances (R_0) of the strain gauges at rest, at room temperature

The resistances R_0 of the unstrained NP-based gauges made of Au@CIT, Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticles were measured at room temperature ($T = 300$ K). The plots in figure 5 show that the I - V characteristics recorded at room temperature for ± 1 V sweeps are linear for all the samples.

The resistances R_0 of the samples range from $2.16 \times 10^2 \Omega$ for the least resistive Au@CIT to $2 \times 10^{11} \Omega$ for the most resistive Au@MUDA strain gauges. The estimation of the corresponding resistivities ρ_0 was done using the relation $\rho_0 = (WHR_0)/L$, where WH is the cross section extracted by AFM and L the length of the nanoparticle wires constituting the active area. The resistivities are 2.2×10^{-4} , 133, 3, 1.6 and $2.2 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ for Au@CIT, Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticle-based strain gauges,

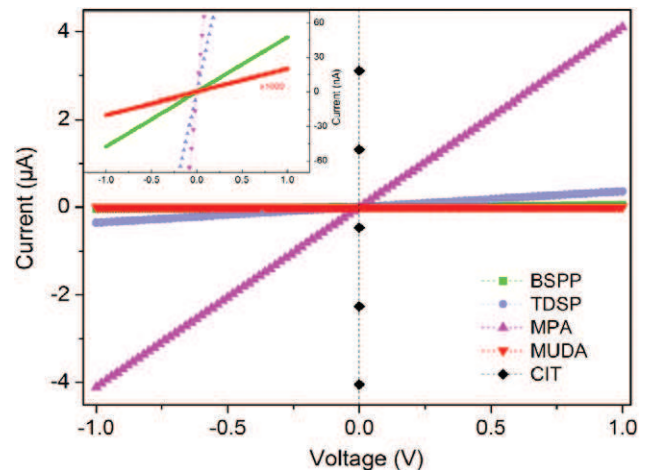


Figure 5. $I(V)$ characteristics for unstrained strain gauges fabricated from Au nanoparticles coated with different ligands (BSPP, TDSP, MPA, MUDA, CIT) at 300 K. The inset presents the characteristics for MUDA and BSPP ligands on a more appropriate scale.

respectively. One can note that the resistivities are ca. 2 (Au@CIT) to 13 (Au@MUDA) orders of magnitude higher than that of bulk gold ($2.35 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$). These values are in good agreement with the values reported in the literature for similar experiments [23, 24].

3.3. Electro-mechanical characterization of strain gauges

Figure 6 presents the measured relative resistance variation $\Delta R/R_0$ as a function of applied strain ϵ for Au@CIT, Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticle-based strain gauges. Two gauge categories are

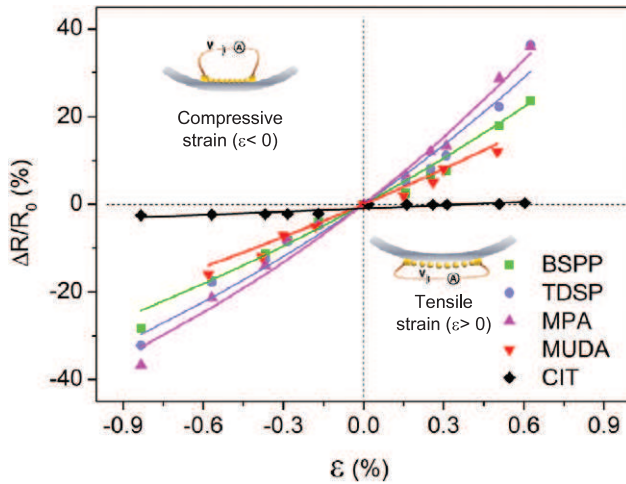


Figure 6. Relative resistance variation $\Delta R/R_0$ as a function of induced strain ε for strain gauges based on Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA, Au@MUDA and Au@CIT nanoparticles. The solid lines are the best fits for equation (1).

distinguished: (i) Au@CIT gauges show a linear characteristic similar to conventional metal foil strain gauges with a gauge factor ca. $(\Delta R/R_0)/\varepsilon \sim 0.5$, (ii) Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticle-based gauges exhibit an exponential dependence of $\Delta R/R_0$ on strain ε .

The observed trend is consistent with an exponential dependence of the inter-particle tunnel resistance with the nanoparticle separation. Assuming that the organic ligands can be deformed more easily than the NPs themselves, Herrmann *et al* [11] proposed a simplified model to describe the experimental relative resistance variation $\Delta R/R_0$ as a function of the strain ε . This model gives $\Delta R/R_0 = e^{\kappa\varepsilon} - 1$, where κ is a constant characterizing the sensitivity of the nanoparticle-based strain gauge. The extracted κ gauge sensitivities were found to have the same order of magnitude and the values are 26, 33, 42 and 47 for Au@MUDA, Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA nanoparticle-based gauges, respectively. Thus, the sensitivity of these strain gauges is comparable to those previously reported for strain gauges based on nanoparticle films extended over much larger areas [11, 12], and much higher than the conventional metal foil strain gauges, which have typical gauge factors $(\Delta R/R_0)/\varepsilon \sim 2$, or the Au@CIT nanoparticle-based gauges. It is remarkable to see that the differences between relative resistance variation $\Delta R/R_0$ are so small in spite of the differences in the nature and structure of the ligands.

3.4. Electrical characterization with respect to temperature

Electron transport measurements at different temperatures were performed in order to investigate the contribution of ligand properties, such as the barrier height, length, the permittivity and charging energy E_C , to the intrinsic strain dependence with respect to the electrical conductivity.

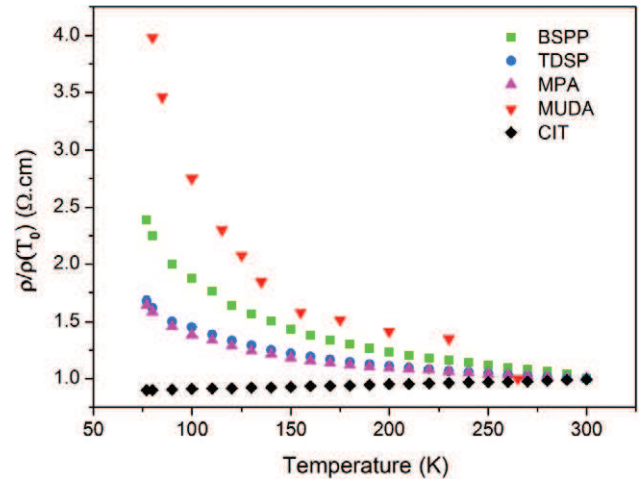


Figure 7. Normalized resistivity $\rho/\rho(T_0)$ versus temperature for samples made of wires of Au nanoparticles coated with different ligands (BSPP, TDSP, MPA, MUDA, CIT) in the temperature range 77–300 K.

3.4.1. Temperature dependence of resistivity ρ . I – V characteristics, recorded for temperatures ranging from 77 to 300 K and for voltages over the ± 1 V range exhibit linear characteristics for all the samples (see supporting information available at stacks.iop.org/Nano/24/095701/mmedia). Figure 7 shows the extracted normalized resistivity $\rho/\rho_0(T_0)$ using the experimental resistance data versus temperature T .

Au@CIT samples show a metal-like resistive behavior since their resistivity decreases with decreasing temperature, while all the other samples show non-metal-like resistive behavior, i.e. an increase in resistivity with decreasing temperature. These observations suggest that the BSPP, TDSP, MPA and MUDA molecules capping the gold nanoparticles impose a very effective tunnel barrier while the CIT molecule does not impose a significant tunnel barrier. Indeed, it has been shown in several studies that the molecular capping layer is a crucial parameter for controlling the conductivity of nanoparticle films [26].

Considering the inter-particle spacing l of 0.8, 0.8, 1 and 2 nm, respectively for BSPP [33], TDSP [33], MPA [34], and MUDA [35], as reported in literature, the highest measured resistivity for assemblies of Au@MUDA NPs is consistent with the larger inter-particle distance as compared to the others, owing to the longer length of MUDA. Additionally, the higher measured ρ compared with the corresponding bulk metal suggests that the electron-scattering processes are strongly enhanced in NP assemblies [27–29], since NP sizes are typically much smaller than the mean free path of electrons in the bulk material. Concerning the lowest resistivity measured for Au@CIT sample, it is striking since the SEM observations of figure 4 indicate that the Au@CIT NPs wires have many voids while the NP assemblies with other ligands do not. Despite this, the Au@CIT NPs form large aggregates within the wires, suggesting a suppression of the tunnel height barrier compared to the compact nanoparticle assemblies of all other samples (e.g. figure 4(b)).

Table 1. Extracted electrical parameters of the samples made of wires of Au nanoparticles coated with different ligands (BSPP, TDSP, MPA, MUDA, CIT): g (dimensionless tunnel conductance), resistivity without strain ρ_0 (300 K), l and E_C , β as extracted from figure 7 experimental data using the Arrhenius regime and T^* crossover temperature from the co-tunneling model.

