



HAL
open science

Dépôt contrôlé de nanoparticules magnétiques par électrospray et nanodispersing

Pierre Agostini

► **To cite this version:**

Pierre Agostini. Dépôt contrôlé de nanoparticules magnétiques par électrospray et nanodispersing. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. INSA de Toulouse, 2014. Français. NNT : 2014ISAT0045 . tel-01921208v2

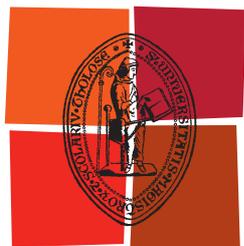
HAL Id: tel-01921208

<https://hal.science/tel-01921208v2>

Submitted on 7 Feb 2019

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Pierre AGOSTINI

le Vendredi 5 Décembre 2014

Titre :

Dépôt contrôlé de nanoparticules magnétiques par électrospray et nanodispersing

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Nano-physique, nano-composants, nano-mesures - COP 00

Unité de recherche :

LPCNO (UMR 5215) CEMES (UPR 8011)

Directeur(s) de Thèse :

Thierry ONDARÇUHU, Directeur de Recherches, CEMES, Toulouse
Benjamin LASSAGNE, Maître de Conférences, LPCNO, Toulouse

Jury :

Véronique DUPUIS, Rapporteur du jury, Professeur des Universités, LPMCN, Villeurbanne
Tomaso ZAMBELLI, Rapporteur du jury, Senior Scientist, ETH, Zürich
Robert MOREL, Examineur, Chercheur, INAC, Grenoble
Catherine AMIENS, Présidente du jury, Professeur des Universités, LCC, Toulouse
Lise-Marie LACROIX, Invitée, Maître de Conférences, LPCNO, Toulouse
Marc RESPAUD, Invité, Professeur des Universités, LPCNO, Toulouse
Thierry ONDARÇUHU, Directeur de Recherches, CEMES, Toulouse
Benjamin LASSAGNE, Maître de Conférences, LPCNO, Toulouse



*Cette Thèse a été financée par la région
Midi-Pyrénées*

A ma femme, Laetitia

Remerciements

A l'issue de la rédaction de cette thèse, réalisée au LPCNO et au CEMES, je tiens à remercier les personnes qui ont partagés ces 4 longues années.

Je remercie tout d'abord les membres de mon jury de thèse : Véronique Dupuis et Tomaso Zambelli, mes deux rapporteurs, Robert Morel qui a accepté d'être examinateur, et Catherine Amiens qui a présidée ce Jury.

Je remercie tout particulièrement Benjamin et Thierry qui ont bien voulu de moi pour réaliser cette thèse, et qui ont surtout été de super encadrants, me laissant travailler librement tout en étant présent à chaque fois que j'ai eu besoin d'eux. De plus, les discussions extra-scientifiques étaient particulièrement intéressantes ! Je remercie également Lise-Marie pour m'avoir encadrée plus spécifiquement dans la partie chimie de ma thèse.

Cette thèse n'aurait pas pu être réalisée sans les diverses formations, je remercie donc Cécile Garcia et Simon Cayez pour les formations TEM (et Florent pour m'avoir donné le « permis TEM »), Philippe Salles pour m'avoir formé au FIB et au MEB.

Mais cette thèse n'aurait pas été la même sans l'ambiance très joyeuse des équipes dans lesquelles j'ai travaillé, plus particulièrement NCO et Nanomag.

Je ne pourrais pas citer tout le monde dans les différentes équipes, mais qu'aurait été cette thèse sans Marc, CécilE, Vinciane, Virginie, Rym, Benoît, Nikos, Sergio, Will, Maria, pour les premiers et Lia, Alexis, Cyril, Justine et Antoine (l'écho de mes blagues avec Régis) pour la deuxième génération ?

Mais c'est bien évidemment la salle 131 qui récolte tous les honneurs : Anaïs, Héloïse, Charbel et le petit jeune Vincent et surtout, mon Binôme de compét, Damien Ugnati !

Je remercie tous les doctorants, stagiaires et post-doc ou jeunes du LPCNO pour les bons moments que nous avons passés ensemble, ainsi que les permanents de NCO et Nanomag.

Merci à mes parents, à ma famille et mes amis, sans qui je ne serais pas arrivé là, et bien évidemment à Laetitia qui m'a supportée pendant ces 4 ans.

Sommaire

Introduction.....	10
Chapitre I Etat de l'art.....	14
Partie A Techniques de dépôt.....	14
I.A.1 Dépôt à partir de précurseurs.....	14
I.A.2 Dépôt à partir de nanoparticules synthétisées.....	15
I.A.2.1 Drop casting.....	15
I.A.2.2 Dépôts par spin-coating.....	18
I.A.2.3 Dépôt par dip-coating.....	19
I.A.2.4 Dépôt par tape-casting.....	20
I.A.2.5 Dépôt par électrophorèse.....	21
I.A.2.6 Dépôt par diélectrophorèse.....	22
I.A.2.7 Dépôt par fonctionnalisations de surfaces.....	24
I.A.3 Dépôts par projections.....	26
I.A.3.1 Dépôt par électrospray.....	29
I.A.4 Dépôt par écriture.....	31
I.A.4.1 Dip-Pen Nanolithography.....	32
I.A.4.2 Dépôt par nanofountain pen.....	39
I.A.4.3 NADIS.....	40
Partie B Conclusion.....	44
Chapitre II Dépôt de nanoparticules par technique NADIS.....	46
Partie A Méthodes expérimentales.....	46
II.A.1 Fabrication des pointes.....	46
II.A.2 Fonctionnalisation des surfaces.....	49
II.A.3 Chargement de la pointe.....	53
II.A.4 Procédure de dépôt.....	54
II.A.4.1 Dépôt par AFM Picoforce.....	56
II.A.4.2 Dépôt par AFM D3000.....	59
Partie B Dépôts de Nanoparticules.....	61

II.B.1	Nanoparticules de polystyrène	62
II.B.2	Nanoparticules magnétiques	65
II.B.2.1	Synthèse des nanoparticules.....	65
II.B.2.2	Dispersion des nanoparticules	68
II.B.2.3	Dépôts par Picoforce	71
II.B.2.4	Dépôt au D3000.....	76
II.B.2.5	Imagerie AFM des dépôts.....	87
Partie C	Conclusion	95
Chapitre III	Dépôt de nanoparticules magnétiques par électrospray.....	98
Partie A	Fonctionnement d'un électrospray.....	98
III.A.1	Introduction.....	98
III.A.2	Fonctionnement de l'électrospray	99
III.A.2.1	Formation du cône de Taylor	99
III.A.2.2	Mécanismes d'expulsion des charges	105
Partie B	Partie expérimentale.....	112
III.B.1	Montage Général.....	112
III.B.1.1	Source ionique.....	113
III.B.1.2	Sas de décompression	115
III.B.1.3	Enceinte sous vide	116
III.B.2	Obtention d'un dépôt de nanoparticules.....	117
Partie C	Résultats et interprétations.....	124
III.C.1.1	Nombre de charges nécessaires selon le nombre de nanoparticules.....	125
III.C.1.2	Evolution des gouttes par CRM	126
III.C.2	Nanoparticules de Fe(0) et FeCo	127
	Synthèse chimique	127
III.C.2.1	Dépôt	128
III.C.2.2	Résultats	130
III.C.2.3	Interprétation des résultats.....	137
III.C.3	Nanocubes de 16 nm.....	141
III.C.4	Nanobâtonnets de 150 nm de long et 30 nm de diamètre.....	148
Partie D	Conclusion	155
	Conclusion générale	158
	Bibliographie.....	162

Introduction

Les nanoparticules sont utilisées par l'Homme depuis longtemps, notamment dans la fameuse coupe de Lycurgue datant du VI^{ème} siècle après JC, qui possède une couleur verte ou bien rouge selon l'orientation de son éclairage, changement dû à la présence de nanoparticules d'or et d'argent, ou encore dans la confection de vitraux à l'époque du moyen-âge. Cependant, ces nanoparticules étaient utilisées sans qu'on en ait vraiment conscience et n'en connaisse réellement la taille et les propriétés. A partir de 1959 les nanotechnologies qui ont pris un essor important sous l'impulsion de Richard Feynman et se sont développées à grande échelle à partir des années 90 ont permis la compréhension de la physique et de la chimie particulière des nanoparticules. Ces dernières possèdent des propriétés bien différentes des matériaux massifs en partie dues au fait que le rapport entre les nombres d'atomes de surface et de volume n'est plus négligeable lorsque la taille des particules devient nanométrique. Ces nouvelles propriétés sont à l'origine de nouveaux domaines d'études et d'applications, allant de la cosmétique à l'informatique en passant par l'énergie. Ces différents axes de recherches sont menés dans divers laboratoires comme le Laboratoire de Physique et de Chimie des Nano-Objets (LPCNO) ou le Centre d'Elaboration et d'Etudes Structurales (CEMES). Ces Laboratoires ont des domaines d'expertises variés, partagés au sein de leurs diverses équipes. Par exemple, l'équipe Nanostructures et Chimie Organométallique (NCO) du LPCNO s'est spécialisée dans la synthèse de nanoparticules métalliques, magnétiques et/ou semi-conductrices par des voies organométalliques et polyol. En collaboration avec l'équipe Nanomagnétisme, diverses études sont menées sur les propriétés magnétiques, électroniques ou encore l'efficacité en catalyse de ces particules. La connaissance des propriétés magnétiques des nanoparticules constitue une des thématiques phares du LPCNO au vue des nombreuses applications potentielles des nanoparticules magnétiques notamment en spintronique ou dans la confection d'aimants permanents à fort champ coercitif ou encore en oncologie grâce aux propriétés d'hyperthermie des nanoparticules. En effet, il est possible d'intégrer des bio-récepteurs sur des nanoparticules magnétiques, telles que des nanosphères de fer, et de les inoculer dans un patient atteint du cancer. Via leurs récepteurs les nanoparticules se dirigent autour des cellules cancéreuses, ensuite l'application d'un champ magnétique alternatif induira un échauffement magnétique des nanoparticules ce qui provoquera l'élévation de la température au sein de la cellule cancéreuse entraînant sa destruction. La connaissance approfondie de l'énergie dégagée par la nanoparticule en fonction du champ magnétique appliqué permettra d'optimiser l'efficacité du traitement. Nous pouvons aussi citer l'utilisation de nanofils ou nanobâtonnets de cobalt pour la création de nouveaux supports de stockage informatique. La croissance verticale de ces bâtonnets sur un substrat donne une surface à haute densité de bâtonnets où chaque bâtonnet correspond à un bit de donnée. À terme, grâce à la connaissance exacte des propriétés magnétiques de ces nanobâtonnets, il sera possible de créer des disques durs avec une densité supérieure à 10 Tbit/in².

Toutes les applications technologiques potentielles des nanoparticules nécessitent au préalable une parfaite connaissance de la corrélation entre leur propriété magnétique, leur forme et leur structure cristalline et chimique. Cependant, les techniques actuelles de magnétométrie telles que le SQUID ou le magnétomètre à échantillon vibrant ne sont pas assez sensibles pour mesurer les propriétés magnétiques de nano-objets uniques. Les mesures se font sur des assemblées ce qui a pour conséquence de masquer les propriétés individuelles des objets à cause des interactions magnétiques entre particules ainsi que des effets de distribution de taille, de forme ou de composition chimique.

Des progrès ont été fait récemment en magnétométrie, notamment dans l'équipe de W. Wernsdorfer¹. Ils ont développé le μ -SQUID ce qui leur a permis d'étudier les mécanismes d'inversion de l'aimantation d'une nanoparticule de cobalt de 3 nm ayant une aimantation d'environ 1700 magnétons de Bohr pour un champ magnétique de 0,5 T et des températures inférieures à 6 K. Quelques années plus tard, ils ont amélioré cette technologie en développant le nano-SQUID à base de nanotubes de carbone² afin d'augmenter le facteur de couplage entre la nanoparticule magnétique et le nano-SQUID et envisager des sensibilités magnétiques élevées de l'ordre du magnéton de Bohr. Toutefois, la mesure expérimentale de nanoparticules inférieures à 3 nm de diamètre avec un nano-SQUID n'a pas encore été démontrée.

L'utilisation de résonateur mécanique en silicium en microscopie à force magnétique (MFM) pour imager ou étudier des objets magnétiques, a également montré des résultats très prometteurs. Il a été démontré la possibilité de mesurer directement le cycle d'hystérésis magnétique d'un nanofil de cobalt à basse température avec une sensibilité autour de 6500 magnétons de Bohr³. Une variante de cette technique, appelée microscopie à force magnétique résonante (RMFM), a récemment été utilisée pour détecter un spin unique localisé dans une matrice de SiO₂, avec une résolution spatiale d'environ 25 nm, et pour une température de 1,6K⁴. Cependant, cette technique très sensible est assez complexe à interpréter⁵ et n'est maîtrisée seulement que par quelques groupes (le groupe de D. Rugar en Amérique du Nord et le groupe O. Klein en France).

Enfin, des mesures de transport électronique constituent la principale alternative telle que le magnéto-transport⁶ ou la microscopie polarisée de spin⁷. De nouvelles approches ont été proposées récemment⁸. Parmi elles, l'effet magnéto-Coulomb est une des plus prometteuses⁹⁻¹¹. Cependant peu de résultats ont été publiés à ce jour. C'est sans doute en raison de la complexité de la connexion d'une seule nanoparticule entre deux électrodes, et de la complexité de compréhension des liens entre les propriétés de transport électronique et le magnétisme du nano-objet. Ainsi, une technique de mesure magnétique qui permettrait de mesurer directement l'aimantation d'un seul nano-objet est toujours nécessaire pour étudier et comprendre ses propriétés magnétiques fondamentales.

Dans l'optique de répondre à ce besoin, le LPCNO a lancé en 2009 une nouvelle thématique de recherche liée au développement d'un magnétomètre ultime basé sur un résonateur mécanique à nanotube de carbone. Les recherches du LPCNO sur ce sujet font suite aux travaux de plusieurs équipes internationales, notamment les travaux effectués en 2004 dans le groupe de P. McEuen, qui a détecté la vibration mécanique d'un nanotube de carbone monoparoi suspendu entre deux électrodes¹², ainsi que les travaux obtenus en 2008 dans trois groupes différents qui ont démontré qu'un résonateur à nanotube de carbone était la nanobalance la plus sensible obtenue à ce jour¹³⁻¹⁵. Ainsi en 2011, l'équipe Nanomagnétisme du LPCNO a publié des travaux théoriques démontrant

qu'un résonateur à nanotube de carbone pourrait constituer un magnétomètre ultime ayant une sensibilité de l'ordre du magnéton de Bohr¹⁶.

Ces travaux théoriques sont à l'origine de ma thèse. Pour comprendre pourquoi, détaillons brièvement ce qu'est un résonateur mécanique à nanotube de carbone et comment il est possible d'en faire un magnétomètre ultime.

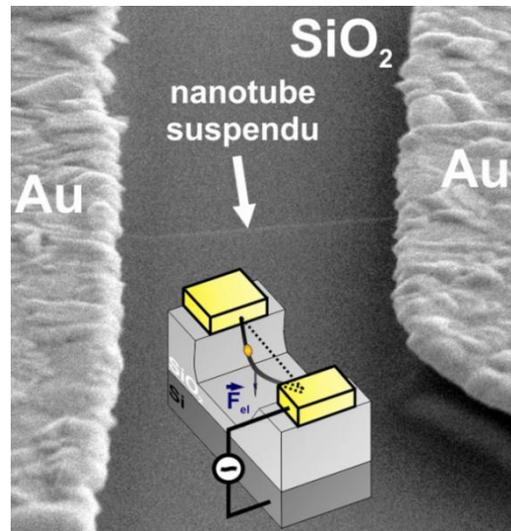


Figure 1 : Schéma et image MEB d'un résonateur à nanotube de carbone.

Un résonateur est constitué d'un nanotube connecté entre deux électrodes et ponté au-dessus d'une surface de SiO₂ recouvrant une grille électrostatique en silicium. Si on applique une tension alternative entre le nanotube et la grille, le nanotube se met à osciller lorsque la fréquence de la tension approche la fréquence de résonance mécanique du nanotube f_0 :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (1)$$

f_0 dépend de la raideur k du nanotube et de sa masse m . Ceci implique que si sa masse change, par exemple lors du dépôt d'une nanoparticule sur le nanotube, f_0 subira un décalage négatif qui permettra de remonter à la masse de la nanoparticule. Dans le cas où on greffe une nanoparticule magnétique sur le nanotube, lors de l'application d'un champ magnétique, la nanoparticule en s'orientant vers l'axe du champ magnétique va induire une flexion du nanotube, ce qui modifie cette fois la raideur k , et donc comme pour le changement de masse, induit un décalage de f_0 . Les travaux théoriques réalisés dans l'équipe Nanomagnétisme du LPCNO montrent que ce décalage de f_0 peut être relié aux propriétés magnétiques de la nanoparticule et peut permettre la détermination des champs de retournement de la nanoparticule avec une sensibilité de quelques magnétons de Bohr.

Un des points clés de cette technique de magnétométrie est le dépôt de la nanoparticule sur le nanotube, qu'il soit connecté mais non suspendu pour des mesures magnétiques par transport électronique, ou suspendu pour des mesures par décalage de fréquence de résonance. C'est ici que se situe l'enjeu de ma thèse : développer des méthodes permettant le dépôt d'une nanoparticule magnétique unique selon ces deux systèmes de mesures. Les recherches préalables effectuées au LPCNO et au CEMES ont permis de dégager deux techniques potentiellement intéressantes pour remplir ces objectifs, la technique NADIS, pour NANO DISPENSING SYSTEM, dérivée de la microscopie à

force atomique (AFM), pour le dépôt sur nanotube connecté non suspendu, et la technique électrospray pour le dépôt sur un nanotube suspendu.

Ce manuscrit est découpé en trois chapitres, le premier est un état de l'art des différentes techniques de dépôts existantes, où j'explique les raisons pour lesquelles nous avons choisi NADIS et l'électrospray.

Dans le deuxième chapitre, je présente les expériences réalisées avec NADIS. En premier lieu est démontré la capacité de NADIS à déposer de très faibles volumes de solution de molécules. Les dépôts suivants sont réalisés pour montrer la pertinence de NADIS dans le dépôt localisé de nanoparticules de polystyrène isolées. Enfin, nous étudions le dépôt de nanoparticules magnétiques de cobalt et fer-cobalt, où nous expliquons les phénomènes et résultats observés.

Le troisième et dernier chapitre est consacré au dépôt de nanoparticules magnétiques par électrospray. La conception et le fonctionnement du dispositif sont présentés dans un premier temps. Ensuite, nous détaillons les dépôts de nanosphères de fer-cobalt et nanocubes de fer d'une dizaine de nanomètre, puis les dépôts de nanocubes de fer de 16 nm et enfin ceux de nanobâtonnets de 150 nm. Nous proposons enfin une hypothèse du mécanisme de dépôt par électrospray.

Chapitre I Etat de l'art

Partie A Techniques de dépôt

L'enjeu principal de ma thèse est de déposer une seule nanoparticule magnétique sur un résonateur à nanotube de carbone. Le contrôle du dépôt de particules est donc le cœur de ce projet. Pour arriver à ce but, diverses techniques de dépôts existent, toutefois certaines sont plus pertinentes que d'autres, et ce pour différentes raisons. Dans la partie qui suit, je présente un ensemble de méthodes de dépôts ainsi que les raisons qui nous ont conduits à choisir l'électrospray et NADIS.

Il est possible de classer ces méthodes en différentes catégories : i) les techniques de dépôts incluant la synthèse des nanoparticules, ii) les techniques de dépôts utilisant des nanoparticules pré-synthétisées.

I.A.1 Dépôt à partir de précurseurs

Il existe un certain nombre de techniques où les nanoparticules sont synthétisées pendant le dépôt. Parmi ces méthodes on trouve deux catégories répandues, les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) et les dépôts physiques en phase vapeur (PVD). Si le nombre de techniques CVD et PVD est assez étendu, leur principe reste néanmoins le même puisqu'il consiste à exciter une source, sous forme pure ou recombinaison par divers procédés, haute température, irradiation laser, micro-ondes, bombardement ionique, haute tension..., afin qu'elle s'évapore puis se condense sur le substrat¹⁷.

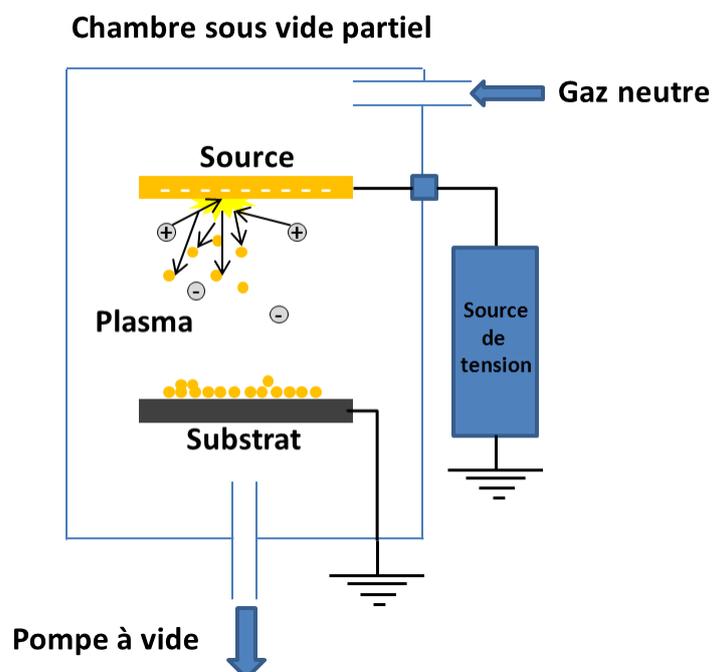


Figure I-1: Schéma d'un dépôt par pulvérisation cathodique¹⁸.

Sur la Figure I-1 est représenté schématiquement un exemple de dépôt PVD nommé pulvérisation cathodique, pour lequel la source est pulvérisée par un plasma créé par une forte tension appliquée entre la source et le substrat. Les atomes éjectés se recondensent en particules sur le substrat. Dans cette configuration, il est donc impossible d'utiliser des nanoparticules pré-synthétisées. Cependant, ces techniques permettent de déposer diverses nanoparticules, que ce soit pour obtenir des biocatalyseurs magnétiques à base de Nickel¹⁹ ou pour décorer des nanotubes de carbones avec de l'or²⁰ ou du palladium²¹ (cf. Figure I-2).

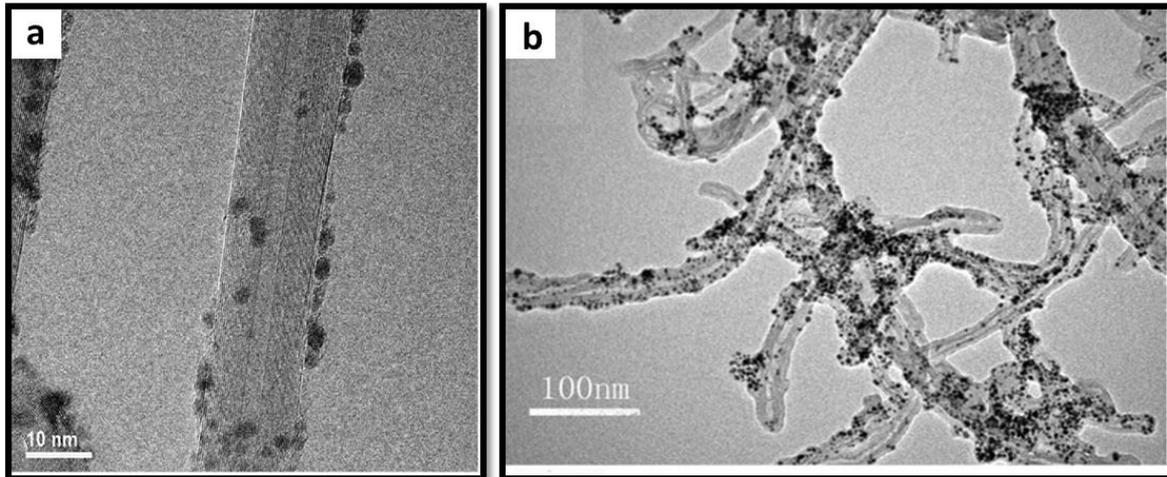


Figure I-2 : Images de microscopie électronique en transmission (TEM) de nanoparticules déposées sur des nanotubes de carbone a de Palladium et b de nanoparticules d'or^{20,21}.

Si les résultats paraissent intéressants dans le contexte de la thèse, le fait de ne pas pouvoir utiliser de particules déjà synthétisées pose diverses problématiques. La première est d'être limitée en formes de nanoparticules métalliques, puisque ces méthodes ne permettent que d'avoir un contrôle précis de la forme des objets ou encore de la taille. De plus, il n'est pas possible de détecter la présence de nanoparticules lors de leur dépôt sur le résonateur, il faut attendre la fin du dépôt pour observer le substrat. Des méthodes de dépôts permettant la détection du dépôt et l'utilisation de nanoparticules pré-synthétisées nous paraissent plus pertinentes.

I.A.2 Dépôt à partir de nanoparticules synthétisées

Les techniques de dépôts utilisant des nanoparticules sont pour beaucoup en phase liquide. Ce sont des techniques dites d'auto-assemblage et forment des réseaux en deux dimensions (2D).

I.A.2.1 *Drop casting*

La méthode la plus simple pour un dépôt de particules quelles que soient leurs tailles, est de directement déposer une goutte de solution de particules sur la surface désirée. Si le dépôt dépend du mode d'évaporation de la goutte à angle ou diamètre constant^{22,23} il est possible d'obtenir des monocouches denses par auto-assemblage des particules. Ces auto-assemblages se font par interactions entre particules et/ou entre les particules et la surface et peuvent être de différents types, électrostatiques, chimiques, capillaires ou magnétiques. Cette méthode est utilisée pour

déposer des nanoparticules synthétisées sur des grilles de microscopie en transmission (TEM) et ainsi les observer, comme le montre la Figure I-3 suivante :

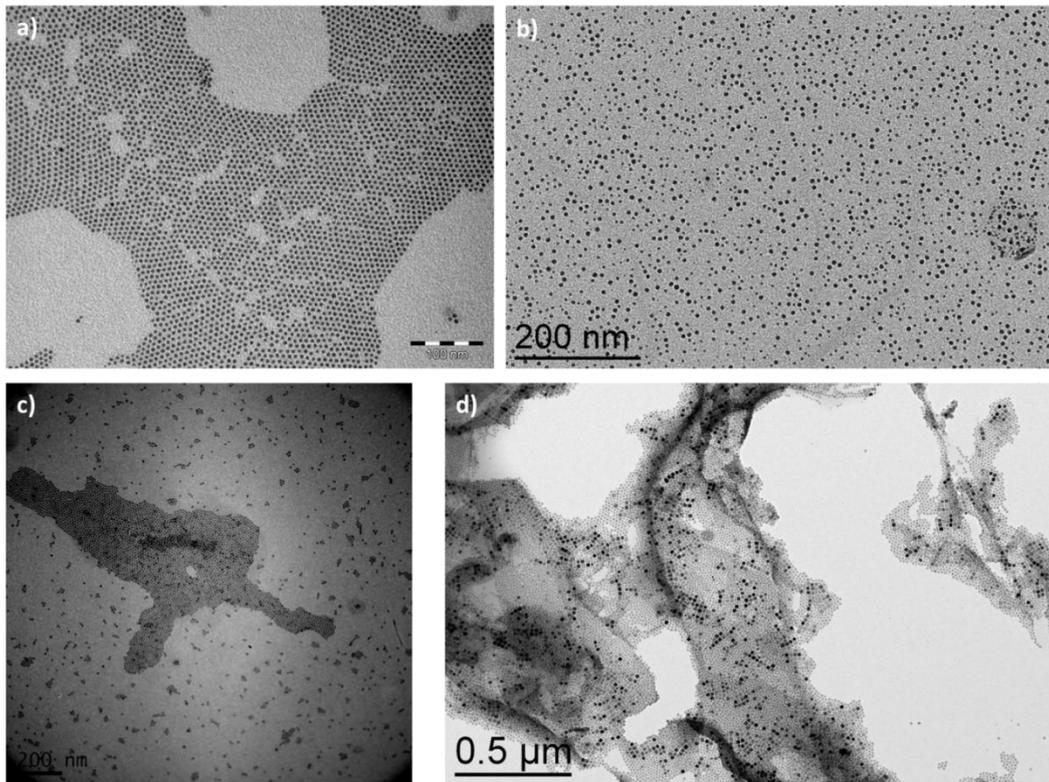


Figure I-3 : Images TEM de nanoparticules de a) FeCo et b)-d) Fe d'environ 15 nm de diamètre.

Sur la Figure I-3a, c et d, on constate qu'il y a un auto-assemblage avec une certaine homogénéité à courte distance mais non à grande échelle. L'abaissement de la concentration permet de faire des dépôts relativement dispersés (Figure I-3 b)). En modifiant divers paramètres comme la température du substrat, de la solution ou en contrôlant la vitesse d'évaporation du solvant, il est possible d'obtenir un auto-assemblage homogène à grande échelle, même si certains défauts peuvent apparaître²⁴.

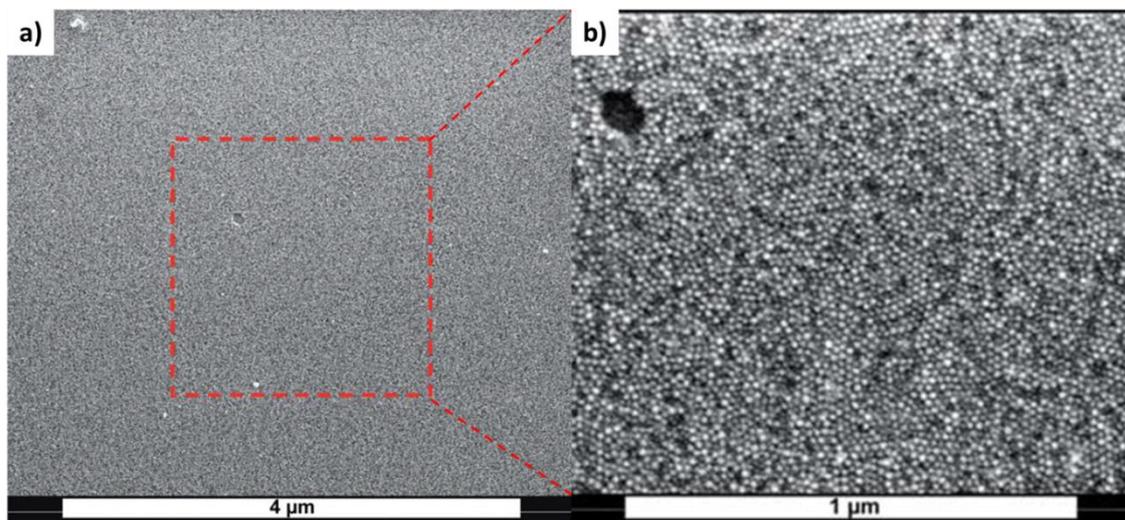


Figure I-4 : images de microscopie électronique à balayage (MEB) d'une monocouche de nanoparticules de Co de 10 nm obtenue par *drop-casting*²⁴.

Les bons résultats d'auto-assemblages par *drop-casting* sur une surface relativement grande ont permis à Xukai Xin et al. d'utiliser cette méthode comme étape de fabrication d'électrodes de cristaux de CTZSSe²⁵. Dans le but d'améliorer l'homogénéité de la monocouche que ce soit sur l'épaisseur ou sur la surface, le *drop-casting* est optimisé par différentes équipes en utilisant l'effet Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaefer, qui consiste à former une monocouche de solvant apolaire sur un solvant polaire, comme par exemple un film d'huile sur de l'eau dont l'épaisseur serait la longueur de la chaîne aliphatique de l'huile. Grâce à cette méthode il est possible de réaliser des couches de nanoparticules d'or, dont l'épaisseur dépend de la concentration en particules dans le solvant apolaire²⁶ :

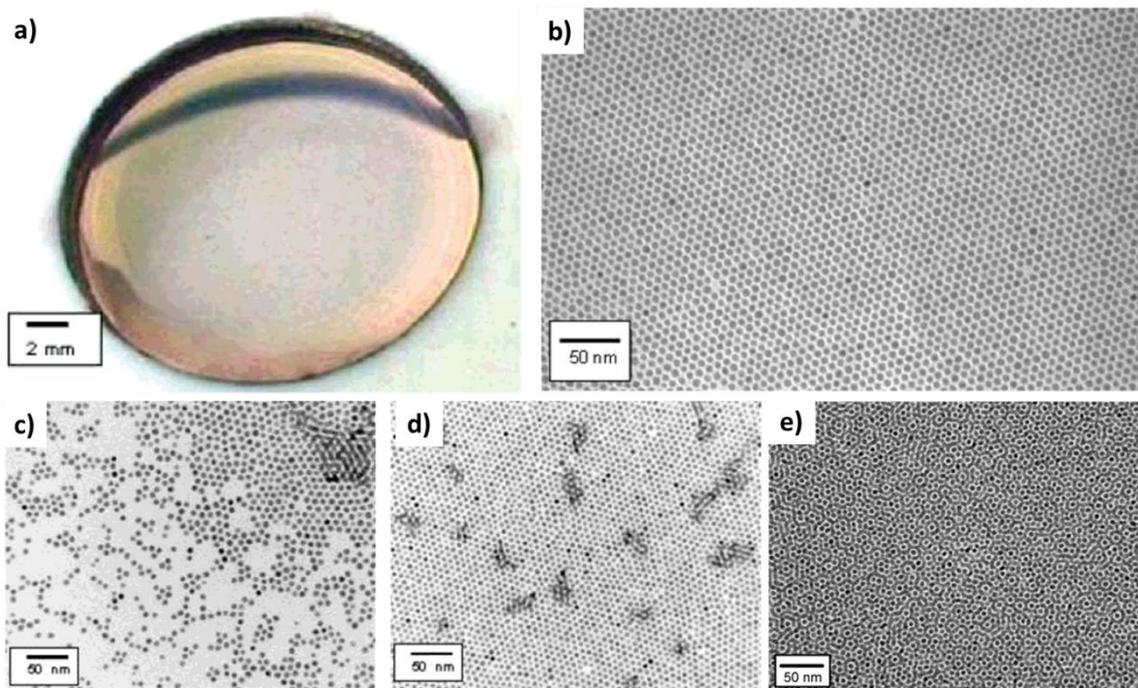


Figure I-5 : a) Image optique d'une monocouche de nanoparticules d'or sur 0.8 cm² b) c) et d) images TEM de couches de nanoparticules d'or à partir de différentes concentrations²⁶.

En faisant varier la concentration Venugopal Santhanam et al. passent d'une couche non homogène dispersée (Figure I-5c 50% de la concentration optimale) à une monocouche (Figure I-5b 100% de la concentration optimale) puis à une monocouche surmontée d'un début d'une seconde couche (Figure I-5d 200% de la concentration optimale) pour finalement réaliser une bicouche (Figure I-5e 400% de la concentration optimale). C'est avec cette technique que sont fabriquées les grilles TEM au LPCNO par Simon Cayez, la solution de nanoparticules étant remplacée par du collodion sur lequel sont délicatement déposées les grilles nues.

Il est possible de localiser les dépôts par *drop-casting* en couplant cette méthode avec une fonctionnalisation définie de la surface. En insolant aux rayons ultraviolets (UV) une surface recouverte de molécules terminées par une chaîne alkyle à travers un masque délimitant les zones d'intérêts, les chaînes se dégradent et forment des groupements carboxyliques. Ensuite, en déposant une solution de nanotubes de carbones, ceux-ci se déposent sur les zones insolées par affinités avec les groupements carboxyliques. De cette manière, il est possible d'obtenir des bandes de monocouches de nanotubes dont les dimensions dépendent de la taille du masque²⁷ (cf Figure I-6) :

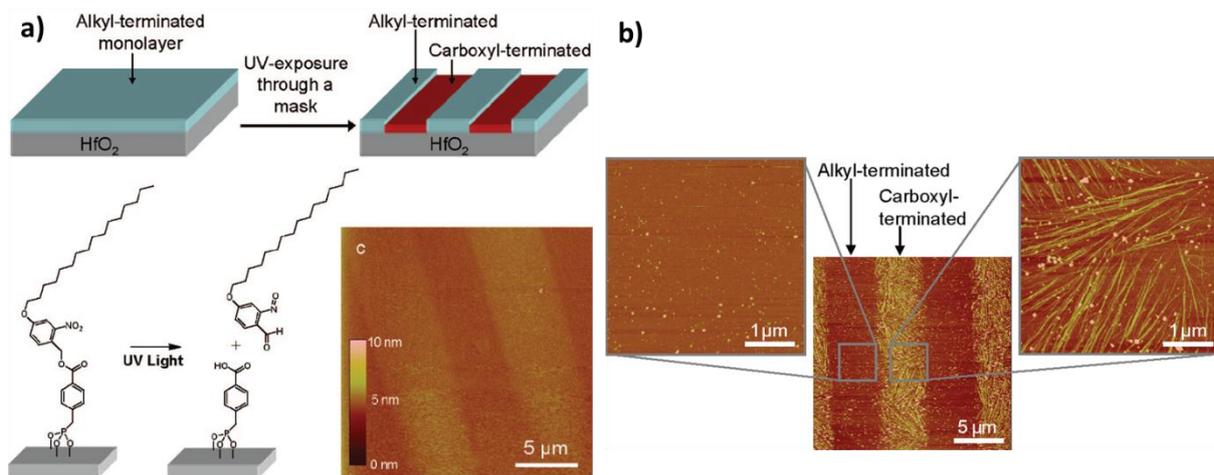


Figure I-6 : a) étapes et images AFM de fabrication des zones de dépôts et b) images AFM des différentes zones de la surface après dépôt de nanotubes²⁷.

Si le couplage du *drop-casting* avec différentes méthodes comme l'insolation UV ou les effets Langmuir-Blodgett et Langmuir-Schaefer permettent d'améliorer la qualité et la précision des dépôts, d'autres techniques dérivées du *drop-casting* obtiennent des résultats intéressants, comme le *spin-coating* ou le *dip-coating*.

I.A.2.2 Dépôts par *spin-coating*

Le principe du *spin-coating*, ou dépôt à la tournette, est de déposer une goutte de solvant ou de solution sur une surface maintenue par aspiration sur un plateau tournant, comme représenté en Figure I-7 ci-après :

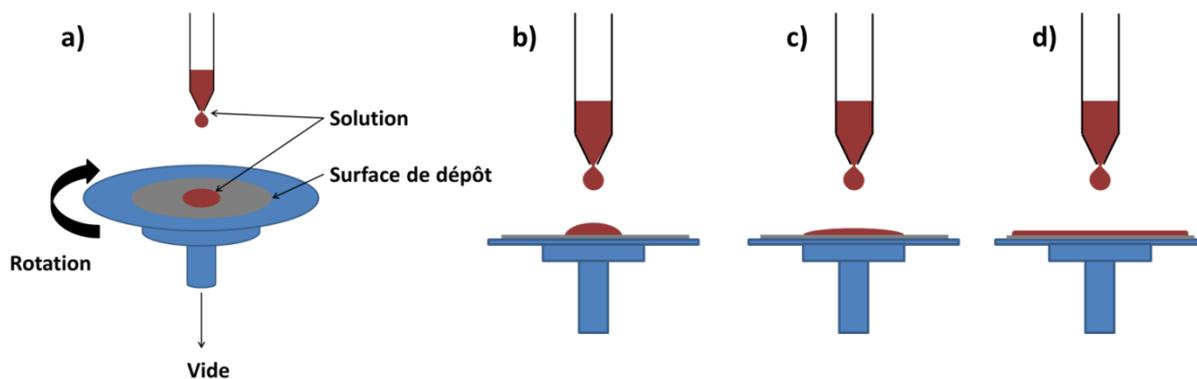


Figure I-7 : a) Schéma d'un système *spin-coating*, de b) à d) évolution de la forme de la goutte déposée avec l'augmentation de la vitesse de rotation.

L'ajustement des paramètres de rotation comme son accélération, sa vitesse et sa durée, permet d'obtenir des épaisseurs de solvant très minces, dont la hauteur est inversement proportionnelle à la vitesse de rotation^{28,29}. Grâce à cette technique, il est possible d'obtenir des réseaux organisés à l'échelle d'un wafer (~28cm²) et de faire varier la densité des particules en jouant sur leur concentration, pouvant aller de 1.10⁹ particules/cm² à une quasi monocouche³⁰ (voir Figure I-8a-d). Cette technique est aussi utilisée dans le but de réaliser une forêt homogène de nanotubes de carbones sur une large surface, en déposant les catalyseurs essentiels à leur croissance³¹.

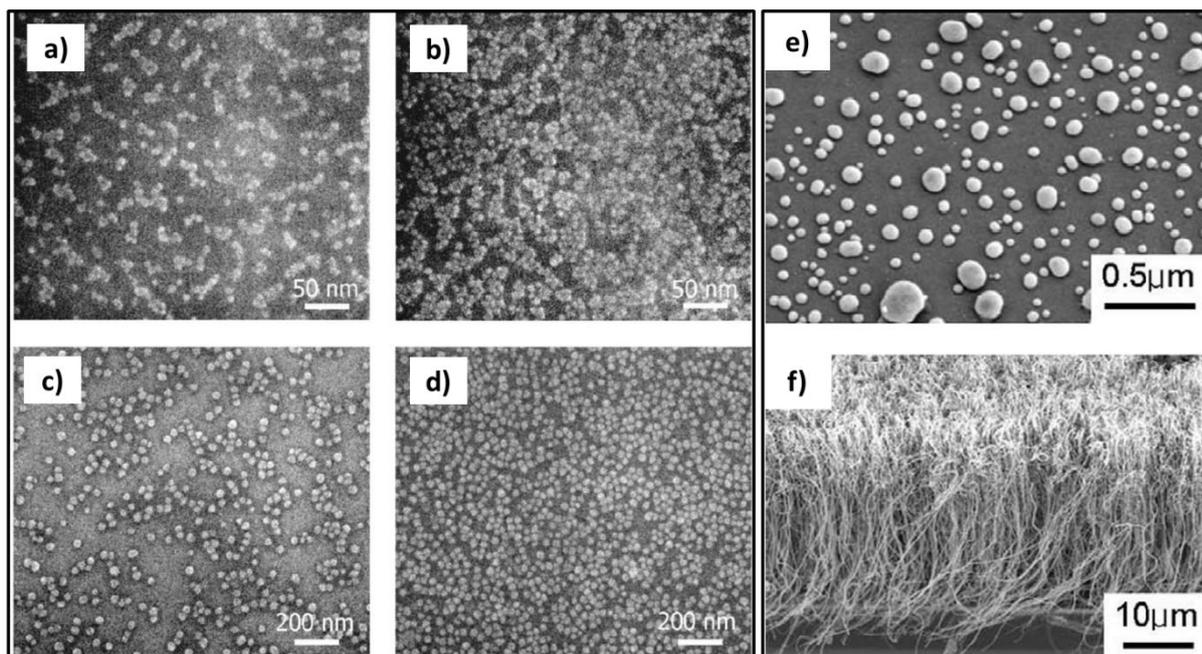


Figure I-8 : a)-d) Images MEB de nanoparticules de Co déposées par *spin-coating* e) Image MEB de catalyseurs de CNT à base de Ni et f) Image MEB des CNT après croissance^{30,31}.

Toujours dans le but de réaliser des monocouches une autre méthode dérivée du *drop-casting* a été élaborée, il s'agit du *dip-coating*, ou technique de trempage tirage en français.

I.A.2.3 Dépôt par *dip-coating*

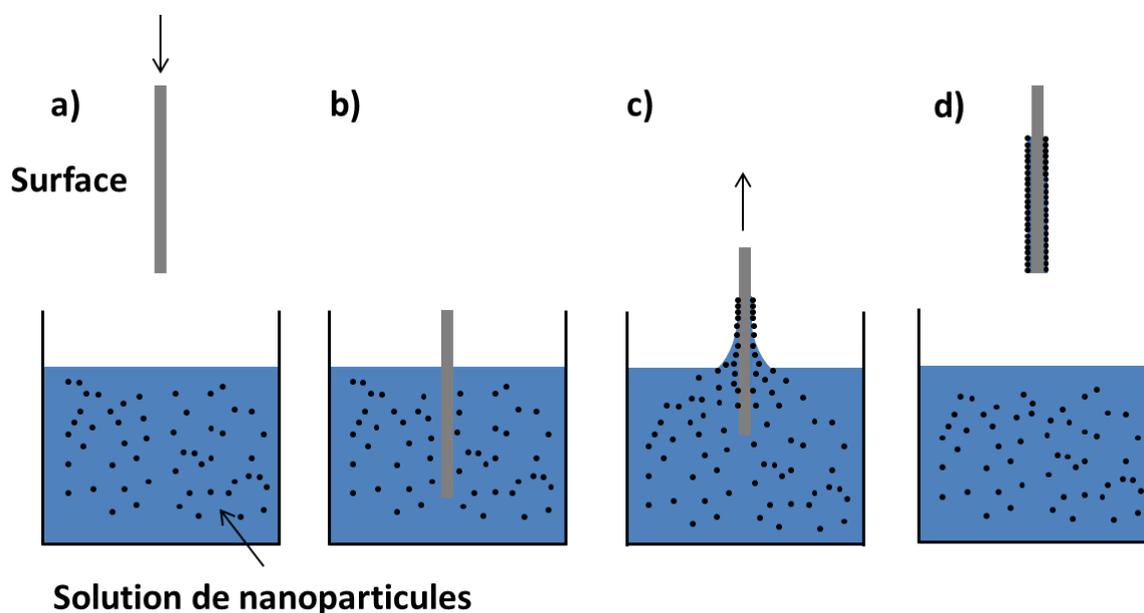


Figure I-9 : Schéma d'un fonctionnement de dépôt par *dip-coating*.

Le principe du *dip-coating* est présenté sur la Figure I-9 : un substrat est immergé dans une solution d'objets à déposer puis extrait de la solution à vitesse constante. Il se forme alors par capillarité un film mince sur la surface du substrat. La faible valeur de l'angle de contact de la solution au niveau de

la ligne triple entraîne son évaporation, ce qui induit un flux qui rapproche les objets entre eux, formant ainsi une monocouche. Cette technique a été développée par Dimitrov et Nagaya^{32,33}. Elle est utilisée pour obtenir de denses monocouches de nanoparticules magnétiques (FePt) dans le but d'obtenir des médias de stockage à haute-densité magnétique³⁴, ou encore dans le domaine de l'énergie en optimisant le fonctionnement de cellules photovoltaïques commerciales en déposant des nanoparticules d'or³⁵. Toujours dans le domaine du photovoltaïque, Gan et al. obtiennent des photoanodes hybrides de nanofils de ZnO et de nanoparticules de TiO₂ en immergeant une surface de nanofils de ZnO dans une solution colloïdale de nanoparticules de TiO₂, le tout sous ultrasons³⁶.

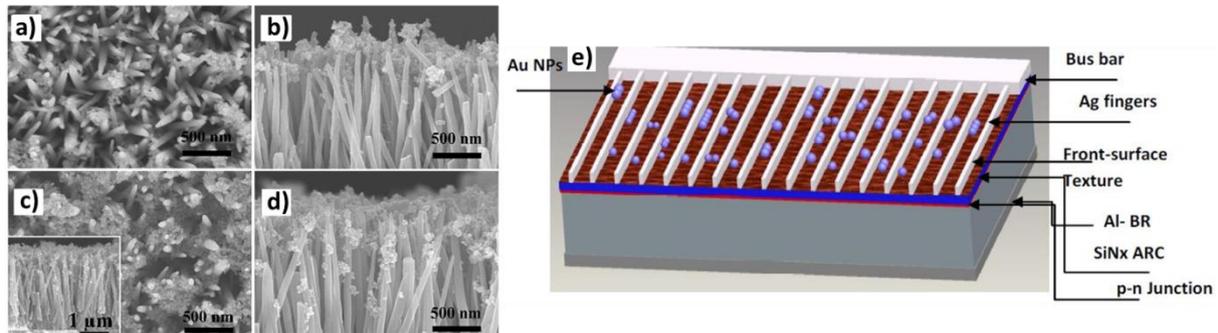


Figure I-10 : a) et b) Images MEB d'une photoanode hybride réalisée sans ultrasons, c) et d) avec ultrasons et e) schéma d'une cellule MC-Si recouverte de nanoparticules d'or^{35,36}.