	ρ_0 (300 K) (Ω cm)	l (nm)	g	$\frac{L}{WH}lR_{12}$ (Ω)	β (nm^{-1})	E_C (meV)	T^* (K)
BSPP	133	0.8	7×10^{-7}	1.3×10^{-3}	14	14.5	1.2
TDSP	3	0.8	5×10^{-5}	2.5×10^{-3}	9	10.2	~ 1
MPA	1.6	1	4×10^{-4}	4×10^{-4}	12	9.8	~ 1
MUDA	2×10^5	2	1.5×10^{-10}	3.8×10^{-4}	6.2	22	1.4
CIT	2.2×10^{-4}	—	2	—	—	—	—

TDSP). Moreover, according to SEM images that show large islands along the Au@CIT wires, it is possible that the coverage of these islands is larger than the island percolation threshold, by analogy with granular metallic films. Thus, it is reasonable to assume that a metal core–core contact is established between the aggregated NPs and that percolation paths connect the left and right contact pads of the sample.

In order to distinguish these two regimes, referred to as weak and strong-coupling regimes, we use the dimensionless tunneling conductance g as the physical parameter [25]. Indeed, a granular metal superlattice is in the weak-coupling regime if $g < 1$ or in the strong-coupling regime if $g > 1$, g can be expressed as $g = \frac{\hbar}{4e^2 R_l(T \rightarrow \infty)}$, where $R_l(T \rightarrow \infty)$ is the tunnel resistance between two adjacent nanoparticles at high temperature. An approximate calculation of g can be made by equating $R_l(T \rightarrow \infty)$ to the total resistance at high temperature $R_l(T = 300 \text{ K})$ divided by the wire geometry $\frac{L}{WH}l$ estimated between 5×10^{-3} and 6×10^{-2} for our samples (table 1). Here we assume that the thermally activated conduction term driven by E_C is negligible at this temperature ($E_C \ll kT$). The values of the dimensionless tunnel conductance for all the samples presented in table 1 confirm that the resistive behavior of Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA samples is characteristic of nanoparticles that are weakly coupled. In contrast, the Au@CIT sample has a very small resistivity, which is typical for nanoparticles that are strongly coupled. The efficient strain gauges made of Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticles (figure 6) are therefore in the weak-coupling regime.

In this latter regime, we propose to use the ‘regular island array’ model idealized by a regular array of equally sized nanoparticles that are connected by tunnel junctions. This model will help us to extract the important parameters that underline the physics in our systems. The conductance of the nanoparticle wires strongly depends on the capacitive effect and on the electron current that flows between two neighboring nanoparticles. The NPs wires formed by adjacent nanoparticle assemblies can then be described by the local conductances [31]. This leads to the inter-nanoparticle resistance R_l given by Müller *et al* [31], in the limit of $eV_{12} \ll E_C$, where V_{12} is the voltage drop between two nanoparticles and E_C is the Coulomb charging energy:

$$R_l = R_{12} e^{\beta l} \left(\frac{(1 - e^{E_C/kT})^2}{1 - (1 - E_C/kT)e^{E_C/kT}} \right) \quad (1)$$

where R_{12} is the temperature-independent resistance term:

$$R_{12} = \frac{\hbar}{8\pi e^2} (A^2(E_F) \rho^2(E_F))^{-1} \quad (2)$$

depending on the electron density of states at the Fermi level ρ and on the exponential pre-factor $A^2(E_F)$, deduced from the coefficient of transmission $|T(E_F)|^2 \sim e^{-\beta l}$ at the Fermi level of a gold nanoparticle [36, 37]. The second term ($e^{\beta l}$), which depends on the gap l between adjacent nanoparticles and the tunneling decay constant β of electrons along the ligand molecules represents the electron tunneling. The third term, which depends on the Coulomb charging energy E_C , arises from the Coulomb interactions of electrons from occupied single electron states of one nanoparticle into unoccupied states of the neighboring nanoparticle.

Finally, the total film resistance R , encountered by the electrical current flowing along the length L of the wire can be obtained by [32]:

$$R = \frac{L}{WH} l R_l. \quad (3)$$

In these expressions, the unknown parameters are the constant factor R_{12} , the quantity β and E_C since the gap l is known (see before). The resistance R_{12} was calculated using the electron density of states at the Fermi level ($\rho(E_F) = 1.62 \times 10^{22} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$), and the exponential pre-factor $A^2(E_F)$ was extracted from the data of Yajjadda *et al* [30], taking into account the geometrical factors of their samples and ours (table 1). The data from figure 7 were then best fitted with equation (1), leaving the β and E_C as two free variables. Table 2 gives the extracted values of β and E_C .

The β values ranging from 6 to 14 nm^{-1} for Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA samples are in a realistic range [12]. Theoretically, the largest possible β would correspond to a tunnel barrier height ϕ equal to the work function of gold ($\phi = 4.8 \text{ eV}$). Experimentally, this barrier height ϕ can be expected to be smaller due to the presence of the substrate and image charge effects [30]. Furthermore, it is known that the degree of molecular coverage on the metal surface can impact the β value by reducing the barrier height, which depends on the work function of Au NPs. This is true especially in the case of thiol molecules on gold surfaces [37, 38]. This interpretation was supported by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results [41] which indicate that a significant amount of the alkanedithiol molecules are bound only with one terminal group to the nanoparticles and do not act as linker molecules.

Table 2. Comparison of the electro-mechanical and electron transport measurement parameters: κ , E_C , β for samples in the regular island model.

	Electro-mechanical measurement ^a		Electron transport measurement	
	κ Equation (6)	β (nm ⁻¹) Equation (8)	β (nm ⁻¹) Equation (1)	E_C (meV) Equation (1)
MPA	47	3.13	12	9.8
TDSP	42	2.84	9	10.2
BSPP	33	2.23	14	14.5
MUDA	26	1.62	6.2	21.8

^a Hermann's approximation.

The obtained values of E_C increase from ca. 9 to 22 meV with the chain length of the ligand molecules. This is in agreement with the electrostatic model developed by Abeles [13]:

$$E_C = \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{l}{2r(2r+2l)} \quad (4)$$

where r is the radius of a nanoparticle, ϵ_0 is the vacuum permittivity, ϵ_r the relative dielectric constant of the linker molecules that surround the nanoparticles, and l the size of the tunneling gap, which can be equated to the length of the linker molecules.

As mentioned earlier [30], different models can also be used to possibly explain this non-metal-like behavior: the correlated variable range hopping regime and the conduction percolation model. In these systems the value of the Coulomb charging energy E_C and the disorder strongly determines the behavior of the temperature-dependent resistance $R(T)$. As demonstrated both experimentally and theoretically by Müller *et al* [31], the percolation theory approach can predict a non-high temperature hopping conduction behavior (Arrhenius like) as electrons are able to select different percolation paths at different temperatures. However, wide distributions of Coulomb charging energies and nanoparticle separation gaps are needed to accurately describe their experimental results. Since our gold nanoparticles have a narrow size distribution (10%) and form compact nanoparticle arrangements (figure 4), and also have small E_C values in a narrow range distribution, i.e. from 9.8 to 22 meV, the percolation model will not be privileged here. Additionally, although the R_{12} and the β tunneling constant determine the behavior of $R(T)$ at high temperatures, equation (1) shows that the value of the Coulomb charging energy E_C strongly determines this value at low temperatures and thus the appearance of the co-tunneling regime. This last regime is reached for a crossover temperature T^* that was determined by the inequality [25]:

$$T^* \leq 0.1 \frac{\sqrt{E_C\delta}}{k_B} \quad (5)$$

where δ is the mean level spacing in a single nanoparticle, evaluated at $\delta \sim 7 \times 10^{-5}$ eV for 14 nm gold nanoparticles [39], and k_B the Boltzmann constant. Using the previously extracted E_C values, the T^* values presented in table 2 are distributed over ca. 1 K, which is well below

our experimental temperature, suggesting that this mechanism does not appear in these experimental conditions.

Thus, it implies that the regular island model is the only model to be used here for Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA samples. The overall values will now be compared with the values that can be extracted by the strain measurements described in section 3.2.

3.4.2. Correlation between electro-mechanical characterization and transport measurements. As previously reported [11], an estimation of the gauge sensitivity can be derived from the electron tunneling model of the relative resistance $\Delta R/R_0 = \exp(\kappa\varepsilon) - 1$. The constant κ that illustrates this sensitivity can be simply expressed as a function of the decay constant β , the diameter D and the inter-particle spacing l [11]:

$$\kappa = \beta(D+l). \quad (6)$$

This expression neglects the Coulomb interaction E_C variations between nanoparticles which must be integrated in the electrical resistance of nanoparticle assemblies (see equation (1)). Hence, we cannot *a priori* neglect the E_C term in our study and must include it in the strain-induced change in resistance. The resistance variation expression $\Delta R/R_0$ can be written as a function of β and E_C combining the activated tunneling model for charge transport with Ohm's law [12, 40]:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = e^{\beta\Delta l} e^{\Delta E_C/kT} - 1 \quad \text{where} \quad \Delta E_C = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left(\frac{1}{r+l} - \frac{1}{r+l+\Delta l} \right) \quad (7)$$

which finally leads to

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \exp \left((2r+l)\varepsilon \times \left[\beta + \frac{\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r}/kT}{(r+l)^2 + (r+l)(2r+l)\varepsilon} \right] \right) - 1. \quad (8)$$

The κ gauge sensitivity extracted from equation (6) and the values of β extracted from electro-mechanical measurements (equation (7)) and the temperature transport measurements (equation (1)) are listed in table 2.

Equation (7) shows that ΔE_C values are only ca. 5% of the $\beta\Delta l$ at $\varepsilon = \Delta l/l = 0.005$ and therefore have a low impact

on the gauge sensitivity at $T = 300$ K. Hence, only the β values play a major role for the gauge sensitivity. At the same time, this table shows that the β values are not identical for the two different methods of measurement, suggesting a lack of variables in the simplified model (equations (1) and (3)). Nevertheless, there is a correlation between the relative ratios of the β values, suggesting that we can relatively compare these two methods. If we compare the values obtained for the different capping ligands, there appears a trend showing that the higher the β , the greater the gauge sensitivity, which is in agreement with equation (6). Thus, the sensitivity expressed by κ gives a good characteristic trend within 5–10% errors for particles larger than 14 nm. However, it will not be sufficient to explain the transport mechanisms in assemblies of smaller sized nanoparticles, where the E_C variation will increase significantly.

It is remarkable to see that no absolute trend is found in the extracted β values despite the differences between thiol and phosphine ligands. In particular, according to equation (6) one would expect that the MUDA ligand yield higher gauge sensitivity than the MPA one because of its length. Hence, we cannot consider the β parameter from gauge measurements which only take into account the diameter of the nanoparticles, the length of the ligand and the Coulomb charging energy E_C , to clearly understand the electron transport mechanism in these nanoparticle assemblies. The discrepancy of the β tunneling decay constant compared *via* transport measurements and gauge sensitivity extracted from electro-mechanical measurements must arise from several factors. The first is the assumed hypothesis that the external strain field induces an elastically homogeneous strain within the wire. In fact, appreciable fluctuations in the local strain fields must arise from a large difference in the elastic constants of the gold NPs and the PET substrate supporting these [41]. Furthermore, as mentioned by Huth [18], this would directly influence the microscopic tunneling processes since these are affected by local strain rather than macroscopic ones. This idea was recently corroborated by *in situ* small-angle x-ray scattering (SAXS) measurements with monolayer metal films on mylar membranes that were strained up to 11%, which resulted in a change of about 15% of nanoparticle separation in the monolayer [42]. The second source of discrepancy comes from the assembly arrangements that create different metal volume fractions and intergrain coupling strengths. Under these conditions, the gauge sensitivity varies very strongly (Gaussian curve) in the Arrhenius regime, especially with these two latter parameters [18].

Our experimental gauge sensitivities are in relative agreement with the theoretical calculations carried out by Huth [18], on 5.5 nm size gold nanoparticles coated by dodecanethiol. Their calculations give the highest gauge sensitivity for the Arrhenius regime, with values ranging from 10 to 30, which are consistent with the values estimated for the gauges made of Au@BSPP, Au@TDSP, Au@MPA and Au@MUDA nanoparticles. Moreover, fairly low sensitivity values are found between 0 and 5 for the strong-coupling regime, which correspond to the Au@CIT nanoparticle-based gauges.

4. Conclusion

Transport properties of resistive strain gauges based on parallel micrometric wires made of 14 nm gold colloidal nanoparticles on PET substrates elaborated by convective self-assembly (CSA) have been analyzed. The well-controlled, compact assemblies of gold NPs protected by different types of organic ligands obtained by this technique are ideal systems of metallic NP assemblies to explore and understand transport characteristics. Results from the electro-mechanical tests show that only the assemblies of gold NPs protected by phosphine and thiol ligands yield gauges of high sensitivity. Remarkably, only small variations in gauge sensitivities were obtained in spite of the different nature of the ligands. By using the ‘regular island array model’ on the temperature-dependent resistance measurements, we extracted the transport parameters, i.e. the tunneling decay constant β and the Coulomb charging energy E_C , and found that the assemblies of gold NPs protected by CIT ligands show characteristics of a strong-coupling regime, whereas those protected by BSPP, TDSP, MPA and MUDA ligands manifest a weak-coupling regime. Moreover, the comparison between electro-mechanical characterization and transport measurements indicate that the most sensitive gauges feature the highest β in the weak-coupling regime. Finally, the charging energy E_C of these 14 nm gold nanoparticles does not play a significant role, even if it cannot be neglected in determining the β values. It should however be noted that E_C values could become relevant for smaller sized nanoparticles. This analysis constitutes a systematic approach for the characterization of strain gauges based on assemblies of nanoparticles protected by organic molecules.

Acknowledgments

This work was supported by the French National Agency (ANR) in the frame of its program ‘Recherche technologique Nano-INNOV/RT’ (NANOCOMM Project No. ANR-09-NIRT-004).

References

- [1] Steckel J S, Snee P, Coe-Sullivan S, Zimmer J P, Halpert J E, Anikeeva P, Kim L, Bulovic V and Bawendi M G 2006 *Angew. Chem. Int. Edn* **45** 5796
- [2] Talapin D V and Murray C B 2005 *Science* **310** 86
- [3] Millstone J E, Hurst S J, Métraux G S, Cutler J I and Mirkin C A 2009 *Small* **5** 646
- [4] Jarosz M V, Porter V J, Fisher B R, Kastner M A and Bawendi M G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195327
- [5] Nakanishi H, Bishop K J M, Kowalczyk B, Nitzan A, Weiss E A, Tretiakov K V, Apodaca M M, Klajn R, Stoddart J F and Grzybowski B A 2009 *Nature* **460** 371
- [6] Krasteva N, Besnard I, Guse B, Bauer R E, Müllen K, Yasuda A and Vossmeier T 2002 *Nano Lett.* **2** 551
- [7] Li S, Liu H, Liu L, Tian L and He N 2010 *Anal. Biochem.* **405** 141
- [8] Kasyutich O, Desautels R D, Southern B W and van Lierop J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 127205
- [9] Murugaraj P, Mainwaring D, Khelil N A, Peng J L, Siegel R and Sawant P 2010 *Carbon* **48** 4230

- [10] Lim M A, Lee Y W, Han S W and Park I 2011 *Nanotechnology* **22** 035601
- [11] Herrmann J, Muller K, Reda T, Baxter G R, Raguse B, de Groot G J J B, Chai R, Roberts M and Wieczorek L 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 183105
- [12] Terrill R H et al 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 12537
- [13] Abeles B, Sheng P, Coutts M and Arie Y 1975 *Adv. Phys.* **24** 407
- [14] Vossmeier T, Stolte C, Ijeh M, Kornowski A and Weller H 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 1611
- [15] Farcau C, Moreira H, Viallet B, Grisolia J, Ciuculescu-Pradines D, Amiens C and Ressler L 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 14494
- [16] Parthasarathy R, Lin X and Jaeger H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 186807
- [17] Wuelfing W P, Green S J, Pietron J J, Cliffel D E and Murray R W 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 11465
- [18] Huth M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 113709
- [19] Farcau C, Sangeetha N M, Moreira H, Viallet B, Grisolia J, Ciuculescu-Pradines D and Ressler L 2011 *ACS Nano* **5** 7137
- [20] Turkevich J, Stevenson P C and Hillier J 1951 *Discuss Faraday Soc.* **11** 55
- [21] Loweth C J, Caldwell W B, Peng X, Alivisatos A P and Schultz P G 1999 *Angew. Chem., Int. Edn* **38** 1808
- [22] Grisolia J, Viallet B, Amiens C, Baster S, Cordan A S, Leroy Y, Soldano C, Brugger J and Ressler L 2009 *Nanotechnology* **20** 489801
- [23] Diao J J, Sun J W, Hutchison J B and Reeves M E 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 103113
- [24] Kakefuda Y, Narita K, Komeda T, Yoshimoto S and Hasegawa S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 163103
- [25] Beloborodov I S, Lopatin A V, Vinokur V M and Efetov K B 2007 *Rev. Mod. Phys.* **79** 469
- [26] Zabet-Khosousi A and Dhirani A-A 2008 *Chem. Rev.* **108** 4072
- [27] Beecher P, Quinn A J, Shevchenko E V, Weller H and Redmond G 2004 *Nano Lett.* **4** 1289
- [28] Trudeau P-E, Escorcía A and Dhirani A-A 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 5267
- [29] Wessels J M, Nothofer H-G, Ford W E, von Wrochem F, Scholz F, Vossmeier T, Schroedter A, Weller H and Yasuda A 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 3349
- [30] Yajadda M M A, Müller K-H and Ostrikov K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 235431
- [31] Müller K-H, Herrmann J, Raguse B, Baxter G and Reda T 2002 *Phys. Rev. B* **66** 075417
- [32] Müller K-H, Herrmann J, Wei G, Raguse B and Wieczorek L 2010 *ICONN: Int. Conf. on Nanoscience and Nanotechnology (Sydney, Feb. 2010)* pp 316–8
- [33] Schmid G and Simon U 2005 *Chem. Commun.* 697
- [34] Giz M J, Duong B and Tao N J 1999 *J. Electroanal. Chem.* **465** 72
- [35] Biancardo M, Quinn A J, Floyd L, Mendes P M, Briggs S S, Preece J A, Bignozzi C A and Redmond G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 8718
- [36] Zabet-Khosousi A, Trudeau P-E, Suganuma Y, Dhirani A-A and Statt B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 156403
- [37] Zhou J, Acharya D, Camillone N, Sutter P and White M G 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 21151
- [38] Malicki M, Guan Z, Ha S D, Heimel G, Barlow S, Rumi M, Kahn A and Marder S R 2009 *Langmuir* **25** 7967
- [39] Delft J V and Ralph D C 2001 *Phys. Rep.* **345** 61
- [40] Krasteva N, Fogel Y, Bauer R E, Müllen K, Joseph Y, Matsuzawa N, Yasuda A and Vossmeier T 2007 *Adv. Funct. Mater.* **17** 881
- [41] Joseph Y et al 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 7406
- [42] Siffalovic P et al 2010 *Nanotechnology* **21** 385702