Le dépôt par *dip-coating* est donc basé sur le déplacement de la ligne triple en remontant la surface de dépôt. Un meilleur contrôle de déplacement de la ligne triple est obtenu pour une surface se déplaçant horizontalement, cette technique est appelée *tape-casting* ou *doctor blade casting* ou coulage en bande en français.

I.A.2.4 Dépôt par *tape-casting*

Cette technique de dépôt est initialement utilisée pour confectionner des feuilles métalliques ou céramiques.

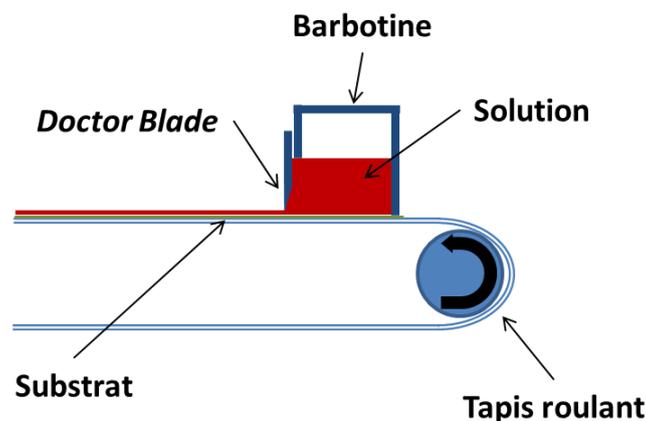


Figure I-11 : Schéma de fonctionnement d'un dépôt par *tape-casting*.

Le principe consiste à introduire la solution de nanoparticules dans un réservoir appelé barbotine déposé sur un tapis roulant et terminé par un coté biseauté, le *doctor blade* ou racle en français.

Entre le tapis roulant et la barbotine se trouve le substrat. Lors de la mise en action du tapis roulant dans le sens barbotine-racle, la solution s'écoule sur le substrat via le biseau de la racle. C'est de cette manière que la ligne triple est mise en mouvement. L'évaporation du solvant entraîne alors l'auto-organisation des nanoparticules. Une autre technique consiste à déplacer la racle et non le substrat. Un des avantages de cette technique est la possibilité de chauffer le substrat, et ainsi mieux contrôler l'évaporation du solvant. Il est alors possible de déposer sur plusieurs μm^2 , une monocouche de nanocristaux de 11 nm qui peut être localement recouverte de 1 à 3 monocouches³⁷, ou de réaliser un film poreux de nanocristaux de TiO_2 ³⁸. Il est d'ailleurs possible de contrôler la densité et le nombre de couches en faisant varier la vitesse de déplacement de la racle et/ou la concentration avec des particules non-magnétiques³⁹ ou magnétiques⁴⁰. Si ces dépôts convectifs capillaires sont efficaces sur de grandes surfaces et permettent un certain contrôle de la densité de nanoparticules, il est possible d'utiliser cette technique pour réaliser des électrodes à base de nanoparticules d'or afin d'obtenir des jauges de contraintes sur des matériaux flexibles⁴¹.

Les techniques de dépôts présentées jusqu'ici utilisent les forces de convection et les forces capillaires. Leurs résultats sont intéressants pour l'obtention de monocouches mais moins pour le dépôt de particules isolées visé dans le cadre de cette thèse. D'autres techniques de dépôts qui mettent en scène des champs électriques donnent des résultats plus proches de ceux de nos attentes.

1.A.2.5 Dépôt par électrophorèse

Les dépôts par électrophorèse se font par migration des espèces chargées en solution sous un champ électrique statique. Ce champ électrique est généré entre deux électrodes, une des électrodes étant le substrat, comme le montre la Figure I-12 suivante⁴² :

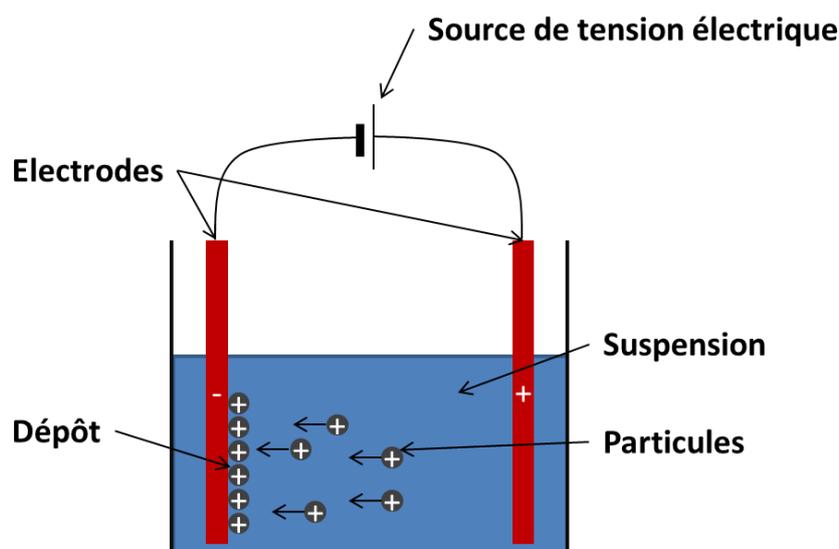


Figure I-12: Schéma d'un dépôt par électrophorèse⁴².

La surface à recouvrir constitue la cathode où se forme le dépôt. Cette technique peut être utilisée pour réaliser efficacement des films fins de nanoparticules d'or sur des surfaces planes⁴³ ou pour recouvrir de nanoparticules d'argent des formes plus complexes comme un assemblage de

nanotubes de TiO_2 ⁴⁴. En effet, il est aisé de contrôler la densité de dépôt avec cette méthode, comme le montre Teranishi et al avec des nanoparticules de platine⁴⁵.

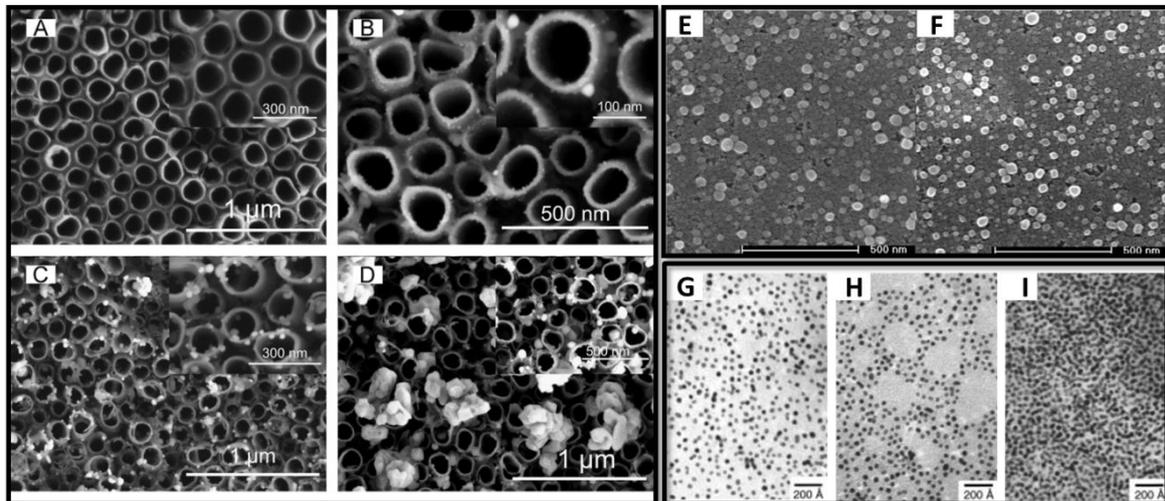


Figure I-13 : Images MEB A de nanotubes de TiO_2 B-D recouverts de nanoparticules d'Ag avec des temps de dépôts de 15, 25 et 35 min, E et F de dépôts de nanoparticules d'or avec des temps de 1 et 2 min et G à I de nanoparticules de platines avec des temps de dépôts de 1, 5 et 20 min⁴³⁻⁴⁵.

Cette méthode basée sur l'application d'un champ électrique sur des particules chargées entre deux électrodes face à face est à différencier du principe de diélectrophorèse qui a lieu, pour des particules diélectriques neutres, dans un champ électrique non uniforme appliqué, par exemple, entre deux électrodes situées dans un même plan.

1.A.2.6 Dépôt par diélectrophorèse

L'application d'un champ électrique alternatif ou continu non-uniforme entre deux électrodes situées dans le même plan et immergées dans une suspension ou une solution, entraîne le déplacement des colloïdes présents. Ces déplacements peuvent avoir lieu à cause de divers effets électrocinétiques, tel que l'électro-osmose, l'électrothermie, l'électrophorèse et la diélectrophorèse. En ajustant les divers paramètres du système il est possible d'amplifier un effet par rapport aux autres. Le phénomène qui nous intéresse dans le domaine du dépôt est la diélectrophorèse, nous nous concentrerons donc sur celui-ci. Lors de l'application du champ électrique si le colloïde est chargé il sera attiré par l'électrode de charge opposée, comme pour l'électrophorèse. Si le colloïde est polarisé, il se dirige alors vers les gradients de champ les plus intenses⁴⁶. Les particules sont alors dirigées différemment selon leurs états. Dans le but d'un dépôt localisé se sera le comportement des particules polarisées qui est intéressant, puisqu'elles sont attirées, et donc se déposent, dans le gap des électrodes. En effet, en fixant la tension et sa fréquence et en faisant varier le temps de l'expérience, il est possible de gérer la quantité de particules de ZnO de 9 nm dans un gap de d'électrodes de 60 nm⁴⁷, tout comme il est possible de localiser le dépôt sur des nanotubes de carbone en s'en servant d'électrodes⁴⁸.

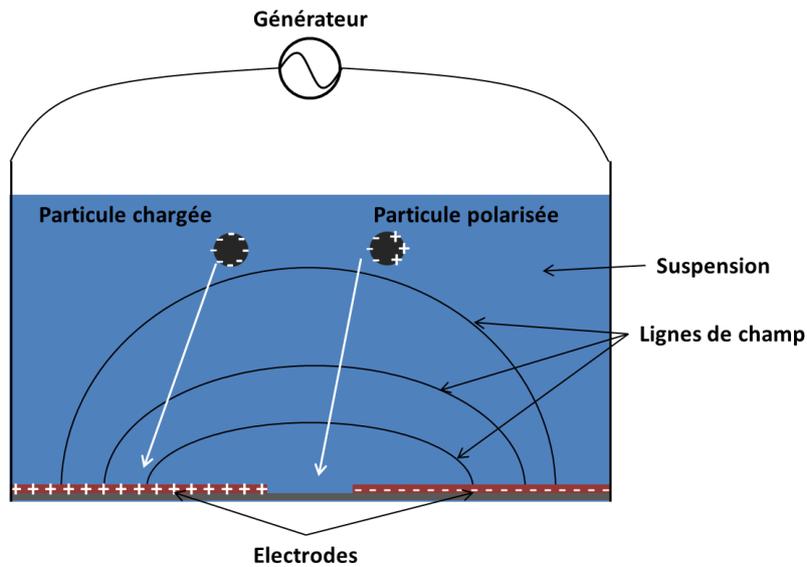


Figure I-14 : Schéma du comportement d'une particule chargée et d'une particule polarisée sous diélectrophorèse⁴⁶.

La gestion de la tension et de la fréquence permet un contrôle des dépôts comme le montre Brian C. Gierhart et al. en déposant des nanoparticules entre deux électrodes distantes de 3 μm à différents voltages et/ou fréquences⁴⁹. Les différentes fréquences utilisées changent la morphologie du dépôt comme le montre la Figure I-15a.

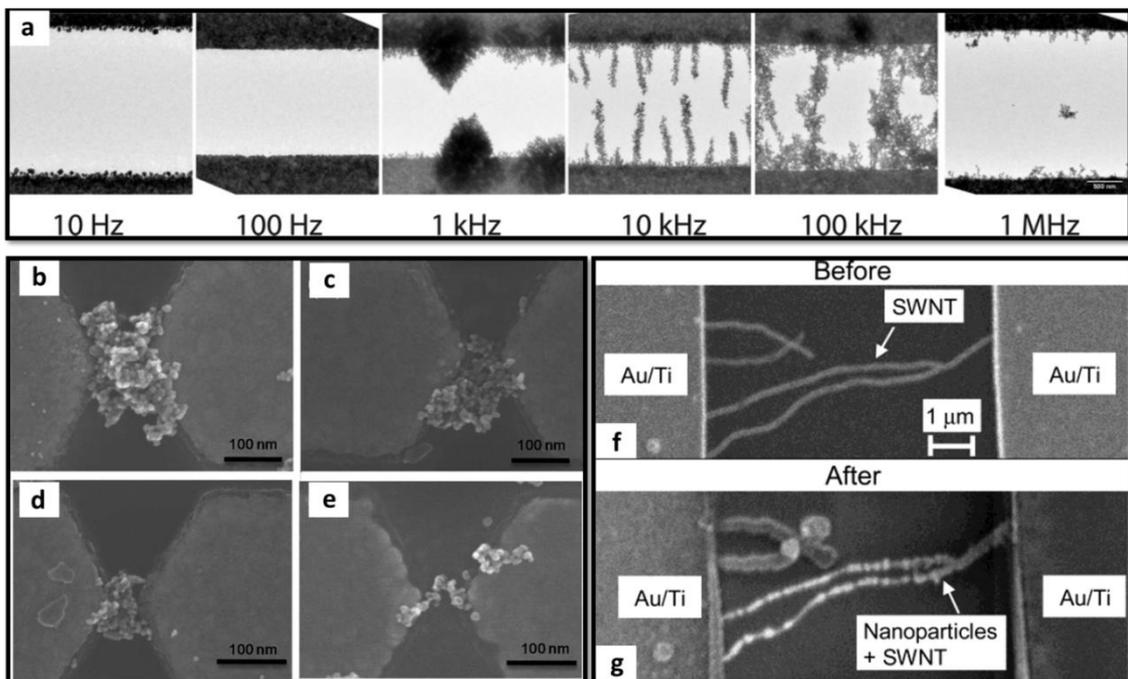


Figure I-15 : a Images TEM d'un dépôt de nanoparticules d'or entre deux électrodes pour un courant de 10 Hz à 1 MHz b-e Images MEB d'un dépôt de nanoparticules de ZnO de 9 nm dans un gap d'électrodes de 60 nm pour différents temps de dépôts de b 90s c 70s d 50s et e 25s, et f-g Images MEB avant/après de dépôt de nanoparticules d'or de 2 nm sur des électrodes en nanotubes de carbone⁴⁷⁻⁴⁹

Cette méthode de dépôt est aussi appelée *electrostatic trapping* dans la littérature où il n'est question que de faible gap d'électrodes, allant de quelques nanomètres à quelques centaines. De

cette manière la quantité de nanoparticules piégées est relativement faible jusqu'à une seule nanoparticule pontant deux électrodes⁵⁰, le gap ne faisant que 4 nm (cf. Figure I-16 ci-après).

Via cette méthode il est alors possible d'obtenir des dépôts d'une seule nanoparticule, la limite étant la fabrication des électrodes, et donc de la résolution des méthodes de lithographies employées pour les usiner. Même si ces résultats sont proches de ceux recherchés, d'autres méthodes permettent d'aller dans la même direction.

Bien qu'étant une technique très précise, la diélectrophorèse ne peut pas être employée dans notre cas, le gap que constitue le résonateur est de 1 μm . Or, comme nous venons de le voir, plus le gap est important, plus le nombre de nanoparticules déposées l'est, ce qui rend difficile le dépôt d'une seule nanoparticule. De plus, le fait de travailler en milieu liquide empêche toute détection de nanoparticules lors de son contact sur le tube. Il est donc impossible de stopper le phénomène de diélectrophorèse lors du dépôt de la première nanoparticule. En outre, il y a un risque important de coller le tube à la surface par les forces de capillarité dues au solvant.

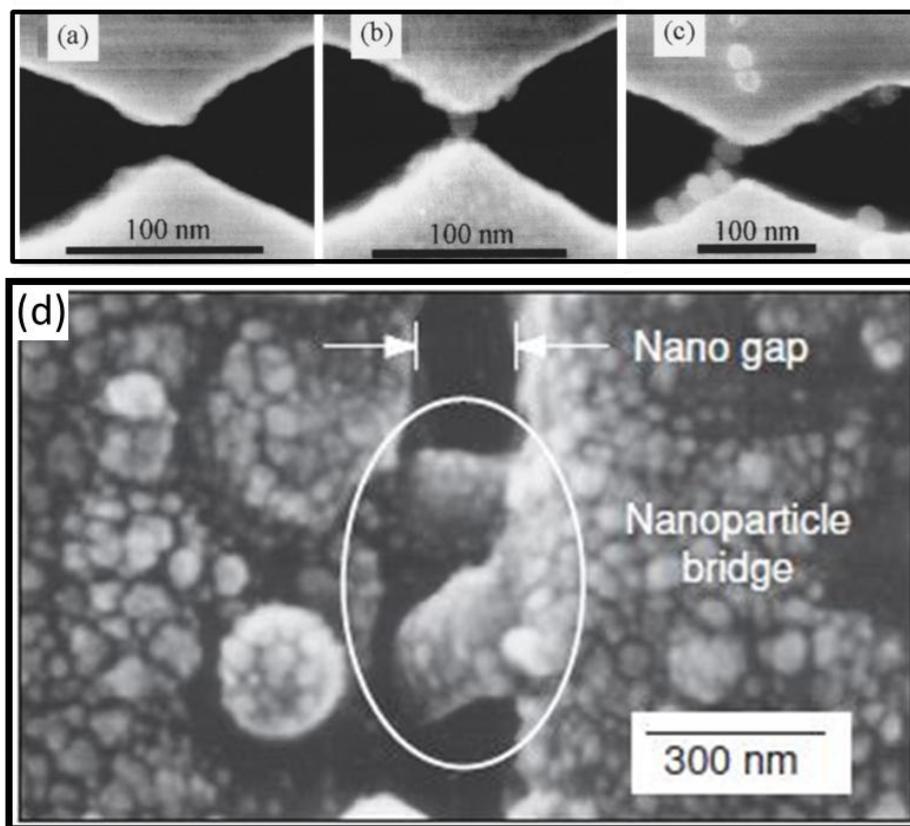


Figure I-16: Images MEB de a une nanojonction de 14 nm non pontée, pontée en b d'une seule nanoparticule de Pd de 17 nm et en c de plusieurs nanoparticules de Pd dans un gap de 26 nanomètres et d nanojonction de 200 nm pontée par des nanoparticules de CdS@eZnS^{50,51}.

I.A.2.7 Dépôt par fonctionnalisations de surfaces

Une des méthodes d'auto-assemblage en vue de réaliser des monocouches et ayant fait ses preuves, est le dépôt par fonctionnalisations des surfaces (aussi bien la surface des particules que celle du substrat), appelé aussi dépôt chimiquement assisté.

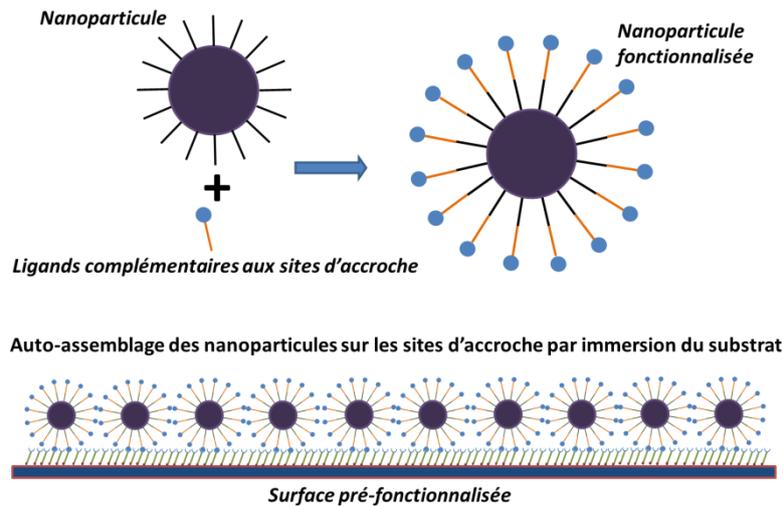


Figure I-17 : Schéma d'un dépôt chimiquement assisté, les nanoparticules et la surface sont recouvertes de molécules complémentaires.

Le nombre de couches obtenues est rarement supérieur à une seule lorsque les bons ligands de surfaces sont utilisés comme en atteste une expérience couplant le dépôt *Langmuir-Blodgett* et la fonctionnalisation de surface avec différentes molécules⁵². L'immersion de nanoparticules de FePt décorées sur une surface de SiO₂ recouverte de [3-(2-aminoethylamino) propyl]triméthoxysilane (APTS) donne aussi une monocouche⁵³ comme représenté en Figure I-18 :

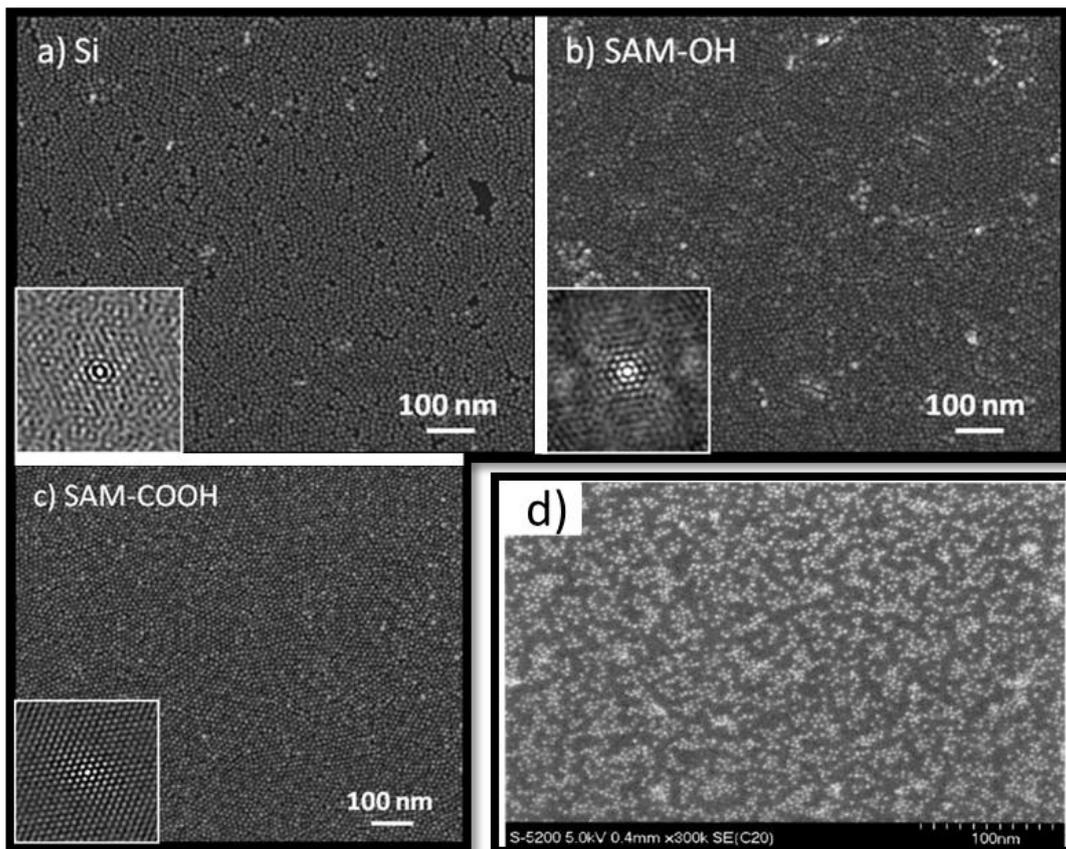


Figure I-18 : Images MEB de dépôt *Langmuir-Blodgett* de nanoparticules d'oxydes de Fer sur a) une surface Si non recouverte, b) recouverte de liaison -OH, c) recouverte de liaisons -COOH et d) de nanoparticules de FePt-APTS sur une surface SiO₂ recouverte d'APTS^{52,53}.

Comme expliqué précédemment, s'il est facile d'obtenir des monocouches en utilisant les bons ligands et/ou fonctionnalisations de surfaces, en couplant cette méthode à la confection d'électrodes avec un gap de quelques nanomètres il est possible de les ponter d'une seule nanoparticule. C'est ce qu'ont réalisés Klein et McEuen en usinant des électrodes distantes de 5 nm et en les recouvrant de 1,6-hexanedithiol ayant une affinité avec le tri-noxytylphosphine oxide (TOPO) recouvrant les nanocristaux de d'or et de CdSe⁵⁴. La difficulté d'obtention d'une seule nanoparticule est due à la réalisation complexe des électrodes.

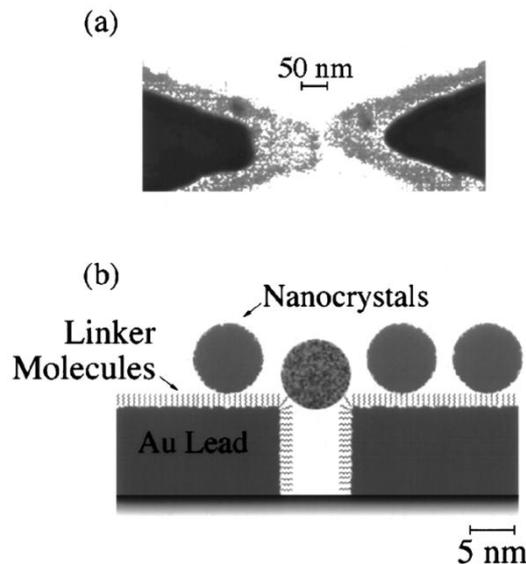


Figure I-19 : (a) Image du gap d'électrodes (5 nm) et (b) schéma de nanocristaux recouvrant les électrodes⁵⁴.

Pendant, et comme le montre la Figure I-19b, si au final le dépôt est localisé dans le gap, un certain nombre de nanocristaux recouvrent les électrodes, la localisation venant de la taille du gap inférieure à celles des nanoparticules.

Les méthodes de dépôts citées jusqu'à maintenant proposent une localisation et un contrôle assez élevé. Toutefois, la particularité d'un résonateur à nanotube de carbone est de pouvoir détecter la présence de la nanoparticule une fois celle-ci déposée. Or, soit les techniques présentées ont lieu en milieu liquide, ce qui rend impossible la mise en résonance du tube, soit elles sont sous faible pression mais ne permettent pas d'utiliser des nanoparticules pré-synthétisées, soit leurs résultats dépendent de techniques pointues de confection d'électrodes à faible gap.

L'idéal est donc de trouver un moyen de dépôt ayant un contrôle et une maîtrise proches de ceux présentés tout en étant sous vide, ou au plus en phase gazeuse, sans dépendre de techniques trop avancées et présentes dans des laboratoires spécifiques. Il existe diverses techniques de projections de solution/suspension qui permettent de cibler la zone de dépôt, en utilisant les nanoparticules désirées. Parmi elles, nous pouvons citer les techniques aérosols et jet d'encre ou *inkjet* en anglais.

I.A.3 Dépôts par projections

Le fait d'utiliser des techniques de projections de solutions/suspensions permet de les utiliser sous pression atmosphérique ou bien réduite, ce qui nous rapproche des conditions désirées. Ces diverses

méthodes employées utilisent une surpression pour éjecter la solution. Cette surpression prend différentes origines, en injectant un gaz ou en utilisant une seringue pour un aérosol classique, en induisant la surpression par excitation d'un piézo-électrique pour un jet d'encre. Il est possible de réaliser des dépôts de nanoparticules d'or⁵⁵ ou magnétiques⁵⁶ sous forme de spots microniques (cf. Figure I-20 ci-après), ou de réaliser de fins films de céramiques⁵⁷ ou de nanoparticules mésostructurées⁵⁸ sur des zones millimétriques.

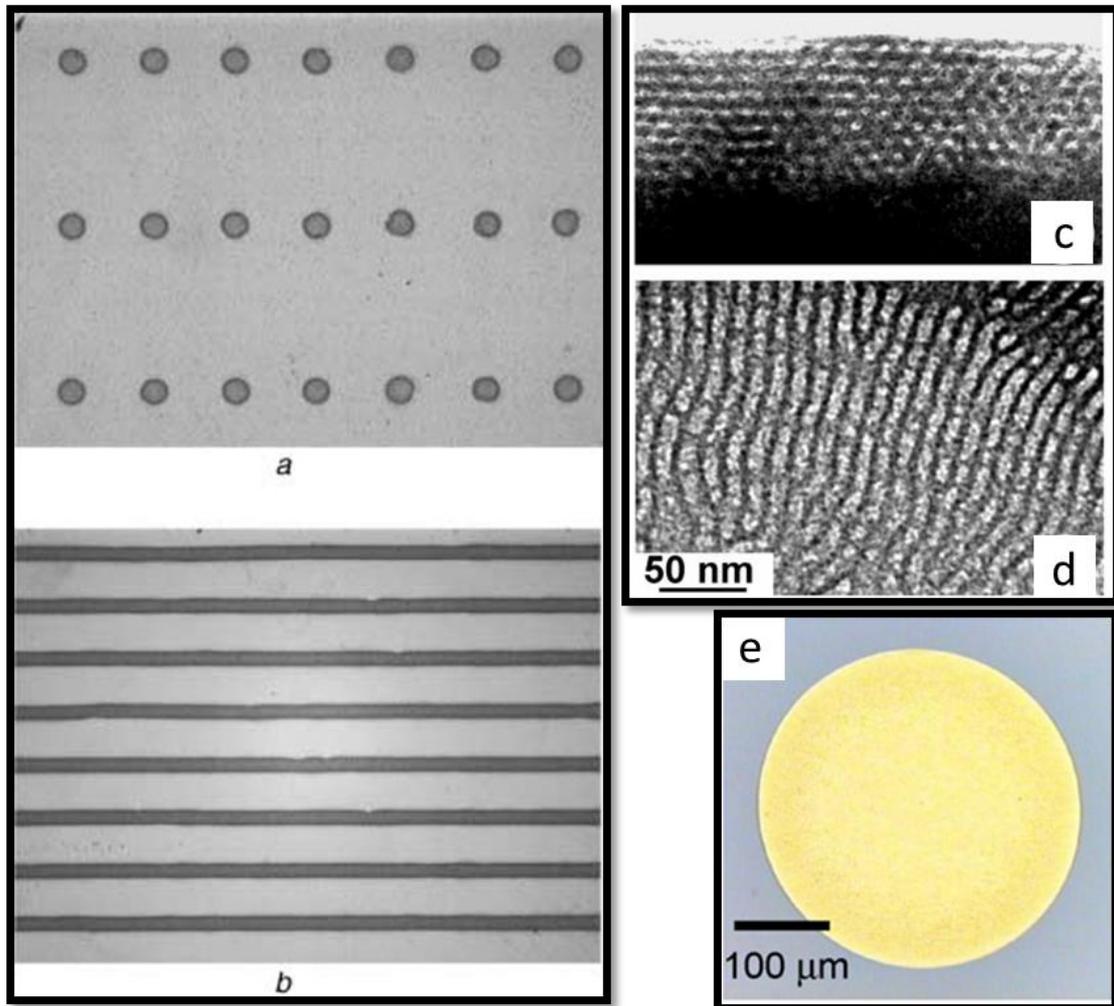


Figure I-20 : a et b Images optiques de dépôts de nanoparticules de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 70 nm la taille des spots est de $80\ \mu\text{m}$ et la largeur des lignes de $60\ \mu\text{m}$, c et d images TEM c en coupe et d vu de dessus d'un film de nanoparticules de 100 nm et e image optique d'un dépôt de nanoparticules d'or^{55,56,58}.

La méthode de dépôt par aérosol peut être couplée à une CVD ou une PVD pour obtenir un film composite NPs-CdS/alcool polyvinilique⁵⁹ ou pour décorer des nanotubes de carbones avec des nanoparticules de Sn_2 ou Ag ⁶⁰ (Figure I-21 ci-après).

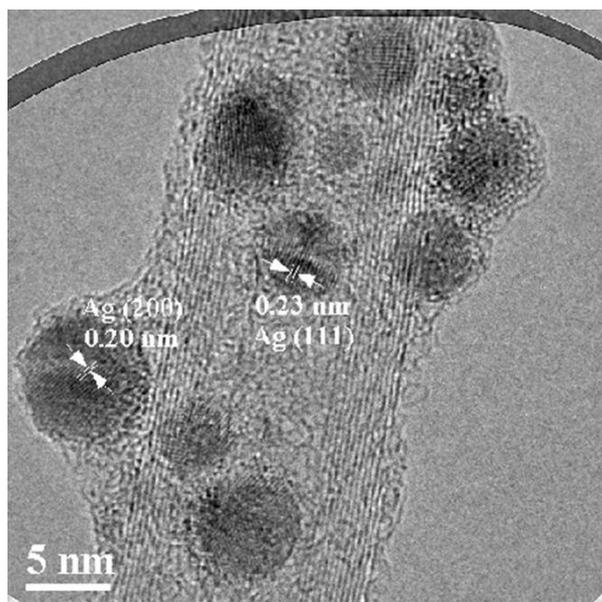


Figure I-21 : Image HRTEM d'un nanotube de carbone décoré avec des nanoparticules d'Ag par un couplage aérosol/PVD⁶⁰

Si les deux dernières méthodes citées ont l'inconvénient de synthétiser les nanoparticules pendant le dépôt, lors de la décoration de nanotube les nanoparticules sont chargées de manière à ce que leur répulsion électrostatique évite tout agglomérat. En effet, Thomas J. Krinke et al. ont modélisés et expérimentés le dépôt de nanoparticules d'indium par aérosol dans trois états différents : neutres, de charges opposées et de charges de mêmes signes. Selon la taille des nanoparticules (entre 10 nm et 20 nm de diamètre) et leurs charges (entre -2 et 2) ils obtiennent un dépôt sans aucun agglomérat de nanoparticules⁶¹, comme le montre la Figure I-22 suivante :

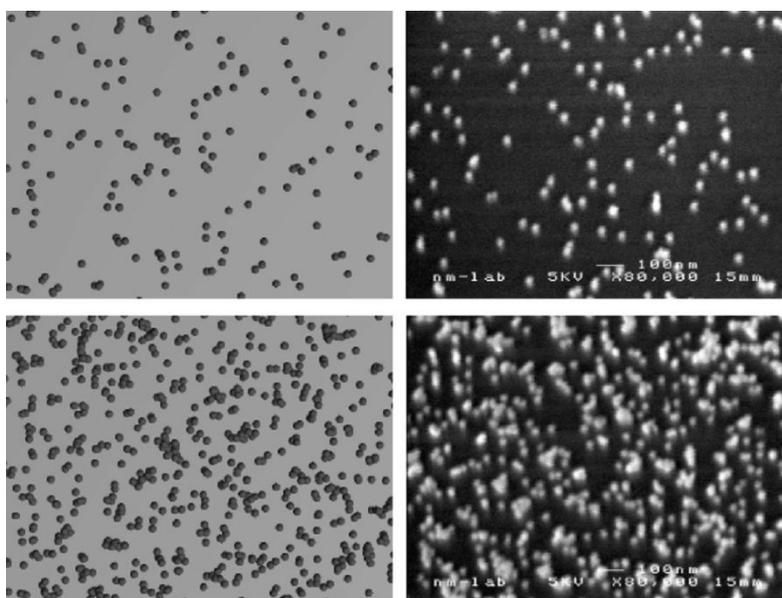


Figure I-22 : Gauche simulation d'un dépôt de nanoparticules d'Indium de 30 nm simplement chargées, droite images MEB des dépôts expérimentaux correspondants, haut densité de 100 NPs/ μm^2 bas densité de 420 NPs/ μm^2 ⁶¹.

Ces expériences montrent que le dépôt par aérosol peut être réalisé dans des conditions proches de celles désirées, et que le contrôle de l'homogénéité des dépôts peut être obtenu en chargeant les nanoparticules. Le contrôle de l'absence d'amas est pour nous très intéressant, étant donné que les

particules d'intérêt possèdent des interactions magnétiques entre-elles, ce qui justement favorise les amas. Ces deux constats nous ont emmenés à utiliser une technique de dépôt proche d'un aérosol, et chargeant de manière relativement simple et efficace les objets à déposer. Cette technique est la technique électrospray.

1.A.3.1 Dépôt par électrospray

L'électrospray ou électronébuliseur est une technique qui permet de vaporiser une solution conductrice et polaire sous forme de gouttes micrométriques multichargées et monodisperses. Pour ce faire un fort champ électrique est appliqué à l'extrémité d'un capillaire dans lequel la solution est injectée (cf. Figure I-23).

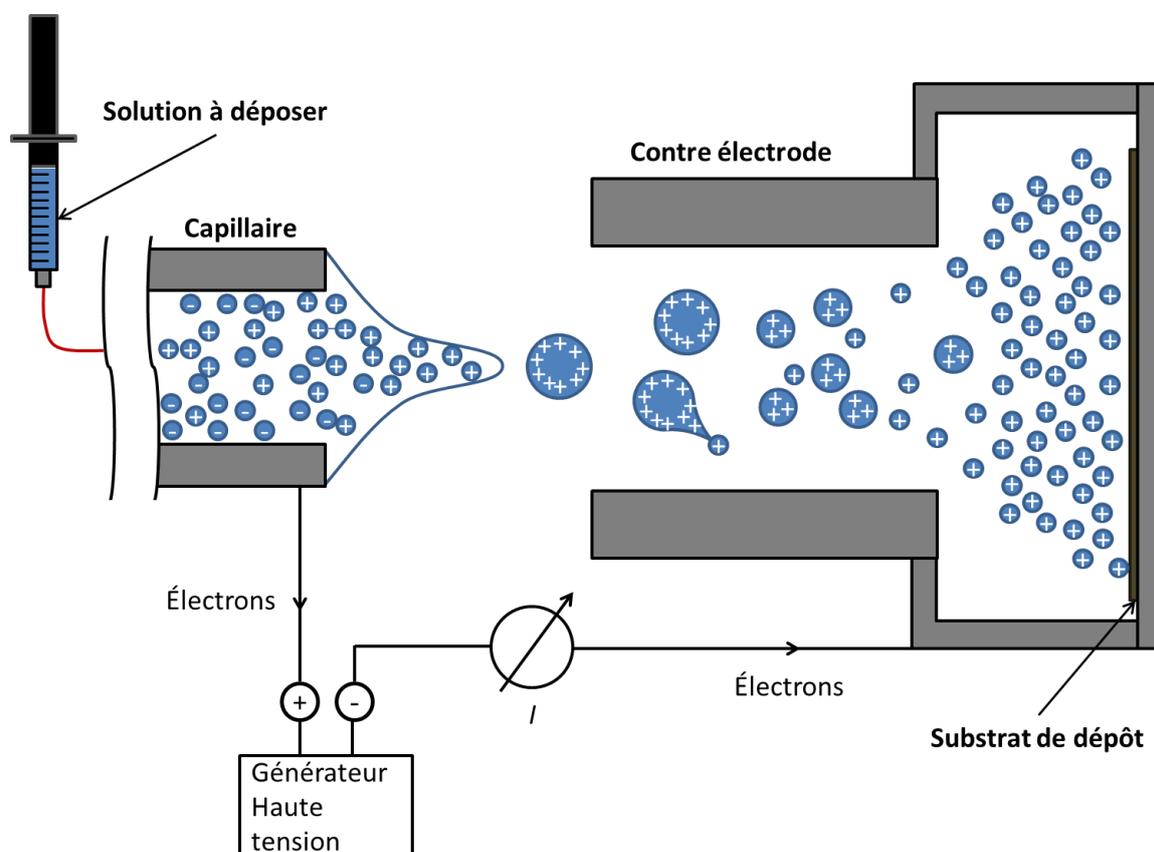


Figure I-23 : Schéma de dépôt par électrospray.

En 1968, M. Dole⁶² a été le premier à utiliser l'électrospray pour produire un faisceau de macromolécules multichargées initialement diluées dans la solution électro-vaporisée. Il proposa le mécanisme nommé *charge residue model* (CRM) pour expliquer l'ionisation des macromolécules à partir des gouttes chargées. Quelques années plus tard, Iribarne et Thomson⁶³ proposent un mécanisme différent, l'*ion evaporation model* (IEM) pour expliquer le mécanisme de formation d'ions chargés.

C'est en 1984, que l'équipe de Fenn⁶⁴ révolutionne la spectrométrie de masse (MS) en utilisant l'électrospray comme source ionique (il reçut le prix Nobel de physique en 2002 pour ses travaux). Cette combinaison de techniques permettra d'obtenir des informations sur la masse et la

composition de biomolécules, l'électrospray étant une source plus douce que celles utilisées auparavant (Impact Electronique, Ionisation Chimique, Désorption par effet de champ, Bombardement Atomique Rapide) pour produire des biomolécules chargées et non détériorées.

L'avancée sur la spectrométrie de macromolécules multichargées aura pour conséquence une meilleure compréhension des mécanismes que sont le CRM et l'IEM, ce qui motiva plusieurs équipes à utiliser l'électrospray en tant que technique de dépôt. Elle se révéla être une technique très polyvalente. Elle a, par exemple, été utilisée pour déposer des films poreux⁶⁵ ou synthétiser des films d'alliages. A. A. Van Zomeren et al⁶⁶ ont synthétisé en 1994 un film de LiMn_2O_4 sur une surface de platine, Chen⁶⁷ a synthétisé quant à lui un film de LiCoO_2 sur un disque d'acier inoxydable ou d'alumine poreuse en 1996. Deux ans plus tard⁶⁸ il déposa un film de nanoparticules de TiO_2 sur une surface d'aluminium.

Plusieurs équipes ont aussi utilisé l'électrospray pour déposer des films de particules (organiques ou inorganiques^{69,70}). Hamann et al.⁶⁹ ont déposé des molécules de MnTPPS^+ sur des surfaces d'or à différents taux de recouvrements, allant de 30% de la surface, à une mono couche complète, recouverte d'un début de double couche. Alors que Miao⁷¹ a réussi à déposer un double film de SiC-ZrO_2 de $2 \times 20 \mu\text{m}$, où la première couche est constituée de particules de ZrO_2 de 470 nm, et la seconde de particules de SiC de 1 μm . Lee⁷⁰ et son équipe se sont concentrés quant à eux sur le dépôt d'une monocouche de particules magnétiques de FePt , en enlevant les ligands de surface tout en effectuant une transition de phase par chauffe à 800°C lors du vol des particules. Ils obtiennent ainsi une monocouche de 5 nm de particules de FePt tétraogonales faces centrées, à partir de particules de FePt cubiques faces centrées de 5 nm.

Dans le cas de dépôts moins denses, plus en adéquation avec nos besoins, Suh et al⁷² ont déposé des nanoparticules de trois diamètres différents, allant de 4,2 nm à 25 nm, avec une densité de dépôt relativement faible, comme l'atteste leurs images TEM après dépôt. Nous pouvons aussi citer Satterley et al⁷³ pour le dépôt de fullerènes C_{60} en amas multicouches assemblés en hexagonal compact sur une surface d'or. Tous ces dépôts, plus ou moins contrôlés, nous montrent qu'il est possible de déposer des nanoparticules avec une grande disparité de densité de surface.

D'autres équipes ont déposé des nanoparticules synthétisées pendant le spray et ont même réussi la synthèse de particules cœur-coquilles⁷⁴ par encapsulation en utilisant un double electro-spray. Bien que ces techniques ne nous concernent pas dans l'absolu, elles appuient la polyvalence de l'électrospray comme technique de dépôt.

L'étude qui nous concerne plus particulièrement et qui a motivé en partie ma thèse a été réalisée dans l'équipe de Junhong Chen^{60,75}. En effet, ils ont utilisé l'électrospray pour déposer des nanoparticules isolées et non sous formes de films, sur des nanotubes de carbone. Dans un premier temps, les nanotubes de carbone présents sur la surface de dépôt ont été décorés de nanoparticules de SnO_2 et Ag de l'ordre de 5 nm de diamètre. Dans un deuxième temps, ces mêmes types de nanotubes de carbone, ont été partiellement recouverts de nanocristaux d'or de 40 nm ou de CdSe de 3 nm. L'électrospray se révèle donc être un bon candidat pour effectuer un dépôt de nanoparticule unique sur un nanotube de carbone. En effet, ces expériences montrent la possibilité de maîtriser la quantité de particules à déposer. De plus, les tailles des objets utilisés sont de l'ordre de grandeur de celles que nous synthétisons au LPCNO. Enfin, la totalité de ces dépôts sont faits sous

vide, ce qui nous conforte dans notre choix de technique de dépôt, un résonateur mécanique à nanotube fonctionnant sous vide secondaire.

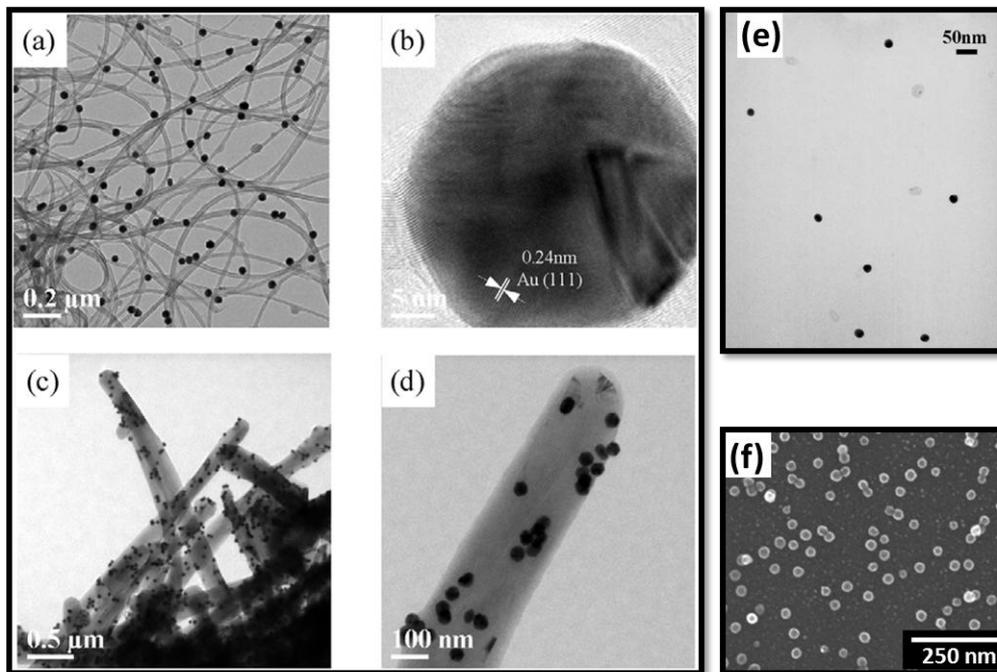


Figure I-24 : (a),(c) et (d) Images TEM de nanotubes de carbone décorés de nanoparticules d'or de 40 nm, (b) image HRTEM d'une nanoparticule d'or, (e) image MEB d'un dépôt de nanoparticules d'or de 25 nm et (f) image MEB d'un dépôt de nanoparticules de FePt avec un chauffage à 80°C pendant le vol^{70,72,75}.

La méthode de dépôt par électrospray se présente performante pour réaliser un dépôt d'une nanoparticule magnétique unique sur un résonateur à nanotube de carbone, puisqu'il est théoriquement possible de déposer des particules de façons isolées, et de détecter en quasi-temps réel le dépôt d'une seule sur le tube. Toutefois, et comme il a été présenté dans l'état de l'art, le résonateur n'est pas la seule technique que nous voulons utiliser pour mesurer le moment magnétique d'une particule unique. En effet, nous avons présenté la méthode de mesure par conduction, or pour cette technique il n'est pas possible de détecter la présence de la nanoparticule lors de son dépôt sur le tube par électrospray. C'est pour cette raison qu'une deuxième technique de dépôt a été étudiée. Il s'agit de la technique de nanolithographie par microscopie à sonde locale appelée NADIS, qui, comme diverses méthodes de dépôt local, a été développée en utilisant des pointes d'AFM. Pour mieux comprendre le fonctionnement et le choix d'utiliser NADIS pour effectuer nos dépôts, je présente dans la partie suivante les évolutions qui ont menées à son développement, issues des avantages et inconvénients des précédentes techniques. Elles ont toutes pour origine le procédé Dip-Pen^{76,77}.

I.A.4 Dépôt par écriture

Les dépôts par écritures sont différents de ceux présentés jusqu'ici puisque ces techniques sont dérivées de méthodes de microscopie en champ proche. Il en résulte une résolution théorique élevée, et une localisation précise des dépôts. Ce sont ces deux aspects qui nous ont conduits à utiliser NADIS.

I.A.4.1 Dip-Pen Nanolithography

La technique Dip-Pen permet de déposer différents types de molécules^{78,79,80}, de manière localisée, sur une surface. En contrôlant le mouvement de la pointe il est possible de contrôler la géométrie du dépôt. Le Dip-Pen permet de faire des spots uniques, des réseaux, des lignes ou des structures plus complexes. Le principe est identique à celui employé pour les plumes servant à écrire. La pointe AFM est plongée dans une solution contenant les molécules à déposer, qui vont jouer le rôle de l'encre. Cette solution sèche sur la pointe laissant seulement les molécules d'intérêt, avant dépôt sur le substrat. Lors de l'approche de la pointe sur le substrat, il se forme un ménisque d'eau par condensation capillaire, il y a alors diffusion des molécules de la pointe à la surface par le ménisque d'eau ainsi formé. Le dépôt se passe donc en deux étapes : la formation du ménisque dans un premier temps, et la diffusion des molécules jusqu'au substrat dans un deuxième. Ce type de dépôt est schématisé en Figure I-25.

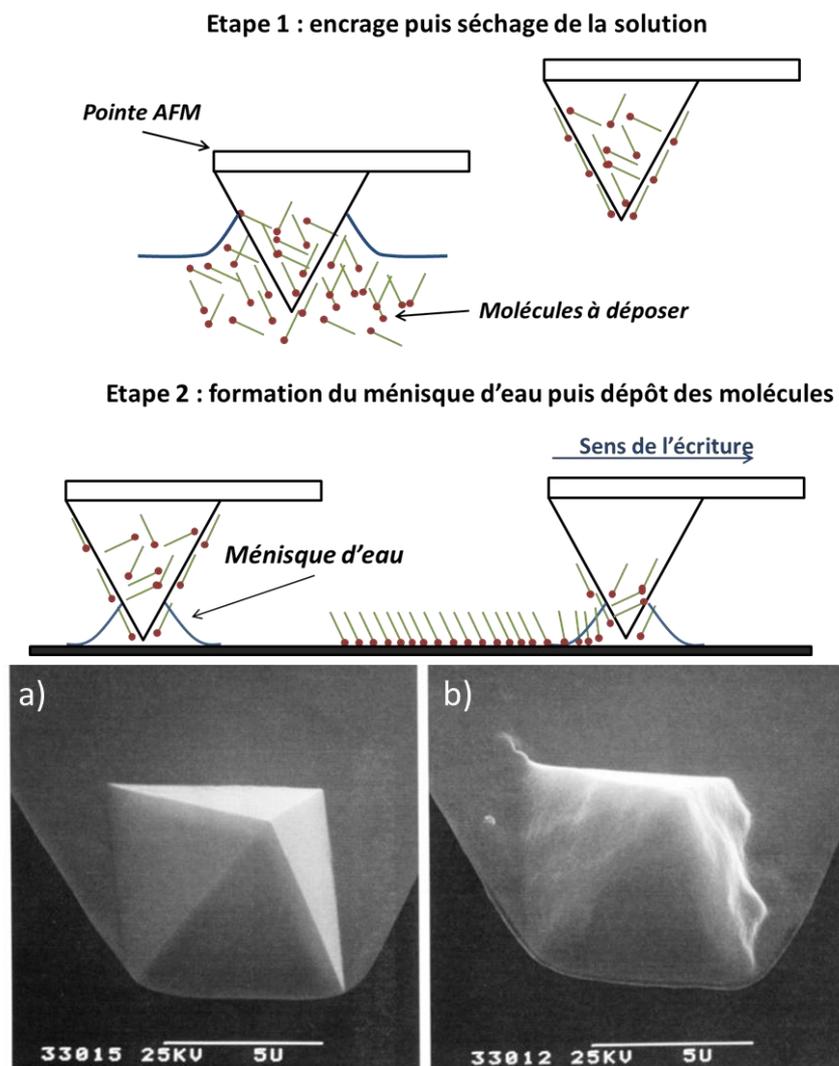


Figure I-25 : Schéma des étapes d'écriture par Dip-Pen et images MEB d'une pointe AFM propre a) et de la même pointe recouverte par de l'octadecanethiol avant écriture b)⁷⁶.

Le mécanisme de dépôt est donc relativement complexe et n'est pas entièrement élucidé^{81,82}. Néanmoins, il est clairement établi que la dimension latérale des structures dépend de divers paramètres, comme la solubilité des molécules dans la solution, dans l'eau, des conditions d'obtention du ménisque (température, Humidité Relative (RH)...), du rayon de courbure de la pointe, ainsi que de l'affinité entre l'encre et le substrat (fonctionnalisation éventuelle de la surface). Ainsi, la résolution ultime de 15 nm (Figure I-26), a été obtenue avec un alcanethiol sur de l'or⁸⁰, le soufre possédant une forte affinité avec l'or.⁸³

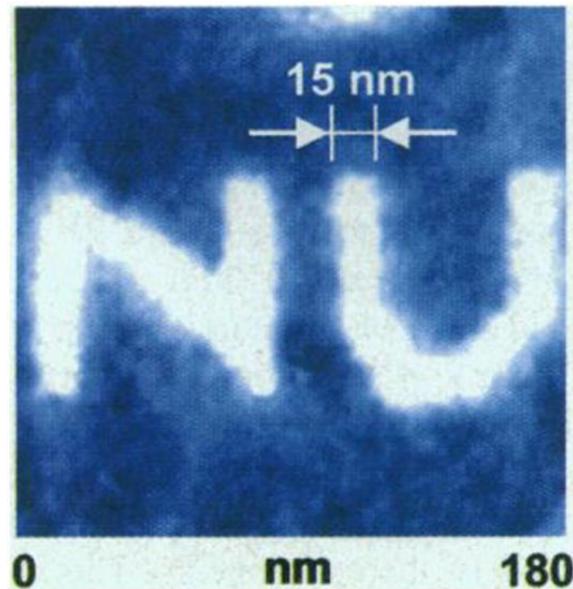


Figure I-26 : Image AFM de l'acronyme de *Northwestern University* écrit avec Dip-Pen en acide 16-mercaptohexadecanoïque (MHA) sur une surface d'or⁸⁰.

Il a été déterminé qu'en plus des paramètres cités liés au choix du système étudié, la taille des dépôts dépend du temps de contact entre la pointe et le substrat pour les spots (diamètre proportionnel à $t^{1/2}$), et de la vitesse de dépôt pour les lignes (proportionnel à $1/v$).

Mais si cette technique fonctionne bien avec de petites molécules, et particulièrement avec des groupements $-SH$ sur des surfaces d'or, il n'en va pas de même avec des biomolécules volumineuses ou des nanoparticules : leur masse molaire relativement élevée en comparaison des molécules ne permet pas leur diffusion de la pointe vers le substrat. C'est pour cette raison que, pour les nano-objets, il a été nécessaire d'adapter la technique. Deux méthodes différentes ont été étudiées : la méthode directe et la méthode indirecte.

I.A.4.1.1 Méthode indirecte

La faible diffusion d'une particule ou molécule volumineuse de la pointe jusqu'au substrat empêche un dépôt direct de celles-ci. Néanmoins, il est possible de déposer par Dip-pen des molécules en monocouches qui feront office de sites d'accroche de diverses nanoparticules (Or 15 nm, Fe_3O_4 10 nm...)^{84,85}, comme par exemple des sites terminés en NH_3^+ se liant à l'acide carboxylique COO^- des ligands des particules⁸⁵. Pour effectuer ce type de dépôt un traitement de surface doit être choisi. Celui-ci doit posséder une affinité particulière avec les sites d'accroche : il faut, par exemple, recouvrir le substrat d'une couche d'or pour recevoir des molécules possédant des groupements

thiols, ou utiliser une surface avec des sites OH^- pour faciliter l'écriture de silanes⁸⁵. Pour que les sites d'accroche soient efficaces, les ligands des nanoparticules nécessitent d'être complémentaires avec les groupements actifs des sites, ce qui se fait par fonctionnalisation spécifique de leurs surfaces (échanges ou ajout de ligands). Une fois ces traitements chimiques opérés, les molécules d'accroche peuvent être déposées par Dip-Pen, elles se chimisorbent alors sur la surface du substrat. Puis, par immersion du substrat dans la solution de nanoparticules, celles-ci s'auto-assemblent sur les sites d'accroche. Grâce à ces différentes étapes il est possible de déposer des nanoparticules aux endroits souhaités. Les différentes étapes sont présentées en Figure I-27.

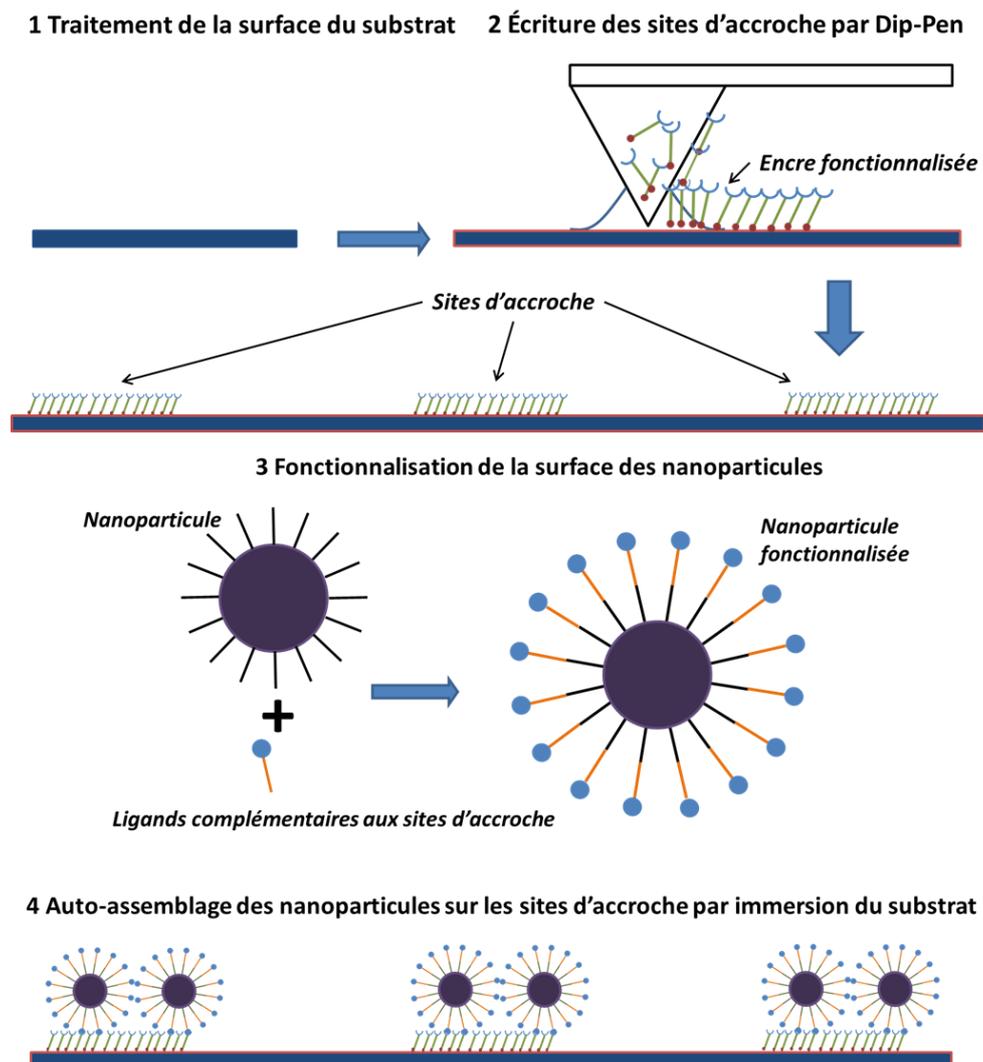


Figure I-27 : Schéma d'un dépôt indirect.

L'écriture des sites d'accroche se faisant par dépôt direct, ceux-ci dépendent de l'humidité relative $\text{RH}^{84,85}$. Pour une meilleure efficacité de l'auto-assemblage des nanoparticules, certaines équipes passivent la surface après écriture des sites d'accroche, en immergeant la surface dans une solution de molécules empêchant toute liaison avec les ligands des nanoparticules^{84,86,87}. Les tailles minimum obtenues par cette technique diffèrent selon les molécules utilisées ainsi que des paramètres comme la température ou RH. Ces tailles sont de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres, que ce soit pour les diamètres des spots ou les largeurs de lignes⁸⁴. En routine, les tailles de spots sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Les influences des temps de contacts et vitesses de dépôts sont

illustrées en Figure I-28. Toutefois, ces tailles minimum ne correspondent pas toujours à la taille des sites d'accroche, ceux-ci pouvant diffuser sur la surface lors de l'immersion du substrat dans la solution de nanoparticules⁸⁵.

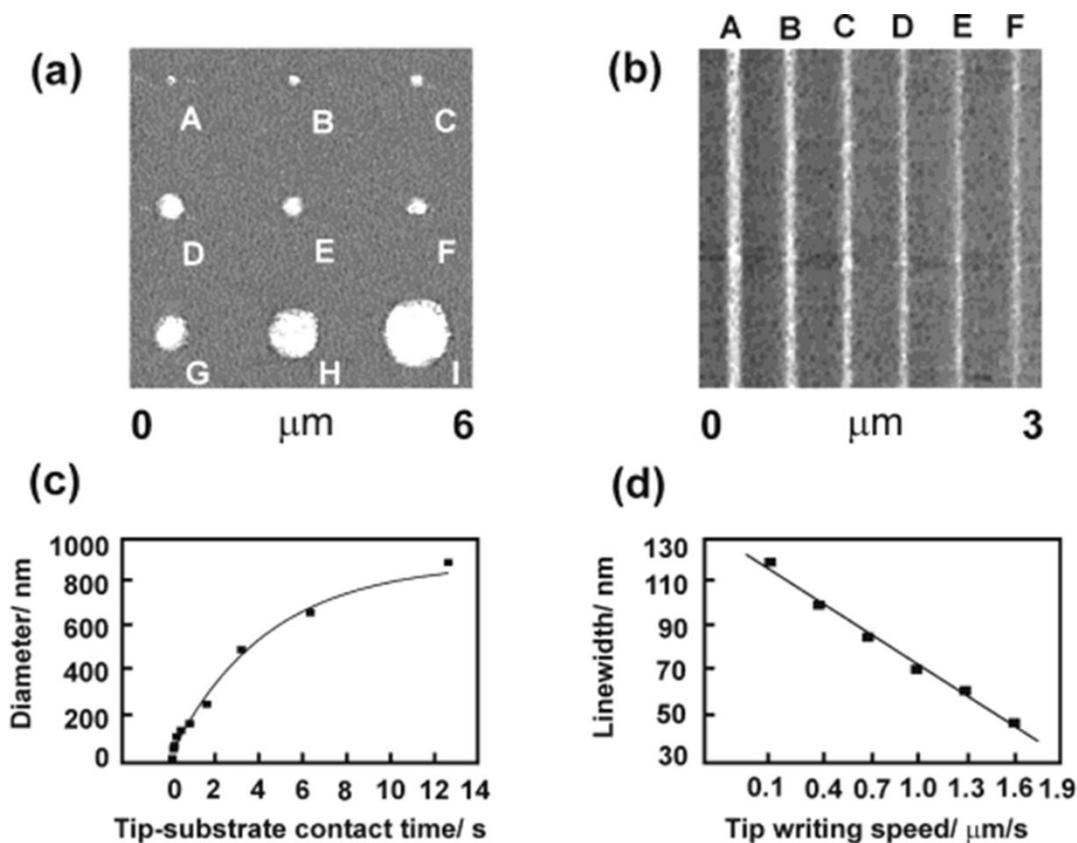


Figure I-28 : Image AFM de nanoparticules Fe_3O_4 auto-assemblées sur des sites MHA, en spots allant de 45 nm à 920 nm de diamètre (a) en fonction du temps de contact (c), et en lignes allant de 120 nm à 45 nm de large (b) en fonction de la vitesse d'écriture (d)⁸⁴.

Le nombre d'étapes importantes avant l'auto-assemblage final, la nécessité des traitements chimiques des surfaces et des particules, et la résolution limitée par la diffusion de l'encre, empêchent cette technique d'être réellement polyvalente. Dans l'optique de limiter le nombre d'étapes pour améliorer la résolution et la localisation des dépôts, divers équipes ont tenté d'effectuer des dépôts directs de nanoparticules par Dip-Pen.

I.A.4.1.2 Méthodes directes

I.A.4.1.2.1 Dépôt direct

Le principal verrou pour le dépôt direct de nanoparticules est comme il a été déjà expliqué, leur trop grande masse molaire empêchant leur diffusion. Une des manières de passer outre est de garder les nanoparticules en solution pour faciliter leur diffusion. Pour que cela soit possible il faut que le liquide de la solution de nanoparticules ne sèche pas ou peu sur la pointe AFM. Dans le cas de nanoparticules d'or hydrophobes ceci est réalisable en utilisant des ligands organiques à longues chaînes en surface des nanoparticules. En effet, avec le solvant adéquat (toluène ou mésitylène), celui-ci ne séchera pas entre les chaînes aliphatiques des nanoparticules⁸⁸. L'encre contenant les

nanoparticules se comporte alors non pas comme un solide, mais plutôt comme un liquide ou plus probablement comme un gel qui est déposé sur le substrat. Au contraire, dans le cas de courtes chaînes (inférieures à 12 carbones dans le cas du toluène), le solvant n'est pas prisonnier et donne une encre « sèche » qui se dépose peu ou pas du tout. Prime et al.⁸⁹ ont aussi montré un dépôt qu'ils définissent comme « sporadique » de particules d'or prélevées avec la pointe dans un dépôt sec. Ceci confirme la nécessité d'avoir une encre liquide pour un dépôt contrôlé. En conséquence, la forme du dépôt dépend fortement du caractère mouillant de la surface, et donc de son traitement. Ainsi, on obtient des monocouches sur des substrats hydrophiles (donnant un mouillage total) alors que des gouttes sont observées sur un substrat hydrophobe (mouillage partiel)⁸⁸. L'inconvénient majeur est toutefois l'état définitif de gel de nanoparticules, le solvant ne séchant pas par la suite sur la surface.

Senesi et al.¹² ont utilisé des nanoparticules d'or hydrophiles, solubles dans l'eau. Dans ce cas, pour une humidité supérieure à 40% l'encre est également hydratée et se dépose par dip-pen. Le traitement de surface joue ici aussi un rôle prépondérant. Il est intéressant de noter que le traitement de surface est plus important par les propriétés de mouillage qu'il confère au solvant employé qui contrôlent l'extension du ménisque d'eau, plutôt que par une éventuelle interaction particules/surface, par exemple dans le cas d'interaction entre charges opposées⁹⁰. La conséquence est une forte influence de la température et de RH. Cette diffusion reste cohérente avec le fait que des nanoparticules sèches ne puissent pas diffuser. De plus, il a été observé que, lors de ce type de dépôt, les nanoparticules se déposent toujours par ordre de taille croissante, en accord avec le fait que la forte masse molaire des nanoparticules est un frein dans le mécanisme de diffusion⁹⁰.

Si le nombre d'étapes comparé au dépôt indirect est plus faible, le nombre de paramètres rentrant en jeu reste important. Néanmoins, ceci n'empêche pas d'obtenir une bonne précision de dépôt, comme l'atteste le dépôt ciblé, et reproductible, effectué par Ben Ali et al.⁸⁸, qui ont déposé un gel d'environ 80 nanoparticules de 5 nm de diamètre dans le gap d'une nanojonction, voir Figure I-29 suivante :

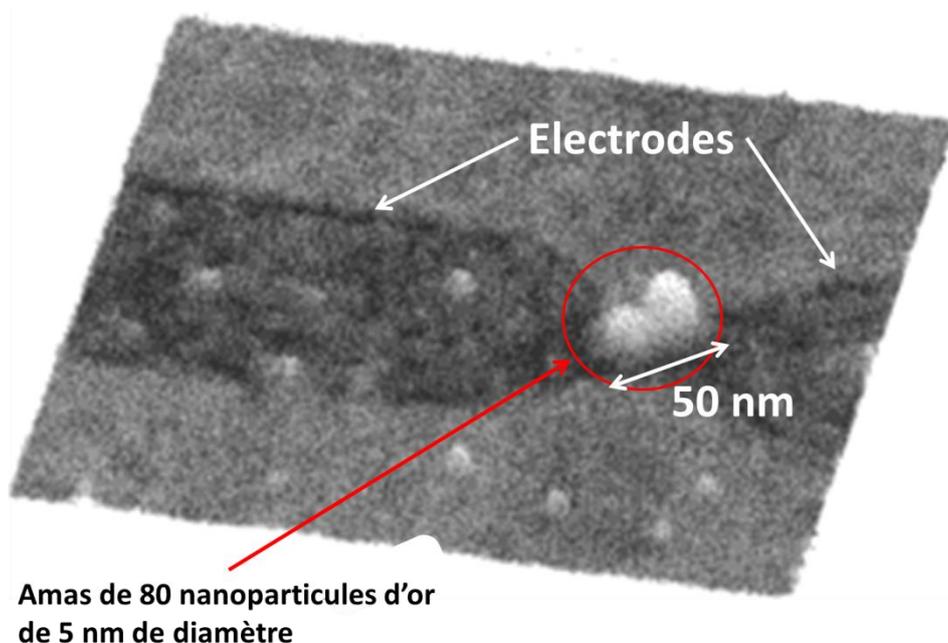


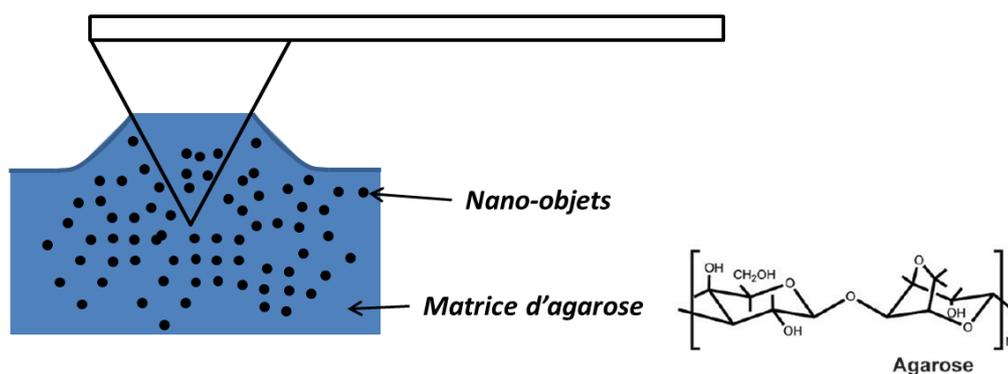
Figure I-29 : Image AFM d'un dépôt localisé de nanoparticules d'or sur le gap d'une nanojonction⁸⁸.

Fort de ces observations, différentes stratégies ont été mises en jeu pour maintenir les particules dans un milieu liquide. La première est l'utilisation d'un gel d'agarose servant de matrice aux nanoparticules.

I.A.4.1.2.2 Dépôt par Matrice-assistée

La technique consiste à mettre les objets à déposer en solution dans un gel servant de matrice, ici de l'agarose⁹¹, qui servira d'encre (Figure I-30):

Etape 1 : Encreage de la matrice d'agarose contenant les objets à déposer



Etape 2 : Dépôt de la matrice et des objets sur la surface

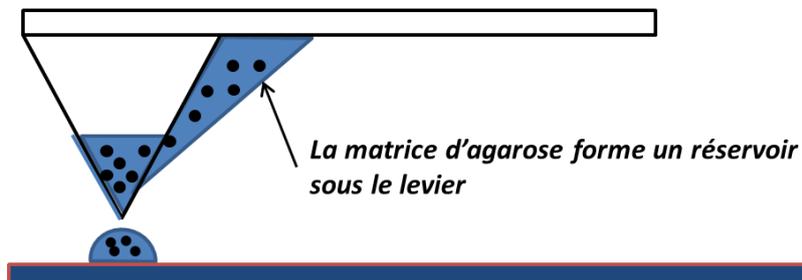


Figure I-30 : Schéma de dépôt Dip-Pen par matrice assistée.

De la même manière que pour un dépôt direct, la pointe est immergée dans l'encre. Celle-ci étant un gel elle ne sèche pas, et forme un réservoir entre la pointe et le levier. En faisant varier la fluidité du gel grâce à un additif (de la Tricine dans l'agarose par exemple⁹¹) ainsi que le temps de contact, il est possible d'obtenir des spots de 50 nm de diamètre. La quantité d'objets déposés dépend alors de leur concentration initiale dans l'encre.

L'équipe de Senesi⁹¹ utilise cette méthode pour déposer non pas des nanoparticules, mais des protéines et des oligonucléotides. Huang et al⁹² quant à eux, ont déposé des nanoparticules d'or (13 nm de diamètre), de Fe₃O₄ (5 nm de diamètre) et de C₆₀ (1 nm de diamètre) en utilisant du polyéthylène glycol (PEG) comme matrice. La taille des dépôts en fonction du temps de contact est reproductible quelles que soient les nanoparticules utilisées. La précision des dépôts est démontrée par le dépôt de ligne de 500 nm par 100 nm de C₆₀-PEG entre 4 électrodes formant au final une photorésistance, présentée en Figure I-31.

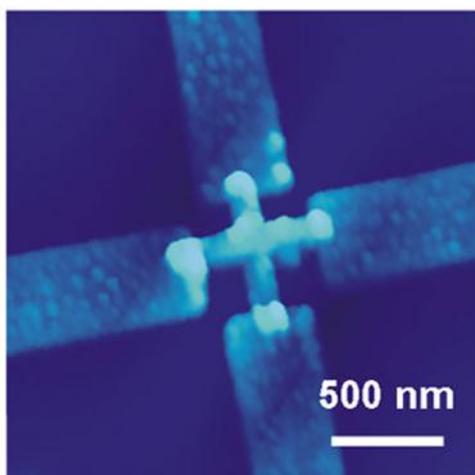


Figure I-31 : Image AFM d'un dépôt Dip-Pen par matrice-assistée de C_{60} entre 4 électrodes formant une photorésistance⁹².

Cette technique possède une bonne résolution latérale, mais encore éloignée du dépôt de thiol par Dip-Pen, et permet de déposer un grand nombre de particules différentes. Toutefois, le problème rencontré par M. Ben Ali⁸⁸, du dépôt d'un gel et non pas de particules, reste identique. Il faut donc une fois le dépôt terminé, trouver un moyen d'éliminer la matrice, chose peu pratique selon l'expérience effectuée.

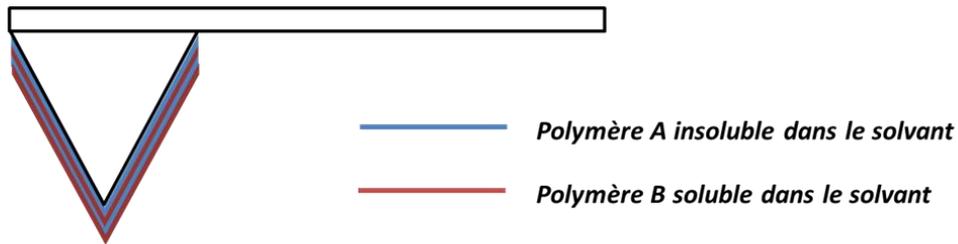
I.A.4.1.2.3 Dépôt par pointe poreuse

La deuxième méthode de dépôt direct de nanoparticules par Dip-Pen, est l'utilisation d'une pointe poreuse. Cette technique consiste à rendre la surface de la pointe AFM poreuse, pour qu'elle agisse comme une éponge avec l'encre à déposer. La fabrication d'une pointe poreuse est la suivante : dans un premier temps la pointe est recouverte d'un certain nombre de monocouches⁹³ alternées de polymères *A* et *B* (traitement couche-par-couche), et dans un deuxième temps elle est immergée dans un solvant dégradant seulement le polymère *B*. Il apparaît alors des pores dont la quantité et la taille dépendent du temps d'immersion de la pointe dans le solvant. Il est aussi possible d'obtenir une pointe poreuse en faisant croître un polymère sur une pointe recouverte d'initiateur, la rugosité dépendant du temps laissé à la réaction de polymérisation⁹⁴.

La technique par pointe poreuse permet des dépôts de particules relativement lourdes, comme de virus adéno associé de 25 nm de diamètre⁹⁴, ou des protéines de 100 kDa⁹⁵. En fonction de la porosité de la pointe et du temps de contact il est possible d'obtenir des spots de 80 nm de diamètre. Toutefois la porosité de la pointe est fonction de l'épaisseur de la couche de polymère, ce qui a pour conséquence d'augmenter le rayon de courbure initial de l'apex, et donc la taille minimum de dépôt comparé à un dépôt Dip-Pen classique⁹⁴.

La technique couche-par-couche et des images de la technique par croissance sont présentées Figure I-32 ci-après.

Etape 1: Traitement de surface couche-par-couche de la pointe AFM



Etape 2: Immersion de la pointe traitée dans le solvant

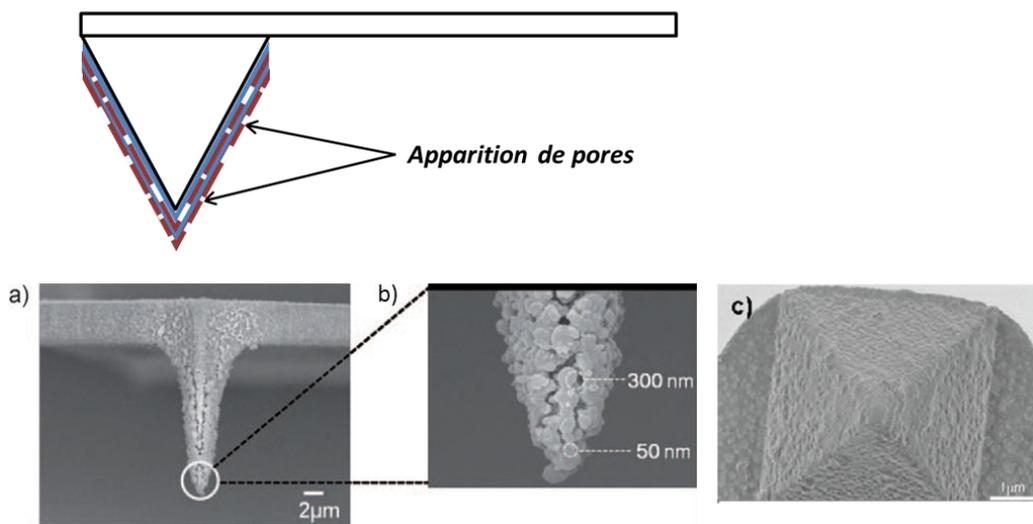


Figure I-32 : Schéma de fabrication d'une pointe AFM poreuse par traitement couche-par-couche et son image MEB c) et Images MEB d'une pointe poreuse obtenue par polymérisation (a et b)^{94,95}.

La technique de matrice-assistée permet de faire des dépôts de gel qui ne sécheront pas par la suite contrairement à celle de pointe poreuse, mais qui eux auront une résolution intrinsèque plus élevée, prouvant la pertinence du dépôt direct de nanoparticules par voie liquide. Une autre solution a alors été pensée pour le dépôt d'objets en milieu liquide, s'affranchissant de matrice. Cette technique est appelée nanofountain pen (NFP).

I.A.4.2 Dépôt par nanofountain pen

Si les dépôts directs de nanoparticules nécessitent une attention particulière sur l'encre (longue chaîne de ligands empêchant la solution de sécher, utilisation d'un gel) ou de la pointe AFM (ajout de couches de polymères), le dépôt par nanofountain pen (NFP), ou nanofountain probe, requiert une pointe spéciale, qui ne sera pas modifiée par la suite⁹⁶. De plus, la solution de nanoparticules à déposer ne demande pas de changements importants. La pointe nanofountain peut être comparée à une pointe AFM où l'apex serait entouré d'une coquille permettant l'arrivée de l'encre via un

microcanal usiné dans le levier, lui-même relié à un réservoir contenant l'encre, comme le montre la Figure I-33 suivante :

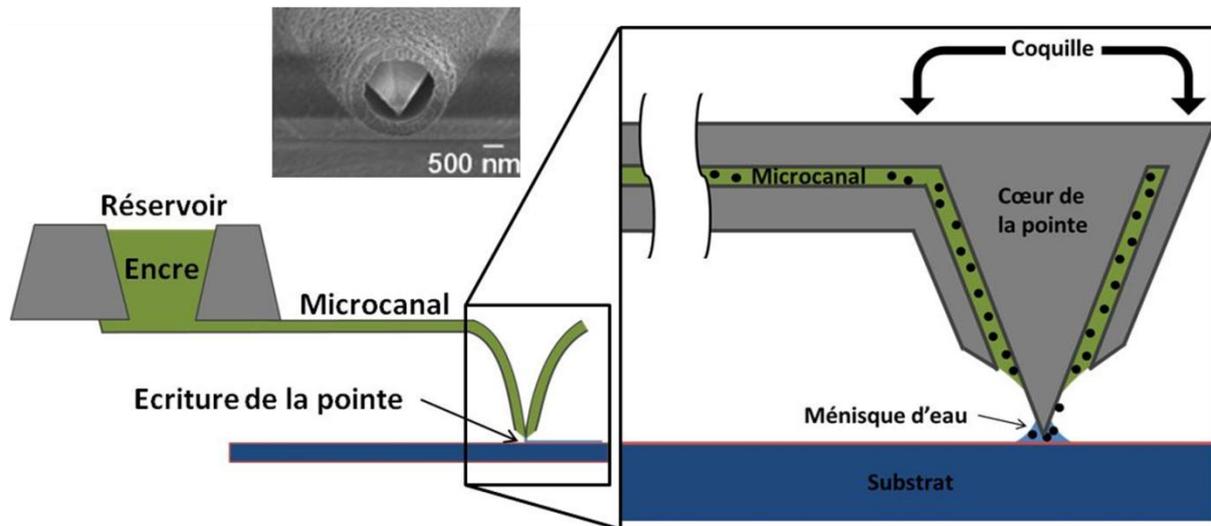


Figure I-33 : Schéma de nanofountain pen et image MEB d'une pointe volcan^{96,97}.

Le mécanisme de dépôt est le suivant⁹⁸ : le solvant de l'encre forme une interface liquide-air à la fin du microcanal entourant le cœur de pointe, ensuite les molécules de l'encre sont transférées de l'interface au substrat via le ménisque d'eau formé entre l'apex et le substrat. Cependant, Wu et al⁹⁹ proposent que le liquide de l'encre diffuse par capillarité de l'interface liquide-air jusqu'au substrat lors du contact NFP-Surface. Les nanoparticules de l'encre diffusent plus lentement que le liquide et arrivent lorsque le ménisque est déjà formé, ce qui rend le nombre de particules déposées non homogène entre le premier et dernier dépôt sur une même série.

De la même manière que pour les méthodes précédemment citées, il est possible de déposer différents types d'objets, tel de l'ADN⁹⁷, des nanoparticules d'or⁹⁹, ou encore des nanoparticules de diamant¹⁰⁰. Comme pour Dip-pen, les tailles de dépôts dépendent de la courbure de l'apex, du temps de contact, de la mouillabilité de la surface et de RH. Il est néanmoins possible de déposer des monocouches de 90 nm de diamètre¹⁰⁰.

Ces tailles de dépôt restent relativement élevées et, de plus, ces dépôts ont nécessité un traitement de surface permettant aux nanoparticules d'être adsorbées de façon efficace sur la surface, pour ne pas trop dépendre de la mouillabilité de celle-ci (l'eau pouvant s'étaler sur la surface, induisant des tailles de dépôt plus grandes, et des particules dispersées). Une autre technique se reposant sur Dip-Pen et la stratégie de maintenir les objets en milieu liquide a été développée. Elle minimise la chimie de surface du substrat et des particules, la rendant plus polyvalente et moins contraignante. Cette technique de dépôt appelée NADIS pour Nano Dispensing System, est une pointe AFM où un microcanal est percé du haut de la pointe jusqu'à l'apex.

I.A.4.3 NADIS

Les dépôts réalisés par NFP ont prouvé l'efficacité de maintenir les nanoparticules en milieu liquide. Seulement, même si NFP s'affranchi d'un grand nombre de contraintes rencontrées avec DPN et ses

évolutions, deux points communs limitent la taille minimum des dépôts : la taille de l'apex et la mouillabilité du ménisque d'eau sur la surface. Pour limiter ces contraintes André Meister¹⁰¹ a développé une pointe AFM spécifique obtenue en perçant un canal connectant l'apex de la pointe à la partie supérieure du bras de levier. De cette manière, la taille du dépôt dépend du diamètre du canal, et les particules sont déposées sur la surface dans le solvant de la solution, sans passer par le ménisque d'eau. Lors du contact entre la pointe et le substrat, la solution mouille la surface par capillarité. Quand la pointe est relevée, il reste une goutte de solution de nanoparticules sur la surface. La pointe NADIS est schématisée sur la Figure I-34 suivante :

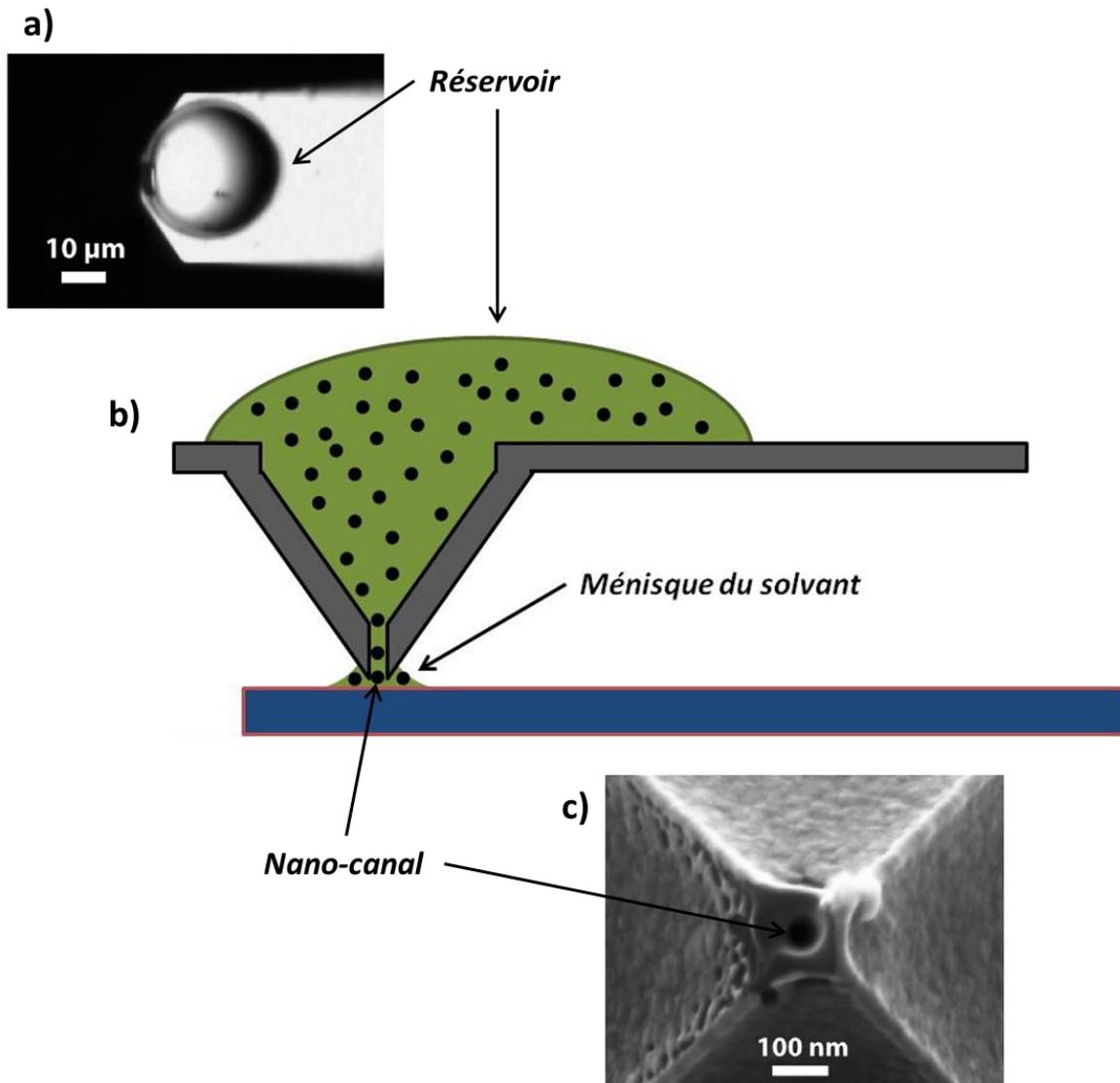


Figure I-34 : a) image optique d'une pointe NADIS chargée de solution vue de dessus, b) schéma en coupe d'une pointe NADIS et c) image MEB de l'ouverture d'une pointe NADIS, ici 35 nm de diamètre¹⁰².

De la même manière que pour DPN et NFP, la forme des dépôts peut aller du simple spot à l'écriture de formes plus élaborées comme des lettres. Contrairement aux méthodes basées sur DPN, la loi de puissance définissant la taille des dépôts n'est pas proportionnel à $t^{1/2}$ mais à $t^{1/4}$. Un modèle théorique a été élaboré pour expliquer cette différence. Il confirme que dans le cas de NADIS la taille des structures déposées est conditionnée par l'étalement de la solution, et non par un phénomène de diffusion moléculaire¹⁰³. La mouillabilité du solvant sur la surface du substrat ainsi que la taille de

l'ouverture de la pointe, sont donc les paramètres principaux de la taille des spots. Par exemple, une solution de nanoparticules de polystyrènes déposée avec une pointe dont le canal fait 200 nm de diamètre, formera des spots de 800 nm de diamètre sur une surface hydrophile, et de 410 nm de diamètre sur une surface hydrophobe¹⁰⁴ (Figure I-35).

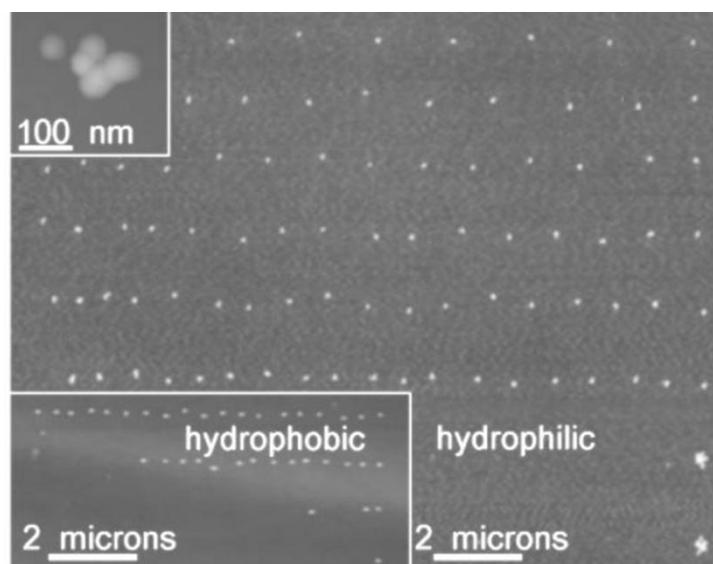


Figure I-35 : Images AFM de dépôts de nanoparticules de polystyrènes dispersées dans du glycérol sur une surface hydrophobe en bas à gauche et sur une surface hydrophile par la même pointe munie d'un canal de 200 nm de diamètre¹⁰⁴.

La différence de taille de dépôt sur une surface très hydrophobe ou au contraire fortement hydrophile peut être plus importante. En effet, Fang et al¹⁰⁵ déposent des molécules de complexes de ruthénium, avec une taille de spots de 60 nm de diamètre sur une surface hydrophobe (fluorée qui donne un angle de contact d'avancée $\theta_{av} = 95^\circ$), et avec la même pointe d'ouverture de 400 nm, des spots de 970 nm de diamètre sur une surface hydrophile (silicium traité amine donnant $\theta_{av} = 53^\circ$). Ces dépôts sont illustrés en Figure I-36.

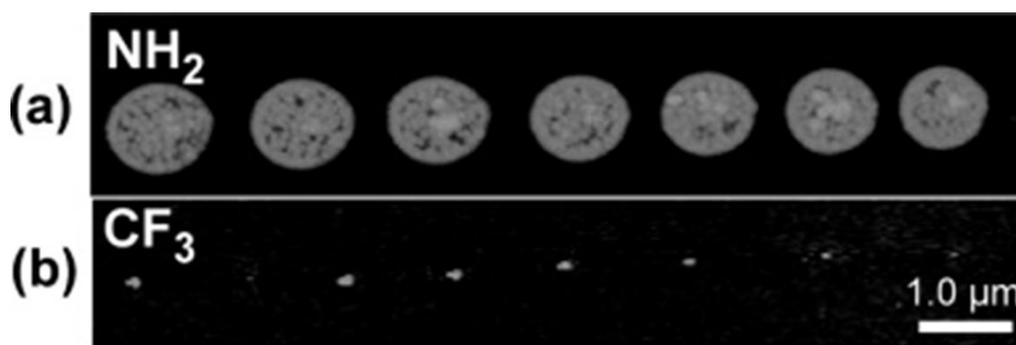


Figure I-36 : (a) Images AFM de dépôts de 970 nm de diamètre sur une surface hydrophile, et (b) image AFM de dépôts de 60 nm de diamètre sur une surface hydrophobe¹⁰⁵.

Mais si la taille des dépôts varie fortement avec la mouillabilité de la surface du substrat, il en va de même avec celle de la surface de la pointe, puisque la solution est en contact avec celle-ci lors de l'écoulement de la solution. Pour une pointe hydrophobe la taille du ménisque sera plus petite que pour une pointe hydrophile, car la solution mouille moins la paroi extérieure, confinant ainsi le ménisque à l'extrémité du canal. Sur une même surface il est possible d'obtenir des spots de 400 nm

de diamètre avec une pointe hydrophobe et un canal de 200 nm, ou des spots de 800 nm de diamètre avec une pointe hydrophile¹⁰⁵ et un canal de seulement 80 nm de diamètre. Sur la Figure I-37 on peut voir la différence de formation du ménisque entre ces deux pointes, ainsi que les dépôts qui en résultent :

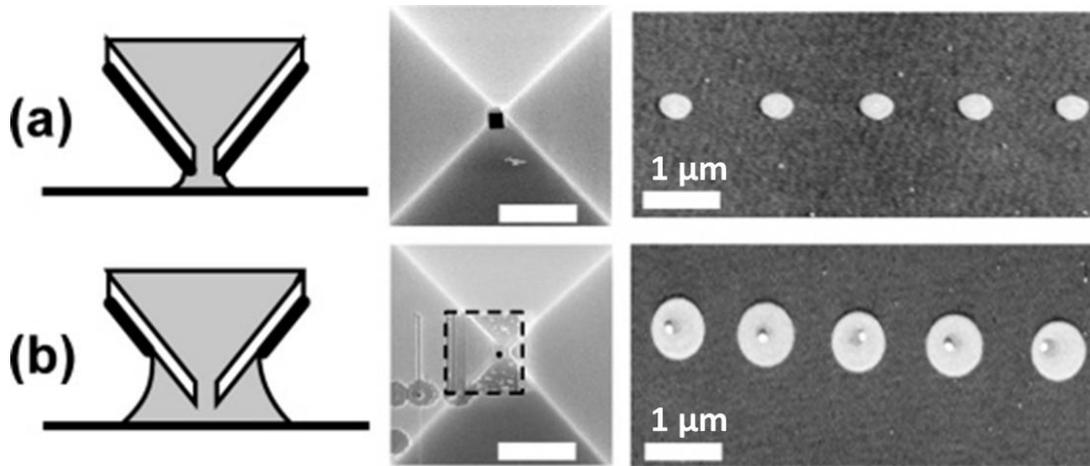


Figure I-37: (a) dépôts de 400 nm de diamètre avec une ouverture de pointe de 200 nm hydrophobe et (b) dépôt de 800 nm de diamètre avec une ouverture de pointe de 80 nm de diamètre hydrophile¹⁰⁵.