Microarrays of gold nanoparticle clusters fabricated by Stop&Go convective self-assembly for SERS-based sensor chips

Cite this: *Nanoscale*, 2012, 4, 7870

Cosmin Farcau,^a Neralagatta M. Sangeetha,^b Nicolas Decorde,^b Simion Astilean^a and Laurence Ressier^{*b}

SERS substrates fabricated from chemically synthesized nanoparticles (NPs) offer a distinct advantage of localizing and enhancing the electromagnetic fields by facile tuning of NP size, shape and interparticle distances. In this report, two-dimensional arrays of micrometre-sized clusters of gold nanoparticles protected by (i) sodium citrate and (ii) tris(2,4-dimethyl-5-sulfonatophenyl)phosphine (TDSP) ligands were directly assembled from colloidal suspensions onto flat, non-patterned substrates by discontinuous ('Stop&Go') convective self-assembly. The micrometric spacing between the NP clusters makes it easy to address them individually by confocal Raman microscopy. The packing of the gold NPs within these clusters with interparticle spacings of the order of nanometres leads to an optical response dominated by coupled surface plasmon resonances, and favours a strong enhancement of electromagnetic fields useful for surface enhanced Raman scattering (SERS). These NP clusters make very uniform SERS substrates, with reproducible SERS responses from cluster to cluster. The potential of these NP clusters for optical biosensing is demonstrated by the SERS detection of a biologically relevant molecule, cytosine, adsorbed onto the NP clusters. The presented results are promising for designing an original class of nanoparticle-based SERS microarrays. The new paradigm of convective self-assembly could be exploited generally for the patterning of various other types of colloidal micro- and nano-objects, such as semiconducting NPs, magnetic NPs, bacteria or proteins.

Received 17th September 2012

Accepted 24th October 2012

DOI: 10.1039/c2nr32781c

www.rsc.org/nanoscale

Introduction

Surface enhanced Raman scattering (SERS) is a spectroscopic technique that significantly enhances the Raman scattering from Raman active analyte molecules adsorbed onto nanostructured metallic surfaces, typically several orders of magnitude (up to 10^{10} or even more) relative to free molecules.^{1–4} This is a very exciting feature of the technique because it enables the detection and identification of very low analyte concentrations, down to the single molecule level.^{1,5} The high sensitivity and fingerprint-like molecular information offered by SERS along with the rapidity of signal acquisition and non-destructive nature of the technique makes it a very powerful spectroscopic tool, with a broad range of analytical applications. The high SERS enhancement factors are achieved by excitation of surface plasmons (SPs), through which one can locally generate and control electromagnetic fields at the metal surface.⁶ In turn, the

manipulation of SPs is made possible by the advancement of nano-fabrication techniques, which allow us to control the size and shape of metal nanostructures. Strongly enhanced fields and giant SERS enhancement factors are further promoted by the presence of nanoscale roughness such as edges, apexes, corners, or gaps on the metallic nanostructure surface.^{7,8} To achieve good reproducibility of SERS response, the size, shape, and organization of these nanoscale metallic features need to be well controlled, preferably over large surface areas.

Currently, the assembly of chemically synthesized colloidal nanoparticles into hierarchical superstructures is gaining enormous interest, because nanoparticles (NPs) of different types of metals (Ag, Au, Cu, *etc.*) in different sizes and shapes (spheres, rods, cubes, pyramids, and prisms), and composition (alloys or core-shell) can be obtained in a controlled manner by the rapidly developing synthetic routes.⁹ Another advantage is that these NPs possess smoother surfaces with fewer structural defects, compared to nano-objects produced by physical, top-down techniques. Essentially, a smoother surface is expected to improve the predictability of specific metal-molecule interactions. The requirement for a high SERS enhancement is that these NPs are controllably assembled into organized arrays with nanometre-scale inter-NP distances, favouring effective near-field electromagnetic coupling.^{10,11} If applications such as

^aBabes-Bolyai University, Faculty of Physics, Institute for Interdisciplinary Research in Bio-Nano-Sciences, 1 M. Kogalniceanu, 400084 Cluj-Napoca, Romania. E-mail: cosmin.farcau@phys.ubbcluj.ro; simion.astilean@phys.ubbcluj.ro; Fax: +40 264591906; Tel: +40 264405300

^bUniversité de Toulouse, LPCNO, INSA-CNRS-UPS, 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse, France. E-mail: laurence.ressier@insa-toulouse.fr; Fax: +33 561559697; Tel: +33 561559645

SERS-based sensor chips are envisioned, patterning of arrays of micrometre-sized, micrometre-spaced clusters of nanoparticles is essential for an easily addressable optical readout, similar to the commercially available micro-array technologies based on fluorescence.

For achieving this, Convective Self-Assembly (CSA) of chemically synthesized NPs would be a very attractive, rapid, low-cost technique. CSA is a technique by which micro- and nano-colloids can be deposited into films on solid substrates.^{12–15} Although recent reports show interesting degrees of control over the morphology of films deposited from metal nano-colloids,^{16,17} the potential of CSA for preparing SERS substrates from such small colloids has been scarcely explored. Of the available few, one example involves co-deposition of gold nano-colloids and polymer micro-colloids, to obtain a network of gold colloids with arrays of voids, as imposed by the micro-colloid assembly.^{18,19} A second example concerns with a simple pipette writing technique based on CSA principles to produce NP stripes capable of SERS enhancements.²⁰ Other examples include the simultaneous convective assembly of Ag NPs and bacteria into films,²¹ and CSA on topologically patterned substrates.²² However the most popular SERS substrates fabricated by CSA are those consisting of metal films deposited over self-assembled two-dimensional arrays of micrometre-sized dielectric colloidal spheres.²³

This work presents a new paradigm of CSA and demonstrates that this simple technique can produce regular arrays of micrometre-sized clusters of gold nanoparticles, without the need for a pre-patterned substrate. This is achieved by simply controlling the substrate temperature in a recently developed CSA variant, named Stop&Go convective self-assembly (SG-CSA).²⁴ The morphology and optical properties of the prepared NP cluster arrays are investigated and correlated. Their capabilities as regularly patterned SERS substrates are then evaluated. The uniformity of the SERS response is analyzed by confocal scanning Raman microscopy. Finally, their use for the SERS detection of a biologically relevant molecule, cytosine, is demonstrated.

Experimental

Gold colloids and substrates

Two types of gold colloids *viz.* citrate@Au colloids and TDSP@Au colloids were used for CSA in this study. Citrate-stabilized gold nanoparticles were synthesized by the Turkevich–Frens method.^{25,26} A boiling solution of sodium citrate (62 mg, 0.240 mmol) in 5 mL of water was added to a boiling solution of HAuCl₄ (10 mg, 0.025 mmol) in 60 mL of water. The color of the solution turned red after 10 min, indicating the formation of gold nanoparticles. The mixture was boiled further for 15 min to complete the reaction and cooled to room temperature. The concentration of the colloids was adjusted to ~0.004 vol% by carefully centrifuging at 13 000 rpm for 15 min to obtain a red concentrated sol and diluting it with appropriate quantity of deionized water. In order to obtain the TDSP@Au colloids, the as-prepared citrate-stabilized particles were refluxed overnight with 10 mg of tris(2,4-dimethyl-5-

sulfonatophenyl)phosphine trisodium salt (TDSP). The red sol was then cooled to room temperature and centrifuged at 13 000 rpm for 15 min to obtain a red concentrated sediment of the suspensions. The supernatant was carefully removed and the red concentrate of gold NPs was treated with 5 mg of TDSP and stirred for 2–3 h, to ensure an improved ligand exchange. After this, the suspension was diluted with 10 mL of water and concentrated by centrifugation at 13 000 rpm for 15 min to obtain ~0.004 vol% suspension. Transmission electron microscopy analysis of both suspensions indicated the presence of 14 ± 1 nm particles.