La résolution ultime de NADIS correspond à deux fois le diamètre de l'ouverture pour une pointe et une surface hydrophobe¹⁰⁵, la technique de perçage des pointes est donc le premier paramètre limitant la résolution de NADIS, les autres étant liés à l'affinité solvant/surface.

Si les dépôts peuvent être plus petits que ceux effectués avec NFP, cette dernière a l'avantage de pouvoir utiliser n'importe quel solvant contrairement à NADIS. En effet, le fait d'utiliser le dessus de la pointe comme réservoir impose une taille de goutte de l'ordre de la dizaine de μm . Des volumes de cette taille (de l'ordre du picolitre) s'évaporent très rapidement, il faut alors utiliser des solvants peu volatils, mais dispersant les nanoparticules, pour éviter que la solution sèche entre le chargement de la pointe et le dépôt.

Pour pallier à ce problème, il a été développé la technique FluidFM, qui consiste en un réservoir fermé relié à la pointe via un réseau de canaux usinés dans le levier¹⁰⁶, ce qui permet d'utiliser n'importe quel solvant. Grâce à cette technique il est possible de contrôler le transfert de liquide en ajustant la pression, négative ou positive via un injecteur. Le contrôle de la pression permet d'imager et de déposer avec la même pointe. De plus, le contrôle de la pression rend ce dispositif polyvalent, puisqu'il est possible de déposer des molécules en milieu liquide¹⁰⁶, d'injecter des marqueurs de fluorescences dans des cellules¹⁰⁷ et de manipuler des cellules ou autres micro-organismes¹⁰⁸. Le dépôt, en phase liquide, de lignes de NPs fluorescentes de largeur micrométrique a également été démontré¹⁰⁹. Cependant, si cette méthode permet l'emploi d'une large gamme de solvant, sa résolution est inférieure à NADIS. D'autre part, les problèmes d'évaporation notés dans le cas de NADIS rendent difficile le dépôt à l'air. C'est pour ces raisons que les applications de FluidFM concernent essentiellement la biologie

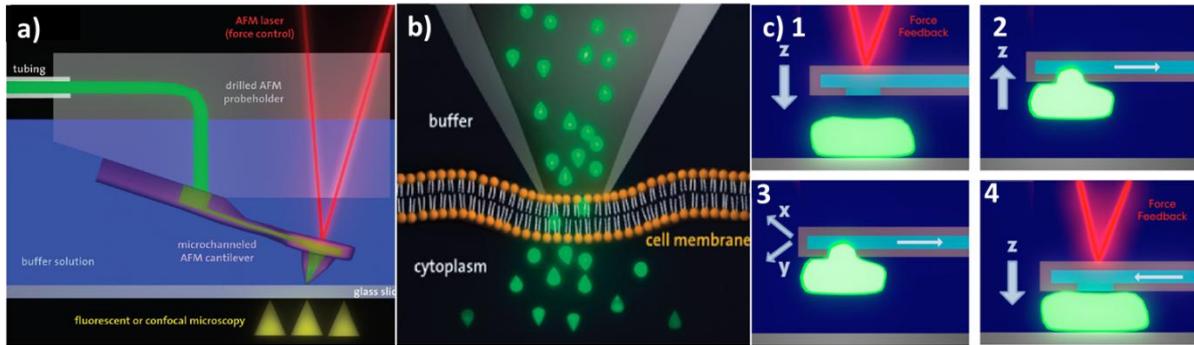


Figure I-38 : a) Schéma du principe du système FluidFM, b) schéma du principe de l'injection de liquide dans une cellule et c) 1 à 4 schéma du principe de déplacement de cellule.

Partie B Conclusion

La détection de nanoparticule lors de son accrochage sur un résonateur à nanotube de carbone nécessite une méthode de dépôt non localisée fonctionnant sous vide secondaire. Au vu des méthodes de dépôts présentées, l'électrospray paraît être la plus pertinente.

Dans le contexte de dépôt d'une nanoparticule unique sur un nanotube de carbone pour mesurer son moment magnétique par transport électronique, il est nécessaire d'utiliser une technique de dépôt localisée à haute résolution. NADIS semble être la méthode la plus adaptée.

Si ces deux méthodes semblent être les mieux adaptées, elles ne peuvent être utilisées directement et demandent des adaptations que ce soit aux particularités des nanoparticules magnétiques ou aux solvants dans lesquelles elles sont dispersées.

Chapitre II Dépôt de nanoparticules par technique NADIS

Partie A Méthodes expérimentales

II.A.1 Fabrication des pointes

Les pointes NADIS sont conçues à partir des pointes commerciales Olympus OMCL-RC800RP (Figure II-1). Les pointes Olympus OMCL-RC800RP sont des puces sur lesquelles se trouvent quatre leviers de tailles différentes. D'un côté de la puce se trouvent deux leviers de longueurs différentes (100 μm et 200 μm), et de largeurs identiques, 20 μm . A l'autre extrémité les deux leviers font eux aussi 100 μm et 200 μm de long, mais leur largeur est de 40 μm . Ces différentes tailles impliquent des raideurs différentes. D'après les données fournisseurs elles sont de 0,82 N/m pour le large et court, de 0,11 N/m, pour le large et long, de 0,42 N/m, pour le court et fin et de 0,06 N/m pour le long et fin. Les dépôts de gouttes nécessitent une raideur de levier supérieure à la raideur du ménisque estimée à 0,063 N/m¹⁰³. En effet, dans le cas contraire, le bras de levier subira une très forte déflexion avant de se détacher du ménisque liquide ce qui se traduira soit par une impossibilité de décoller la pointe, soit par un déplacement latéral de la pointe sur la surface. Seuls les leviers larges sont donc utilisés. Ces leviers sont faits de nitrure de silicium et recouverts sur les deux faces d'une couche d'or de 30 nm d'épaisseur facilitant leur traitement de surface.

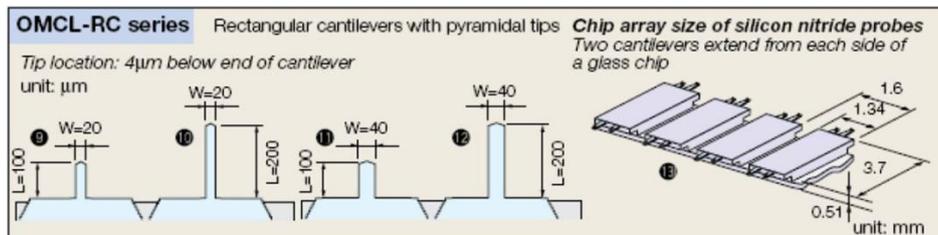


Figure II-1: Schéma des puces Olympus.

La pointe en elle-même est une pyramide creuse terminée par un apex effilé, comme le montre la Figure II-2. L'épaisseur de ses parois est de 800 nm.

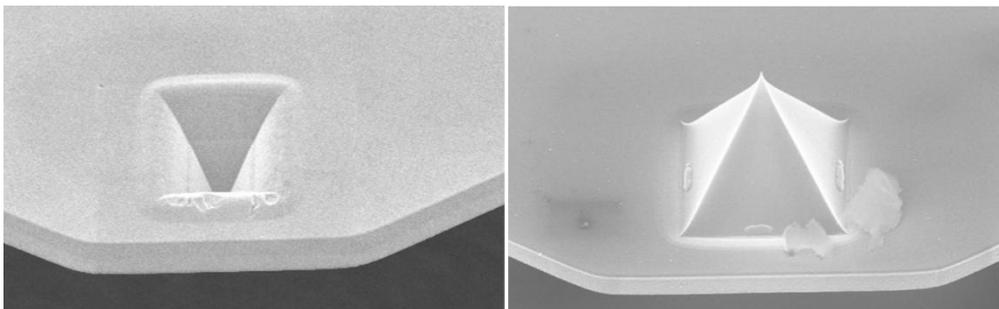


Figure II-2 : Images MEB d'une pointe Olympus OMCL-RC800RP avant usinage. Creux (gauche) et apex (droite).

Le procédé de fabrication des pointes NADIS a été développé au CEMES par Erik Dujardin. L'usinage de la pointe se fait par lithographie ionique dans un FIB Dual-Beam ZEISS 1540XB associé à un MEB Gemini. La chambre d'observation et de gravure présentée en Figure II-3 est maintenue sous un vide de 2.10^{-6} mBar. Le FIB est équipé d'une source ionique à métal liquide de gallium (LMIS) fonctionnant avec une tension d'extraction de 30 kV. Le faisceau d'ions de haute énergie est focalisé sur la surface à graver, les atomes de la surface étant arrachés lors du contact avec les ions gallium. La focalisation du faisceau se fait via un système optique composé entre autres de deux diaphragmes (« *probe aperture* » (haut) est « *mass aperture* » (bas)). Le choix de leur diamètre permet de régler la taille du faisceau d'ions (3.5 μm à 20 nm de diamètre) ainsi que son intensité. L'essentiel de l'observation de la surface de l'échantillon se fait par la colonne électronique car les ions gallium sont destructeurs. L'imagerie avec les ions n'est utilisée que pour positionner le faisceau précisément avant le perçage.

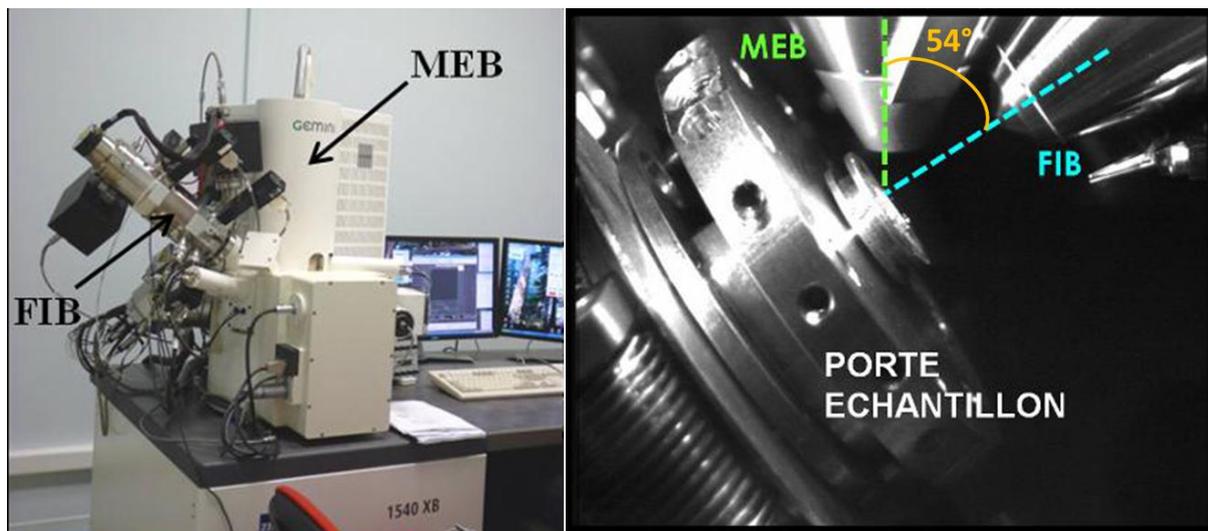


Figure II-3 : Photographies du FIB (gauche) et de la chambre sous vide (droite).

Comme il n'existe pas de supports commerciaux permettant de fixer des pointes AFM dans la position désirée, un support spécifique a été conçu (cf. Figure II-3). Il permet de positionner la pointe, orientée vers le haut ou vers le bas, à la coïncidence des faisceaux ioniques et électroniques. Avant de commencer la gravure de la pointe, il est nécessaire de déterminer la dose du faisceau ionique, car les conditions de courant du faisceau d'ions peuvent varier d'une expérience à l'autre. On utilise pour cela la pointe du cantilever long qui est gravée sur une aire de $S = 500 \times 500 \text{ nm}^2$ jusqu'à traverser la paroi de la pointe (épaisseur P), en utilisant une dose nominale de 4.10^{17} ions/cm² correspondant à des diaphragmes de 20 μm et un spot d'environ 100-150 nm de diamètre. Le temps de perçage, nommé $t_{total500}$, permet de déduire les paramètres idéaux pour réaliser les pointes désirées, via les équations (II.1) et (II.2) suivantes:

$$dose (C/s) = \frac{intensité}{surface} \quad (II.1)$$

$$P \times S \propto dose \times temps \quad (II.2)$$

La dose (II.1) permet alors de graver le volume désiré $P \times S$ (II.2) en perçant la pointe pendant le temps estimé en fonction de $t_{total500}$. Toutefois il est impossible de graver des structures dont le facteur de forme est supérieur à 4:1 à cause du redépôt de matière. Comme la paroi de la pointe a une épaisseur de 800 nm, on ne peut donc percer directement que des canaux de diamètres supérieurs à 200 nm. La fabrication de pointes avec un canal plus fin implique d'usiner en deux étapes : la première consiste à amincir la paroi, et la deuxième à percer le canal¹⁰⁵ comme schématisé sur la Figure II-5. Avec une dose de 4.10^{17} ions/cm² entre 85 et 90% de la paroi est d'abord éliminée. Cet amincissement est réalisé en gravant par l'intérieur de la pyramide trois parallélépipèdes rectangles centrés sur l'apex de la pointe. Leurs surfaces sont $S_1 = 500 \times 500$ nm, $S_2 = 250 \times 250$ nm et $S_3 = 125 \times 125$ nm (Figure II-4). Pour éviter de redéposer de la matière sur les bords des structures déjà faites, les trois motifs sont réalisés du plus grand au plus petit. Leurs surfaces étant respectivement égales à S , $S/4$ et $S/16$ et leurs profondeurs à $P/2$, $P/4$ et $P/8$ d'après l'équation (II.2) les temps de perçages sont alors les suivants : $t_{total500}/2$, $t_{total500}/16$ et $t_{total500}/64$. Soit environ 120 s, 15 s et 4 s, et respectivement, ce qui correspond à un temps de gravure général d'environ 2 minutes.

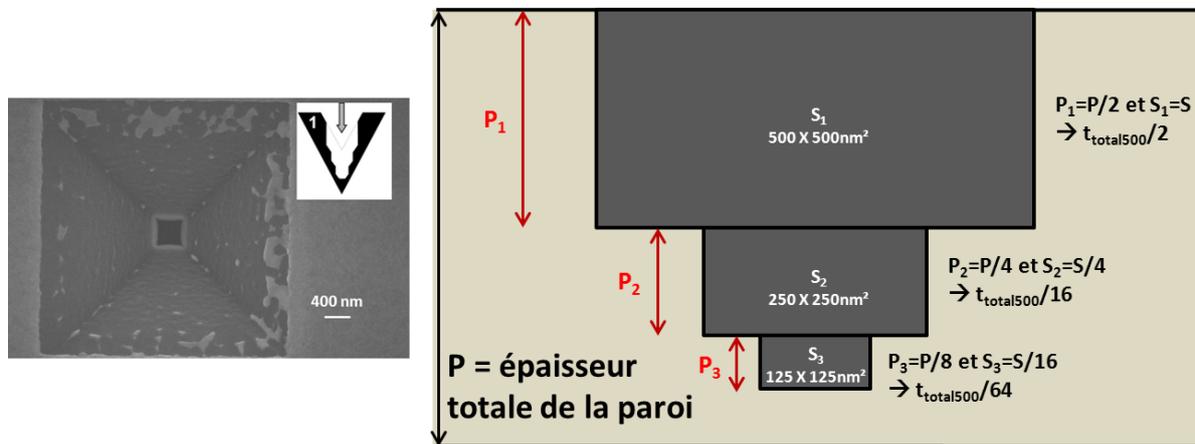


Figure II-4 : Image MEB d'une pointe affinée, et schéma des étapes d'amincissement de la paroi.

Une fois l'étape d'amincissement terminée il faut décaper l'or restant à l'intérieur de la pointe en imageant toute la zone avec le faisceau d'ions. On observe ainsi en temps réel la disparition de la couche d'or exposée au faisceau d'ions. Nous en expliquerons la raison dans la partie fonctionnalisation de la pointe. Après cette étape la paroi de la pointe est affinée mais non percée. Pour une ouverture inférieure à 200 nm la finalisation est réalisée du côté de l'apex, ce qui permet de percer avec une meilleure précision dans le positionnement du canal. Pour obtenir des diamètres très petits, des diaphragmes de 10 μ m sont utilisés permettant d'avoir un spot de 20 nm de diamètre et une dose de l'ordre de 10^{16} ions/cm². De plus, le faisceau est utilisé en mode spot, sans balayage de la surface. La taille du trou est alors déterminée par la taille du faisceau. Cette étape doit être faite le plus rapidement possible pour enlever le moins d'or possible autour du canal.

Dans le cas où la taille du canal désirée est supérieure à 200 nm, le perçage est effectué en une étape, par l'intérieur de la pointe, en dessinant la taille et la forme souhaitée centrée sur l'apex, qui sera balayée par le faisceau d'ions. De cette manière la couche d'or extérieure sera conservée.

La taille de canal souhaitée détermine donc la méthode à employer. Les différentes étapes de perçage dans chacun des cas sont présentées en Figure II-5.

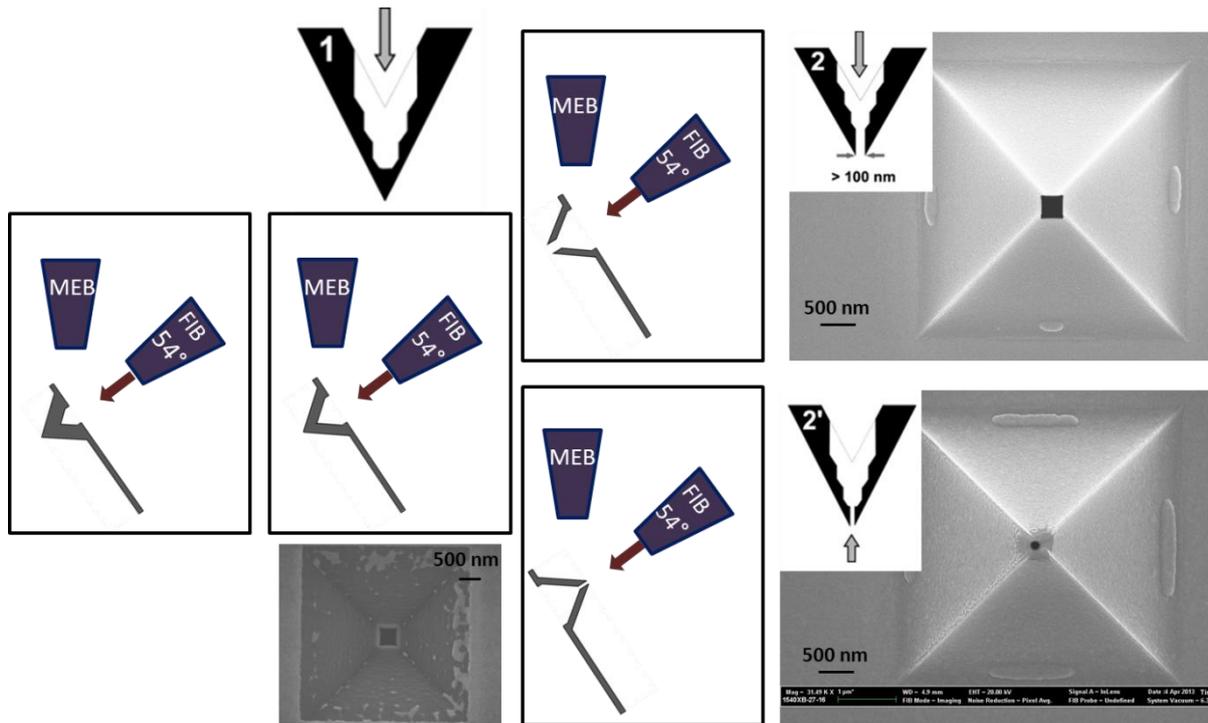


Figure II-5 : Schéma des différentes étapes d'usinage d'une pointe NADIS. Images MEB d'une pointe avec ouverture carré de 400 nm (2) et d'une pointe avec une ouverture ronde de 140 nm de diamètre percée coté pointe (2'), on peut noter que l'or a été endommagé autour du canal sur une zone d'environ 620 nm de diamètre.

Le temps de fabrication des pointes est d'une demi-journée pour 2 à 3 pointes compte tenu des différents réglages nécessaires des faisceaux électronique et ionique, ainsi que celui de leur coïncidence. La variété de géométrie possible est assez importante par cette technique de perçage, puisqu'il est possible de percer des spots ou des carrés allant de 35 nm à 1 µm. La taille du canal étant le premier paramètre de contrôle de dépôt, viennent ensuite les fonctionnalisations des surfaces de la pointe et du substrat.

II.A.2 Fonctionnalisation des surfaces

Les propriétés de mouillage des surfaces et de la pointe sont les deuxièmes paramètres de contrôle de la taille du dépôt. Ces propriétés peuvent être modifiées en fonctionnalisant ces surfaces par des monocouches auto-assemblées.

Pour les dépôts, nous utilisons des substrats de silicium recouvert d'une couche d'oxyde de silicium. Tous les substrats comportent 9 réseaux d'électrodes d'or permettant de fabriquer les résonateurs mécaniques à nanotube de carbone. Ces réseaux nous permettent aussi de localiser les dépôts NADIS invisibles à l'optique. Le choix de ce type de surface est lié à la fois au processus de fabrication des résonateurs mécaniques à nanotube de carbone mais aussi à la faible rugosité et la bonne planéité de la silice permettant une imagerie AFM précise des dépôts. Selon le critère empirique de Zisman les surfaces des substrats et des pointes employées sont de haute énergie critique $\gamma_c \approx 150$ mN/m, ce qui implique que les liquides mouillent fortement ces surfaces¹¹⁰. γ_c dépend essentiellement des groupements de surfaces, il est donc possible de le diminuer en recouvrant uniformément la surface d'une couche de molécules abaissant l'énergie de surface.

L'efficacité de la fonctionnalisation de surface sur la pointe ou la surface, mais également l'observation par AFM des dépôts imposent une très grande propreté des surfaces. En effet, la qualité des images AFM des objets nanométriques à observer et ainsi leur identification sans ambiguïté suppose que la surface ait une rugosité très inférieure à la taille des objets. Les surfaces sont donc nettoyées selon un protocole strict. Afin de protéger les substrats de diverses particules ceux-ci sont recouverts d'une résine protectrice à la fin de leur fabrication. Pour ôter cette résine et les éventuelles poussières, les substrats sont passés aux ultrasons dans trois solvants successifs, acétone VLSI (contamination métallique < 100ppb), isopropanol VLSI et eau désionisée, 15 min par solvant. Toutefois, les pointes ne devant pas être soniquées, elles ne passent pas par cette étape. Pour enlever la matière organique restante, les substrats et les pointes sont immergés dans une solution piranha (2 volumes d'acide sulfurique pour 1 volume d'eau oxygénée 30% en masse) pendant 15 min pour la pointe et 1 h pour les substrats. Passé ce délai les surfaces sont rincées à l'eau désionisée dans un bac à débordement, puis séchées avec une soufflette de diazote. Ce traitement piranha permet aussi de rendre les surfaces très hydrophiles par formation de groupements -OH.

Les fonctionnalisations sont faites dans la foulée pour éviter toute contamination des surfaces. Elles sont réalisées dans un dessiccateur. Ce dessiccateur est surmonté d'un T, branché d'un côté sur une rampe à vide permettant de faire des cycles vide/argon, et de l'autre sur une ampoule contenant les molécules sous forme liquide à déposer en phase gazeuse. Dans un premier temps, l'ampoule est isolée du dessiccateur par un robinet, pour effectuer trois cycles vide/argon, permettant d'évacuer le maximum d'air de l'enceinte, le dessiccateur est schématisé en Figure II-6. Une fois l'air évacué, l'enceinte est laissée sous vide dynamique pendant 1 h puis statique pendant 15 min, le robinet de l'ampoule ouvert. Il se forme alors une vapeur dont une partie des molécules s'auto-assemble en monocouche sur la surface.

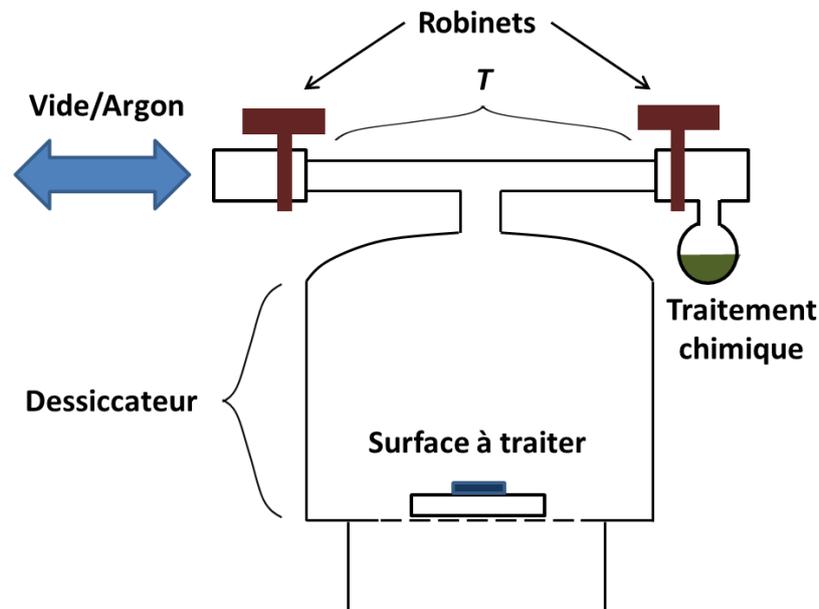


Figure II-6 : Schéma d'un dessiccateur équipé pour un traitement de surface.

Nous avons utilisé deux traitements de surface différents pour la pointe : le dodécane-thiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) et le perfluorododécane-thiol ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). L'affinité du groupement avec l'or⁸³

assure sa liaison avec la couche d'or et la chaîne carbonée ou fluorée hydrophobe à l'extrémité apparente¹¹¹ abaisse l'énergie de surface du substrat. Cette énergie de surface est de l'ordre de $\gamma_c \approx 20$ mN/m pour le dodécane-thiol et de $\gamma_c \approx 10$ mN/m pour le composé fluoré. Les groupements thiols se fixant exclusivement sur l'or, l'intérieur de la pointe et le canal décapés par la solution piranha resteront très hydrophiles, permettant à la solution de remplir complètement le creux et d'ensuite s'écouler à travers le canal lors des dépôts. La couche d'or préservée à l'extérieur de la pointe est donc recouverte d'une monocouche hydrophobe réduisant ainsi la taille du ménisque et celle des dépôts. La qualité du perçage par l'apex montre ici toute son influence, comme exposée dans le paragraphe I.A.4.3, et réexposé ici :

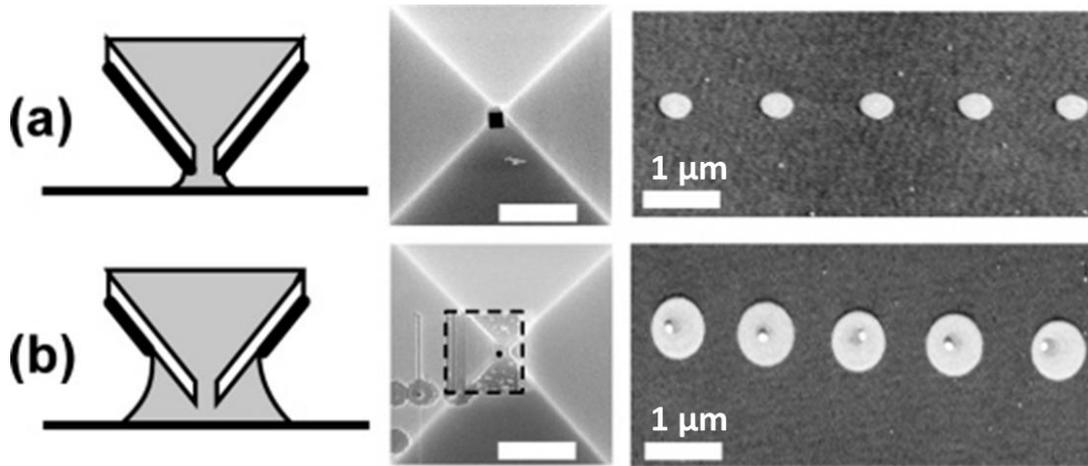


Figure II-7: (a) dépôts de 400 nm de diamètre avec une ouverture de pointe de 200 nm hydrophobe et (b) dépôt de 800 nm de diamètre avec une ouverture de pointe de 80 nm de diamètre hydrophile¹⁰⁵.

Pour ce qui est des substrats en silice, les molécules employées sont des silanes se chimisorbant sur les groupements silanols (Si-OH) de la surface. Les groupements présents à l'autre extrémité confèrent le caractère voulu à la surface. Nous avons choisi le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane ($\gamma_c \approx 10$ mN/m), silane avec des groupements fluorés identiques à ceux utilisés pour la pointe pour rendre la surface hydrophobe et l'aminopropyltriéthoxysilane (APTES), silane terminé par une amine qui abaisse l'énergie de surface et charge la surface positivement pour une interaction électrostatique avec des nanoparticules chargées négativement. Dans le cas de l'APTES, le temps de réaction nécessaire à la fonctionnalisation est beaucoup plus court : il est de 3 min en vide dynamique puis 30 s en vide statique contre 1h+15min pour les autres composés.

Il est possible de vérifier le caractère hydrophile ou hydrophobe des surfaces après traitement, en mesurant l'angle de contact d'une goutte de solvant avec un goniomètre (DSA10, Krüss). Pour les surfaces des substrats nous avons fait des tests avec de l'eau et obtenus des angles d'avancés (θ_{av}) proches de 15° après un traitement piranha, un θ_{av} supérieur à 90° pour des traitements perfluorodécyltrichlorosilane, et θ_{av} de 50° et un angle de reculée (θ_{rec}) de 12° pour le traitement APTES. Ces angles (θ_{av} et θ_{rec}) correspondent aux angles de contact au niveau de l'ancrage de la goutte sur la surface (ligne triple) lors de l'application d'une surpression sur la goutte (θ_{av}) ou d'une dépression (θ_{rec}). Ces angles sont aussi observables lorsqu'une goutte se trouve sur un plan incliné (Figure II-8):

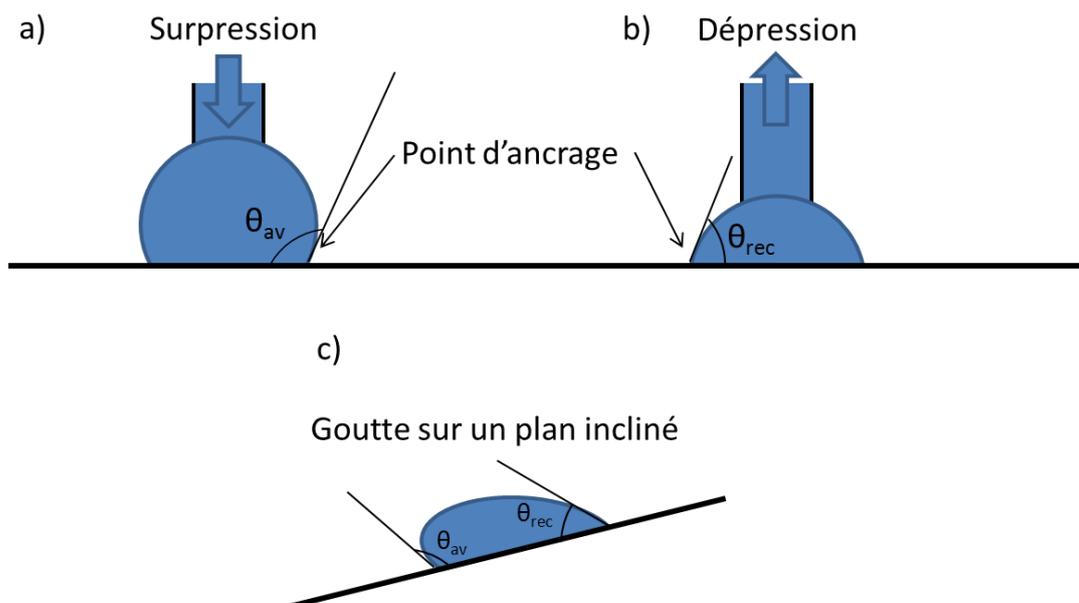


Figure II-8 : Schéma en a) de l'angle d'avancée lors d'une surpression sur la goutte, en b) de l'angle de reculée lors d'une dépression sur la goutte et en c) des deux angles pour une goutte sur un plan incliné.

La surface des pointes étant trop petite pour des mesures au goniomètre, nous avons utilisé des surfaces recouvertes d'or. Les tests ont été effectués avec de l'eau et du dibutylphthalate (DBPh) qui est le solvant de nos dépôts. Son choix est expliqué dans la partie II.B.2 Les résultats sont présentés dans le Tableau II.1 suivant :

	Eau	dibutylphthalate
Dodécane-thiol	$\theta_{av} = 103^\circ$ $\theta_{rec} = 83^\circ$	$\theta_{av} = 60^\circ$ $\theta_{rec} = 51^\circ$
Perfluorododécane-thiol	$\theta_{av} = 113^\circ$ $\theta_{rec} = 96^\circ$	$\theta_{av} = 72^\circ$ $\theta_{rec} = 55^\circ$
APTES	$\theta_{av} = 50^\circ$ $\theta_{rec} = 12^\circ$	$\theta_{av} = 30^\circ$ $\theta_{rec} = 25^\circ$

Tableau II.1 : Angles de contact de l'eau et du DBPh sur différents traitement de surface. Le DBPh mouille plus les surfaces traitées que l'eau.

La mouillabilité des surfaces employées varie donc largement selon le traitement utilisé. Pour les deux liquides testés, comme attendu à partir des valeurs de tensions de surface critiques γ_c , les angles de contact augmentent nettement lorsqu'on passe de l'APTES aux molécules avec une chaîne aliphatique ou fluorée. Le tableau montre également la dépendance des angles de contact avec le solvant utilisé. Le DBPh de tension de surface $\gamma = 35$ mN/m est plus mouillant que l'eau de tension de surface $\gamma = 72.4$ mN/m. On peut donc anticiper que, toutes choses égales par ailleurs, la taille des dépôts sera plus importante avec le DBPh qu'avec l'eau.

Lorsqu'un dépôt est terminé la pointe NADIS est rincée par du dichlorométhane puis séchée avec une soufflette de diazote. Cette manipulation évite l'obstruction du canal de la pointe par les nanoparticules, et permet ainsi de réutiliser la pointe plusieurs fois. Toutefois, des nettoyages successifs éliminent peu à peu le traitement de surface, il faut donc penser à la fonctionnaliser après deux nettoyages. Il est d'ailleurs possible d'ôter entièrement le traitement de surface de la pointe en

nettoyant la pointe au Piranha, ce qui permet de faire des tests avec des mouillabilités différentes pour une même ouverture, sans avoir à fabriquer une autre pointe.

II.A.3 Chargement de la pointe

Une fois la pointe traitée, celle-ci est montée sur l'AFM afin d'effectuer un premier réglage du Laser. Pendant ce temps, la solution de nanoparticules est dispersée aux ultrasons. Ensuite, celle-ci est chargée sur la pointe grâce à un micromanipulateur (The Micromanipulator Inc.). Il est composé de trois parties principales, présentées en Figure II-9 :

- Un microscope optique muni d'une caméra reliée à un ordinateur.
- Un bras mécanique terminé par un capillaire en verre et contrôlé à l'aide d'un joystick.
- Un système de micro-injection (Narishige PC-10) relié au capillaire permet de manipuler la solution en contrôlant la pression appliquée. Une dépression permettra de remplir le capillaire alors qu'une sur pression est nécessaire pour l'injection.

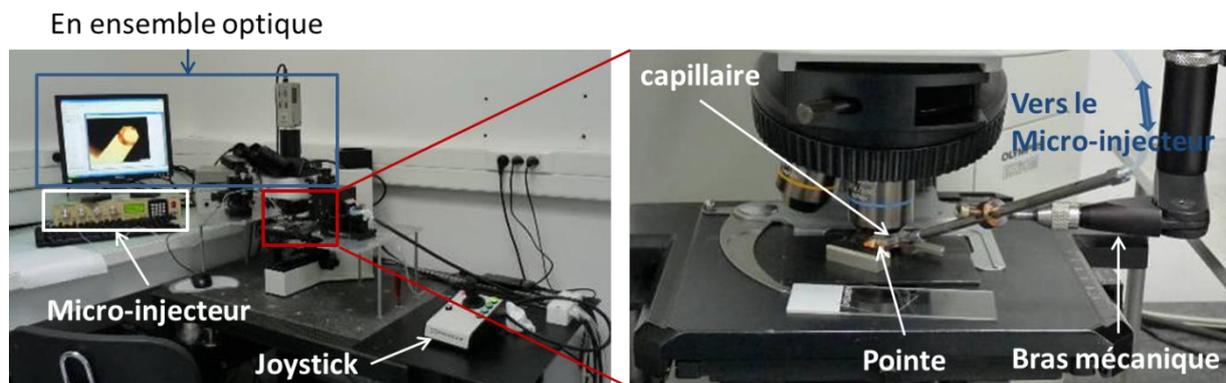


Figure II-9 : Photographies du système de chargement de pointe.

Le diamètre des capillaires commerciaux est trop élevé (1 mm) pour faire des dépôts de 30 μm de diamètre. Les capillaires commerciaux sont alors étirés à chaud pour obtenir des diamètres compris entre 2 et 10 μm . Ensuite le capillaire est monté sur le bras du micromanipulateur et branché au micro-injecteur (Narishige PC-10). La solution est introduite dans le capillaire directement à partir du flacon contenant la solution en faisant une dépression dans le capillaire grâce au micro-injecteur. Puis grâce à une succession de surpressions, différentes gouttes sont déposées sur une lame de microscope, pour déterminer la pression idéale à administrer pour déposer une goutte d'environ 30 μm de diamètre sur la pointe. Le capillaire est alors mis en contact sur le levier de la pointe proche du trou percé par FIB, la pression prédéterminée est alors appliquée, la solution s'écoule jusqu'à l'obtention de la taille désirée. Cette taille peut être optimisée en ajustant la pression. Une fois la taille voulue obtenue, le capillaire est relevé. La Figure II-10 montre une pointe chargée.

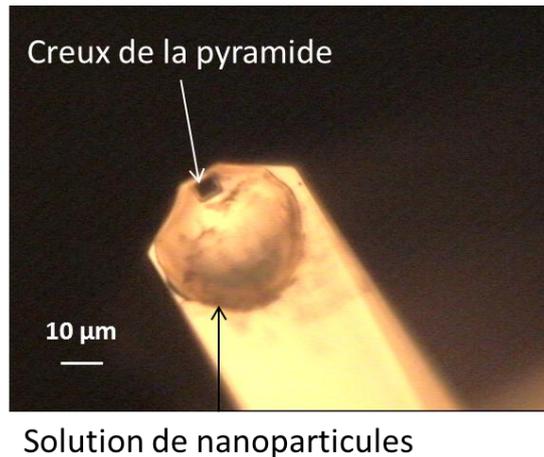


Figure II-10 : Pointe NADIS chargée au micromanipulateur.

Le risque de cette méthode est de recouvrir intégralement le levier par le liquide lors de traitements hydrophiles, ou lors de chargements après plusieurs lavages de la pointe au dichlorométhane. Les pressions appliquées doivent être faibles.

Une fois la pointe chargée elle est réintroduite dans l'AFM, où les réglages du laser permettant de détecter le mouvement de la pointe sont affinés. Pour le DBPh, les dépôts doivent être faits dans un délai de 40 min pour éviter l'évaporation totale du réservoir. Dans le cas du glycérol, ce délai passe à une heure.

II.A.4 Procédure de dépôt

Les dépôts sont effectués avec deux microscopes différents, le premier est un Multimode équipé d'un scanner Picoforce (Bruker), le deuxième est un Dimension 3000 (Bruker) équipé d'une table de nanopositionnement NPS3330 (Queensgate Instruments). Le mode de dépôt reste le même avec les deux AFM, il s'agit d'utiliser l'AFM en mode *contact*. Ce mode, contrairement au mode *tapping* où la pointe oscille proche de la fréquence de résonance du bras de levier et touche la surface par intermittence, consiste à mesurer la déflexion du levier sans excitation.

Le mode contact est basé sur la dépendance de l'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance qui les sépare. La courbe d'énergie potentielle U représentative de l'interaction en l'absence de forces capillaires peut être modélisée par un potentiel de Lennard-Jones. Cette courbe est représentée sur la Figure II-11, où l'énergie potentielle dépend de la distance pointe-surface.

On note que la courbe est découpée en trois domaines :

- Le domaine a , où la pointe est encore loin de l'échantillon, il n'y a aucune interaction
- Le domaine b , où il y a une interaction attractive pointe-échantillon, due aux forces de Van der Waals (flexion du cantilever vers le bas)
- Le domaine c , où la pointe est en contact avec l'échantillon, il y a donc une interaction pointe-échantillon répulsive (flexion du cantilever vers le haut).

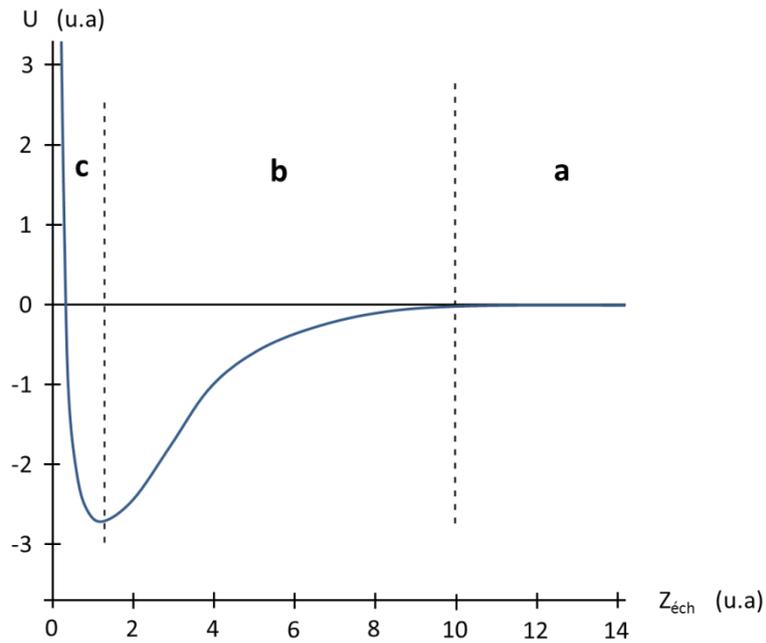


Figure II-11 : Schéma d'une courbe de force en fonction de la distance pointe-surface, les unités sont arbitraires.

La force entre la surface et la pointe est alors donnée par :

$$F = -\frac{dU}{dZ_{éch}}$$

Lors d'un cycle approche retrait de la pointe on peut noter un phénomène d'hystérésis provenant de la raideur finie du bras de levier :

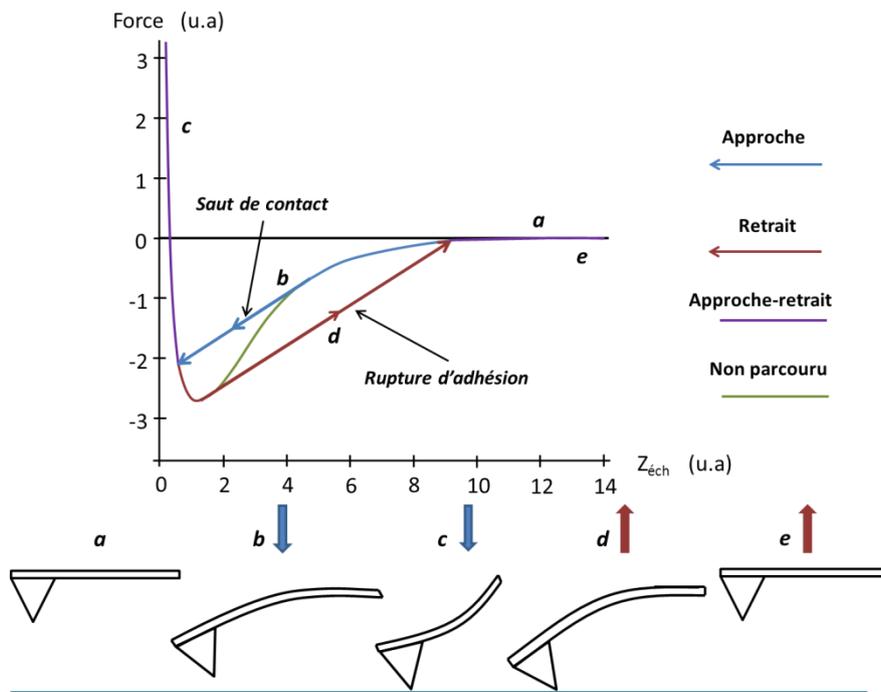


Figure II-12 : Schéma d'une interaction pointe-surface. En a la pointe est trop éloignée de la surface pour qu'elles interagissent, en b l'interaction pointe-surface provoque un saut de contact, en c contact de la pointe avec la surface, en d rupture d'adhésion lors du retrait et en e aucune interaction pointe-surface après retrait complet.

La courbe de la Figure II-12 montre que pour la phase d'approche, l'interaction pointe-surface va « sauter » du domaine attractif au domaine répulsif (Figure II-12b), ce qu'on appelle « saut de contact ». Alors que pour la phase de retrait, l'interaction pointe-surface continuera plus loin dans le domaine attractif, jusqu'à un autre saut lié à la rupture d'adhésion (Figure II-12d). Une partie de la courbe d'interaction n'est alors pas décrite.

Dans le cas de dépôt NADIS, si le concept reste identique, la courbe de force prend une forme légèrement différente : la courbe de retrait s'étend sur une distance beaucoup plus grande. En effet, la pointe NADIS effectue un approche-retrait de la même manière qu'une pointe AFM lors de l'imagerie. A l'approche, la solution s'écoule par capillarité lors du contact pointe-surface et forme un ménisque (Figure II-13b). Au retrait de la pointe la force de capillarité impose une grande adhésion due au ménisque (Figure II-13d), force supérieure à l'interaction pointe-surface classique, comme le montre la Figure II-13.

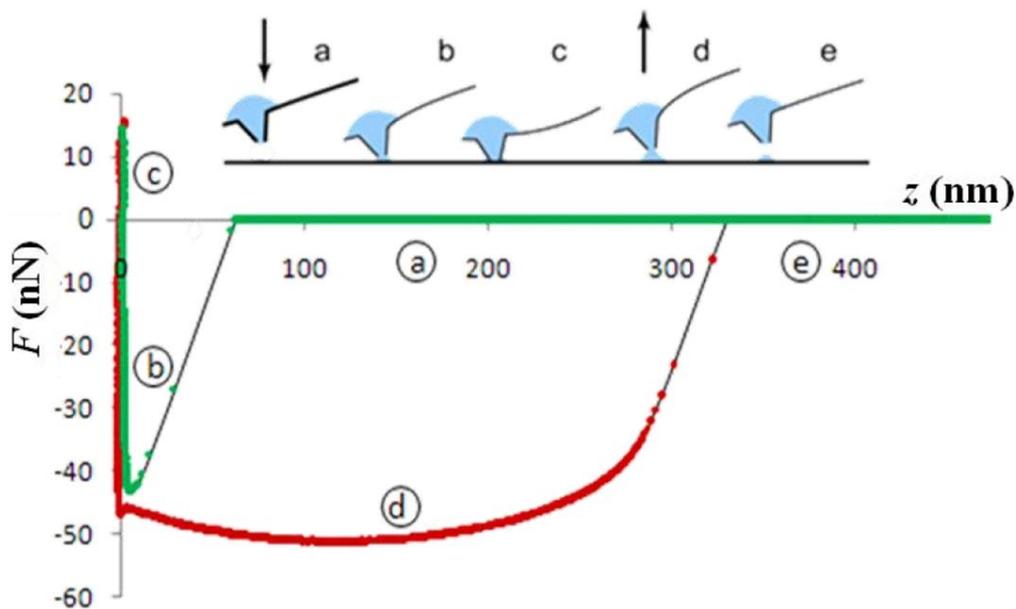


Figure II-13 : Courbe de force pour une pointe chargée, (a) approche, (b) saut de contact avec la goutte sur la surface (c) contact avec la surface (d) adhésion en présence du ménisque de liquide, (e) rupture du ménisque et éloignement de la pointe¹⁰⁵.

II.A.4.1 Dépôt par AFM Picoforce

L'AFM multimode permet la réalisation de spectroscopie de force de grande précision grâce à son scanner Picoforce qui est asservi en z et présente une plus grande extension (20 μm) que les scanners standards. Avec ce mode, il est possible d'étudier les courbes de forces lors des dépôts. L'échantillon est placé sur un tube piézo-électrique utilisé pour le balayage. Lorsque la pointe NADIS chargée est montée sur l'AFM son positionnement par rapport à la surface est réglé en utilisant le microscope optique de l'AFM, ainsi que la position du laser sur la pointe et les photodiodes.

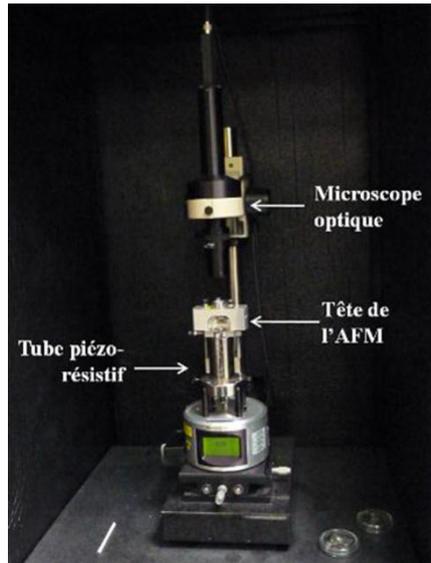


Figure II-14 : Photographie de l'AFM Multimode Picoforce.

Ces réglages se font dans le mode *contact* de l'AFM, ensuite une courbe de force est réalisée en mode spectroscopie de force pour vérifier le bon déroulement du dépôt. Si un dépôt fonctionne, on notera une large courbe de retrait (Figure II-16 gauche), alors que si aucun liquide ne s'écoule, la courbe de retrait sera fine (Figure II-16 droite). Une étude de la force capillaire observée avec les pointes NADIS a montré que l'extension totale de la courbe de retrait qui mesure l'altitude à laquelle le ménisque se rompt est corrélée à la taille de la goutte laissée sur le substrat. En effet, pour une mouillabilité de surface et de pointe donnée, Fabié et al. corrélient la hauteur à laquelle le ménisque se brise (Z_{rupt}) au rayon de la goutte déposée (r_{surf}), en tenant compte du rayon de la pointe¹⁰², Figure II-15 suivante:

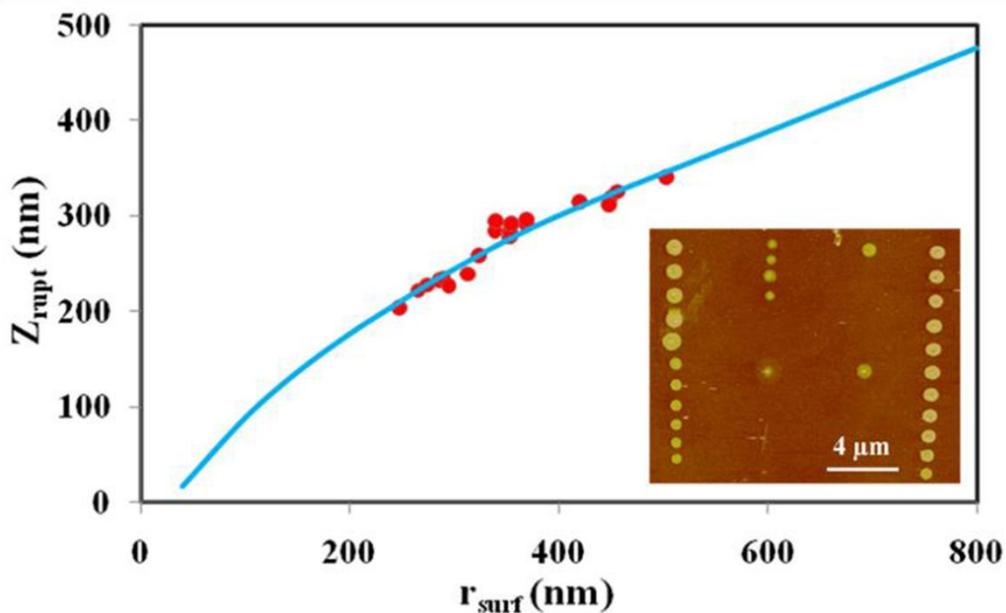


Figure II-15 : Courbe distance pointe-surface où le ménisque se brise (Z_{rupt}) en fonction du rayon de la goutte déposée (r_{surf}), en insert image AFM des spots déposés.

La courbe de force indique donc si le transfert a lieu mais donne également une estimation de la taille des spots du dépôt en cours.

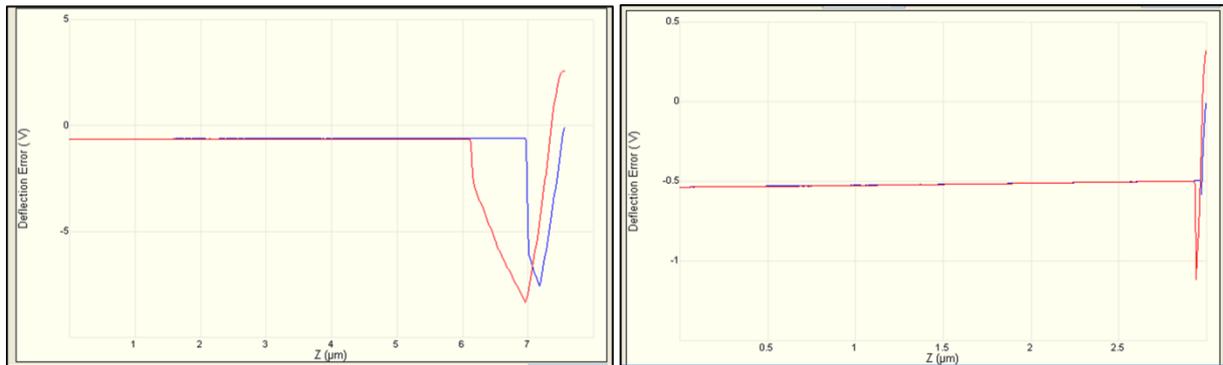


Figure II-16 : Courbes de forces faites avec la même pointe NADIS. En bleu, courbe de force d'approche, en rouge, courbe de force de retrait. A gauche, le dépôt fonctionne, à droite, il n'y a pas de transfert de liquide.

Lorsque la courbe de retrait indique qu'aucun liquide ne s'écoule, c'est que soit le réservoir est vide, soit la pointe est bouchée. Dans le deuxième cas, la pointe doit être nettoyée au piranha.

Pour déposer un réseau de gouttes, on utilise la fonction *auto* du mode spectroscopie de force. Ce programme gère les déplacements de la pointe pour qu'elle effectue un quadrillage de courbes de force avec des pas en *x* et en *y*, des nombres de lignes et de colonnes fixés par l'utilisateur, ainsi que leur espacement (Figure II-17). Le déplacement en *z* est contrôlé grâce aux courbes de force en imposant une force maximale à atteindre avant de commencer le retrait.

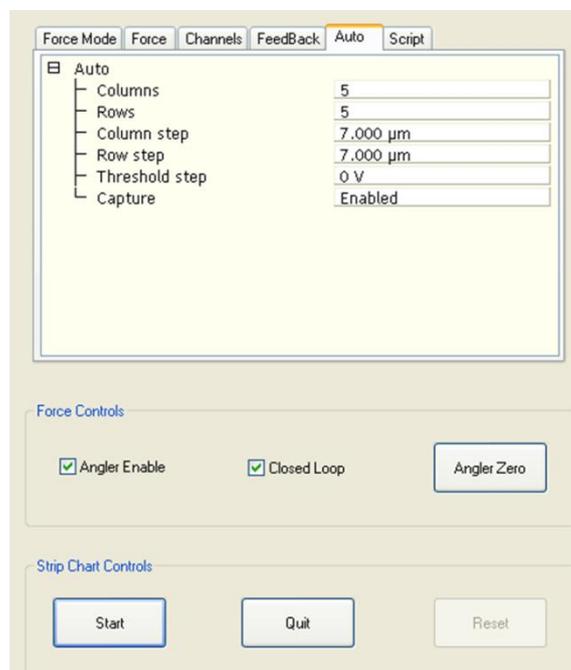


Figure II-17 : Réseau de spots déterminé sur la fonction *auto*, ici un réseau de 5 x 5 spots séparés de 7 µm chacun.

Toutefois, il apparaît à chaque dépôt un spot supplémentaire dû à l'engagement de la pointe et une déformation causée par la dérive et à la non-linéarité du scanner qui n'est pas asservi en *xy*, comme nous pouvons le voir sur la déformation en haut à droite du réseau de la Figure II-18 suivante.

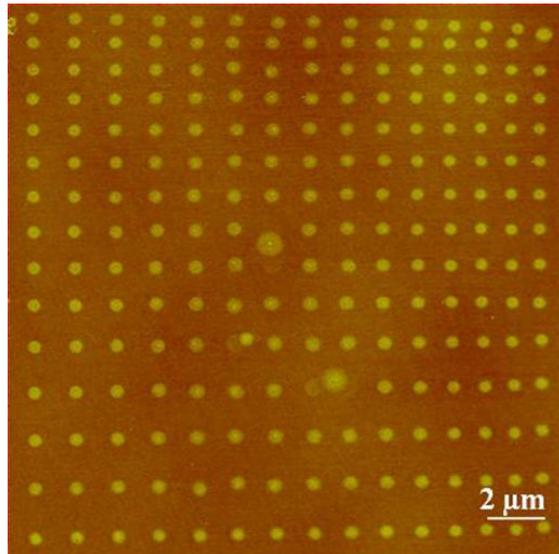


Figure II-18 : Images AFM d'un dépôt de complexes de ruthénium réalisé au Picoforce.

II.A.4.2 Dépôt par AFM D3000

L'AFM D 3000, présenté en Figure II-19, est muni d'une table de nanositionnement incorporée dans un porte-échantillon dédié, ainsi que d'un programme de dépôt spécifique créé sur LabView. Ainsi il est possible de piloter la table avec une précision nanométrique ce qui est impossible à obtenir avec le Picoforce. De plus nous avons une plus grande liberté quant au choix de la géométrie des dépôts¹¹².

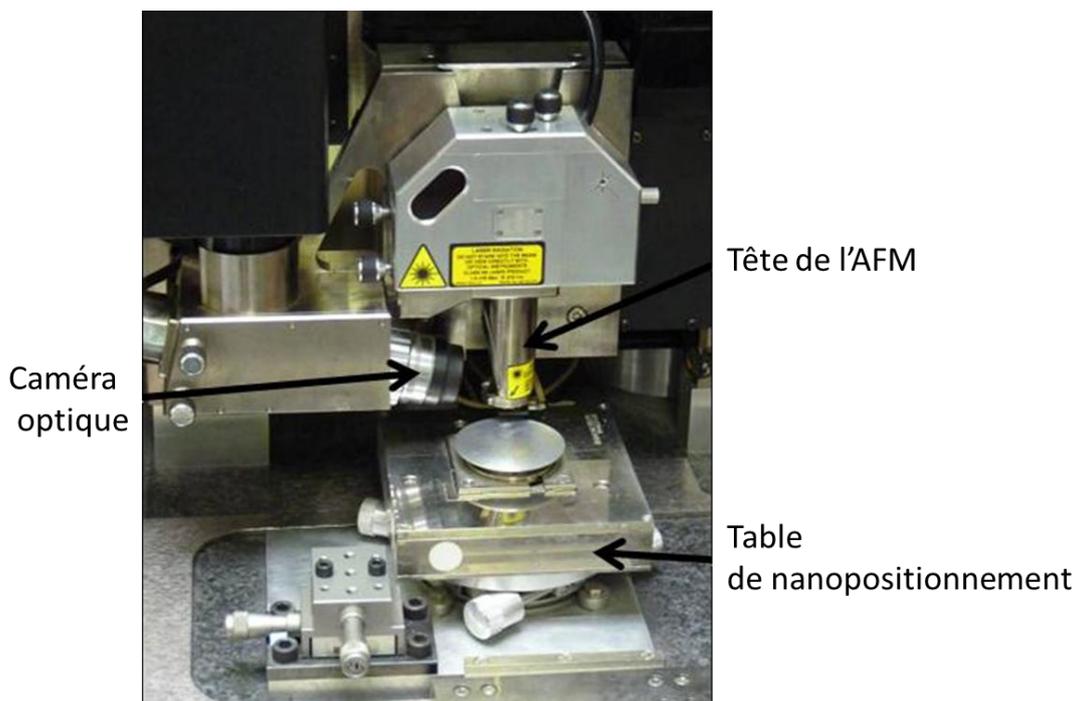


Figure II-19 : Photographie de l'AFM D 3000.

Lors de dépôts, l'AFM est utilisé en mode *contact*. La pointe NADIS reste fixe, et le substrat est déplacé avec la table de nanositionnement. La course maximale en x , y et z de la table est respectivement de $100 \times 100 \times 15 \mu\text{m}$. Le fabricant donne une répétabilité supérieure à 0.05 nm pour une translation de $100 \mu\text{m}$. Ce sont des actionneurs piézoélectriques qui assurent les déplacements, ces actionneurs sont asservis en x , y et z et sont ajustés de façon permanente grâce à des capteurs capacitifs. Ces déplacements, et donc les dépôts, sont gérés grâce au programme LabView, et donc indépendamment de l'AFM, ce qui permet une grande variété de motifs, allant de réseaux de spots de formes diverses à des lignes.

De la même manière que pour le Picoforce, les réglages des positions de la pointe, de la surface et du laser sont réalisés en mode *contact*. Pour s'assurer que la pointe NADIS reste immobile, il ne faut aucun asservissement, ce qui est le cas lorsque la taille du scan est nulle et les gains sont nuls. Lors de l'engagement, la table est positionnée de manière à ce que la pointe touche la surface, soit en $z = 0$. Ensuite les déplacements tant horizontaux que verticaux de la table donnant les dépôts sont gérés par le programme LabView. Dans ce programme les déplacements sont déterminés en pointant les lieux de dépôt avec la souris (Figure II-20A), ainsi que le temps de contact (*Contact time*) (Figure II-20E), et la hauteur de la table en position sans contact, *low position* (Figure II-20F). La hauteur par défaut du programme est de $z = -5 \mu\text{m}$, assurant que la pointe ne soit pas en contact avec l'échantillon, la table remonte alors à $z = 0$ (Figure II-20D) aux lieux indiqués avec la souris pendant le temps prédéfini. Les pas et tailles totales du quadrillage sont réglables par les éléments en B. En C les coordonnées de dépôt sont récapitulées.

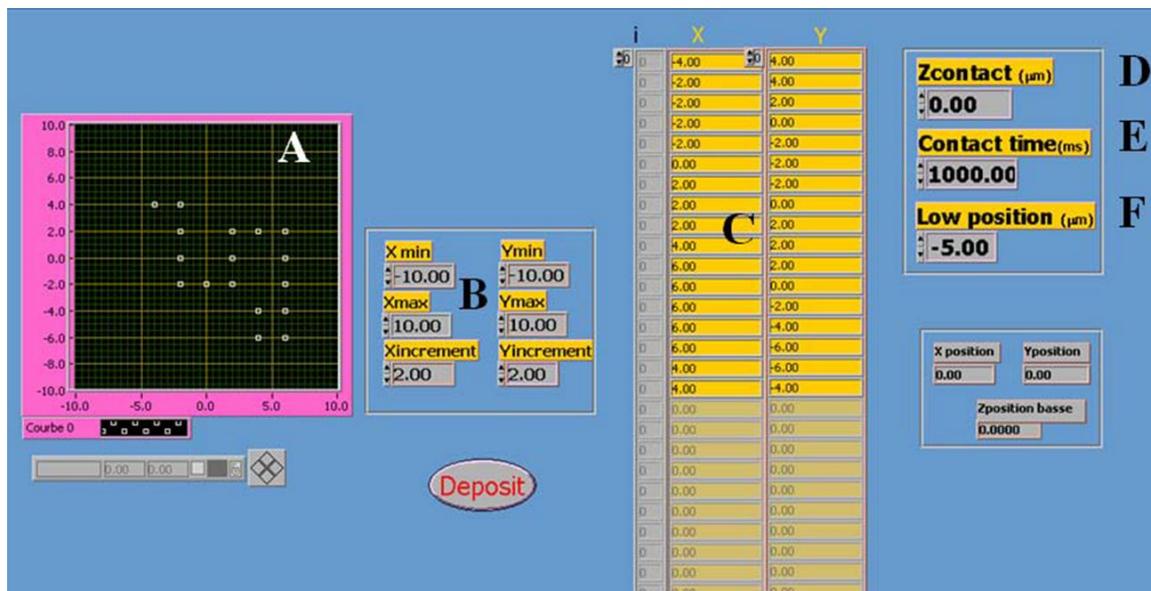


Figure II-20 : Face avant du programme Labview utilisé pour réaliser les dépôts.

Les dépôts sont plus précis et les formes des réseaux plus flexibles qu'avec le Picoforce, mais contrairement à celui-ci, il est impossible de visualiser les forces ressenties par la pointe, les déplacements verticaux d'approche-retrait étant faits par la table de nanositionnement. Il est toutefois possible, avant de lancer le dépôt, de faire l'acquisition d'une courbe de force avec l'AFM pour s'assurer que le transfert a bien lieu. Comme il sera expliqué plus loin, ce programme Labview a nécessité des ajustements afin de limiter des problèmes d'évaporation –condensation et d'accroître de manière significative la fréquence de dépôts qui était jusque-là d'environ 1spot/s.

Partie B Dépôts de Nanoparticules

Comme nous l'avons vu dans la présentation de NADIS, cette technique de dépôt fonctionne pour différents types d'objets. Plusieurs types de molécules ont été déposés dans le but de pouvoir observer les tailles de gouttes même lorsque le solvant est complètement évaporé. Un choix judicieux de molécules et d'une concentration adéquate permet de juger de la taille exacte des gouttes déposées même après évaporation totale du solvant. Afin d'étudier la localisation de dépôt par NADIS ainsi que sa répétabilité, nous avons utilisé des molécules de petites tailles dont on sait que le dépôt par NADIS fonctionne. Nous avons alors réalisé des réseaux avec des complexes de ruthénium $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (bpy=bipyridine)¹⁰³ dans un mélange glycérol/eau 10:1. Ces réseaux nous permettent d'apprécier l'influence de la mouillabilité de la pointe, et d'obtenir des tailles de spots de 45 nm de diamètre¹⁰³. Ces dépôts sont présentés en Figure II-21.

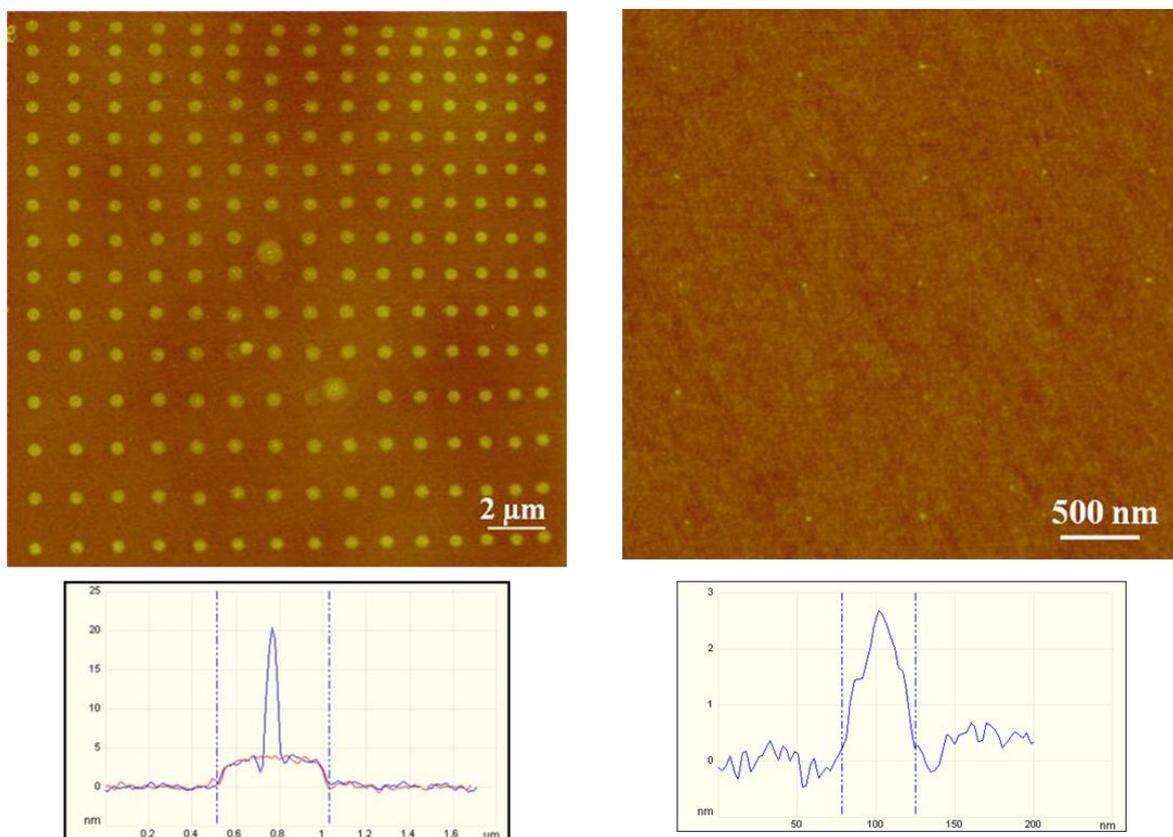


Figure II-21 : Images AFM de dépôts de complexes de ruthénium avec un canal de 310 nm sur surface APTES, à gauche dépôts de 500 nm de diamètre (pointe hydrophile), à droite, dépôts de 45 nm de diamètre (pointe hydrophobe)¹⁰³.

Ces expériences prouvent qu'il est possible de déposer les complexes de ruthénium selon un schéma prédéterminé. Si la maîtrise de ces dépôts est évidente pour des molécules de faible masse (500 Da) il en va de même pour des molécules autrement plus lourdes, comme la protéine GFP (*Green Fluorescent Protein*), les expériences sont menées dans le même solvant que pour les complexes de ruthénium, un mélange 10:1 en volume de glycérol/eau. Si la masse de ces protéines est de l'ordre de 30 kDa, largement supérieure à celle de 500 Da des complexes de ruthénium, il est néanmoins possible de gérer la taille des dépôts en faisant varier la taille de l'ouverture de la pointe et son traitement de surface¹⁰³. Les images AFM de ces dépôts sont illustrées en Figure II-22.

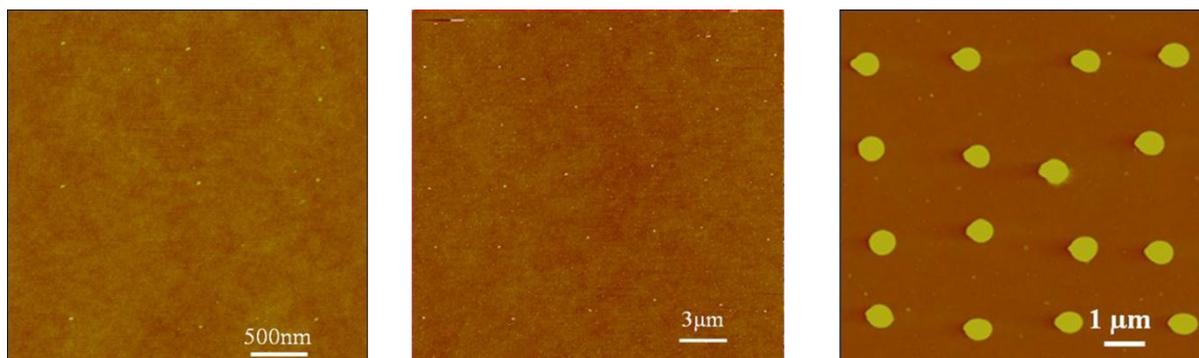


Figure II-22 : Images AFM de spots de protéines GFP, les diamètres de 40 nm (gauche, pointe hydrophobe, canal de 110 nm), 100 nm (milieu, pointe hydrophile, canal de 110 nm) et 650 nm (droite, pointe hydrophobe, canal de 760 nm) sont obtenus en faisant varier la taille d'ouverture de la pointe et son caractère hydrophile¹⁰³.

Ces expériences prouvent que NADIS est parfaitement adapté au dépôt précis et localisé de molécules. Toutefois, les nanoparticules que nous souhaitons déposer dans le cadre du projet sont des nanoparticules magnétiques d'une taille et masse plus importantes. De plus, ces nanoparticules subissent des interactions magnétiques entre-elles, ce qui peut être un frein au dépôt de nanoparticule unique localisé. D'autre part, comme nous le verrons, les particules magnétiques ne peuvent être dispersées dans l'eau ou les solvants polaires comme le glycérol qui est le solvant le plus utilisé dans les expériences précédentes utilisant NADIS. Nous avons donc choisi de démontrer la faisabilité de dépôt de nanoparticules par NADIS en utilisant des particules non magnétiques dispersées dans une solution aqueuse. Une fois le dépôt d'objets individuels démontré, ainsi que sa reproductibilité, nous pourrions alors tenter le dépôt de nanoparticules magnétiques.

II.B.1 Nanoparticules de polystyrène

Les premiers tests que j'ai effectués avec NADIS ont eu pour but de mettre en évidence la faisabilité d'un dépôt ne comprenant qu'une nanoparticule unique par spots qui est le but principal de ces expériences. Pour cela nous avons utilisé des nanosphères de polystyrène de 25 nm de diamètre présentant des groupements acide carboxyliques COOH. Ce sont des solutions de molecular probes FluoroSphères, fournies par Invitrogen. La concentration de la solution mère commerciale est de 2% en masse dans l'eau. Le choix de la taille des particules a été principalement dicté par le souhait de pouvoir compter le nombre de sphères par spots, par AFM ou MEB. D'autre part, cette taille est de l'ordre de grandeur des nanoparticules d'intérêt.

Comme expliqué précédemment, la taille du canal de la pointe NADIS et son caractère hydrophile ou hydrophobe sont les principaux paramètres permettant de contrôler la taille des spots, et donc du nombre de nanosphères déposées. Comme l'objectif ici est de tester les limites ultimes de la méthode, nous nous sommes limités à des pointes hydrophobes, et avons fait uniquement varier la taille du nanocanal. La solution mère (2% en masse dans l'eau) est diluée 10 fois dans du glycérol afin d'obtenir une solution suffisamment non volatile. Il en résulte une concentration de $2,3 \cdot 10^{13}$ NPs/mL qui correspond à 1 NP/40aL. Comme il a été montré que NADIS peut permettre des dépôts de volumes de liquides pouvant être aussi faibles que l'attolitre, ce système devrait nous permettre de tester des régimes où, en principe, tous les spots ne contiennent pas de particule. Tous les dépôts

sont effectués sur des substrats de silicium traités APTES chargé positivement, ce qui favorise les interactions avec les nanoparticules de polystyrènes chargées négativement.

Nous avons dans un premier temps utilisé une pointe NADIS dont le canal mesure 760 nm de diamètre traité hydrophobe. Nous obtenons un réseau de spots de 2 μm de diamètre, présenté en Figure II-23.

Des zooms nous montrent que chaque spot comporte une centaine de particules. Il s'agit d'une estimation grossière car il n'est pas toujours facile de détecter des particules se touchant. Ceci est cohérent avec le fait que les gouttes ont un volume de l'ordre de 3 fL ce qui correspond à 75 nanoparticules.

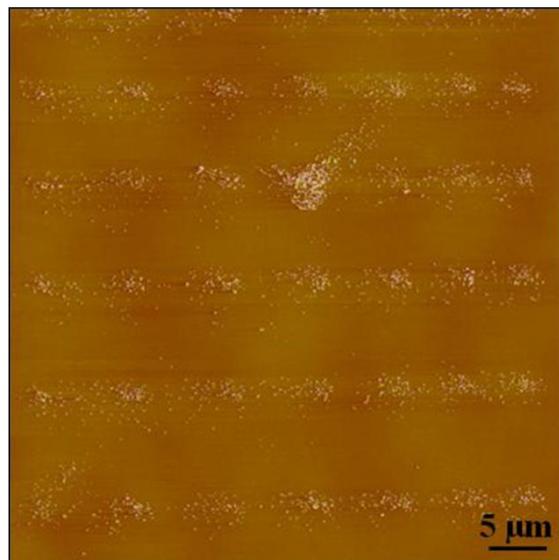


Figure II-23 : Image AFM d'un réseau de spots de nanosphères de polystyrène, pointe hydrophobe, canal de 760 nm.

En utilisant une pointe NADIS hydrophobe dont l'ouverture est de 300 nm, nous obtenons des spots de 500 nm de diamètre. Ici le nombre de particules par spots est de quelques unités (Figure II-24) et varie de manière statistique d'un spot à l'autre. Une comparaison AFM-MEB permet de confirmer que les protubérances observées en AFM correspondent bien à des nanoparticules.

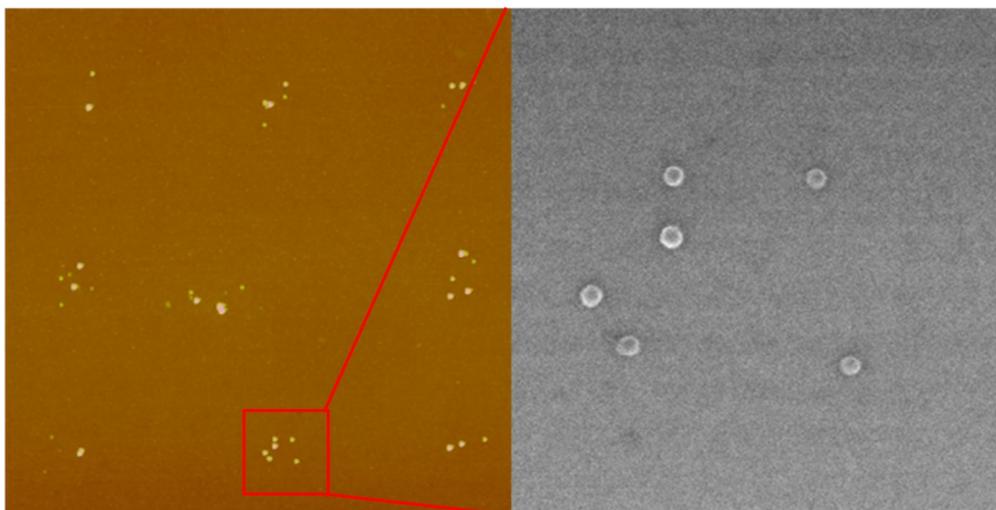


Figure II-24 : Images AFM et MEB d'un réseau de spots de 500 nm de diamètre, pointe hydrophobe, canal de 300 nm.

Le volume des gouttes dans ce cas peut être estimé de l'ordre de 100 à 200 aL ce qui est cohérent avec le fait que le nombre de particules par gouttes est de quelques unités.

En réduisant la taille du canal de 760 nm à 300 nm nous sommes passés de spots d'une centaine de nanoparticules à des spots de dix nanoparticules. Pour nous rapprocher du dépôt d'une nanoparticule unique nous avons alors utilisé une pointe avec un canal de 130 nm en faisant des réseaux de 8x8 spots espacés de 2 μm (Figure II-25):

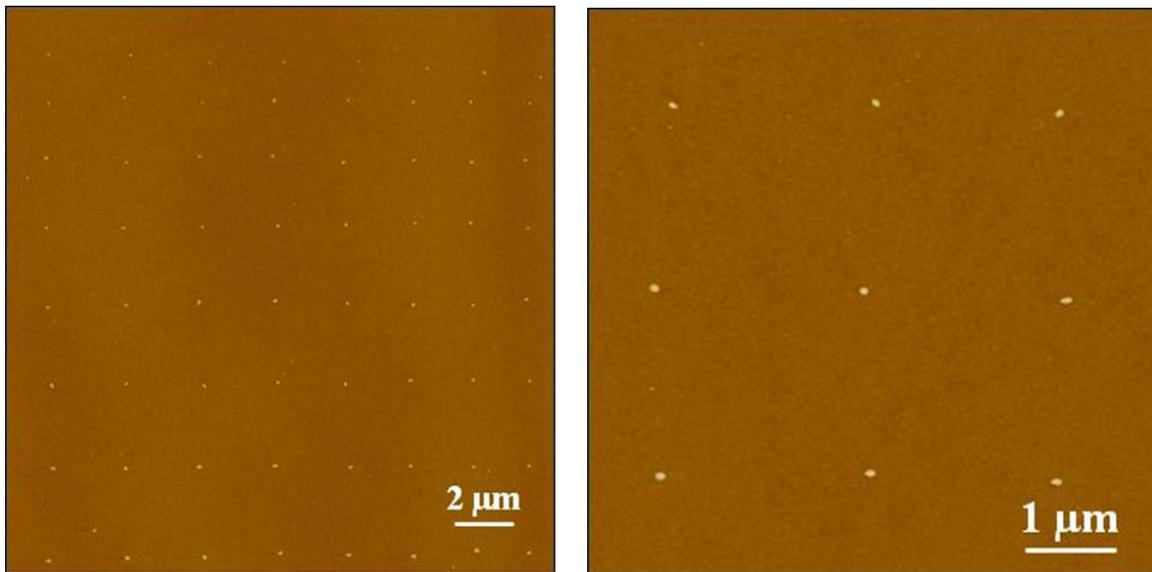


Figure II-25 : Images AFM d'un réseau 8x8 nanoparticules espacées de 2 μm , pointe hydrophobe, canal de 130 nm.

Lors de l'imagerie AFM tous les spots sont retrouvés, comme en atteste la Figure II-25. Chaque spot est composé de seulement une ou deux particules, observation confirmée par les images AFM de topographie et de phase ainsi que MEB à plus fort grandissement (Figure II-26) :

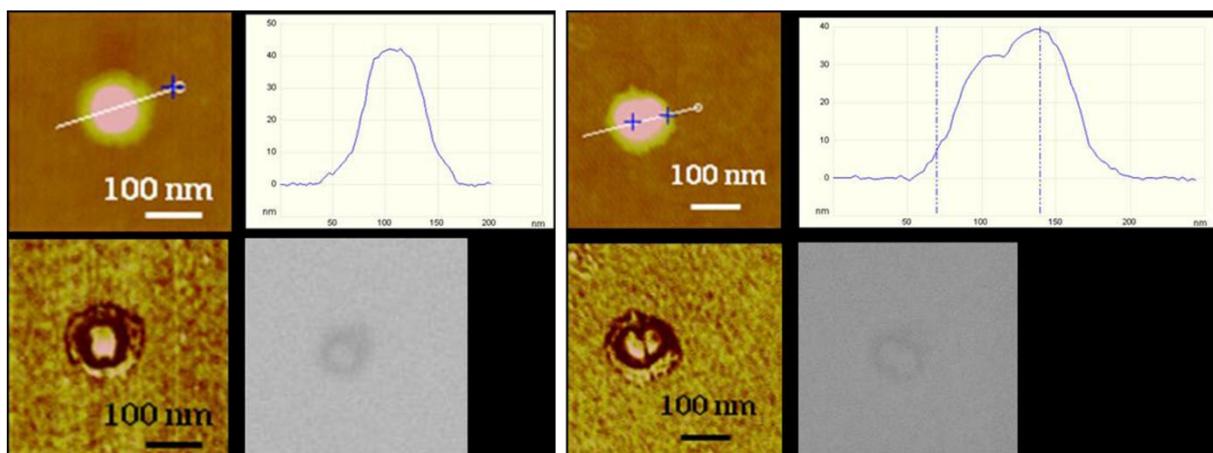


Figure II-26 : Images AFM de topographie (haut) associée à sa section de phase (bas) et image MEB, de 2 spots du réseau précédent.

Sur la Figure II-26 à gauche il est présenté des images AFM de topographie et de phase ainsi qu'une image MEB d'un spot composé d'une seule nanoparticule, à droite les mêmes types d'images sont présentées, mais pour deux nanoparticules. Les images de phases et MEB permettent de clairement distinguer les nanoparticules.

Même si le volume de la goutte initialement déposée n'est pas connu précisément, il est clairement inférieur à 40 aL, ce qui signifie qu'elle ne peut pas contenir une grande quantité de nanoparticules. Avec la concentration de 1 NP/40 aL employée beaucoup de spots ne devraient pas apparaître car ne contenant pas de soluté. Or ce n'est clairement pas le cas. D'autre part, il est surprenant d'avoir une distribution aussi fine avec uniquement une ou deux particules par spot et non pas une répartition plus statistique. Une possible interprétation est qu'à l'extrémité du canal de la pointe les volumes de solution sont extrêmement petits et s'évaporent très rapidement, malgré la faible pression de vapeur saturante du glycérol. Il est possible que cette évaporation ait entraîné une surconcentration en nanoparticules à l'extrémité de la pointe. D'ailleurs, les premiers réseaux créés n'ont jamais été retrouvés, ce qui tendrait à dire que seul le solvant a été déposé (Les courbes de forces montrent un dépôt mais rien n'a été observable à l'AFM) les nanoparticules restant sur la pointe dans un premier temps. Ensuite, lorsque la concentration est suffisamment élevée à l'extrémité du canal, il y a dépôt de nanoparticules, et ce avec une grande reproductibilité.

Le contrôle du nombre de nanoparticules déposées est donc possible, pour un système donné, en adaptant, avec des pointes hydrophobes, le volume des gouttes par la taille du canal. Nous avons ainsi montré qu'il est possible de déposer des nanoparticules à l'unité (ou par paires) sur un réseau de plusieurs dizaines de spots. Un phénomène de concentration de particules en bout de pointe dû à l'évaporation du solvant peut expliquer cette observation. Ce mécanisme est intéressant car il permet de dépasser la distribution statistique anticipée et observée pour des gouttes plus grosses. Il permet un dépôt reproductible et régulier de nano-objets individuels qui démontre l'intérêt de la méthode NADIS pour les nanosciences.

Afin d'appliquer ce résultat aux nanoparticules magnétiques envisagées dans cette thèse, il est toutefois nécessaire d'apporter des ajustements. Le principal concerne le fait que ces particules ne sont pas dispersables dans des solvants polaires comme l'eau ou le glycérol qui ont été utilisés dans la grande majorité des études effectuées jusqu'ici avec NADIS.

II.B.2 Nanoparticules magnétiques

II.B.2.1 Synthèse des nanoparticules

Toutes les nanoparticules utilisées sont synthétisées au LPCNO selon différentes méthodes. Pour le dépôt NADIS nous utilisons deux types de nanoparticules, des quasi-sphères de Co et des nanosphères de FeCo. Leurs synthèses sont présentées ici.

Pour les nanoparticules de quasi-sphères de cobalt j'utilise un procédé polyol selon la réaction suivante¹¹⁴ :



0,15 mmol de 2,4-pentanediol de cobalt ($\text{Co}(\text{acac})_2$) est mélangé à 0,15 mmol de 1,2-tétradécanediol (TeDD) et à $7,5 \cdot 10^{-3}$ mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dans 15 ml d'oleylamine (oley). Ce mélange est chauffé dans un ballon quadricol sous flux d'argon jusqu'à un palier de température de 250°C et est maintenu à cette température pendant 30min.

Nous obtenons des quasi-sphères de Co(0) d'environ 9 nm de diamètre comme montré en Figure II-27:

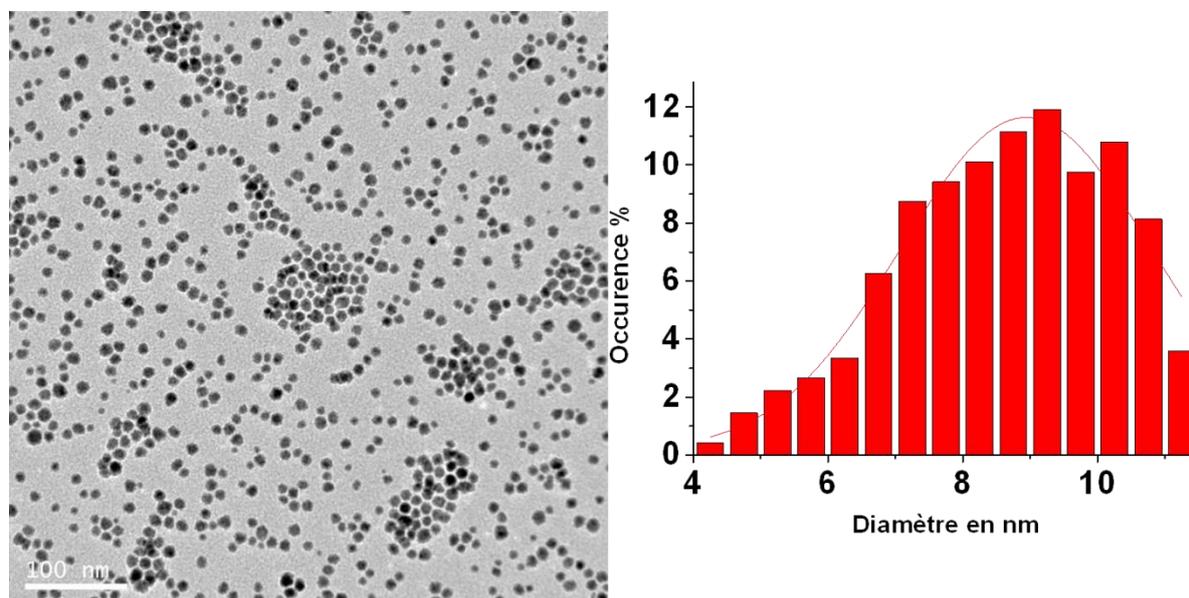
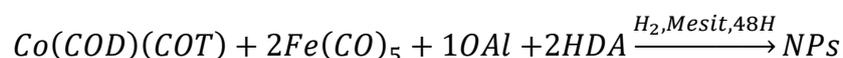


Figure II-27 : Image TEM et distribution de taille des quasi-sphères de Co(0).

La synthèse de nanosphères de FeCo est une synthèse réalisée sous atmosphère réductrice, on utilise un précurseur, ici le fer pentacarbonyl $Fe(CO)_5$, qui est chauffé à des températures élevées (entre 150 et 320°C) et se décompose pour former des nuclei qui vont ensuite croître. La réaction s'effectue en Fisher-Porter (FP) :



La synthèse est réalisé par Lise-Marie Lacroix selon le protocole suivant¹¹⁵ : 1 mmol d'Hexadécylamine (HDA) est introduite dans une FP de 380 mL. 1 mmol d'acide oléique (OA) est ensuite ajouté, pour éviter la fusion de l'acide de le sabot de pesé doit être froid. 1 mmol de $Co(COD)(COT)$ est finalement introduit (sabot de pesé froid). Les réactifs sont laissés 15 min, l'acide fond et réagi avec le précurseur de cobalt : une couleur violette apparait. Ensuite, 50 mL de mésitylène (Mesitylène) sont ajoutés tout en agitant manuellement la FP, la solution est noire avec des reflets orangés. 2 mml de $Fe(CO)_5$ sont ajoutés sous agitation manuelle. La FP est mise sous 3 bars de dihydrogène, toujours sous agitation manuelle. Ensuite la FP est introduite dans un bain d'huile à 150°C pendant 48H : une fumée blanche est observée au-dessus de la solution.

Nous obtenons des nanosphères de FeCo de 11 nm de diamètre avec une proportion de 59% de Fe et 41% de Co, ainsi que des germes. Ils sont présentés sur la Figure II-28 suivante :

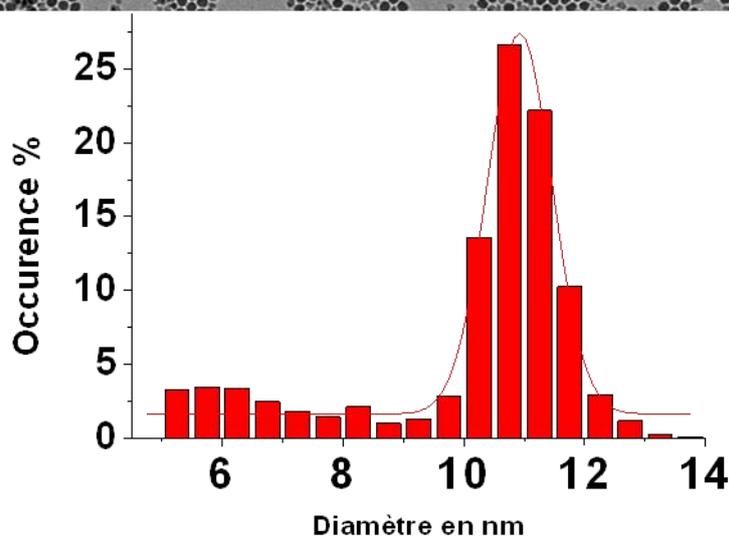
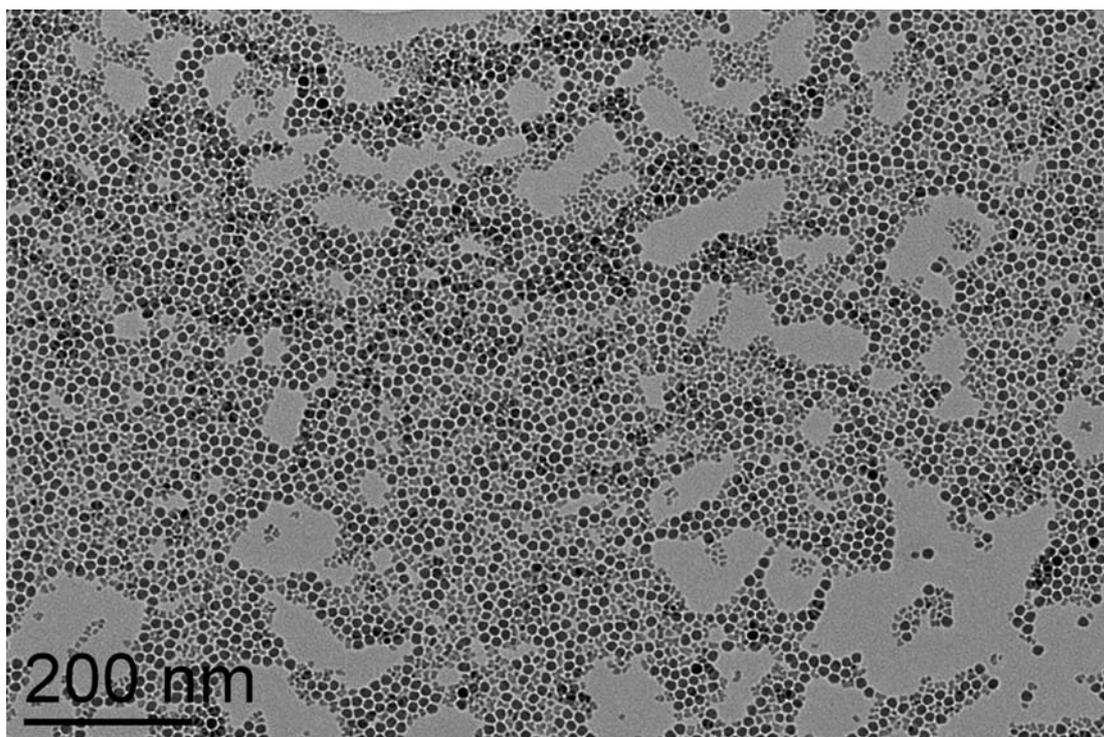


Figure II-28 : Images TEM et distribution de taille des nanosphères de FeCo de 11 nm de diamètre.