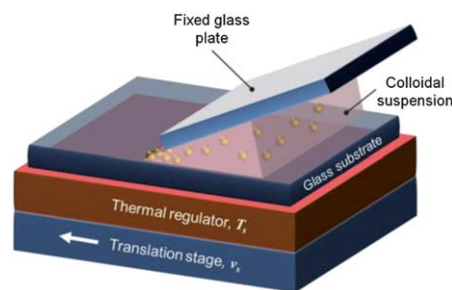
Glass microscope slides were used as substrates for the assembly of gold NPs. These were rinsed with trichloroethylene, acetone, and finally with ultra high quality water, and dried in a stream of nitrogen, followed by UV-ozone treatment for 15 min. This treatment rendered the glass hydrophilic, with contact angles around 15°.

Convective self-assembly setup

A home-made CSA system as illustrated in Scheme 1 was used. In this, the glass substrate was placed horizontally in close contact with a thermal regulator (heating/cooling based on water circulation), placed on top of a motorized translation stage controlled by a computer interface. A rectangular glass plate fixed to an adjustable pole was brought in the proximity of the substrate at an angle of about 30°, with the free edge at a distance around 200 μm from the substrate. A 20 μL drop of the colloidal suspension was injected into the so-formed wedge and held there by capillary forces. The nanoparticle assemblies were obtained with a substrate translation speed v_s of 20 μm s⁻¹, at an ambient temperature of 25–26 °C and relative humidities of 44–47%.

Microscopic and optical measurements

Scanning electron microscopy (SEM) observations were performed on a Hitachi S-4800 system. Optical extinction spectra were collected from 2 mm² areas of the samples by means of a Perkin Elmer Lambda 35 UV-vis spectrophotometer. Correlated atomic force microscopy (AFM) analyses and Raman spectroscopy were performed on a Witec alpha 300R system, which allows changing from AFM to Raman mode by simply rotating the turret of the microscope objectives. Raman spectra were



Scheme 1 Schematics of the convective self-assembly (CSA) setup employed in the study. The substrate is placed on a metallic thermal regulator fixed atop a translation stage. A fixed glass plate creates a wedge in which a colloidal drop is held.

collected under 633 nm laser excitation with a power of 0.75 mW at the entrance of the objective. SERS measurements were performed on the as-prepared NP assemblies, and also after incubation for 1 h in 10^{-3} M solution of cytosine in ethanol. The samples incubated in the cytosine solution were rinsed with ethanol and dried in ambient air. SERS images were acquired using an integration time of 0.07 s per pixel. The individual SERS spectra were acquired using an integration time of 3 s.

Results and discussion

NP cluster arrays by SG-CSA

In general, the assembly of colloidal particles on a substrate by CSA is based on the flux of particles towards the meniscus formed by a colloidal drop with the substrate. The particle flux is driven by the convective flux of solvent caused by solvent evaporation at the meniscus area. Consequently, several parameters such as the colloid concentration, the temperatures of the substrate and the colloids, and the temperature and humidity of the surrounding environment strongly influence the morphology of the resulting colloidal assemblies.

The CSA technique has so far been mostly explored for the assembly of spherical, micrometre-sized (>100 nm) polystyrene and silica particles. With such colloids, large-area, uniform films of two- or three-dimensional close-packed colloidal crystals can be readily obtained.^{15,23} Under certain experimental conditions, and especially with small colloids (<100 nm), discontinuous films, with a banded morphology, consisting of periodic stripes or wire-like patterns parallel to the meniscus can be obtained through the so-called stick-slip mechanism.^{27,28} We have previously shown that the substrate temperature can have a dramatic effect on the orientation of such wires relative to the meniscus: decreasing the temperature of the substrate changes the NP wire orientation from parallel to perpendicular with respect to the meniscus, passing through an intermediary regime in which island-like assemblies are obtained.¹⁶ In another report, we have proposed a new variant of CSA, called Stop&Go-CSA (SG-CSA) in which, instead of continuously translating the meniscus, a

translation for a distance d at speed v_s and resting time δt is imposed periodically.²⁴ This process yields regular arrays of NP wires parallel to the meniscus, in which the period is controlled independently of the wire dimensions, in contrast to the usual stick-slip movement. In this work, we employed SG-CSA in conjunction with the control of the substrate temperature, which dramatically improved the versatility of convective assembly.

The optical microscopy images in Fig. 1 present the typical evolution of the NP assemblies obtained by SG-CSA when the substrate temperature (T_s) is increased from 18 °C to 23 °C, with fixed $d = 15$ μm and $\delta t = 2$ s. Interestingly, a wide variety of morphological features were obtained for the temperature variation over a relatively narrow range. At low temperatures (18 °C), the Stop&Go regime produces micrometre-sized (3–7 μm) clusters of particles, apparently randomly positioned on the substrate. With increasing substrate temperature, the arrangement of the NP clusters becomes increasingly ordered, with an almost perfect rectangular lattice being formed between 20 and 21 °C. At 21 °C, the NP clusters become elongated along the meniscus direction, and by a further increase in the temperature, wire-like segments appear. Full NP wires are obtained at 23 °C, similar to those demonstrated previously by the SG-CSA technique.²⁴

Surprisingly, between 19 and 21 °C regular arrays of NP clusters were obtained. Primarily, the alignment of these NP clusters along the meniscus direction appears natural, as it is imposed by the straight, linear meniscus. These rows of clusters (horizontal as viewed in Fig. 1) are thus arranged regularly with a period imposed by the Stop&Go regime, through the chosen step d . The observed periodicity along the meniscus (within each row), ranging from 25 μm at 19 °C, to 21 μm at 20 °C, to 17 μm at 21 °C, is caused by a self-organization effect. This can be understood as follows. During the time the meniscus is at rest, an accumulation of colloids at the meniscus takes place. Upon a sudden translation of the meniscus, the forces acting on the particles are insufficient to cause their deposition on the substrate uniformly along the meniscus. Instead, the meniscus spontaneously breaks at certain points, where the colloidal clusters get deposited. Under the conditions that local surface

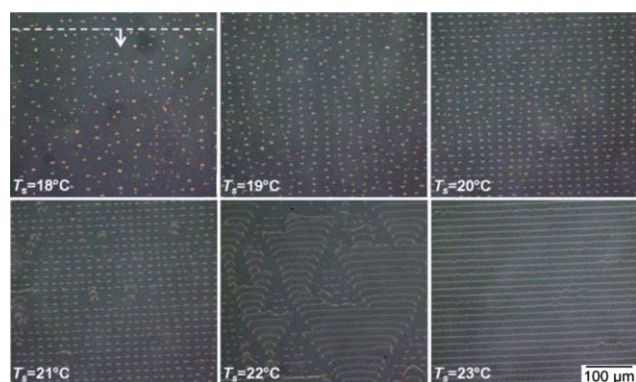
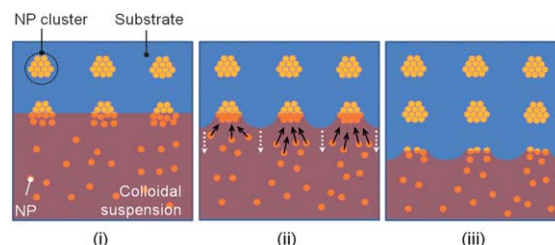


Fig. 1 Optical microscopy images of citrate@Au nanoparticle assemblies obtained by SG-CSA at different substrate temperatures T_s . The dotted line and the arrow represent the orientation and direction of translation of the meniscus. These and the scale bar are valid for all images.



Scheme 2 Scheme illustrating the alignment of NP clusters into columns (vertically as viewed): (i) the meniscus is on hold when some NP clusters are formed; (ii) as the meniscus starts to move (in the direction pointed by the white dotted arrows), it is deformed because of its pinning to the formed clusters. This deformation promotes the flux of NPs towards the clusters (the continuous black arrows); (iii) the meniscus detaches from the clusters and the subsequent row of clusters starts to form from the accumulated particles, when it is stopped again.

tension and colloid concentration are uniform along the meniscus, the number of colloids in each cluster should be similar and the clusters would be equally spaced. Surprisingly, there is also an alignment of clusters into columns, in a direction perpendicular to the meniscus, which is due to a kind of memory effect on the local meniscus shape (Scheme 2): (i) NP clusters are formed along the meniscus; (ii) during the step of translation, the meniscus deforms around the last deposited clusters and an increased colloid accumulation is caused in these regions by additional water evaporation; (iii) when the meniscus is stopped, this locally increased colloid concentration leads to the 'nucleation' of the subsequent row of NP clusters aligned with respect to the previous one. The density of the nanoparticle clusters is about 5×10^5 per cm^2 and is comparable to the commercially available highest-density microarrays.^{29,30} The possibility to obtain regular arrays of NP clusters by CSA on flat, non-patterned substrates is rather remarkable. Such ordered arrays have previously been obtained by CSA only on topographically or chemically patterned substrates.^{22,31,32} However, it is notable that the ordered arrays were obtained in a very restrained interval of experimental conditions.