Les ligands des nanoparticules présentées permettent de les disperser dans des solvants organiques peu polaires ou même apolaires. Les particules sont ainsi synthétisées et/ou gardées en solution en fin de réaction généralement dans du mésitylène apolaire, ou du toluène faiblement polaire. Toutefois ces solvants sont trop volatils pour être utilisés avec NADIS qui nécessite d'utiliser un solvant à faible pression de vapeur saturante. Le solvant utilisé jusqu'à maintenant avec les molécules ou nanoparticules de polystyrène était du glycérol dont sa pression de vapeur saturante est de $2,24 \cdot 10^{-2}$ Pa, alors que la pression de vapeur saturante du mésitylène est de $25 \cdot 10^3$ Pa. Il est donc primordial de trouver un solvant à la fois non volatil et permettant la dispersion des nanoparticules. Dans cette optique, le choix du solvant s'est porté sur le dibutylphthalate (DBPh), dont la pression de vapeur saturante est inférieure à celle du glycérol, ($4,97 \cdot 10^{-3}$ Pa). En tant que Phthalate sa très faible polarité due aux groupements carboxyliques le rend peu soluble dans l'eau, mais soluble dans les alcools et ses chaînes butyles fortement solubles dans les solvants apolaires. Il

apparaît être un choix idéal pour disperser facilement les nanoparticules synthétisées en milieu apolaire, ainsi que les nanoparticules synthétisées en milieu polyol comme les nanobâtonnets, ce que nous avons montré par des mesures de dispersion par *Dynamic Light Scattering (DLS)*.

II.B.2.2 Dispersion des nanoparticules

II.B.2.2.1 Dynamic Light Scattering (DLS)

Le principe de la *DLS* est basé sur la diffusion dynamique de la lumière, comme l'indique son nom. La solution de nanoparticules est éclairée par un laser puis la lumière rétrodiffusée par les particules (diffusion de Rayleigh) est captée par une photodiode. L'intensité lumineuse rétrodiffusée $I(t)$, est amplifiée et convertie en signal numérique. Les fluctuations spatio-temporelles du signal rétrodiffusé¹¹⁶ sont une signature du mouvement brownien des particules, et donc de leurs tailles, puisque leur mobilité est inversement proportionnelle à leur volume¹¹⁷. Pour des particules faiblement mobiles la variation de l'intensité est plus faible que pour des particules fortement mobiles, et donc plus petites. Ainsi en calculant la fonction de corrélation $C(t)$ du signal rétrodiffusé $I(t)$ il est possible de déterminer leur rayon hydrodynamique. Cette méthode ne fonctionne que pour des objets sphériques. De plus il est primordial de déterminer les propriétés du solvant de la solution, tels que son indice de réfraction et sa viscosité avant toute mesure. Théoriquement cette technique fonctionne pour une très large gamme de diamètre de nanosphères (2 nm à 3 μm de diamètre), ainsi que pour une gamme très étendue de concentration, et de viscosité. La mesure de taille de nanoparticules est schématisée en Figure II-29.

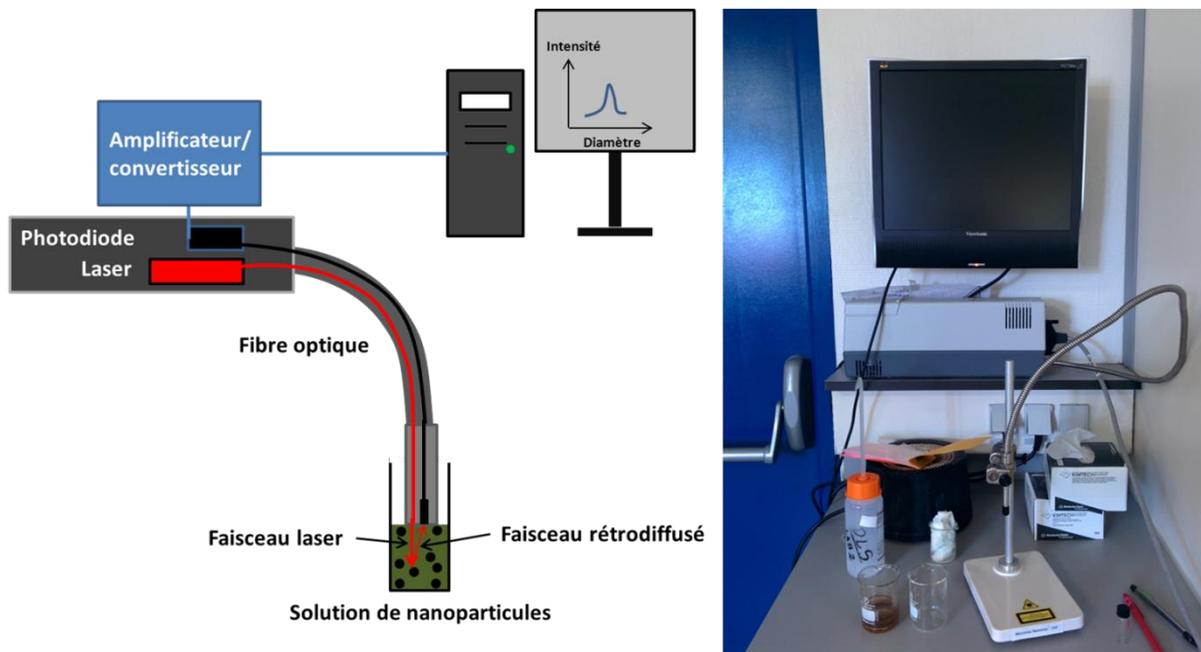


Figure II-29 : Schéma et photo d'une mesure DLS^{116,117}.

II.B.2.2.2 Dispersion des nanoparticules

Initialement, le procédé de dispersion des nanoparticules dans le solvant désiré, ici le DBPh, est un procédé simple, reposant essentiellement sur l'échange de solvant : les particules en solution dans le solvant de synthèse sont précipitées, soit par centrifugeuse, soit à l'aide d'un aimant. Avant le changement de solvant, les diamètres des nanoparticules sont contrôlés par *DLS*, et comparés à ceux déterminés par microscopie électronique. Les particules étudiées sont des sphères de FeCo d'environ 15nm de diamètre, et des quasi-sphères de cobalt d'environ 9 nm. Les mesures de *DLS* pour les sphères de FeCo dans le mésitylène sont proches des diamètres mesurés par microscopie, alors que pour les particules de cobalt dans du THF, le diamètre obtenu est légèrement supérieur à celui attendu (de 33nm à 40 nm), mais leur forme non-sphérique est une source d'erreurs.

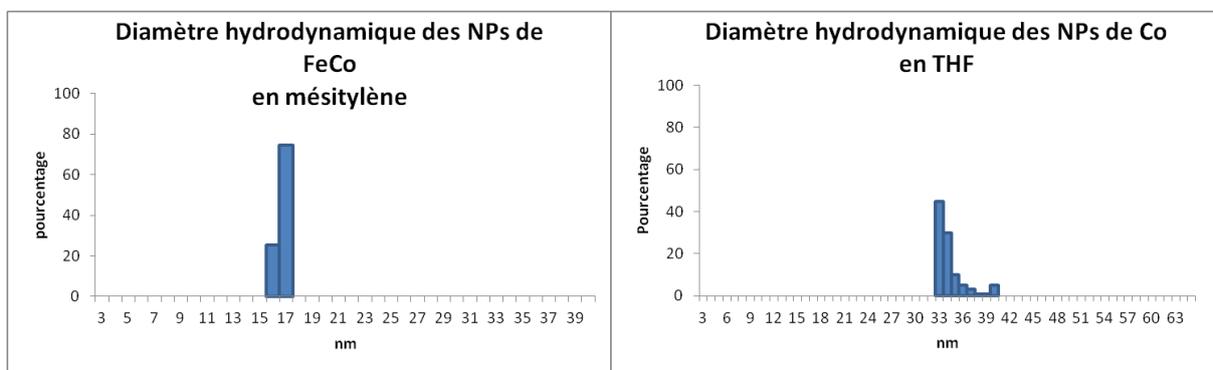


Figure II-30 : Diamètre hydrodynamique des nanoparticules de FeCo dans le mésitylène et de Co dans le THF par *DLS*.

Une fois les tailles contrôlées, les particules sont soit centrifugées 10 min à 10 000 tr/min, soit attirées magnétiquement au fond du pilulier par un aimant néodyme. Le DBPh étant un solvant très visqueux, nous avons choisi d'ajouter un dixième du volume final d'un solvant peu visqueux et dispersant les particules, il s'agit de l'hexane. Ensuite le DBPh est ajouté jusqu'au volume désiré, la solution est mis au bain à ultrason pendant 30 min, et la mesure *DLS* est faite. Pour les nanoparticules de Co (CM115 et CM122), les résultats obtenus en DBPh sont proches de ceux obtenus dans le THF, ils vont de 25 nm à 40 nm, nous considérons alors le système de mesure efficace, et les nanoparticules suffisamment dispersées dans le DBPh.

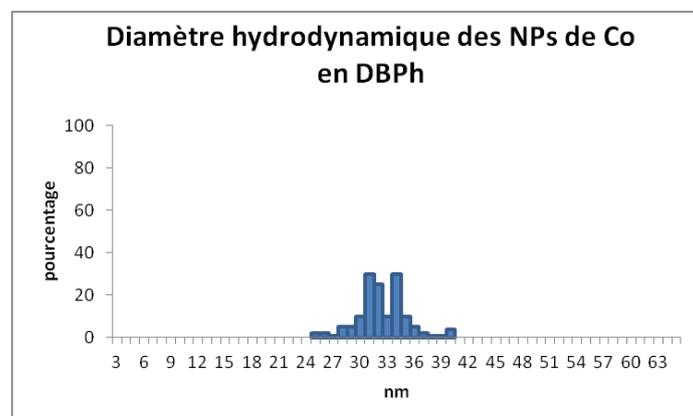


Figure II-31 : Diamètre hydrodynamique des nanoparticules de Co dans le DBPh par *DLS*.

Toutefois la stabilité au cours du temps des mesures de diamètre *DLS* obtenue avec les particules de Co n'est pas retrouvée avec celles de FeCo. En effet, les premières mesures varient de 29 nm à 375 nm (Figure II-32). Il semble donc qu'en une dizaine de minutes les particules FeCo s'agglomèrent en agrégats de quelques centaines de particules.

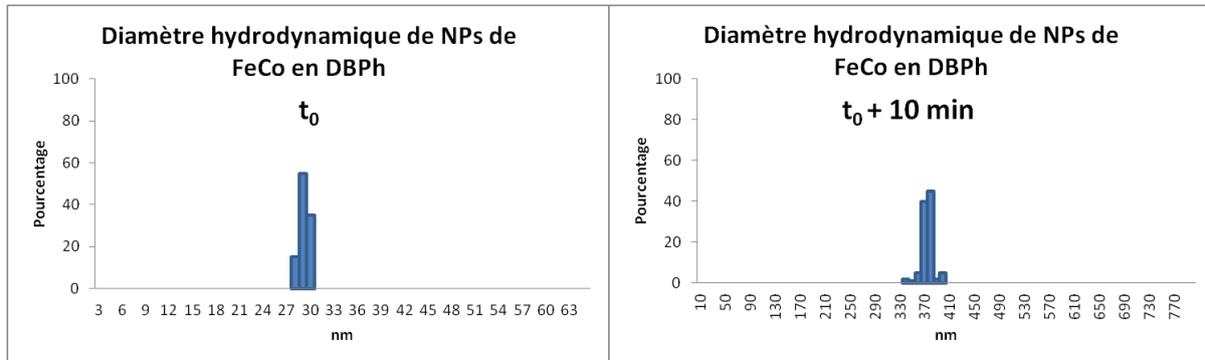


Figure II-32 : Diamètres hydrodynamiques de nanoparticules de FeCo en dibutylphthalate obtenus par mesures *DLS* en 10 min d'intervalle.

Si nous ne connaissons pas la concentration des particules, l'opacité des solutions nous permet de dire que la concentration est très élevée, ce qui peut être un frein à une bonne mesure, même si théoriquement ce paramètre n'est pas limitant en *DLS*. Les diverses mesures faites après dilution n'ont pas donné de meilleurs résultats. De la même manière qu'une forte concentration n'est pas un frein aux mesures *DLS*, une forte viscosité ne l'est théoriquement pas. Il est toutefois possible que celle du DBPh soit trop élevée pour disperser des particules magnétiques, même après un passage au bain à ultrason. Un moyen de faire évoluer la viscosité d'un liquide est de changer sa température, le protocole de changement de solvant a donc évolué. Si dans un premier temps les particules sont récupérées de la même manière, nous avons dans un deuxième temps introduit la solution dans un bain ultrason à 80°C pendant 30 min, puis une fois les particules supposées dispersées, dans un bain ultrason à température ambiante pendant 30 min, pour se rapprocher des conditions de dépôt NADIS. En effet les faibles volumes utilisés pour NADIS refroidissant très rapidement ne permettent pas de déposer la solution à chaud. Cependant, les résultats sont tout aussi éloignés de ceux obtenus dans le mésitylène, puisque les diamètres mesurés sont de l'ordre de 400 nm. Une autre méthode a été de rajouter une faible quantité de surfactant (1 équivalent molaire d'HDA) qui pourrait faciliter la dispersion des particules, tout en gardant le protocole en bain ultrason à chaud. Les résultats obtenus sont encore une fois très éloignés des résultats dans le mésitylène. Cependant l'augmentation de la durée en bain à ultrasons chauffant paraît abaisser légèrement les diamètres mesurés. Les solutions sont alors chauffées à 100°C dans un bain d'huile toute une nuit, puis introduites aux ultrasons à 80°C pendant 1H, et ensuite aux ultrasons à température ambiante pendant 30 min. Avec ce protocole nous obtenons des résultats plus proches de ceux auxquels nous nous attendions (de 25 nm à 50 nm, Figure II-33). De petits agrégats de particules semblent donc subsister dans la dispersion.

Cependant, pour certaine série de mesures les diamètres étaient étrangement bas (6 nm). De plus, des mesures d'un même échantillon effectuées les unes après les autres ont montrés une certaine instabilité dans le temps avec des diamètres largement supérieurs à 100 nm. Par ailleurs, il est arrivé que ce même protocole donne des diamètres de l'ordre de 200 nm dès la première mesure, montrant une certaine difficulté à obtenir des résultats reproductibles.

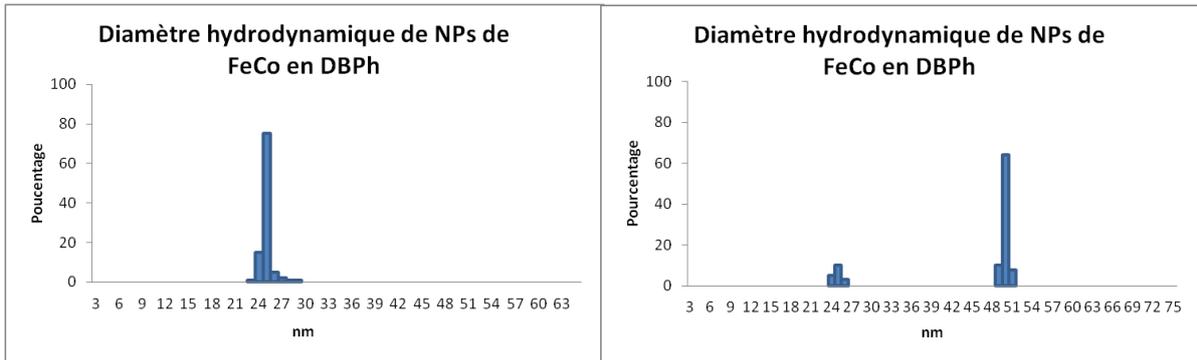


Figure II-33 : Diamètres hydrodynamiques de nanoparticules de FeCo dans le DBPh obtenus par *DLS* après un protocole maintenant la solution à 100°C pendant 28H.

L'instabilité et la difficulté d'obtenir des mesures reproductibles ne nous permettent pas de différencier les erreurs dues à la *DLS*, de la réalité de la dispersion. Nous supposons que la viscosité du DBPh ajoutée au caractère magnétique des nanoparticules fausse les mesures (faible mouvement d'un ensemble de particules relativement proches, calibrage du logiciel non conforme à une si forte viscosité). Cependant l'élévation de la température de la solution implique un apport d'énergie pour le solvant, ainsi que pour le soluté. La diminution de la viscosité du DBPh est alors accompagnée d'une agitation thermique plus importante des nanoparticules. Il est probable que cet apport d'énergie couplé à celui apporté par les ultrasons dans un solvant moins visqueux suffise à surpasser l'interaction magnétique des nanoparticules. Au contraire, lors du refroidissement de la solution l'interaction magnétique ne permet pas au mouvement brownien en milieu visqueux de disperser les particules. Nous ne possédons aucune référence pour trancher entre la limite de la technique ou l'état métastable de la solution à chaud. L'interaction magnétique entre les particules de Cobalt est moins forte que l'interaction magnétique entre les nanoparticules de FeCo car le moment magnétique des particules de FeCo est plus grand que celui des particules de Co et de plus les particules de FeCo sont plus grosses. ($M_{S_{Co}}=111,5 \text{ A.m}^2.\text{Kg}^{-1}$, $M_{S_{FeCo}}=144 \text{ A.m}^2.\text{Kg}^{-1}$)^{118,119}. Les mesures de diamètre par *DLS* pour les particules de Co dans le même solvant sont reproductibles, ce qui tend à confirmer cette hypothèse. Le DBPh étant notre solvant de choix, et apparemment fonctionnel pour les particules de Co, nous avons effectué les dépôts dans ce solvant, après un protocole de dispersion nous ayant donné des mesures proches de celles attendues.

II.B.2.3 Dépôts par Picoforce

Les premiers dépôts de nanoparticules magnétiques sont réalisés avec l'AFM Picoforce qui avait permis le dépôt de nanoparticules de polystyrène comme présenté section II.B.1. De plus, cet AFM permet une mesure précise des courbes de force pendant le dépôt, ce qui donne la possibilité de vérifier que le dépôt a lieu et d'estimer la taille des gouttes, même si elles sont invisibles au microscope optique.

Les dépôts au Picoforce sont faits avec deux pointes différentes, nommées, PA04 et PA09, dont les formes et tailles de leurs ouvertures sont respectivement un carré de 400 nm x 400 nm et un ovale de 230 nm x 180 nm. Les pointes PA04 et PA09 sont présentées en Figure II-34.

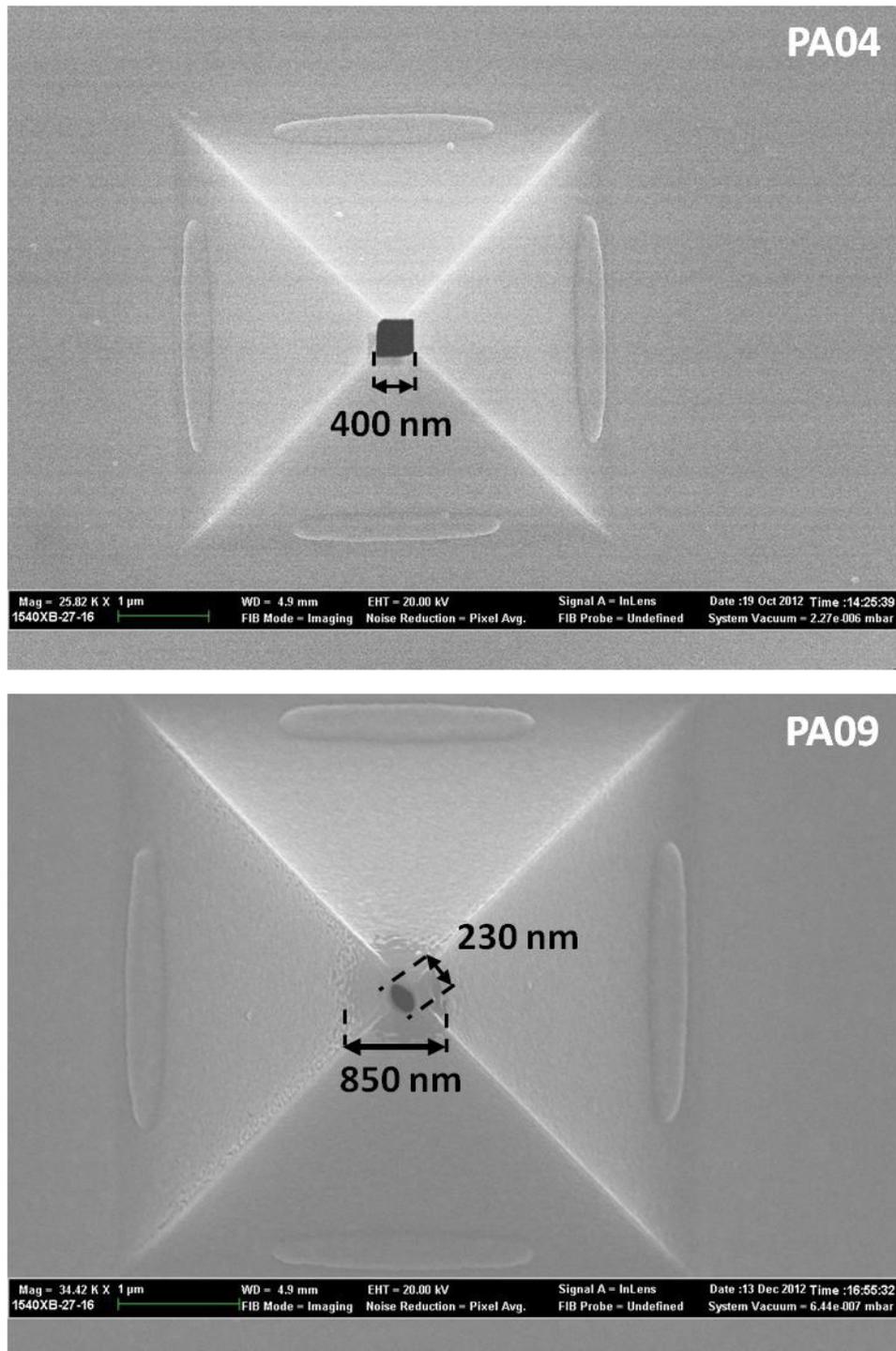


Figure II-34 : Images MEB de PA04 et PA09, on note la disparition de la couche d'or autour de l'ouverture de PA09 sur une surface d'environ $0.55 \mu\text{m}^2$.

Dans premier temps, une solution de FeCo est déposée avec PA04 traitée au dodécane-thiol en réseau de 3x3 où chaque spot est espacé de $10 \mu\text{m}$, puis en réseau de 5x5 spots avec le même espacement dans un deuxième temps. Seulement deux grosses gouttes sont déposées en lieu et place des réseaux attendus. Les dépôts sont présentés sur la Figure II-35 suivante :

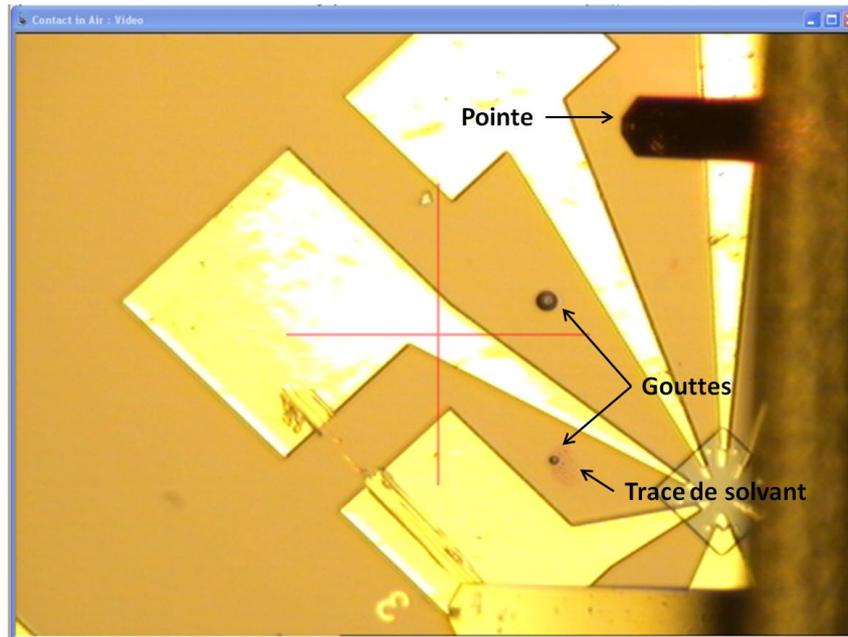


Figure II-35 : Image optique des deux premiers dépôts au Picoforce, on observe des traces de solvant autour du premier dépôt.

Sur la Figure II-35 nous voyons les gouttes, ainsi qu'une trace de solvant autour de la dernière goutte. L'absence de réseau à l'emplacement programmé vient du fait que la taille des gouttes est supérieure au pas du réseau. Lorsqu'une première goutte est déposée et que la pointe revient sur la surface pour un deuxième dépôt, si le pas n'est pas suffisant, la pointe rentre en contact avec un coin de la première goutte qui vient alors se positionner sous la pointe. On ne dépose donc qu'une goutte qui est déplacée à chaque contact pointe-surface et se retrouve au final, à la dernière position programmée. La taille des gouttes déposées est donc supérieure à $10\ \mu\text{m}$ ce qui correspond à l'espacement programmé entre les gouttes du réseau.

Les premiers résultats n'étant pas ceux attendus, la pointe PA09 dont l'ouverture est plus petite, a été utilisée après avoir été traitée au dodécane-thiol (suivant le protocole présenté section II.A.2) pour rendre sa surface hydrophobe. Pendant le traitement, les solutions de nanoparticules de cobalt (CM122DBPh) et de FeCo diluée 33 fois par rapport à la solution initiale (FeCo1DBPh/33) sont passées au bain à ultrason chauffé à 80°C pendant 1H, puis laissées à température ambiante pendant 15 min et agitées mécaniquement. Les divers réseaux déposés sont listés dans le Tableau II.2 suivant :

CM122DBPh		FeCo1DBPh/33	
Réseaux	Pas du réseau	Réseaux	Pas du réseau
9x9	$1\ \mu\text{m}$	9x9	$5\ \mu\text{m}$
14x14	$3\ \mu\text{m}$	3x3	$5\ \mu\text{m}$
5x5	$4\ \mu\text{m}$	5x5	$10\ \mu\text{m}$
		5x5	$7\ \mu\text{m}$
		6x6	$6\ \mu\text{m}$
		9x9	$3\ \mu\text{m}$

Tableau II.2 : Récapitulatif des dépôts effectués avec PA10 pour les solutions CM122DBPh et FeCo1DBPh/33.

Quatre de ces dépôts sont représentés sur la Figure II-36 ci-après. Nous notons la présence de trace de solvant au niveau de chaque réseau de la même manière que sur la Figure II-35 :

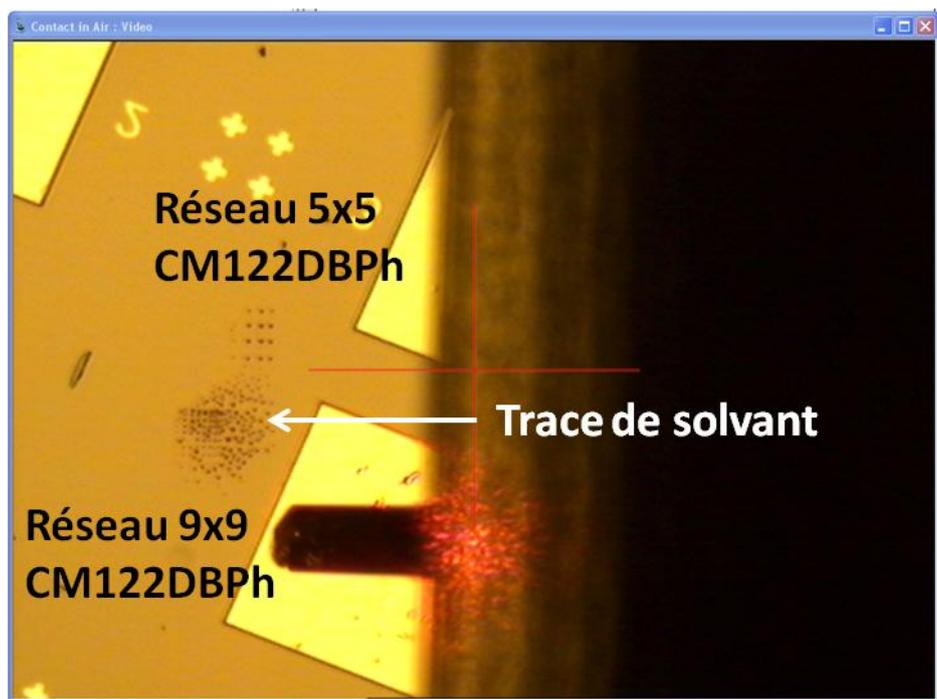
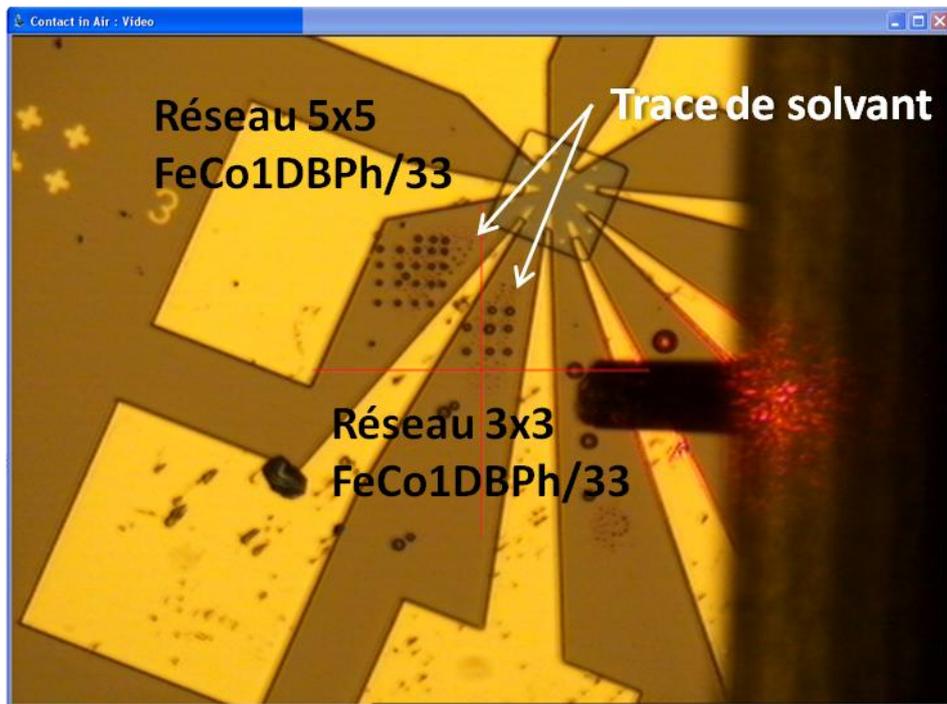


Figure II-36 : Images optiques de réseaux NADIS des solutions de FeCo1DBPh/33 et CM122DBPh effectués au Picoforce.

Tous les réseaux prédéterminés sont observables à l'optique, mis à part ceux en 9x9 et 14x14 de CM122DBPh. En fait, il est possible qu'ils aient réussi mais les traces de solvant observées sur tous les autres dépôts sont cette fois-ci trop importantes par rapport aux pas de ces réseaux (Figure II-37) :

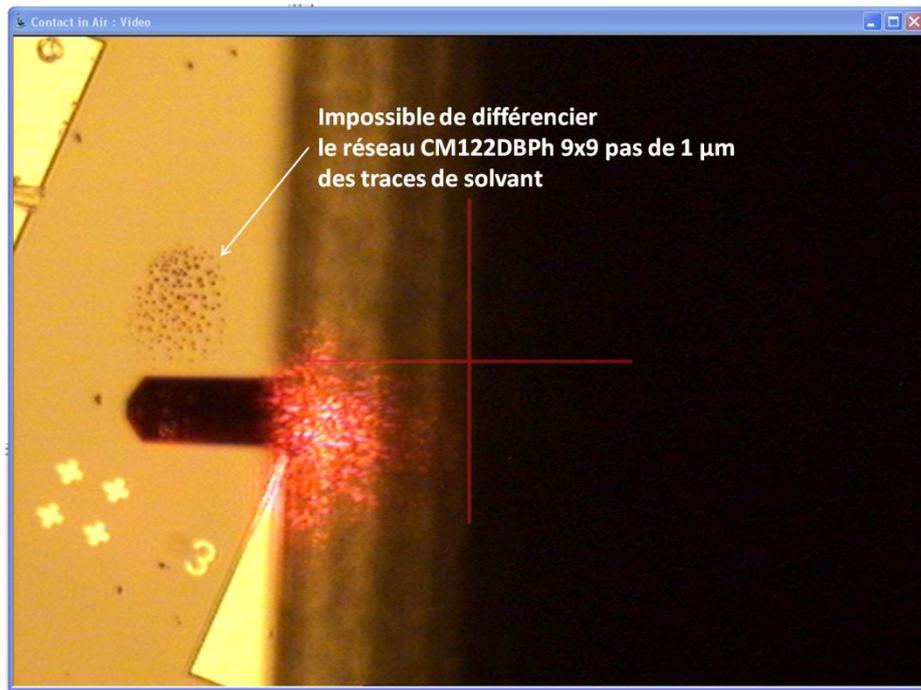


Figure II-37 : Image optique du réseau 9x9 1 μm confondu avec les traces de solvant.

Nous supposons que ces traces de solvants sont dues à sa recondensation sous la pointe NADIS. Le solvant du réservoir s'évapore (peut-être sous l'effet du laser de l'AFM qui chauffe le levier) et se recondense sur la surface. Pour vérifier cette hypothèse, une pointe chargée de solution de CM122DBPh est laissée à 5 μm de distance de la surface pendant une minute (qui correspond au temps de dépôt d'un réseau 8*8), puis éloignée pour permettre d'enregistrer une image. Nous constatons alors sur la Figure II-38 qu'il y a bien une trace de solvant de la forme de la pointe à son ancienne position :

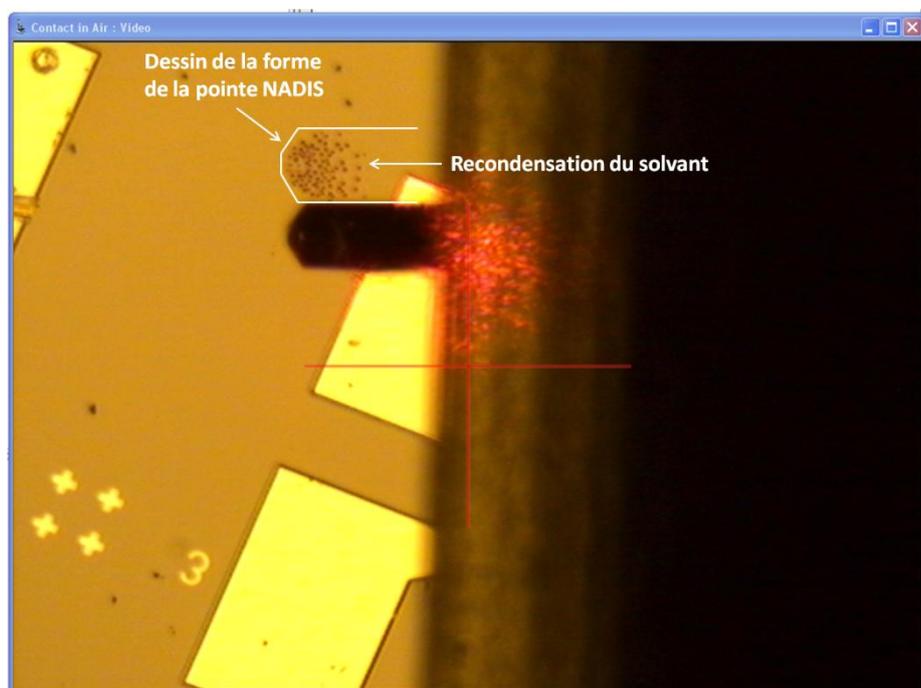


Figure II-38 : Image optique de la recondensation du solvant sous l'ancienne position de la pointe NADIS.

Pour pallier à ce problème de recondensation, les dépôts suivants sont faits sous flux de diazote. Un tuyau soufflant un débit constant de diazote est placé dans l'AFM de manière à ce que le diazote souffle sur toute la surface de l'échantillon ainsi que sur la pointe. Après plusieurs essais (deux réseaux de 5x5 et 7x7 pas de 1 μm , un réseau de 5x5 pas de 4 μm et un réseau de 15x15 pas de 1 μm) la recondensation est toujours présente. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de modifier la procédure de dépôt en augmentant par exemple la vitesse de dépôt pour ne pas laisser le temps à la recondensation d'avoir lieu. Comme ce paramètre n'est pas ajustable sur le PicoForce, nous avons choisi de passer sur le D3000.

Cette recondensation ne permet pas de faire des dépôts de façon précise et contrôlée, de plus les nanoparticules présentes dans les spots sont sûrement déplacées lorsque les gouttes de recondensation sèchent au contact des spots du réseau. Une observation AFM après séchage ne donnera alors aucune information correcte sur les dépôts de nanoparticules. Toutefois ces observations ont été faites, nous les commenterons dans la partie AFM II.B.2.5.

II.B.2.4 Dépôt au D3000

II.B.2.4.1 Utilisation du programme Labview

Dans la partie II.A.4.2 nous avons présenté le programme Labview de pilotage des dépôts avec l'AFM D3000. Ce programme a été modifié afin de minimiser au maximum le temps pendant lequel la pointe est au contact ou proche de la surface. Pour cela trois voies ont été suivies :

- Un premier problème vient du fait que l'engagement de la pointe sur la surface et la réalisation d'une courbe de force pour vérifier que le dépôt fonctionne prend un temps relativement long (de l'ordre de la minute). Comme nous l'avons vu ce temps est suffisant pour donner lieu à de la condensation de solvant. Nous avons donc défini une position initiale de la table de nanopositionnement qui est utilisée lors de l'engagement et des réglages. En règle générale, la valeur maximale de la table en x et y qui est de 70 μm est utilisée. Le réseau est ensuite programmé autour du point de coordonnées (0,0) ou parfois pour des valeurs négatives pour l'éloigner au maximum du point d'engagement. La pointe est ensuite relevée (*withdraw*) dès la fin d'écriture du réseau.
- Nous avons ensuite utilisé, dans le programme existant des positions hautes (altitude de déplacement de la pointe) et basses (altitude du dépôt) les plus espacées possible. En utilisant $Z = 7 \mu\text{m}$ et $Z = -7 \mu\text{m}$ respectivement, la pointe est maintenue à une distance de 14 μm de la surface durant toutes les phases où elle ne dépose pas.
- La majeure modification a concerné la fréquence de dépôt. Cette fréquence était relativement faible (environ 1 spot/s) dans le programme existant. Elle avait été définie comme celle permettant d'effectuer les mouvements de manière la plus précise possible. En effet, la table de nanopositionnement utilise des boucles d'asservissement en x, y et z permettant d'ajuster la position de la table à la valeur demandée, la valeur exacte de la position étant donnée par des capteurs capacitifs. Les paramètres des gains des boucles de contre-réaction avaient été définis pour permettre un suivi fidèle de la table. Comme une précision nanométrique n'est pas nécessaire pour nos expériences, nous avons optimisé les valeurs des gains afin de rendre le temps de réaction de la boucle le plus court possible. Nous

avons également limité le nombre de pas pour chaque déplacement programmé, en ne gardant que le point initial et le point final, alors que plusieurs points étaient utilisés auparavant pour garantir une vitesse de déplacement constante. Ces deux effets combinés ont permis de gagner un facteur 10 sur la fréquence de dépôt puisque le nouveau programme permet de déposer jusqu'à 10 spots par seconde. Cette augmentation de fréquence s'accompagne d'une perte en précision, la table n'ayant pas toujours le temps d'atteindre précisément la position demandée avant de repartir. Nous n'avons toutefois pas noté de déformation de réseaux ou d'absence de spots qui pourrait être dû au fait que la pointe ne touche pas la surface. La précision donnée par le nouveau programme est donc suffisante par rapport à nos spécifications.

Après les réglages du laser, le chargement de la pointe et la mise au point pointe/surface, le protocole de dépôt est le suivant :

- Réglage des paramètres initiaux (temps de dépôt, *low position*)
- Définition de la position initiale de la pointe, par exemple $X=70\mu\text{m}$
- Détermination des points du réseau par pointage avec la souris sur un réseau apparaissant à l'écran.
- Engagement (fonction *Engage* de l'AFM)
- Lancement du programme Labview (fonction *Deposit* du programme)
- Retrait (fonction *withdraw* de l'AFM) dès la fin de dépôt.

Avec ce protocole la pointe est tenue à $70\mu\text{m}$ du réseau avant et après le dépôt, et le temps de dépôt des spots suffisamment court pour ne pas observer de recondensation du solvant sur la surface. Un exemple est donné Figure II-39 où apparaissent deux réseaux déposés, avec chacun une goutte sur la droite correspondant à la goutte initiale d'engagement de chacun des réseaux. On n'observe pas de trace de solvant ce qui montre que cette procédure permet de résoudre les problèmes rencontrés sur le Picoforce.

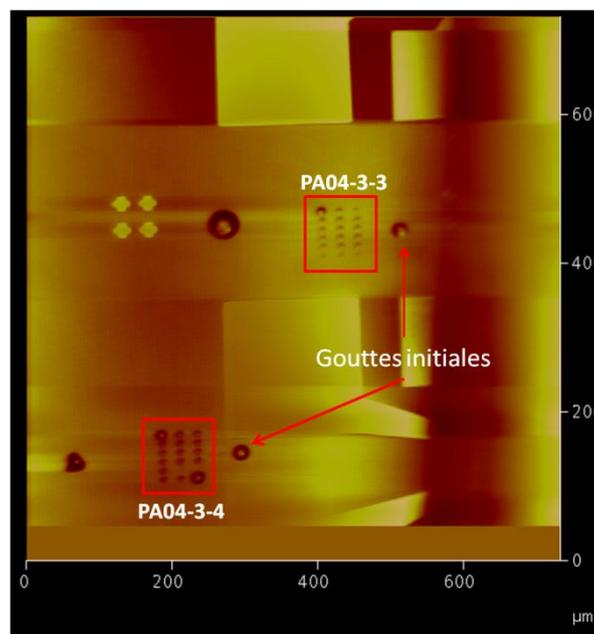


Figure II-39 : Images optiques des réseaux PA04-3-3 et PA04-3-4.

II.B.2.4.2 Réseaux de spots

Les différents dépôts effectués avec le D3000 sont faits avec les trois pointes suivantes : PA04, déjà présentée en Figure II-34, PA06 et PA13 :

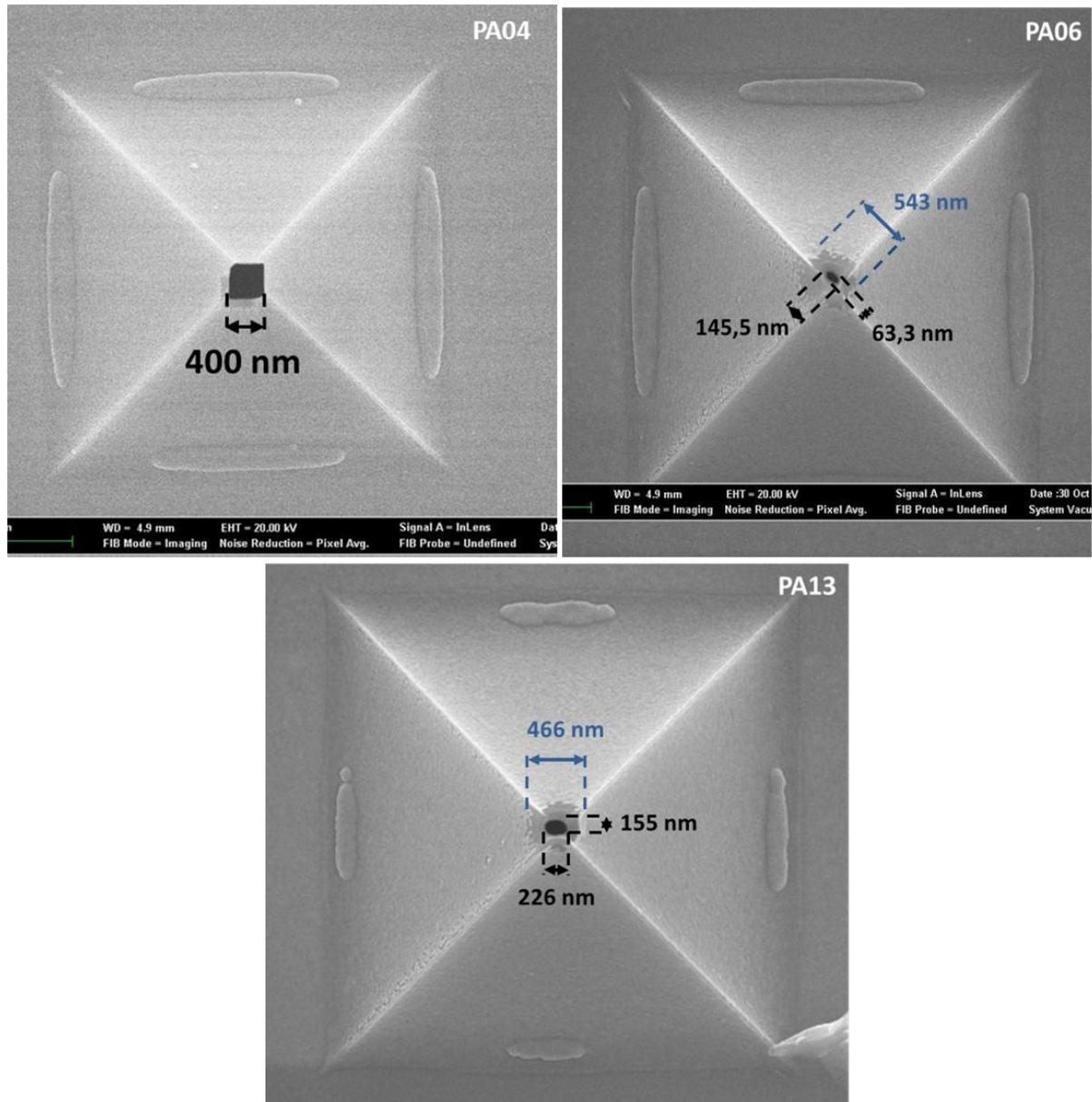


Figure II-40: Images MEB de PA04, PA06 et PA13, les tailles des ouvertures sont respectivement un carré de 400 nm de côté, un ovale de 145,5 nm par 63,3 nm et un ovale de 226 nm par 155nm, pour PA06 une couche d'or de 543 nm de diamètre est enlevée et de 466 nm pour PA13.

La destruction partielle de la couche d'or autour du canal de PA06 et PA13 due au perçage du canal par le côté pointe enlève la possibilité de rendre la totalité de l'extérieur de la pointe hydrophobe. Les tailles de gouttes devraient alors être déterminées par la taille de la zone décapée qui restera hydrophile.

Pour chaque pointe, la procédure de dépôt est la suivante :

- Chargement de la pointe après traitement éventuel de celle-ci et installation sur l'AFM.
- Programmation du réseau souhaité avec comme paramètres : nombre de lignes, nombre de colonnes, pas en x, pas en y, temps de contact de la pointe sur la surface.
- Engagement de la pointe et dépôt par le programme Labview.
- Retrait de la pointe et enregistrement d'une image optique.
- Répétition des 3 dernières étapes autant de fois que de réseaux souhaités.
- Rinçage de la pointe au dichlorométhane.

En règle générale, nous avons utilisé cette procédure en définissant un réseau avec différents pas pour un même temps de contact, et répété cette opération pour chacun des temps de contact souhaités. On obtient ainsi, pour chaque temps de contact, un réseau de plusieurs dizaines de points qui permettent d'effectuer des statistiques relativement précises.