The microscopic arrangement of the nanoparticles within the clusters was investigated by SEM. Fig. 2 presents typical SEM images of both citrate@Au and TDSP@Au nanoparticle clusters. In both cases the NP clusters are monolayered, with the major difference being the packing and order. As the experimental conditions are very similar (substrate and ambient temperatures and humidity) the occurrence of order/disorder in the assembly can be attributed to the surface chemistry of the colloids. The strongly bound TDSP ligands prevent the TDSP@Au colloids from aggregation and favour the formation of an ordered, close-packed array with an interparticle distance of 1–2 nm. The compact monolayer has the same defects as frequently observed in colloidal crystals made of larger micrometre-sized spheres, caused by NP size dispersity and cracking upon drying.³³

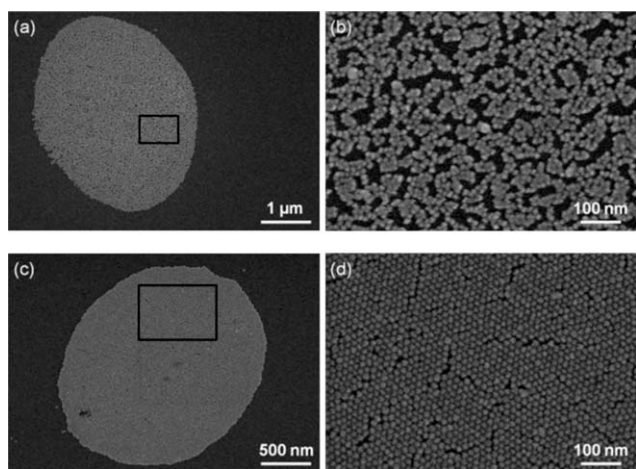


Fig. 2 SEM images of citrate@Au (a and b) and TDSP@Au (c and d) NP clusters. Images (b) and (d) show the nanoparticle arrangement in the rectangular areas marked in (a) and (c), respectively.

In the case of citrate@Au colloids the weak citrate protection leads to their aggregation at the meniscus during CSA, and disordered assembly of clusters consisting of close-packed domains with intermittent gaps. Within the close-packed domains, the NPs are largely in physical contact with each other or otherwise separated by a distance of 1–2 nm. These findings are similar to the previously published results on linear wire-like NP assemblies^{16,24} and confirm that the substrate temperature or translation speed does not have a strong influence on the microscopic arrangement, but mainly affects the macroscopic organization of the NPs into mono- or multilayered wires or island-like clusters. The SEM study also indicates that the internal organization of the NPs as shown in Fig. 2b and d was similar from cluster to cluster, for a given type of colloid.

Optical response of NP clusters

The optical properties of an array of $8.6 \pm 1.0 \mu\text{m}^2$ area citrate@Au nanoparticle clusters and an array of $6.5 \pm 0.9 \mu\text{m}^2$ area TDSP@Au nanoparticle clusters were studied by UV-vis extinction spectroscopy. Fig. 3 presents typical extinction spectra of citrate@Au and TDSP@Au NP cluster arrays (spectra (i) and (ii)). In both cases, the wavelength corresponding to the extinction maximum of the localized surface plasmon resonance (LSPR) is red-shifted with respect to that of the native colloidal suspension (spectra (iii) and (iv) in Fig. 3). At the same time, the shifted extinction bands are broader than the ones corresponding to the colloidal suspensions. These shifts and the broadening of the bands are characteristic of inter-particle plasmon couplings.³⁴ The extinction maxima for TDSP@Au clusters are red-shifted to 690 nm in comparison to the native colloidal suspension (520 nm), while those of citrate@Au clusters are red-shifted to 720 nm. In addition, the extinction band of the TDSP@Au NP cluster array is considerably narrower than that of the citrate@Au NP cluster array.

These results correlate very well with the ordering of the Au NPs observed in the SEM images of Fig. 2. The citrate@Au clusters exhibit a much broader distribution of inter-particle distances than the highly ordered TDSP@Au array, leading to a

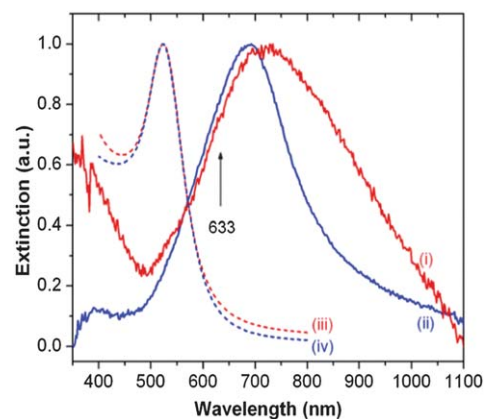


Fig. 3 Optical extinction spectra of (i) citrate@Au NP clusters, (ii) TDSP@Au NP clusters, (iii) citrate@Au NPs in colloidal suspension, and (iv) TDSP@Au NPs in colloidal suspension.

broader coupled-plasmon band. It has been previously shown for clusters prepared by template guiding that the scattering spectra do not change significantly for clusters containing more than 4 particles, with only minor red-shifts being observed beyond this cluster size.³⁵ Theoretical studies on linear chains of gold NPs also confirm that for a cluster containing more than 8 gold NPs, the red-shift of the coupled plasmon resonance saturates.³⁶ In our case, the micrometre-sized clusters contain on the order of 10^4 coplanar NPs, and similar plasmon responses are expected from individual clusters of a given colloid, despite the small differences in packing.

SERS capabilities of NP clusters

Given the regularity of the AuNP cluster arrays on the glass substrate and very small interparticle distances (1–2 nm) in the close-packed domains of the cluster, which can facilitate strong near-field inter-particle coupling giving rise to hot spots of high electromagnetic fields, the fabricated arrays would be suitable for SERS sensing. The spectral positions of the LSPR bands of TDSP@Au NP clusters and citrate@Au NP clusters (690 nm and 720 nm, respectively) are in the proximity of the 633 nm laser excitation source. Therefore, the capabilities of these NP cluster arrays as SERS substrates were investigated under this excitation. This is because the good matching between the LSPR of the cluster arrays and the excitation wavelength (633 nm) is expected to provide high sensitivity of detection (see Fig. 3).

Since some molecular species are already present on the surface of chemically synthesized metal colloids, the ligands, citrate and TDSP in this case, some SERS signals could be expected from their specific molecular vibrations. Therefore, in a first step the SERS 'fingerprints' of the NP clusters were identified. Fig. 4 presents the characteristic SERS spectra of citrate@Au and TDSP@Au NP clusters (spectra (i) and (ii)). The difference between the two types of clusters is clearly revealed by the presence of bands at 732, 1118, 1220, and 1362 cm^{-1} , only in the TDSP@Au NP SERS spectra. These bands are present in the Raman spectra of pure TDSP, confirming that they are from TDSP molecules present in colloidal gold. Since several

bands in the Raman spectrum of pure TDSP fall in the same spectral region as those for citrate@Au and TDSP@Au colloid clusters, it is difficult to ascertain if the TDSP@Au NPs, which are obtained through ligand exchange performed on citrate@Au NPs, still contain some citrate molecules on their surface.

Since the molecular ligands (citrate or TDSP) are already attached to the metal NP surface before convective self-assembly, this system is well adapted to study the homogeneity and uniformity of the SERS activity of the NP cluster arrays. Considering the capping of the NPs by the ligands to be uniform across the NPs, a test of reproducibility of the SERS signal from cluster to cluster would indeed verify the homogeneity of the NP cluster assembly. Confocal scanning SERS microscopy was combined with AFM to evaluate the uniformity of the SERS response of the NP clusters. Fig. 5a presents an AFM image of a 2×3 array of TDSP@Au NP clusters. The cross-section in Fig. 5b, along the marked line in Fig. 5a shows that the height of the clusters is about 14–15 nm, equivalent to the NP diameter, confirming that the NP assembly is monolayered. The same sample area was scanned in Raman mode, collecting SERS spectra at each pixel of a 110×150 point array. The integrated intensity of the Raman signal between 500 and 1500 cm^{-1} at each pixel yields the false-colour plot in Fig. 5c. A good uniformity from cluster to cluster is observed. Presented in Fig. 5d are additional SERS spectra collected on each of the 6 clusters, by individually addressing them. Both intensity and SERS band positions and shape confirm the good uniformity of the cluster array, and the reproducibility of SERS efficiency from cluster to cluster. This is in good agreement with what would be expected for the ordering of the NPs within the clusters as observed in the SEM images, with a narrow distribution of interparticle distances. Similarly, a uniform SERS response was obtained on the citrate@Au NP clusters. Although the citrate@Au NPs assemble into disordered architectures, the size of the clusters being much larger than the particle size (see SEM images in Fig. 2), the broad distribution of interparticle distances gets averaged and different clusters behave similarly.