II.B.2.4.2.1 Pointe PA04

Les premiers dépôts sont effectués avec PA04 traitée au dodécane-thiol, ce traitement de surface étant choisi pour son efficacité lors des dépôts de Laure Fabié¹⁰³. Les dépôts sont faits avec une solution de FeCo1DBPh et des temps de contact pointe/surface variant de 50 ms à 500 ms. Deux exemples de réseaux obtenus avec des temps de contact de 50 ms imagés avec la caméra optique de l'AFM juste après leurs dépôts sont présentés dans la Figure II-41 :

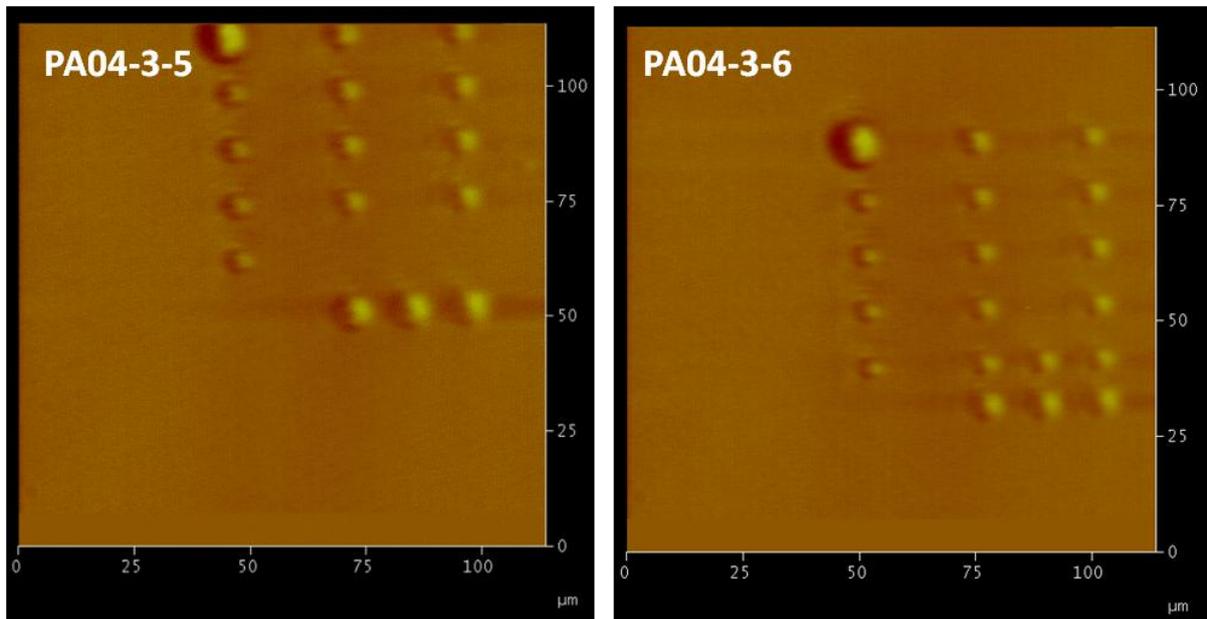


Figure II-41 : Images optiques des dépôts présentés, pointe hydrophobe, canal de 400 nm.

Nous constatons que le premier spot de chaque réseau (en haut à gauche) est plus important que les autres, ensuite les tailles sont relativement constantes. Afin de confirmer ceci, nous avons mesuré le diamètre des gouttes pour chaque spot de la série et reporté ces valeurs suivant l'ordre utilisé pour le dépôt. La courbe correspondante est représentée en Figure II-42.

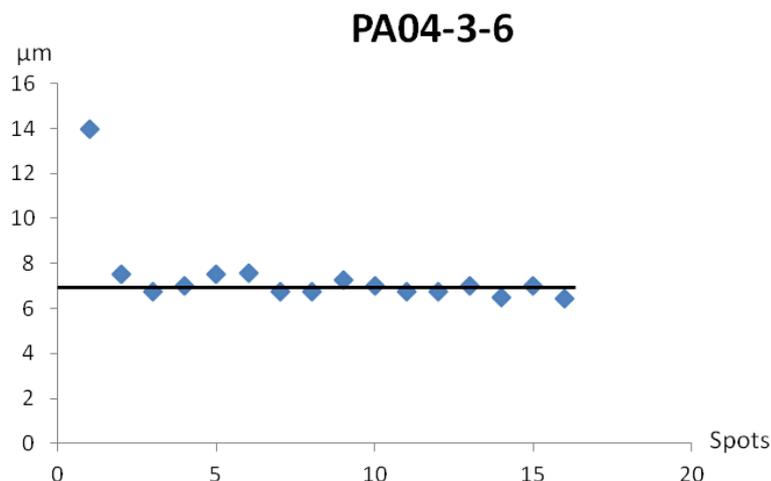


Figure II-42 : Tracé de l'évolution des diamètres des gouttes lors d'un dépôt, le temps de contact est de 50 ms

Cette courbe confirme que la première goutte est beaucoup plus importante que les suivantes qui présentent une bonne homogénéité. La taille plus importante de cette première goutte, peut être due au reste de solution sur la pointe provenant du premier contact entre la pointe et la surface lors de l'engagement à $X = -70 \mu\text{m}$, une goutte se formant lors de l'engagement de la pointe. En effet, comme il a déjà été mentionné l'engagement et la mesure de la courbe de force nécessitent un temps important qui donne une très grosse goutte probablement due au fait que le liquide mouille fortement la pointe. La pointe est alors recouverte d'une quantité importante de liquide qui sera ensuite évacué lors du ou des premiers spots.

Afin de déterminer l'influence du temps de contact, nous avons mesuré la valeur moyenne des spots sur un réseau en éliminant la ou les premières gouttes qui sont probablement affectées par le mouillage excessif de la pointe lors de l'engagement. Ces données nous permettent de tracer la courbe $D=f(t)$ correspondant au diamètre de la goutte en μm en fonction du temps en seconde. On observe une légère augmentation de la taille des spots avec le temps de contact pointe/surface. Cette évolution est similaire à celle observée dans une publication précédente¹²⁰ où l'évolution du rayon de la goutte est proportionnelle à $t^{1/4}$, mais il n'est pas ici possible de déterminer une loi de puissance pour une comparaison plus précise.

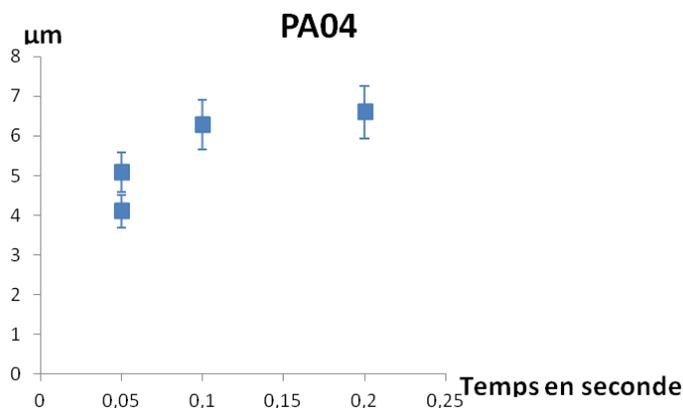


Figure II-43 : Courbe de $D(t)$ pour la pointe PA04.

La taille des spots obtenus est relativement importante, puisque supérieure à 5 μm . Une pointe similaire utilisée avec du glycérol comme solvant donne des spots de l'ordre de 800 nm. Cette différence importante provient probablement du fait que le DBPh possède une tension superficielle très inférieure à celle du glycérol ce qui donne des angles de contact inférieurs (voir Tableau II.1). Alors que le glycérol donne des angles (comparables à ceux de l'eau) de l'ordre de 90°, le DBPh présente des angles d'environ 50°. Ceci peut avoir des conséquences très importantes au niveau de la pointe car le DBPh peut mouiller la pointe alors que le glycérol ne le peut pas.

La résolution obtenue étant insuffisante par rapport aux applications recherchées, nous avons utilisé une pointe plus adaptée.

II.B.2.4.2.2 Pointe PA13

Pour réduire les diamètres des spots par rapport au cas précédent, nous avons utilisé une nouvelle pointe, PA13 de diamètre plus faible que PA04, après fonctionnalisation par du Perfluorododécaneéthiol, traitement de surface donnant en principe un caractère plus hydrophobe que le dodécaneéthiol.

Les types de dépôts effectués avec PA13 sont les mêmes que ceux réalisés avec PA04. Les réseaux prédéterminés ont pour but d'avoir les premiers spots assez espacés pour éviter qu'ils ne se rejoignent, les premières gouttes étant relativement larges. Ensuite un réseau plus dense avec un pas plus resserré est réalisé pour retrouver facilement les dépôts par AFM, et étudier le nombre de particules présent par gouttes. Différents réseaux ont été déposés avec des temps de contact allant de 20 ms à 1 s.

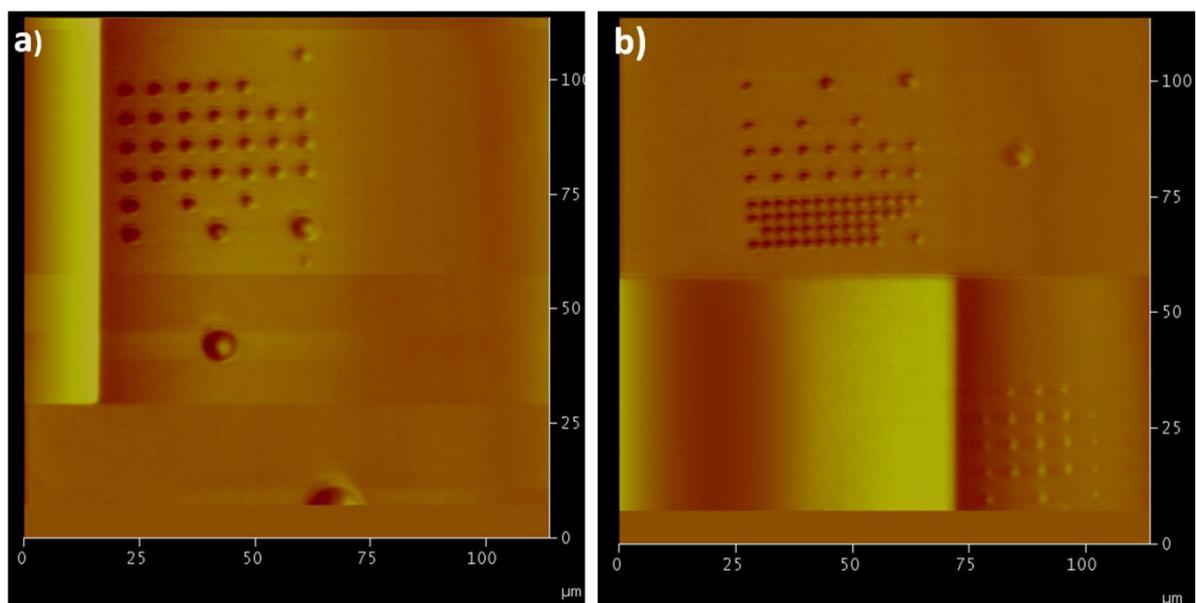


Figure II-44 : Images optiques de dépôts de PA13pf, en a) les tailles de spots font 5,76 μm pour un temps de contact de 200 ms et en b) les tailles de spots sont de 4,28 μm pour un temps de contact de 100 ms, pointe hydrophobe, canal de 155*226 nm

La Figure II-44 montre un réseau réalisé avec un temps de contact de 200 ms et un autre avec un temps de contact de 100 ms. Si on voit bien la diminution de la taille des gouttes entre ces 2 réseaux,

on note comme pour le dépôt PA04-3 une taille de goutte plus importante pour les premières du réseau. L'évolution de la taille des gouttes pour le dépôt PA13pf-17 correspondant à un temps de contact de 200 ms est illustrée en Figure II-45 :

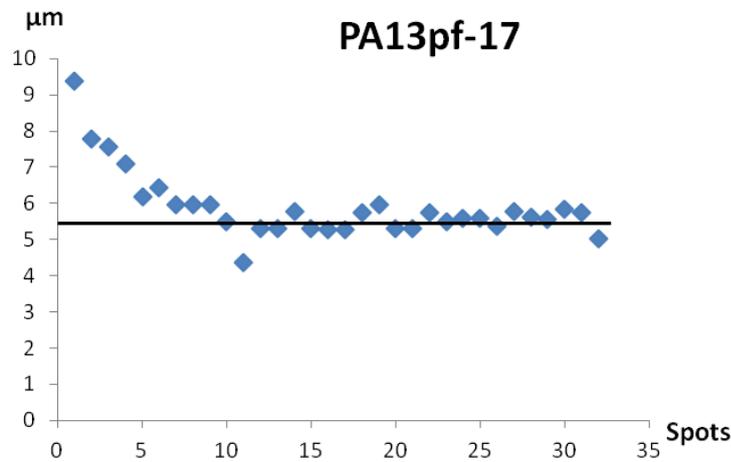


Figure II-45 : Evolution de la taille des gouttes en µm lors d'un dépôt PA13pf avec un temps de contact de 200 ms.

Cette courbe met en évidence la diminution de la taille des spots lors d'un même dépôt. La présence de la première goutte à X=70 µm nous conforte dans l'hypothèse du solvant mouillant la pointe, et se déposant par la suite lors des premiers contacts. Les tailles de gouttes en fonction du temps de contact sont reportées sur la Figure II-46 suivante :

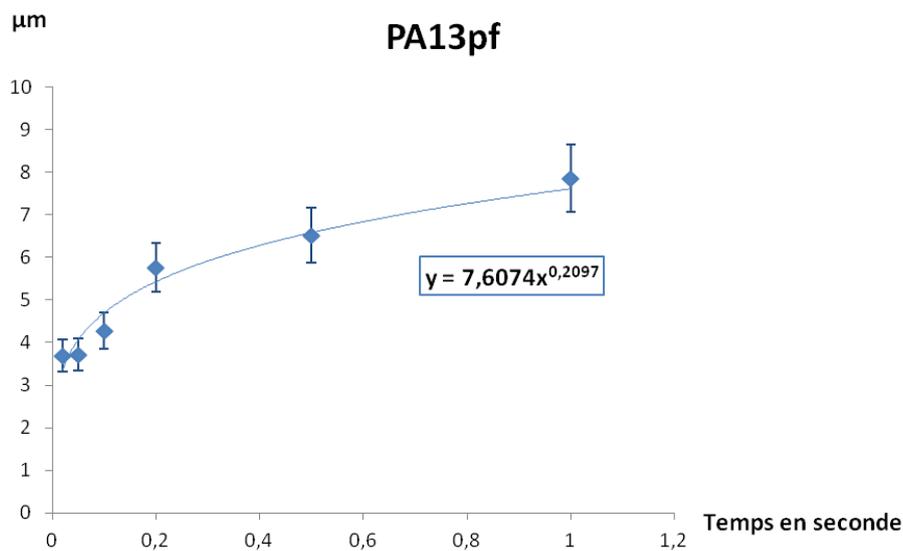


Figure II-46 : Courbe de $D(t)$ des dépôts PA013pf.

Les données reportées Figure II-46 permettent de définir une loi de puissance pour l'évolution de la taille des gouttes en fonction du temps de contact. On trouve un loi de puissance en $t^{0,21 \pm 0,04}$ compatible avec la loi en $t^{1/4}$ observée précédemment¹²⁰ ce qui semble indiquer un mécanisme similaire gouverné par l'étalement du liquide sur la surface, et non par un phénomène de diffusion moléculaire, comme c'est le cas avec dip pen^{82,121}

Si l'évolution du diamètre des spots en fonction du temps de contact est proche de celle de PA04, les tailles de gouttes pour un même temps de contact sont un peu plus faibles. La diminution constatée

est comprise entre 10 et 25% ce qui est insuffisant par rapport à nos objectifs. Le fait d'avoir choisi une pointe avec une ouverture inférieure à PA04 et dans le même temps un traitement avec un caractère hydrophobe plus important ne nous a donc pas permis de réduire suffisamment la taille des gouttes par rapport à nos objectifs. En fait, le traitement de surface de la pointe au perfluorododécane-thiol est beaucoup moins efficace sur le dibutylphthalate ($\theta \approx 55^\circ$) que sur le glycérol ($\theta \approx 93^\circ$) et ne permet pas d'attendre d'amélioration significative par rapport au dodécane-thiol. Une partie importante de la pointe doit donc être mouillée, ceci expliquant aussi la faible influence de la taille du canal.

Dans le but de diminuer de manière plus importante la résolution de la technique et d'étudier l'influence de la taille de l'ouverture et du traitement de surface, nous avons fait d'autres dépôts avec une pointe ayant une ouverture plus petite mais avec divers traitements de surface.

II.B.2.4.2.3 Pointe PA06

Les solutions utilisées sont des nanoparticules de FeCo dans le DBPh de différentes concentrations. Pour étudier l'influence des traitements de surfaces, ces solutions sont déposées avec PA06 rendue hydrophile (traitement piranha), hydrophobe (traitement perfluorododécane-thiol), ainsi qu'après lavages de la pointe au dichlorométhane après traitement hydrophobe afin de déterminer si ce lavage détériore la couche de perfluorododécane-thiol. Par la suite nous nommerons PA06p la pointe PA06 traitée au piranha, PA06pf la pointe PA06 traitée au perfluorododécane-thiol et PA06pf-d1, 2 ou 3 la pointe PA06 traitée au perfluorododécane-thiol selon son nombre de nettoyage au dichlorométhane.

De la même manière que pour PA04 et PA13pf, nous retrouvons le phénomène des tailles de gouttes dégressives puis constantes comme en atteste la courbe suivante :

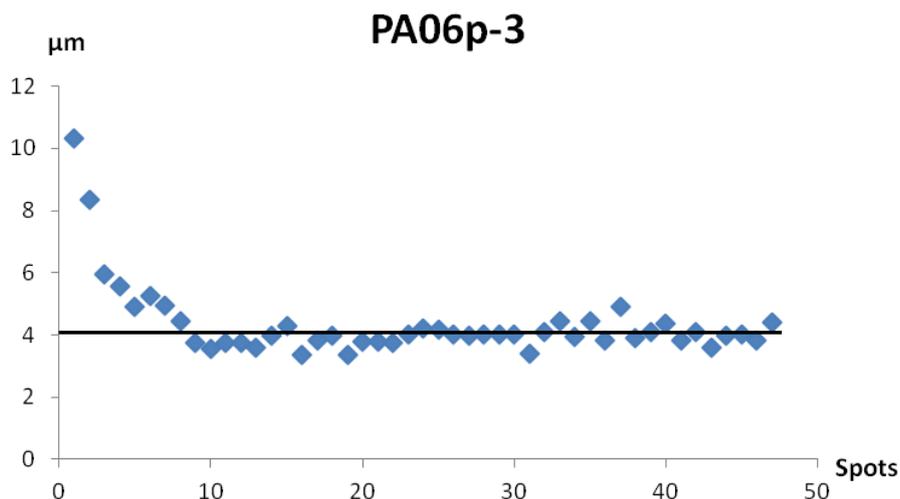


Figure II-47 : Evolution de la taille des gouttes en µm lors d'un dépôt PA06p avec un temps de contact de 200 ms.

Les comparaisons entre résultats de différentes pointes n'étant rigoureuses que pour des temps de contact identiques, nous avons dans un premier temps observé l'influence des traitements pour un temps de contact de 1 s

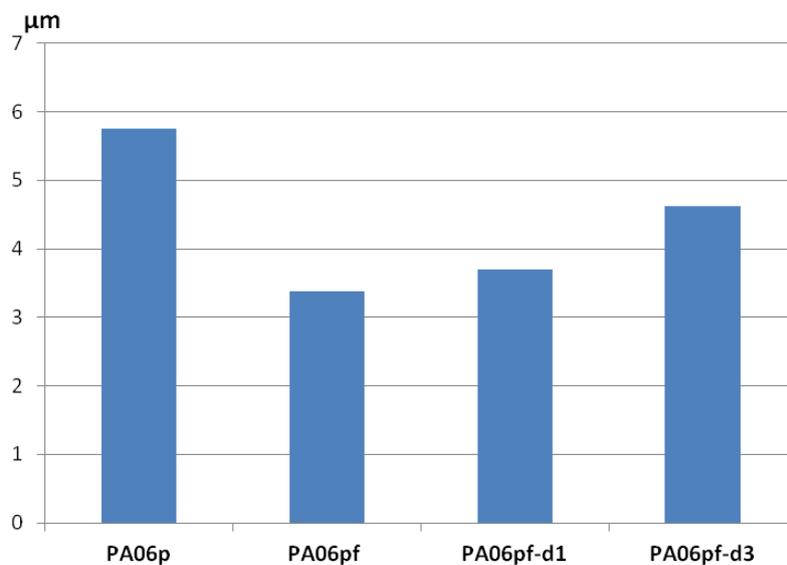


Figure II-48 : Tailles de dépôts au D3000 avec PA06 avec différents traitements pour un temps de contact de 1s.

On constate que la pointe traitée au perfluorododécane PA06pf permet de réduire la taille des spots d'un facteur 0,6 par rapport à la pointe PA06p rendue très hydrophile par le traitement piranha. Ceci montre que le traitement de la pointe a une influence non négligeable sur la taille des dépôts. Les rinçages successifs PA06pf-d1, PA06pf-d2, PA06pf-d3 induisent une augmentation de la taille des gouttes sans toutefois revenir au niveau de PA06p. Après 2 lavages au dichlorométhane, les dépôts sont peu modifiés alors qu'un troisième rinçage augmente les dépôts de 30%. Le Figure II-49 illustre trois dépôts dont le temps de contact est plus court, les tailles de gouttes vont de 2,33 µm à 4,44 µm, ce qui permet de pouvoir écrire des lettres (PAGO en Figure II-49b) avec des espacements de 5 µm. Les résultats obtenus pour un temps de contact d'une seconde pour différents traitements sont aussi vrai pour des temps de contacts plus courts.

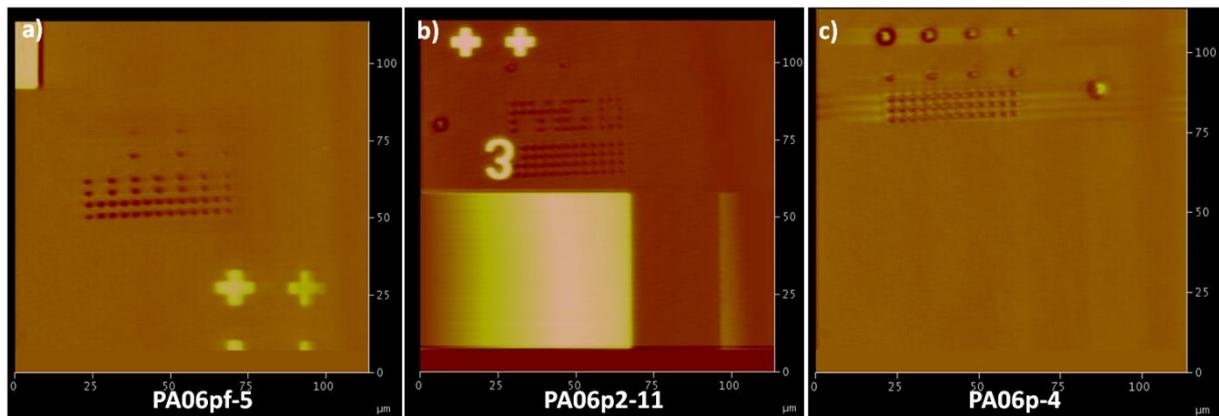


Figure II-49 : Images optiques de dépôts effectués avec PA06 et un temps de contact de 200 ms, a) PA06pf spots de 2,33 µm, b) PA06p2 spots de 3,85 µm et c) PA06p spots de 4,44 µm.

Suite à ce constat, nous avons aussi étudié l'évolution des dépôts en fonction du temps de contact pour chaque traitement de pointe, nous obtenons la courbe reportée Figure II-50 suivante :

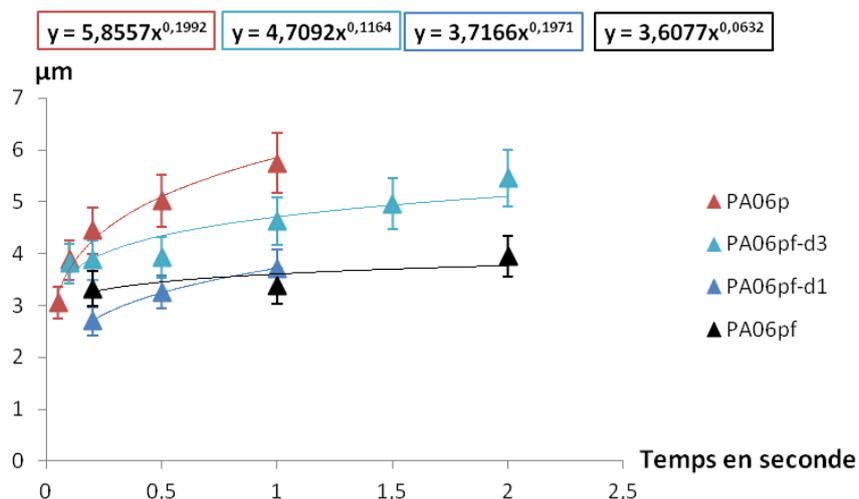


Figure II-50 : Courbe de $D(t)$ pour la pointe PA06 et ses différents traitements.

Sur la Figure II-50 nous voyons l'évolution de la taille des gouttes en fonction du traitement de surface de PA06 (pour ne pas surcharger le graphique, nous n'avons pas inclus les dépôts PA06pf-d2). On retrouve les résultats observés pour un temps de contact de 1s. Les plus faibles diamètres de gouttes sont obtenus avec PA06pf hydrophobe et PA06pf-d1 (un lavage), et les plus élevés avec PA06p hydrophile. Entre ces tailles se situe celles du réseau PA06pf-d3 qui correspond à une pointe hydrophobe ayant subi trois lavages, et donc une forte détérioration de son traitement hydrophobe. Plusieurs raisons peuvent expliquer cet effet. Il est possible que le chargement et utilisation répétés de la pointe ainsi que les rinçages successifs détériorent la couche de thiol et lui fassent perdre son caractère hydrophobe. De même, comme on ne peut utiliser les ultrasons avec ces pointes, le rinçage effectué n'est peut-être pas totalement efficace laissant des résidus de la solution sur la pointe et modifiant le caractère hydrophobe de la solution.

Malgré le nombre relativement faible de points, les courbes de la Figure II-50 mettent en évidence un changement de régime de dépôt. En effet, pour la pointe hydrophile PA06pf on obtient une loi de puissance en $t^{0,2 \pm 0,04}$ qui, étant donné les barres d'erreur peut être compatible avec la loi en $t^{1/4}$ déjà observée. La pointe hydrophobe donne une beaucoup plus faible évolution en $t^{0,06 \pm 0,03}$ qui traduit un changement dans le mécanisme de dépôt qui n'a pas pu être interprété.

Nous avons également testé l'influence de la concentration en nanoparticules. Les solutions déposées sont toutes des solutions de FeCo dans du DBPh, mais avec trois concentrations différentes, FeCoDBPh, FeCoDBPh/2 et FeCoDBPh/20 (Figure II-51 ci-après).

Nous constatons que les tailles de gouttes obtenues sont très proches, et donc que la concentration en nanoparticules n'a pas d'influence sur les dépôts. Ceci démontre que la taille des gouttes est uniquement définie par les propriétés du solvant et ne dépend pas du soluté. Ceci a déjà été observé avec le glycérol et est un des avantages de NADIS par rapport à d'autres méthodes de dépôt. En effet, il est ainsi possible de connaître à l'avance, pour un solvant donné, les tailles de gouttes obtenues et ainsi contrôler la taille de la goutte déposée. Il suffit ensuite d'ajuster la concentration de molécules ou de nano-objets dans la solution pour estimer le nombre des composés actifs déposés. Ce n'est probablement pas le cas avec des composés tensio-actifs qui peuvent modifier de manière importante l'étalement de la goutte. D'autre part, même si la quantité de matière déposée

peut être estimée à l'avance, la répartition des objets à l'intérieur du spot peut dépendre de leur concentration ou de leur interaction avec la surface.

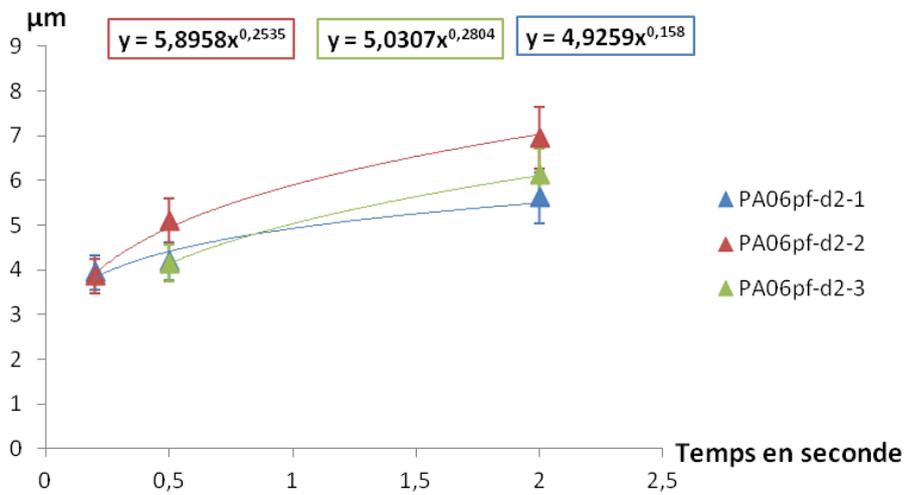


Figure II-51 : Dépôts PA06pf-d2 réalisés avec trois concentrations différentes.

Il est également intéressant de comparer la taille des dépôts en fonction de l'ouverture de la pointe. Pour cela, nous avons reporté sur le graphique de la Figure II-52 les courbes $D(t)$ obtenues pour les trois pointes présentées précédemment, en ne prenant en compte que les résultats obtenus lorsque les pointes ont été rendues hydrophobes par fonctionnalisation par un thiol hydrophobe. Le thiol utilisé n'est pas le même pour PA04 que pour PA13 et PA06, mais le Tableau II.1 montre que ces traitements donnent les mêmes angles de contact pour le DBPh. En première approximation, nous les considérons identiques.

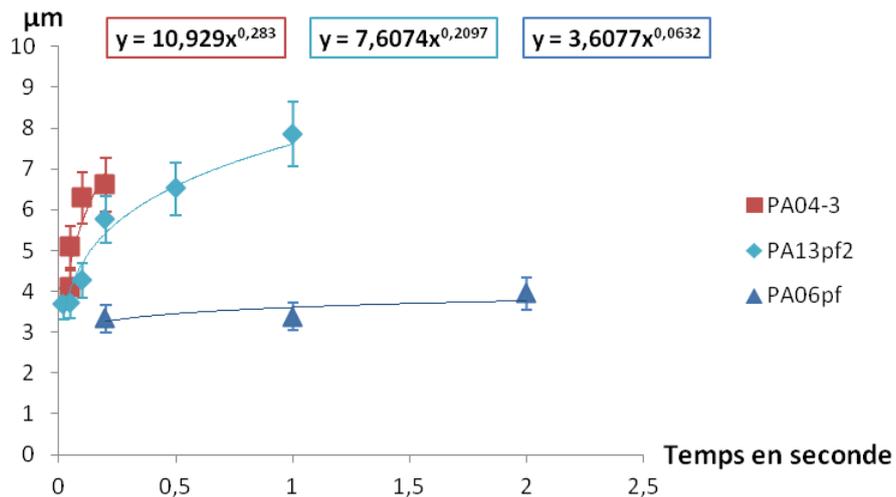


Figure II-52 : Comparaison de dépôts réalisés avec PA04, PA13pf, PA06pf hydrophobes et PA06p hydrophile.

La taille du canal influence bien les tailles de spots, comme nous le voyons sur la Figure II-52, puisque nous pouvons classer les tailles d'ouverture de cette manière : PA04>PA13>PA06. D'autre part, un ajustement des courbes par des lois de puissance en t^α donne respectivement les valeurs $\alpha_{04} = 0,29 \pm 0,04$, $\alpha_{13} = 0,21 \pm 0,04$ et $\alpha_{06} = 0,06 \pm 0,03$. Même si ces valeurs sont peu précises on observe une

évolution importante en fonction de la taille du canal. Pour les diamètres de canal importants (400 nm pour PA04) on retrouve une loi proche du $t^{1/4}$ observée dans une étude précédente. La principale hypothèse de ce modèle est que le canal est suffisamment large pour permettre un équilibrage permanent de la pression entre le ménisque et le réservoir par écoulement dans le canal. Pour des diamètres beaucoup plus petits (60 nm * 140 nm pour PA06) on obtient un exposant beaucoup plus faible qui pourrait s'expliquer par un étalement à volume constant, le liquide n'ayant pas dans ce cas le temps de s'écouler dans le canal pour permettre un équilibrage de pression. Dans le cas d'une goutte sessile, l'étalement à volume constant donne la loi de Tanner en $t^{1/10}$ qui s'approche de celle obtenue. Il est toutefois difficile d'établir avec certitude cette loi.

Si une diminution de la taille du trou et un traitement hydrophobe adapté permet de réduire les tailles de spots, ces tailles restent relativement élevées. Les plus petites gouttes obtenues sont difficilement mesurables à cause de la résolution de l'optique de l'AFM, cependant on estime qu'elles sont de l'ordre du micron au vu des espacements prédéfinis entre chaque spot. Au regard des résultats obtenus avec des molécules ou des particules de polystyrène dans du glycérol, les diamètres obtenus sont élevés si l'on compare les tailles d'ouverture des pointes utilisées pour les dépôts précités. Cette différence provient probablement du solvant utilisé, comme nous l'avons remarqué dans le Tableau II.1, le DBPh mouille plus fortement que l'eau et le glycérol les surfaces hydrophobes, ce qui implique une taille de goutte plus élevée. Si l'absence d'or autour des ouvertures de PA06 et PA13 laisse à penser que le DBPh mouille une surface non traitée, la taille des gouttes obtenues avec PA04 possédant une couche d'or intact, ainsi que la présence d'une goutte imposante lors de l'engagement de la pointe tend à confirmer l'hypothèse d'une mouillabilité importante, quel que soit l'état de surface de la pointe. De ce point de vue, les tailles de gouttes que nous avons obtenues ne sont donc améliorables qu'en utilisant une pointe avec une ouverture plus petite. Le minimum actuel de taille d'ouverture étant de 35 nm, la marge de progression est donc très faible. De plus, le choix de ce solvant s'est porté sur la possibilité de disperser les particules magnétiques synthétisées. Or, nous n'avons pas pu trouver de solvant organique suffisamment peu volatil et ayant une tension de surface élevée. Ceci implique que le seul moyen d'obtenir des tailles de gouttes plus petites serait d'opérer à un changement de ligands des nanoparticules, pour les rendre solubles dans un solvant à forte tension superficielle comme le glycérol. Le temps nous a manqué pour mener cette expérience.

Les dépôts réalisés ont pour but de déposer de manière contrôlée des nanoparticules magnétiques, pour connaître le nombre de nanoparticules présentent par gouttes, nous devons observer les dépôts avec l'AFM en mode *tapping*.

II.B.2.5 Imagerie AFM des dépôts

Après chaque dépôt et l'évaporation totale des gouttes de solvant, des images AFM ont été effectuées aux emplacements des réseaux. Comme les réseaux ne sont pas visibles au microscope optique, ils sont localisés approximativement par rapport aux électrodes présentes sur la surface qui servent de repères. Une fois la pointe engagée, on recherche la trace du dépôt en effectuant des offsets avec la pointe AFM.

Lors des dépôts réalisés au Picoforce, nous avons constaté une recondensation du dibutylphthalate faussant l'emplacement initial des spots ainsi que leurs tailles. Malgré cette observation nous avons scanné les emplacements initiaux des réseaux. Tous ne sont pas retrouvés, et ceux qui le sont montrent très nettement que les gouttes se sont déplacées.

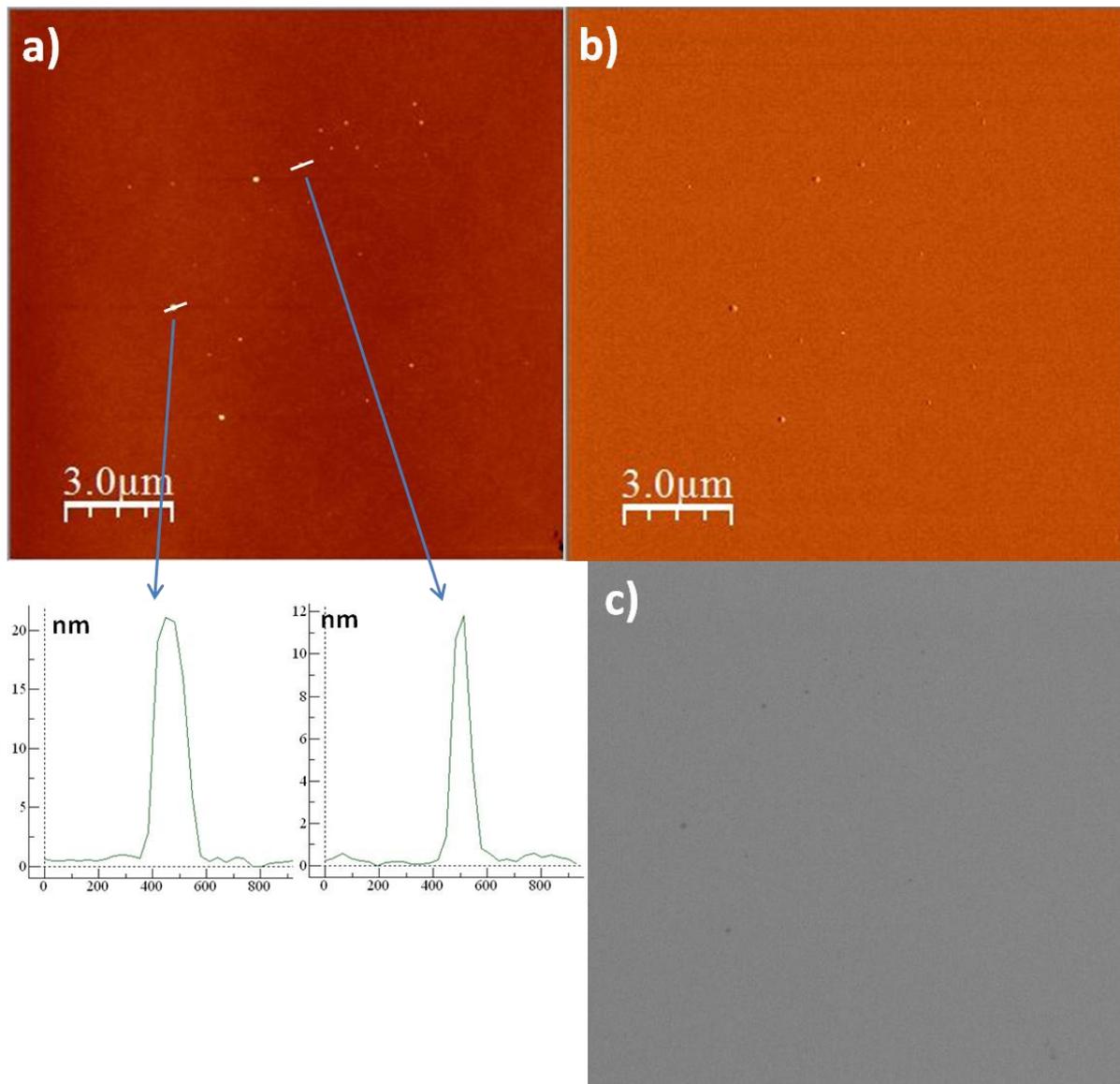


Figure II-53: Images du réseau 9x9 pour un pas de 1µm réalisé avec PA10, a) topographie AFM, b) phase AFM et c) image MEB.

Les objets déposés présentés sur la Figure II-53 sont d'environ 12 à 20 nm d'épaisseur, ce qui porte à croire dans un premier temps qu'il s'agit bien des particules de cobalt de la solution CM122DBPh utilisée. Cependant les images de phase en AFM et celles au MEB (Figure II-54) montrent qu'il s'agit plutôt de matière organique dépourvue de particules.

Ces dépôts présentent alors deux problèmes, celui auquel nous nous attendions dans un premier temps, c'est-à-dire une localisation et un séchage des gouttes perturbés par le solvant, et un deuxième plus ennuyeux, l'absence éventuelle de nanoparticules. L'observation des réseaux D3000 devraient confirmer ou infirmer l'absence de nanoparticules dans les spots déposés.

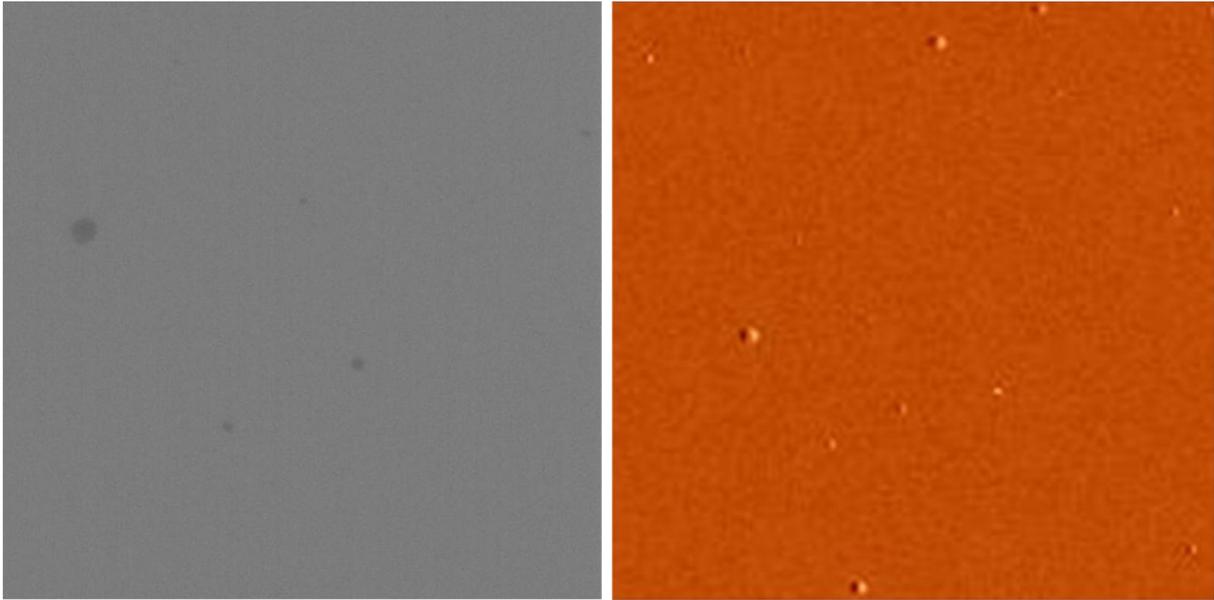


Figure II-54 : Zoom des images de phase et MEB de la Figure II-53.

La localisation des réseaux déposés s'est révélée difficile. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer cette difficulté. La principale concerne la propreté des substrats. Même si beaucoup de précautions ont été prises lors de la préparation, du nettoyage et de la fonctionnalisation des substrats, il pouvait rester par endroit quelques résidus nanométriques qui perturbent beaucoup l'imagerie. En effet, les réseaux déposés s'étendent sur des carrés de plusieurs dizaines de microns de côté et comme, il sera mentionné ultérieurement, les dépôts sont de taille nanométrique. Pour pouvoir identifier, sans ambiguïté, le réseau déposé il est donc nécessaire d'avoir des surfaces parfaitement planes, sans résidus, sur des centaines de microns carrés, ce qui est difficile et n'a pas toujours été le cas, même si une vérification préalable était effectuée avant le dépôt. Comme évoqué plus bas, la petite taille des canaux en bout de pointe par rapport à des solutions de particules partiellement agrégées peut être une autre raison au fait de ne pas retrouver tous les réseaux de spots.

Pour les réseaux qui ont pu être retrouvés à l'AFM, nous constatons un agrégat plus ou moins volumineux au centre de chaque goutte déposée. Contrairement aux dépôts réalisés au Picoforce, ceux-ci ont bien la forme du réseau initial, l'utilisation des programmes Labview et le premier contact éloigné du réseau sont donc efficaces.

Sur la Figure II-55 on observe les objets déposés qui marquent bien l'emplacement initial des gouttes, contrairement aux dépôts réalisés au Picoforce.

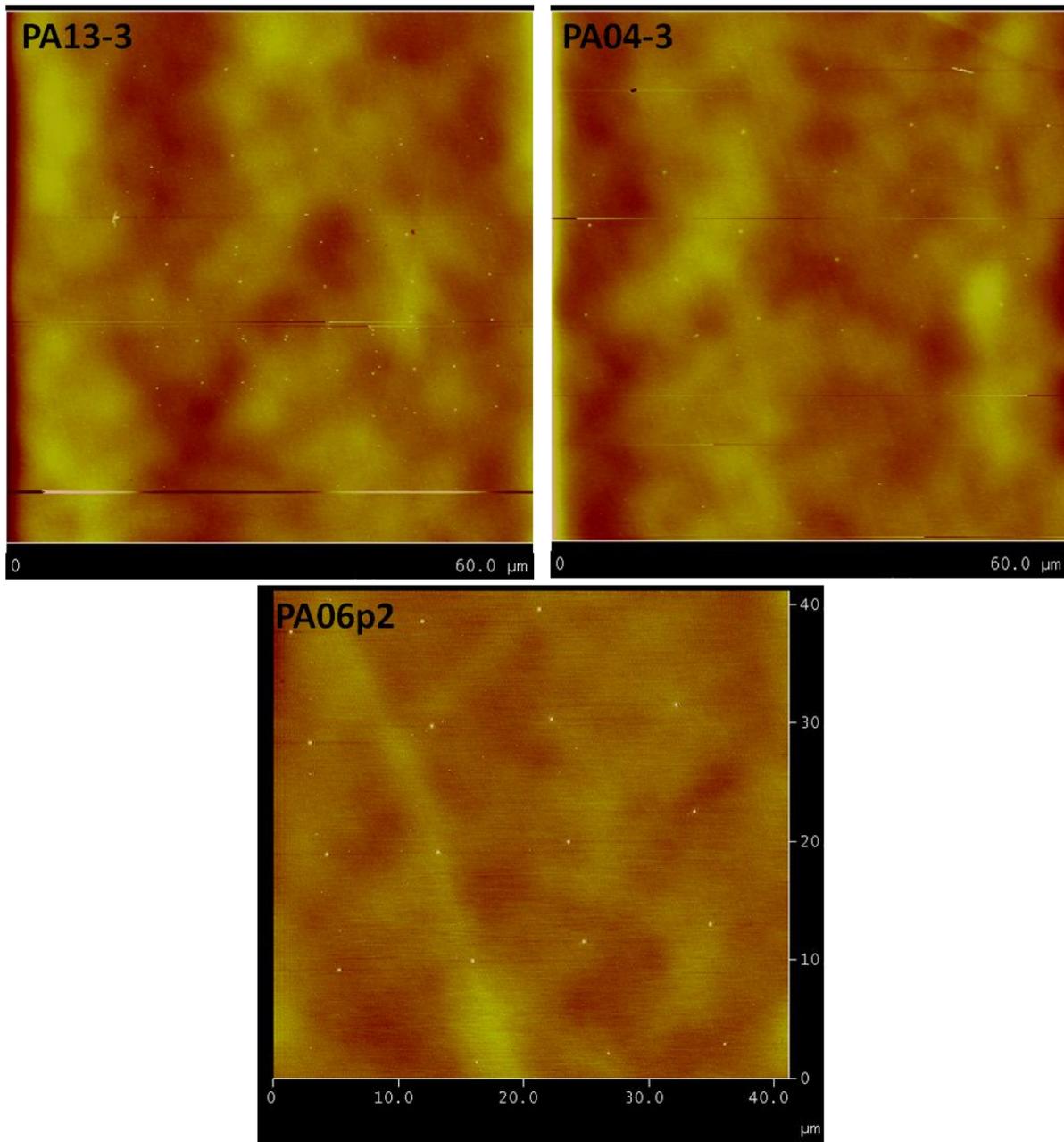


Figure II-55 : Images AFM des réseaux réalisés avec les pointes PA13, PA04 et PA06.

Sur la Figure II-56 ci-après, le réseau PA06p2-d2-9 apparaît nettement, les gouttes de ce réseau ont été mesurées à 5,61 microns de diamètre, or sur cette image AFM la taille des agrégats ne dépasse jamais les 800 nm de diamètre. Ce constat est le même sur tous les réseaux que nous avons pu observer à l'AFM. Le soluté n'est donc pas réparti de manière aléatoire sur la surface initiale de la goutte déposée, comme c'était le cas pour les nanoparticules de polystyrène, mais tout est rassemblé au centre de la goutte. Ceci est cohérent avec le fait que lors de l'évaporation on observe une diminution de l'aire de la goutte, ce qui correspond à un mode d'évaporation à angle de contact constant²³.