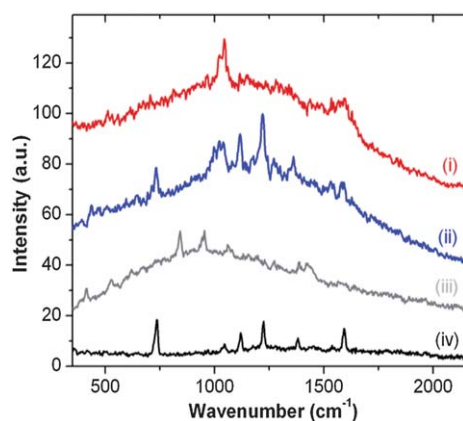


Fig. 4 Characteristic SERS spectra of the NP clusters made of (i) citrate@Au and (ii) TDSP@Au NPs. Raman spectra of pristine (iii) citrate and (iv) TDSP powders are also shown.

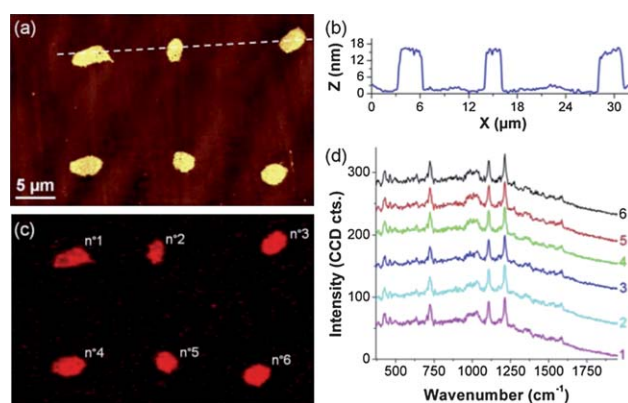


Fig. 5 AFM image of a 2×3 array of TDSP@Au NP clusters; (b) cross-section along the dashed line marked in (a); (c) SERS image of the NP cluster array from (a); and (d) individual SERS spectra collected sequentially on each cluster.

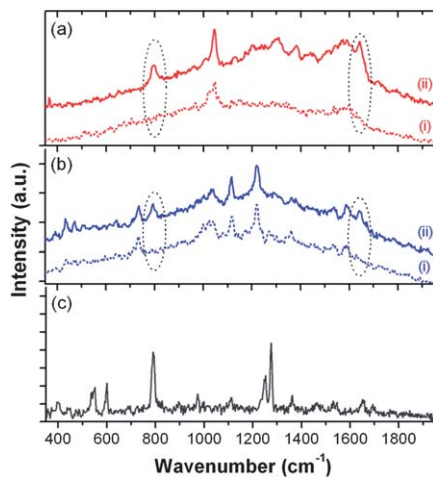


Fig. 6 SERS spectra of citrate@Au (a) and TDSP@Au (b) NP clusters, before (i) and after (ii) exposure to 1 mM solution of cytosine in ethanol. The Raman spectrum of bulk cytosine is included in (c), together with the chemical structure of cytosine.

Furthermore, the capability of the prepared arrays as SERS substrates for the detection and identification of an analyte molecule of practical importance was tested. A biologically relevant molecule, cytosine, one of the two pyrimidine DNA bases, was selected for this purpose. Fig. 6 shows SERS spectra of both citrate@Au NP and TDSP@Au NP clusters before and after exposure to a solution of 10^{-3} M cytosine in ethanol to enable adsorption of cytosine molecules to the clusters. In both cases, spectral modifications occur with the most obvious ones being the appearance of new Raman bands at 796 cm^{-1} and 1641 cm^{-1} . Comparison of the SERS spectra with the bulk Raman spectra of cytosine (Fig. 6c) indicates that these arise from the adsorbed cytosine. The band at 796 cm^{-1} is assignable to an in-plane ring breathing, while that at 1641 cm^{-1} is possibly due to C=C stretching.^{37,38} It should be noted that not all the Raman signals observed in bulk can be detected in the SERS spectrum as they are not sufficiently enhanced, and some new bands may also appear. This is because depending on the molecular orientation relative to the metal surface, the Raman selection rules can be altered, and a vibrational mode-dependent enhancement factor is observed.³⁹ For example, the bands between $500\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ and $1200\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ seen in the bulk spectra of cytosine do not appear in the SERS spectra. Also, for the citrate@Au NP clusters, additional SERS bands are observed in the $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ range, after cytosine adsorption.

The results discussed above prove that both types of NP clusters are efficient for sensing applications. Moreover, the results suggest that the citrate NP clusters have an edge over the TDSP ones in terms of signal detection, for the experimental conditions used in this study. The clear presence of Raman signatures of two distinct molecules on the same sample, *e.g.*, TDSP and cytosine in Fig. 6b spectrum (ii), together with their property to function as individual detection sites, suggests that these NP clusters hold potential for building sensors with multiplexing capabilities.

As far as the comparison of SERS efficiency of these NP clusters concerns, one has to primarily note that there are both chemical and morphological differences between the two types of clusters. Due to the presence of TDSP on the gold surface, the TDSP@Au colloids are well protected against the adsorption of external species, while the citrate molecules are weakly adsorbed onto the gold surface and can be more easily displaced by external adsorbates. Thus, one could speculate that a higher number of cytosine molecules are present on the citrate@Au NP clusters and hence the observation of additional bands. As for the morphological differences, the TDSP@Au colloids are arranged in a compact, well-defined order, while the citrate@Au colloids are disorderly assembled, providing open spaces, which again can favour the adsorption of cytosine molecules onto the gold surface. The morphology of the assembly is also expected to have a strong impact on the distribution of the enhanced electromagnetic fields: lesser SERS-active sites exhibiting a higher electromagnetic enhancement can be expected in the disordered citrate@Au NP assemblies. Therefore, although the SERS measurements were performed on both types of clusters under identical experimental conditions and with the same Raman setup, it is rather difficult to estimate and compare the enhancement efficiency for the two types of colloids.

The results of this work demonstrate the potential of CSA to address an important challenge in the fabrication of SERS substrates: the realization of closely spaced metallic nanoparticle assemblies capable of sustaining giant SERS enhancements in the nanometric gaps between the particles. Another requirement for the development of SERS-based sensor chips compatible with the available microarray technologies is that they should be easily addressable by optics, which solicits the patterning of arrays of micrometre-sized, micrometre-spaced clusters of nanoparticles. Although very interesting regular patterns composed of polymers, nanoparticles, or biomaterials have been obtained by different strategies of evaporation-induced self-assembly, as highlighted in a recent review,⁴⁰ we are not aware of regular arrays of NP clusters obtained by such methods. The Langmuir technique can produce films with nanometre-spaced NPs and a controllable NP packing, and by Langmuir–Blodgett, these can be deposited on solid substrates over large areas.⁴¹ Convective assembly, and more general evaporation-induced assembling methods can also produce large areas of NP films or arrays of NP wires. But to realize a micro-scale two-dimensional patterning, one should combine these with additional lithographic steps. Self-assembly in solution by dipolar interactions or engineering chemical bonds can produce chain-like assemblies with interparticle distances controlled by the capping agents and ligands involved,⁴¹ but these are difficult to deposit in a controlled manner on solid substrates. Nanoparticle clusters with sub-10 nm interparticle spacing, characterized by a high and uniform SERS enhancement factor have been obtained *via* a crosslinking reaction on self-organized, chemically functionalized block copolymer templates.⁴² With the temperature-controlled SG-CSA, the micrometre-sized NP cluster arrays are conveniently obtained directly from the colloidal suspensions on flat, non-patterned substrates, without the use of lithographic procedures.

A particular drawback of the method is however the poor stability of the NP clusters deposited from aqueous media, in the same media. Various strategies can be envisaged to circumvent this, such as the preparation of clusters on glass surfaces pre-treated with specific molecular linkers. On the positive side, by tuning the surface chemical properties of the Au colloids, which determine the inter-particle interactions, one can control the order/disorder of the NP assemblies. At the same time, the length of the surface ligand can be chosen to obtain the desired interparticle spacing. Considering the inherent plasmon tunability of colloidal nanoparticles (by size and shape), the plasmonic/optical response of the clusters that determines the localization and enhancement of electromagnetic fields useful for SERS can also be tuned as desired.

Conclusions

Two-dimensional arrays of micrometre-sized clusters of close-packed gold NPs were prepared through a fine control of the substrate temperature in Stop&Go convective self-assembly. With this simple technique, arrayed NP clusters were directly obtained from colloidal suspensions onto flat, non-patterned substrates. The molecular capping ligands governing the interparticle interactions were shown to have an important role in the microscopic arrangement of the NPs within the clusters. Citrate-capped gold NPs gave a disordered arrangement while a highly ordered packing was obtained with TDSP-capped gold NPs. In both cases the interparticle spacings are of the order of nanometres, leading to an optical response dominated by coupled surface plasmon resonances. The SERS response of the fabricated micrometre-sized NP clusters was evaluated by confocal scanning Raman microscopy, by using the capping ligand as an internal SERS molecular probe. The SERS response was highly reproducible from cluster to cluster, demonstrating the good uniformity of these colloidal nanoparticle-based SERS substrates. Finally, the SERS detection of cytosine, a DNA component was successfully demonstrated.

These results suggest that SG-CSA holds great promise for the patterning of SERS-based or other plasmon-enhanced spectroscopy-based microarray chips. Furthermore, this colloidal self-assembly approach can offer new insights into colloidal assembly processes and can prove very useful for the hierarchical patterning of other types of colloidal nanomaterials for applications in micro-photonics, electronics, catalysis, or bio-nanotechnology.

Acknowledgements

This work was supported by a grant of the Romanian National Authority for Scientific Research, CNCS – UEFISCDI, project number PN-II-RU-TE-2011-3-0134. The authors thank Dr B. Viallet for helpful discussions and SEM imaging.

References

- H. Liu, L. Zhang, X. Lang, Y. Yamaguchi, H. Iwasaki, Y. Inouye, Q. Xue and M. Chen, *Sci. Rep.*, 2011, **1**, 112.
- P. G. Etchegoin and E. C. Le Ru, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6079.
- A. Chen, A. E. DePrince, A. Demortiere, A. Joshi-Imre, E. V. Shevchenko, S. K. Gray, U. Welp and V. K. Vlasov, *Small*, 2011, **7**, 2365.
- W. Lee, S. Y. Lee, R. M. Briber and O. Rabin, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 3424.
- D.-K. Lim, K.-S. Jeon, H. M. Kim, J.-M. Nam and Y. D. Suh, *Nat. Mater.*, 2009, **9**, 60.
- S. Lal, N. K. Grady, G. P. Goodrich and N. J. Halas, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2338.
- J. D. Caldwell, O. J. Glembocki, F. J. Bezares, M. I. Kariniemi, J. T. Niinisto, T. T. Hatanpaa, R. W. Rendell, M. Ukaegbu, M. K. Ritala, S. M. Prokes, C. M. Hosten, M. A. Leskela and R. Kasica, *Opt. Express*, 2011, **19**, 26056.
- T. K. Sau, A. L. Rogach, F. Jäckel, T. A. Klar and J. Feldmann, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1805.
- C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025.
- W. Lee, S. Y. Lee, R. M. Briber and O. Rabin, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 3424.
- A. Tao, P. Sinsermsuksakul and P. Yang, *Nat. Nanotechnol.*, 2007, **2**, 435.
- A. S. Dimitrov and K. Nagayama, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 462.
- J. Grisolia, B. Viallet, C. Amiens, S. Baster, A. S. Cordan, Y. Leroy, C. Soldano, J. Brugger and L. Ressier, *Nanotechnology*, 2009, **20**, 355303.
- A. D. Ormonde, E. C. M. Hicks, J. Castillo and R. P. Van Duyne, *Langmuir*, 2004, **20**, 6927.
- B. G. Prevo, D. M. Kuncicky and O. D. Velev, *Colloids Surf., A*, 2007, **311**, 2.
- C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia and L. Ressier, *ACS Nano*, 2010, **4**, 7275.
- C. Farcau, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines, C. Amiens and L. Ressier, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 14494.
- D. M. Kuncicky, B. G. Prevo and O. D. Velev, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 1207.
- D. M. Kuncicky, S. D. Christesen and O. D. Velev, *Appl. Spectrosc.*, 2005, **59**, 401.
- L. Qian and R. Mookherjee, *Nano Res.*, 2011, **4**, 1117.
- M. Kahraman, M. M. Yazıcı, F. Sahin and M. Culha, *Langmuir*, 2008, **24**, 894.
- V. Liberman, C. Yilmaz, T. M. Bloomstein, S. Somu, Y. Echevoyen, A. Busnaina, S. G. Cann, K. E. Krohn, M. F. Marchant and M. Rothschild, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4298.
- L. A. Dick, A. D. McFarland, C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **106**, 853.
- C. Farcau, N. M. Sangeetha, H. Moreira, B. Viallet, J. Grisolia, D. Ciuculescu-Pradines and L. Ressier, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7137.
- B. V. Enüstün and J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3317.
- G. Frens, *Nature (London), Phys. Sci.*, 1973, **20**, 241.
- J. A. Lee, K. Reibel, M. A. Snyder, L. E. Scriven and M. Tsapatsis, *ChemPhysChem*, 2009, **10**, 2116.

- 28 H. Bodiguel, F. Doumenc and B. Guerrier, *Langmuir*, 2010, **26**, 10758.
- 29 J. Wang, *Nucleic Acids Res.*, 2000, **28**, 3011.
- 30 C. Seidel, in *Analysis of Microarray Data: A Network-Based Approach*, ed. F. Emmert-Streib and M. Dehmer, Wiley-VCH, 2008, ch. 1.
- 31 N.-G. Cha, Y. Echegoyen, T.-H. Kim, J.-G. Park and A. A. Busnaina, *Langmuir*, 2009, **25**, 11375.
- 32 F. L. Yap, P. Thoniyot, S. Krishnan and S. Krishnamoorthy, *ACS Nano*, 2012, **6**, 2056.
- 33 T. Okubo, M. Nozawa and A. Tsuchida, *Colloid Polym. Sci.*, 2007, **285**, 827.
- 34 N. J. Halas, S. Lal, W.-S. Chang, S. Link and P. Nordlander, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3913.
- 35 B. Yan, A. Thubagere, W. R. Premasiri, L. D. Ziegler, L. Dal Negro and B. M. Reinhard, *ACS Nano*, 2009, **3**, 1190.
- 36 Z. B. Wang, B. S. Luk'yanchuk, W. Guo, S. P. Edwardson, D. J. Whitehead, L. Li, Z. Liu and K. G. Watkins, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 094705.
- 37 S. D. Silaghi, G. Salvan, M. Friedrich, T. U. Kampen, R. Scholz and D. R. T. Zahn, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **235**, 73.
- 38 K.-H. Cho and S.-W. Joo, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2008, **29**, 69.
- 39 C. Otto, T. J. J. van den Tweel, F. F. M. de Mul and J. Greve, *J. Raman Spectrosc.*, 1986, **17**, 289.
- 40 W. Han and Z. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012, **51**, 1534.
- 41 C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou and R. Quidant, *New J. Phys.*, 2008, **10**, 105016.
- 42 S. M. Adams, S. Campione, J. D. Caldwell, F. J. Bezares, J. C. Culbertson, F. Capolino and R. Ragan, *Small*, 2012, **8**, 2239.

Développement de jauges de contrainte à base de nanoparticules colloïdales – Application à la réalisation de surfaces tactiles souples.

Un grand défi actuel consiste à réaliser des capteurs innovants tirant partie des propriétés singulières de nanoparticules colloïdales synthétisées par voie chimique et assemblées de manière contrôlée sur des surfaces. L'objet de cette thèse est le développement de jauges de contrainte résistives à base de nanoparticules. Ces jauges de contrainte sont constituées de lignes parallèles, de quelques micromètres de large, denses, de nanoparticules colloïdales d'or synthétisées par voie chimique et assemblées sur des substrats souples par assemblage convectif contrôlé. Le principe de ces capteurs résistifs repose sur la conduction tunnel entre les nanoparticules qui varie de manière exponentielle lorsque que l'assemblée est déformée. Des mesures électro-mécaniques couplées à des observations en microscopie électronique à balayage et à force atomique ont permis d'identifier, de quantifier et de comprendre l'impact de la taille et de la nature des ligands des nanoparticules sur la sensibilité et les phénomènes de dérive de la résistance à vide des jauges de contrainte. Ces travaux, associés à des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles ont permis de corrélérer les variations macroscopiques de résistance électrique des jauges de contrainte aux déplacements relatifs des nanoparticules. Finalement, ces jauges de contrainte ultra-sensibles et miniatures, mises en matrices, ont été exploitées pour réaliser des surfaces tactiles souples multi-points et sensibles à l'intensité de l'appui.

Mots clés : Nanoparticules colloïdales, Assemblage convectif, Jauges de contrainte, Surface tactile flexible, conduction, SAXS

Colloidal nanoparticle based strain gauges development and application to flexible touch screen panel.

One recent big challenge is to implement innovative sensors that take advantage of the unique properties of colloidal nanoparticles chemically synthesized and assembled on various surfaces. The goal of this work is the development of nanoparticle based resistive strain gauges. These strain gauges are constructed of few micrometers wide parallel wires of close packed colloidal gold nanoparticles, chemically synthesized, and assembled on flexible substrates by convective self assembly. The principle of these resistive sensors is based on the tunnel conduction between the adjacent nanoparticles which varies exponentially as the assembly is stretched. Electro-mechanical measurements coupled with scanning electron microscopy and atomic force microscopy observations were used to identify, quantify and understand the impact of the nanoparticle size and the nature of the protecting ligands, on the gauge sensitivity and the drift of the resistance at rest of the nanoparticle based strain gauges. Coupled with small angle x-ray scattering measurements, these studies allowed us to correlate the macroscopic changes in electrical resistance of the strain gauges to the relative displacement of the nanoparticles at the nanoscale. Finally, a matrix of these miniature ultra-sensitive gauges was used to construct flexible touch screen panels capable of measuring the intensity of several touches simultaneously.

Key words: Colloidal nanoparticles, Convective Self Assembly, Strain gauges, Flexible touch screen panels, conduction, SAXS