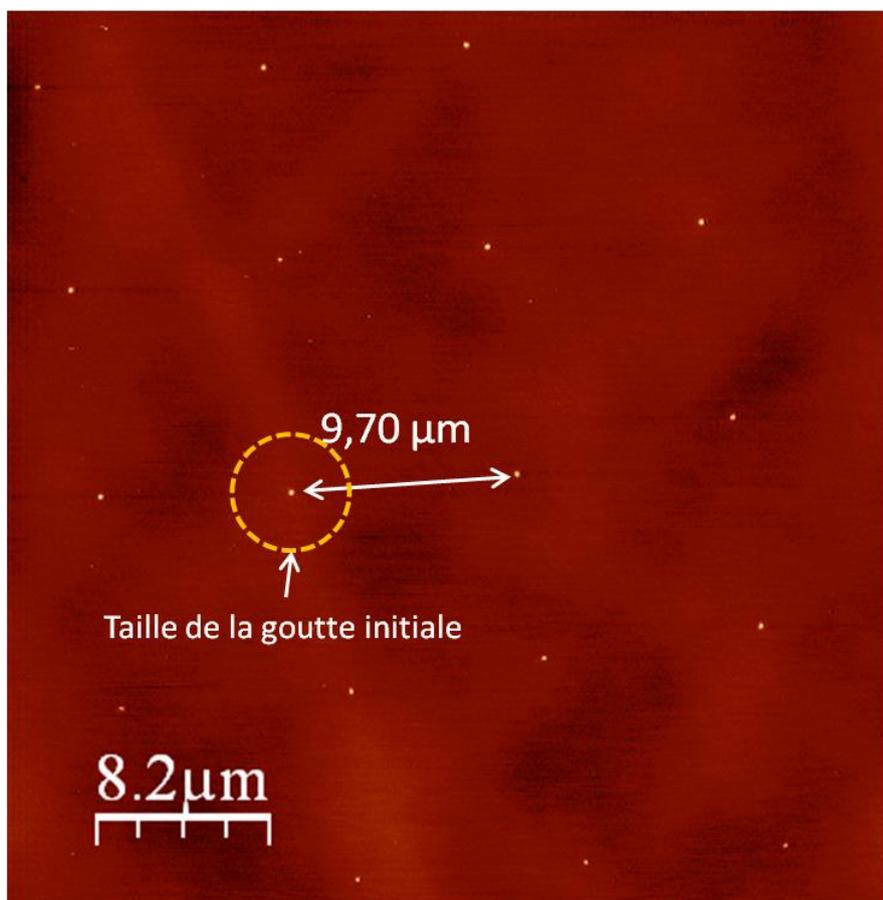


Figure II-56 : Image AFM du réseau PA06pf-d2-9 et mesure de la distance entre deux spots du réseau.

La goutte diminue de taille en gardant un angle de contact constant et finit par rassembler tout le soluté en son centre. Ce n'est pas le cas pour le mode d'évaporation à rayon constant, observé habituellement sur les surfaces hydrophiles, pour lequel l'aire de la goutte reste invariant alors que l'angle de contact décroît¹²². Ce mode d'évaporation donne lieu au phénomène bien connu de « tache de café » qui concentre le dépôt sur la périphérie de la goutte initiale²². Pour obtenir ce mode, il est nécessaire que la ligne de contact soit ancrée sur la surface, ce qui peut être obtenu sur des surfaces très hydrophiles, ou bien lorsque le soluté est suffisamment concentré pour s'accumuler à la ligne de contact et la retenir. Aucune de ces conditions n'est vérifiée dans nos expériences ce qui explique l'observation de résidus concentrés au centre de la goutte.

Même s'il permet de réaliser des dépôts de tailles réduites, ce mode d'évaporation n'est pas optimal dans le but de déposer des nanoparticules en un point donné d'une surface comme par exemple sur la partie active d'un nanocomposant comme il est envisagé dans le cadre de ma thèse. En effet, la position précise du dépôt peut varier par rapport à la goutte initiale en fonction de l'homogénéité de la surface qui peut entraîner une évaporation qui n'est pas parfaitement radiale. Ceci apparaît clairement sur la Figure II-57 où on peut voir que les spots ne sont pas parfaitement alignés si on trace une ligne reliant les deux premiers spots de chaque colonne :

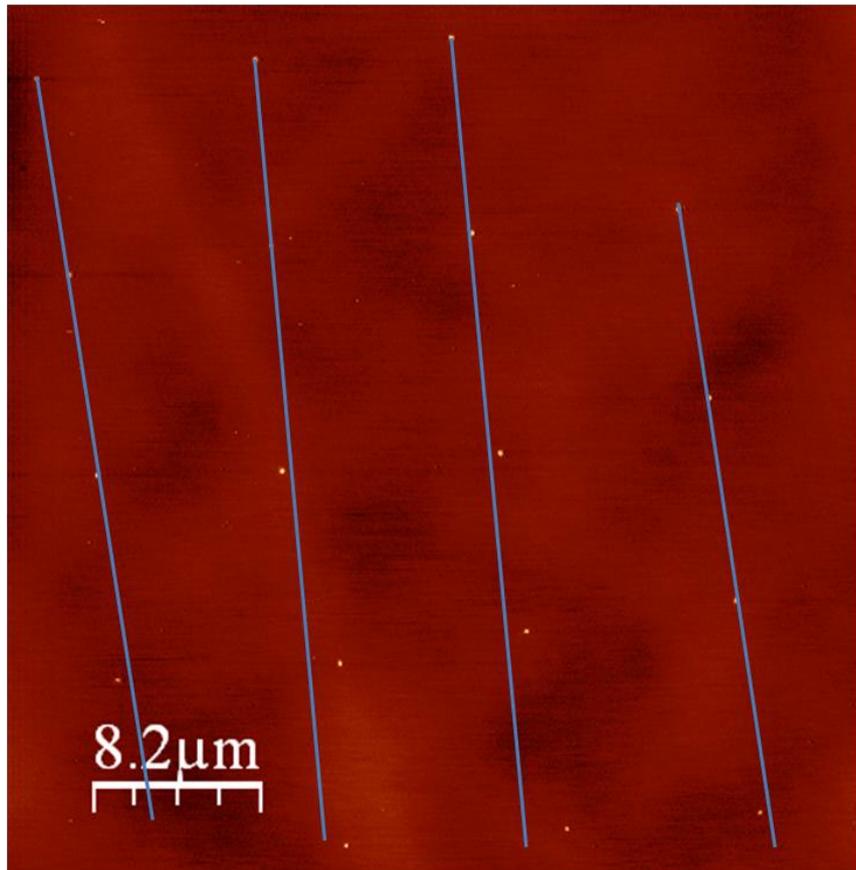


Figure II-57 : Image AFM et tracé de ligne aligné sur les deux premiers spots de chaque colonnes.

Afin de vérifier la taille des spots obtenus et la corrélérer à la taille de la goutte initiale ainsi qu'à la concentration en particules, nous avons mesuré la hauteur des spots en fonction du diamètre de la goutte initiale. Nous avons choisi la hauteur pour les spots de particules car la mesure de leur diamètre à l'AFM peut donner lieu à d'importants artéfacts dus à la pointe. Pour les gouttes initiales le diamètre est la seule valeur mesurable.

Il est possible de comparer les hauteurs des amas avec le diamètre des gouttes initiales pour une même solution, ce qui donne la courbe suivante :

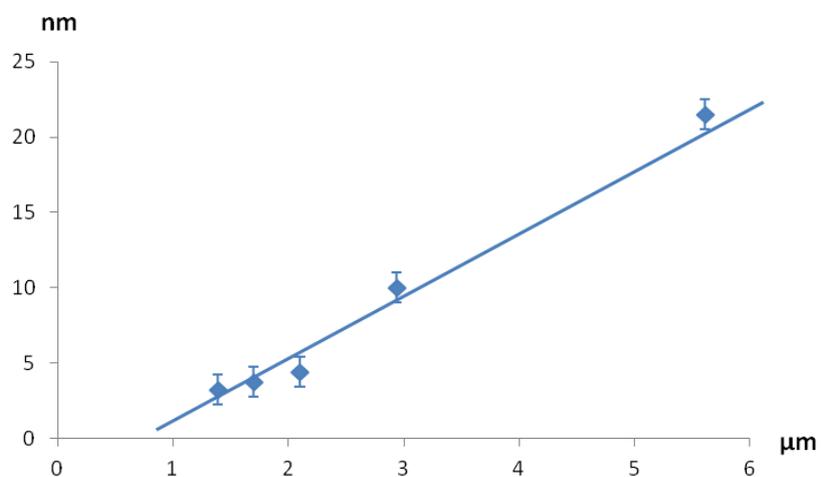


Figure II-58 : Evolution de la hauteur des objets en fonction du diamètre de gouttes pour PA04-3 et PA06pf-d2.

On constate sur la Figure II-58 que l'évolution de la hauteur des amas en fonction du volume de goutte initial est approximativement linéaire. Ce qui paraît cohérent pour le dépôt d'une solution homogène. En effet, comme les dépôts sont effectués sur un même substrat, l'angle de contact du liquide sur la surface est le même pour toutes les gouttes. Leur diamètre est donc proportionnel à $V_{goutte}^{1/3}$. De même, si on fait l'hypothèse que ceci reste valable en toute fin d'évaporation, la hauteur du dépôt varie également comme $V_{dépôt}^{1/3}$. Comme la concentration de la solution déposée est identique, il est normal d'obtenir une relation linéaire entre la hauteur du spot et le diamètre de la goutte.

Toutefois, si cette évolution paraît cohérente, les hauteurs sont trop faibles si l'on compare à celles des nanoparticules utilisées (12-15 nm). Les spots observés seraient alors plutôt composés de germes présents en solution observés sur les images TEM (Figure II-59) et par *DLS*.

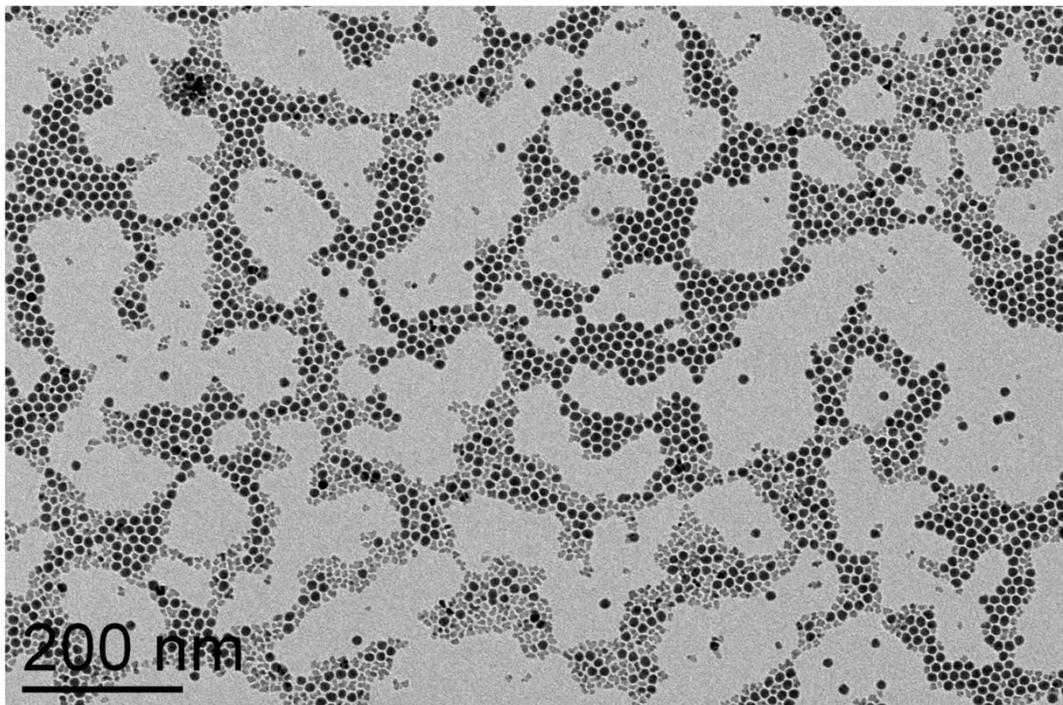


Figure II-59 : Image TEM de particules de FeCo.

Ceci impliquerait que les amas de nanoparticules sont trop importants pour traverser le canal de la pointe. Même le dépôt donnant une hauteur de 25 nm n'est probablement pas constitué de nanoparticules mais plutôt de germes et de matière organique. En effet, l'image en phase ne montre pas de structures correspondant à des nanoparticules, comme celles observées sur les nanoparticules de polystyrène (Figure II-26), dont les dimensions pourraient correspondre à un amas de nanoparticules.

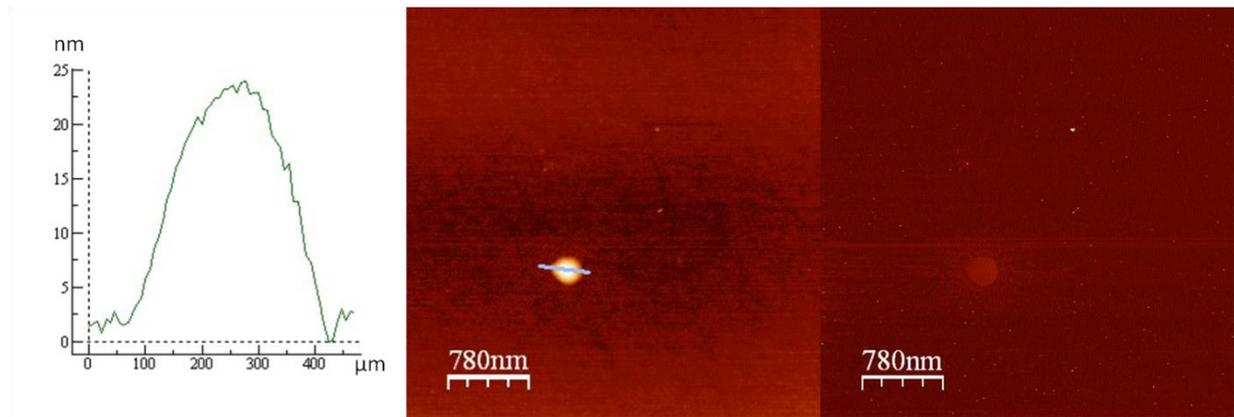


Figure II-60 : Images de topographie et de phase et mesure de la hauteur d'un spot su réseau PA06pf-d2-9.

Les images AFM d'un spot du réseau ne montrent pas la présence de nanoparticules, il semblerait que les dépôts soient constitués de matière organique. Pour vérifier que les objets retrouvés ne contiennent pas de nanoparticules nous avons observé différents réseaux au MEB. Les images prises des spots des réseaux denses ne montrent aucune nanoparticule, seule la première goutte du réseau PA04-3-4 a permis d'en observer (Figure II-61) :

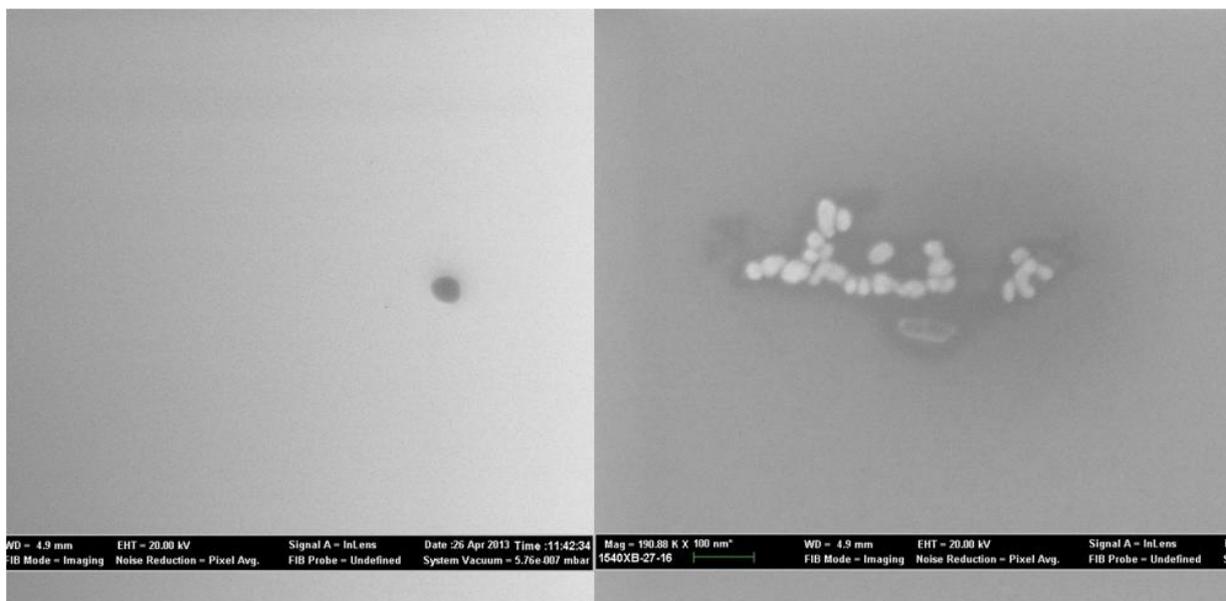


Figure II-61 : Images MEB de spots du réseau PA04-3-4, à gauche image d'un spot du réseau, à droite image du premier spot.

Sur l'image de gauche se trouve une image MEB d'un spot du réseau, où on ne distingue pas de nanoparticules. Sur l'image de droite se trouve l'image MEB de la première goutte du réseau, dont la taille initiale est plus importante que celle des autres. Contrairement à la première image on distingue des nanoparticules. Cependant la taille de chaque objet blanc est comprise entre 20 nm et 70 nm et leur forme est plutôt allongée. Les nanoparticules déposées étant des sphères de 15 nm, les objets observés correspondent à des assemblages de nanoparticules. Or il est impossible de distinguer les limites entre nanoparticules sur cette image, sûrement à cause de la présence de matière organique, faussant la mise au point. Cette supposition nous laisse penser que pour des germes de l'ordre de 3 nm, la présence de matière organique empêche de les observer. Il est donc probable qu'il n'y ait pas seulement de la matière organique dans les dépôts, mais aussi la présence

de germes. Pour ce qui est de la présence de nanoparticules dans les spots c'est seulement dans la première goutte du réseau PA04-3-4 que nous en avons détecté, ce qui confirme l'absence de nanoparticules. Ceci est cohérent avec les mesures *DLS* qui démontrent que, rapidement après la sonication, les nanoparticules sont sous forme d'amas en solution, ces amas étant suffisamment gros pour ne pas traverser le canal de la pointe. Les tailles des germes étant faibles, leur interaction magnétique l'est aussi, les ultrasons suffisent donc à les disperser alors ils se déposent avec la matière organique tel que les ligands en excès de la solution avec le solvant. Bien que les particules de cobalt aient montré une meilleure dispersion dans le DBPh que les particules de FeCo, nous n'avons pas pu effectuer de dépôts avec le D3000 car nous n'avions plus de particules de cobalt.

Partie C Conclusion

Dans le cadre de ma thèse, nous avons testé le potentiel de la méthode NADIS pour déposer des nanoparticules sur une surface. Il avait été démontré auparavant que cette méthode était efficace pour déposer de petites molécules ou des objets biologiques tels que des protéines en utilisant le glycérol ou des mélanges glycérol-eau comme solvant.

Nous avons dans un premier temps, choisi des nanoparticules qui pouvaient se déposer en utilisant les protocoles établis dans des études précédentes. Il s'est révélé que le dépôt de nanoparticules de polystyrène (solubles dans le glycérol) avec NADIS fonctionne très bien. Un choix judicieux de la pointe de dépôt, et plus particulièrement du diamètre du nanocanal, permet de définir la taille des gouttes déposées et ainsi le nombre de nanoparticules par spot. Nous avons ainsi mis en évidence des distributions statistiques de particules pouvant être de l'ordre de la centaine ou de la dizaine de particules par spot. En testant les limites ultimes de la méthode, nous avons également mis en évidence un effet non anticipé puisqu'il nous a été possible de déposer, de façon reproductible, des réseaux d'une centaine de spots contenant chacun une (ou une paire de) particules individuelles. Ce résultat est intéressant dans la mesure où il permet de s'affranchir de caractère statistique attendu pour les dépôts. Cette étude a permis de démontrer l'intérêt de la méthode NADIS pour le dépôt de nanoparticules. Les résultats obtenus constituent une amélioration par rapport à l'état de l'art des méthodes de dépôt direct par microscopie à champ proche puisqu'un dépôt reproductible de particules isolées n'a pas été démontré auparavant.

Cependant, il en a été différemment pour des particules magnétiques, puisque nous ne sommes pas arrivés à obtenir des dépôts de particules de cobalt ou de fer-cobalt. Les problèmes rencontrés ont été de deux types :

- Nous n'avons pas trouvé de solvant organique peu ou non polaire avec des propriétés compatibles avec l'utilisation de NADIS. Le solvant utilisé a été le dibutylphthalate, puisqu'il est impossible de disperser ces nanoparticules dans du glycérol, solvant de référence jusqu'ici. Or les tailles minimum de gouttes obtenues sont trop importantes pour pouvoir déposer une seule nanoparticule localisée. En effet, malgré les modifications des temps de contact, hauteur pointe-surface, et localisation du dépôt initial dans les programmes Labview, nous ne sommes pas arrivés à descendre en dessous du micron. Ceci est dû à la trop grande mouillabilité du DBPh, sa tension de surface étant faible comparée à celle du glycérol. Les traitements pour rendre les surfaces hydrophobes ont une efficacité limitée,

comme le confirment les angles de contacts mesurés sur différentes surfaces. De plus, il n'est pas possible d'obtenir des gouttes de tailles sensiblement plus basses en diminuant la taille d'ouverture des pointes, celles utilisées étant déjà très faible.

- En plus des problèmes liés à la taille limite des gouttes, seuls les germes de fer-cobalt de 3 nm de diamètre, et donc peu magnétiques, ont pu être déposés par NADIS. La trop forte interaction magnétique des particules entre-elles forme des amas comme supposé avec les mesures *DLS*. Or, ces amas sont probablement trop volumineux pour traverser le canal de la pointe. Il n'est donc pas possible avec NADIS de déposer des particules mal dispersées en solution. C'est la raison pour laquelle l'électrospray devrait être une bonne technique de dépôt de nanoparticules magnétiques, puisque celles-ci obtiennent des charges électriques susceptibles de vaincre l'interaction magnétique pendant le dépôt par répulsion coulombienne.

L'utilisation d'un solvant ayant une tension de surface trop faible et ne dispersant pas suffisamment les particules est le problème principal de cette étude. Il est possible qu'en opérant à un changement de ligands des particules on puisse les disperser efficacement dans un solvant adéquat. En effet, les ligands des particules utilisées sont des amines à longues chaînes (seize carbone). Cette longueur de chaîne rend les particules non solubles en milieu polaire comme le glycérol. En remplaçant ces amines à longues chaînes par des amines à chaînes plus courtes (comme l'hexaméthylènediamine), il est sûrement possible de les disperser dans du glycérol. Malheureusement le temps nous a manqué pour réaliser ces expériences.

L'échec de dépôt de nos particules d'intérêt montre les limites de NADIS. Si cette technique reste plus flexible que celles présentées dans l'état de l'art, elle reste fortement dépendante des solvants utilisés. Il est donc quelques fois nécessaire de faire des modifications aux solutions à déposer. Si l'utilisation d'un solvant non volatil est obligatoire, cette condition n'est pas suffisante selon l'expérience menée, les propriétés de mouillage jouant également un rôle primordial.

Chapitre III Dépôt de nanoparticules magnétiques par électrospray

Partie A Fonctionnement d'un électrospray

III.A.1 Introduction

Comme expliqué dans l'état de l'art, l'électrospray est une technique qui permet de vaporiser une solution conductrice et polaire sous forme de gouttes micrométriques multichargées et monodisperses. Pour ce faire un fort champ électrique est appliqué à l'extrémité d'un capillaire dans lequel la solution est injectée (cf. Figure III-1).

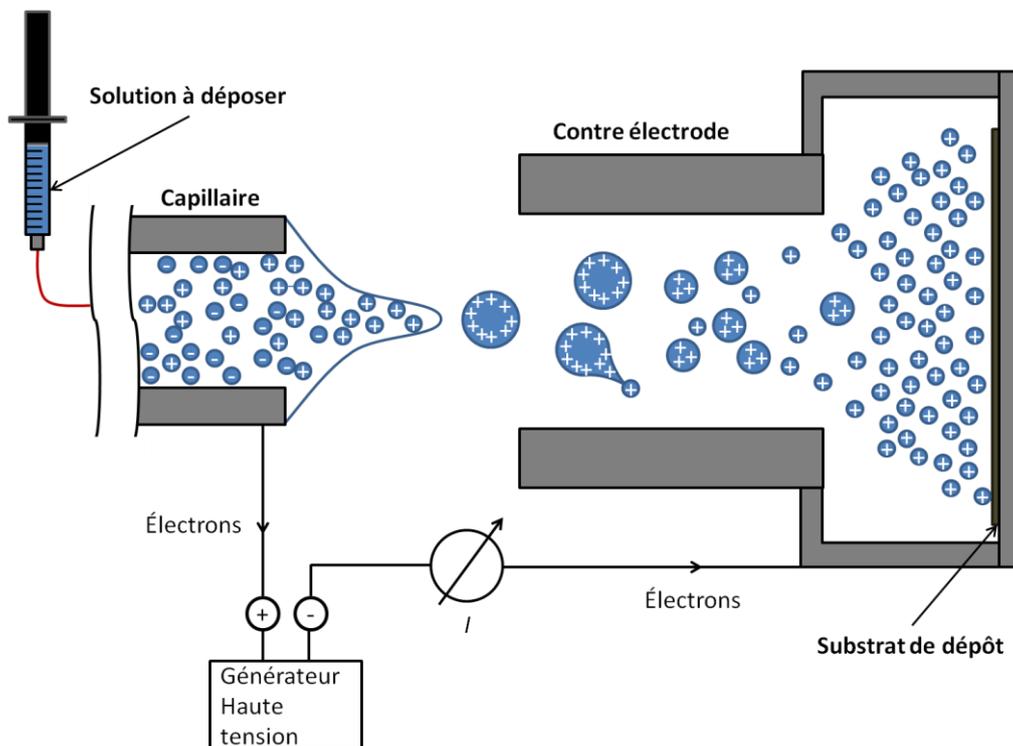


Figure III-1 : Schéma de dépôt par électrospray

Le but de l'électrospray est donc de déposer, in fine, une nanoparticule unique, sur un résonateur à nanotube de carbone. Ainsi pour atteindre cet objectif, il est primordial de connaître tous les mécanismes de fonctionnement de l'électrospray. J'expose alors dans ce qui suit le fonctionnement théorique de l'électrospray ainsi que les deux modèles de formation de molécules et/ou particules uniques chargées, l'IEM et le CRM.

III.A.2 Fonctionnement de l'électrospray

III.A.2.1 Formation du cône de Taylor

III.A.2.1.1 Différents modes de jet

Comme je l'ai déjà expliqué, l'électro-vaporisation d'un liquide s'effectue grâce à l'application d'une forte tension entre deux électrodes dont l'une est constituée d'un capillaire très fin, sur un solvant polaire et conducteur injecté à débit constant.

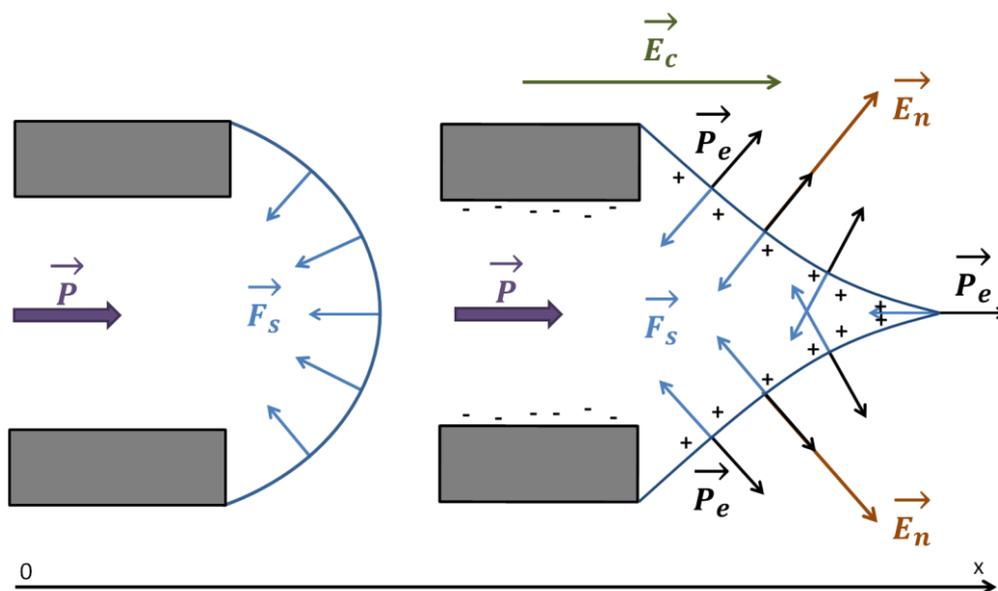


Figure III-2: Principe de formation d'un cône de Taylor.

Si on applique une pression sur une solution à l'intérieur d'un capillaire, il se forme une goutte sphérique à la sortie du capillaire. En effet, la tension de surface du liquide qui tend à minimiser la surface de la goutte crée une force \vec{F}_s vers l'intérieur du capillaire s'opposant à la pression \vec{P} appliquée en entrée du capillaire (cf. Figure III-2 gauche). Sous l'action d'un champ électrique \vec{E}_c orienté selon les x positifs, les charges contenues dans la solution conductrice et/ou polaire sont séparées (cf. Figure III-2 droite). Les charges négatives se concentrent en surface du capillaire et les charges positives se concentrent en surface de la goutte. La situation s'inverse pour un champ électrique négatif. Cette accumulation de charges en surface de la goutte induit un champ électrique normal à la surface \vec{E}_n et donc une pression électrostatique \vec{P}_e qui tend à augmenter la surface de la goutte (la goutte s'étire). La pression électrostatique se met en équilibre avec la tension de surface et la pression imposée en entrée du capillaire. A l'équilibre la goutte est déformée et en fonction des valeurs de la pression, de la tension de surface et du champ électrique appliqué, elle prend différentes formes. Si la pression et/ou le champ électrique sont trop grands l'équilibre devient instable et des gouttes de liquide ou un jet de liquide sont émis. Les modes d'émissions de liquide sont les suivants^{74,123} :

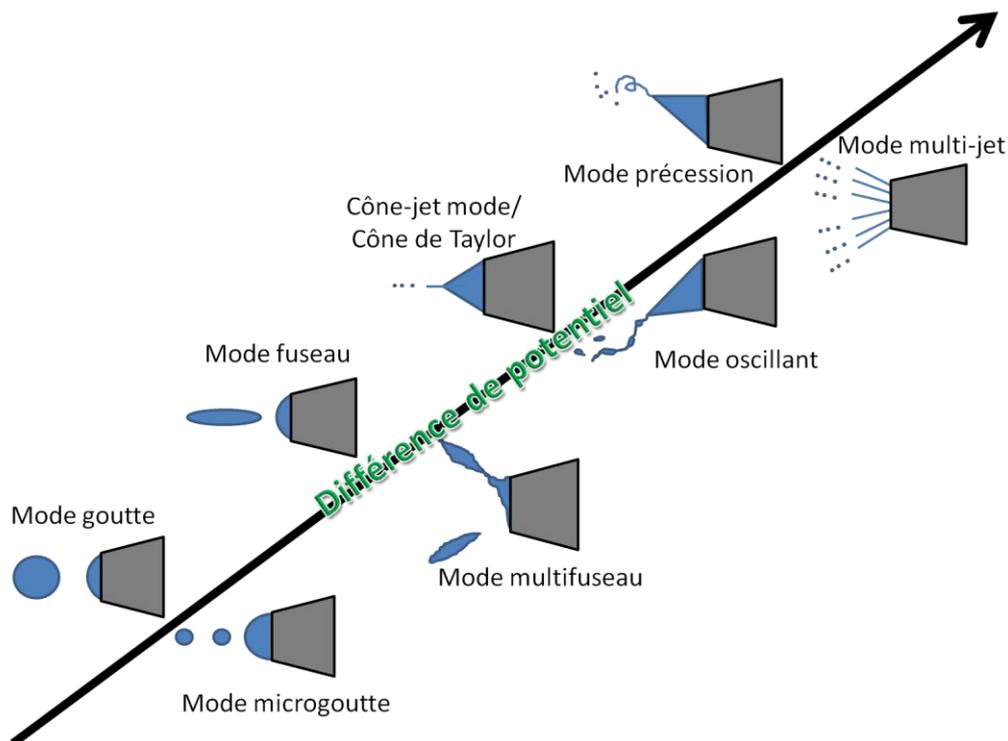


Figure III-3 : Modes d'éjection en fonction de la différence de potentiel.

Comme dit précédemment ces différents modes sont obtenus en fonction de divers paramètres que nous pouvons séparer en deux catégories :

- Les paramètres intrinsèques au solvant : sa viscosité, sa conductivité, sa polarité.
- Les paramètres énergétiques à apporter au système : mécanique, cinétique, électrique ou bien thermique.

Dans notre cas, nous contrôlons uniquement les énergies mécanique (débit de la solution) et électrique (la haute tension). C'est le jeu de ces deux énergies qui influe sur l'apparition d'un mode donné. En faisant varier la tension de 0 à plusieurs kV, tout en gardant le même solvant et un débit constant, le jet passe par différents modes : Goutte, Microgoutte, Fuseau, Multi-fuseau, Cône-jet ou cône de Taylor, Oscillant, Précession, et enfin Multi-jet (cf. Figure III-3).

L'utilisation optimale d'un électrospray pour aboutir à un dépôt de NPs uniques localisées, est le mode cône-jet, ou cône de Taylor⁷³. En effet, si on prend en compte les modes Goutte, Microgoutte, Fuseau et Multi-fuseau, la taille de gouttes en sortie du capillaire est trop importante, ce qui implique un dépôt d'amas de nanoparticules⁷⁴. Ces modes ne sont donc pas adaptés au dépôt d'une nanoparticule unique. Les modes Oscillant et Précession, sont peu stables et forment des gouttes de tailles poly-disperses. De plus, leur localisation sur l'échantillon n'est pas précise, ces deux modes ne sont pas intéressants dans notre cas. Pour le multi-jet, si la taille des gouttes est stable, tous les jets ne pénétreront pas dans l'enceinte (cf. Figure III-1), une quantité importante de nanoparticules sera donc perdue et il sera impossible de mener une étude rigoureuse de la quantité de nanoparticules déposées en fonction de la concentration de la solution.

III.A.2.1.2 Conditions d'obtention d'un cône de Taylor

Pour obtenir le mode cône-jet, le dépôt doit être effectué avec les paramètres permettant la formation d'un cône de Taylor. Il faut une énergie suffisante pour éjecter la solution du capillaire de sortie, et former le cône. L'énergie permettant la formation du cône est apportée par le champ électrique \vec{E}_c appliqué au capillaire qui contrebalance la tension de surface γ du liquide. Le champ électrique d'apparition du cône de Taylor E_0 peut être calculé par l'équation (III.1) suivante¹²⁴ :

$$E_0 = \sqrt{\frac{2\gamma \cos 49,3^\circ}{\epsilon_0 r_c}} \quad (\text{III.1})$$

Où ϵ_0 est la permittivité du vide, r_c le rayon du capillaire de sortie, et $49,3^\circ$ l'angle du cône de Taylor^{125,126}. E_0 s'exprime en V/m.

Nous pouvons déterminer la tension seuil à appliquer afin de former un cône de Taylor, pour cela on utilise l'expression du champ électrique E_c créé au bout d'une pointe de rayon r_c ¹²⁷ dans l'équation (III.2) :

$$E_c = \frac{2V_c}{\left[r_c \ln \left(\frac{4d}{r_c} \right) \right]} \quad (\text{III.2})$$

V_c étant la tension appliquée, et d la distance entre le capillaire, et la contre-électrode. Si E_c est supérieur ou égal à E_0 , un cône de Taylor se forme et la solution est éjectée du capillaire⁷⁴.

Cette estimation du champ électrique nécessaire à la formation du cône est effectuée sans prendre en compte le flux de liquide sortant du capillaire ainsi que le courant électrique apparaissant lors de l'émission des particules chargées. La prise en compte de ces paramètres a donné lieu à divers travaux^{74,128-130} qui ont permis d'établir un ensemble de loi nommées lois d'échelles, ou « Scaling Laws », décrivant la formation du cône, du jet et des gouttes. Cependant, selon ces travaux, il est clair que la tension minimum à appliquer correspond à la tension nécessaire à la formation d'un cône de Taylor sans débit V_0 .

III.A.2.1.3 Formation du cône jet mode et lois d'échelles

Blades et al. (1991)¹³¹ expliquent que les charges positives accumulées en surface vont être fortement attirées vers la contre électrode. Elles finissent par être expulsées du cône par répulsion coulombienne à cause d'une trop grande concentration au niveau de l'apex. Pour compenser cette perte de charges au niveau de l'apex, un champ électrique tangentiel \vec{E}_t apparaît et induit un courant de conduction au sein du liquide. En plus du courant de conduction, le champ électrique tangentiel induit une force sur la surface du cône, créant un courant de convection C_q en surface du cône partant du capillaire vers l'apex ce qui étire le cône et finit par former un jet.

Migration des charges en surface du cône:
 - Forte concentration au niveau de l'apex

Expulsion des charges:
 - Compensation par déplacement des charges
 - Apparition d'un champ électrique tangentiel
 - Déformation du cône et formation d'un jet

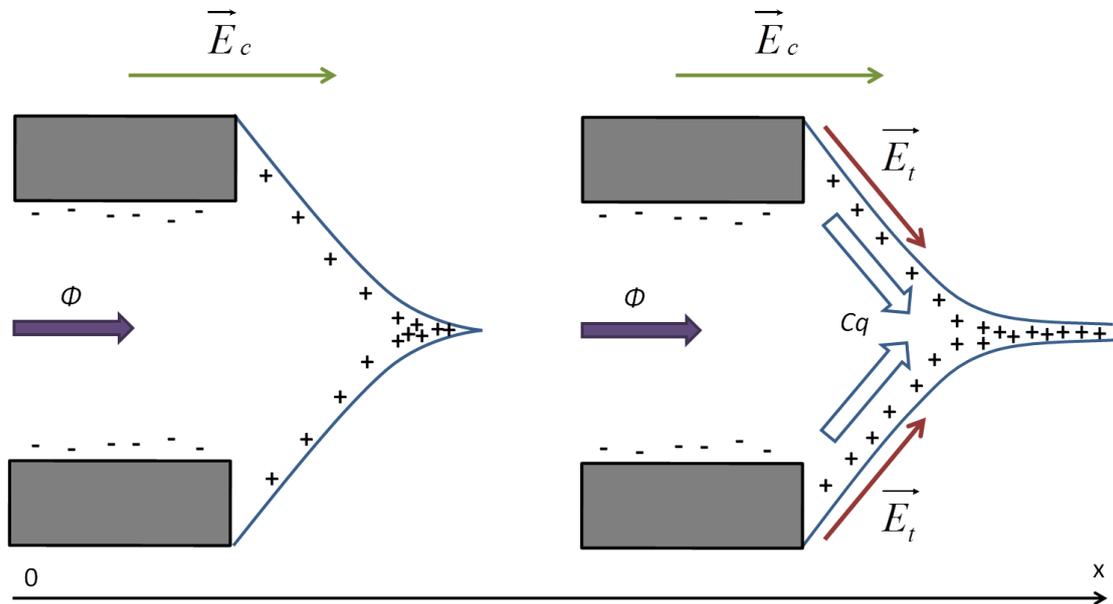


Figure III-4 : formation du jet.

L'expulsion des charges au niveau de l'apex se fait lorsque les répulsions coulombiennes entre les charges surpassent les forces cohésives dues à la tension de surface^{132,133}. La charge maximum qu'une goutte de diamètre D peut stocker avant explosion coulombienne est appelée limite de Rayleigh. Elle est notée q_R et est déterminée par l'équation (III.3) suivante¹³⁴ :

$$q_R = 2\pi \times \sqrt{2\varepsilon_0\gamma D^3} \quad \text{(III.3)}$$

Les charges électriques à l'origine de la formation du cône peuvent avoir différentes origines. Quel que soit le type de solvant utilisé, polaire, conducteur ou non, une partie des charges se forme par oxydation du métal formant le capillaire (réduction dans le cas d'un champ électrique négatif). Dans le cas de solvants polaires peu conducteurs une partie des charges peut provenir de la dissolution d'ions issus de l'atmosphère, comme la dissolution du CO_2 dans l'eau formant un acide carboxylique¹³⁵. Dans le cas d'une solution conductrice, contenant un électrolyte simple, les charges proviennent essentiellement de l'électrolyte. D'ailleurs la formation d'un jet sera plus efficace en utilisant un électrolyte dans la solution ce qui assurera la présence de charges en grande quantité¹³⁶. Ainsi pour une solution peu conductrice il est possible d'ajouter des espèces ioniques comme des sels (par exemple Na^+Cl^-), où les ions seront les porteurs de charges. Il est aussi possible d'utiliser de petites molécules ayant des groupements actifs pouvant se charger sous champ électrique tels que :

- des groupements carboxyle (R-COOH), thiol (R-SH) ou encore alcool (R-OH) pouvant se charger négativement
- des groupements amine (R-NH_2), la guanidine ou l'imidazole pouvant se charger positivement

En résumé, on peut considérer que l'électrospray se comporte comme une cellule d'oxydoréduction, une oxydation ayant lieu dans le capillaire où les charges négatives sont attirées, et une réduction au niveau de la contre électrode, les charges positives y étant attirées^{131,135} (pour un champ électrique négatif, l'oxydation se fait sur la contre électrode et la réduction au niveau du capillaire).

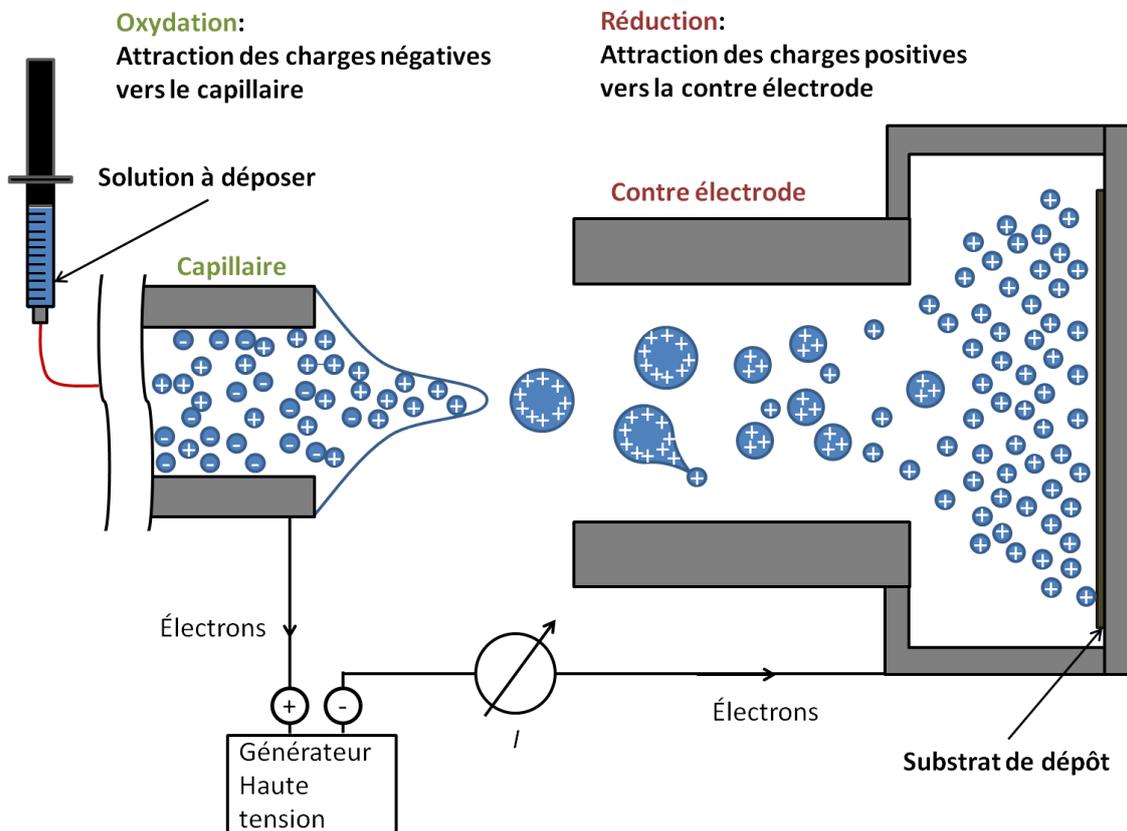


Figure III-5 : Schéma d'une cellule d'oxydoréduction¹³¹.

Gañàn-Calvo et al. (1997)¹²⁸ expliquent que le phénomène d'oxydoréduction est possible grâce au courant total I , qui apparaît pour compenser la séparation des ions positifs et négatifs, induisant un excès de charges positives dans la région du cône de Taylor. Gañàn-Calvo ainsi que Maio et al.^{128,137}, montrent que la formation du jet du cône de Taylor dépend de trois relations formant les lois d'échelle. Ces lois d'échelle déterminent la valeur du diamètre de la première goutte D et du courant I en fonction du débit ϕ et des paramètres de la solution. Ces relations dépendent elles même d'une variable, nommée G , qui gouverne le processus d'accélération du spray et par conséquent son courant. Cette variable est directement reliée à la viscosité μ , et à la conductivité de la solution K . Ce sont donc les principaux facteurs de la formation d'un cône, puisqu'il en résulte :

- La forme du cône
- La forme du jet
- Le courant électrique
- La taille de gouttes

G est une variable sans dimension donné par l'équation (III.4) ci-après:

$$G = \sqrt[3]{\frac{\gamma^3 \epsilon_0^2}{\mu^3 K^2 \phi}} \quad (\text{III.4})$$

En fonction de la valeur de G deux domaines distincts apparaissent. Pour le domaine $G < 1$, qui correspond à une solution à forte viscosité et forte conductivité, les lois d'échelle prennent la forme suivante:

$$- \quad \frac{D}{D_0} = 1.6(\epsilon_r - 1)^{1/6} \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/3} - (\epsilon_r - 1)^{1/3} \quad (\text{III.5})$$

$$- \quad \text{et} \quad \frac{I}{I_0} = \frac{6.2}{(\epsilon_r - 1)^{1/4}} \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

Avec ϵ_r la permittivité relative du liquide.

Pour le domaine $G > 1$, qui correspond à une solution à faible viscosité et faible conductivité, les lois d'échelle deviennent :

$$- \quad \frac{D}{D_0} = 1.2 \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/2} - 0.3 \quad (\text{III.7})$$

$$- \quad \text{et} \quad \frac{I}{I_0} = 11 \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/4} - 5 \quad (\text{III.8})$$

I_0, D_0 correspondent respectivement au courant et au diamètre de goutte au débit minimum, et ϕ_0 est le paramètre relatif au débit minimum $\phi_{\min} \sim \phi_0(\epsilon_r - 1)^{1/2}$.

I_0, D_0 et ϕ_0 s'expriment de la façon suivante :

$$I_0 = \left(\frac{\epsilon_0 \gamma^2}{\rho}\right)^{1/2}, \quad D_0 = \left(\frac{\epsilon_0^2 \gamma}{\rho K^2}\right)^{1/3} \quad \text{et} \quad \phi_0 = \left(\frac{\epsilon_0 \gamma}{\rho K}\right)$$

Avec ρ la densité volumique du liquide. La charge de la première goutte se situe entre 50% et 80% de la limite de Rayleigh^{128,135}:

$$0.5 \left(\sqrt{64\pi^2 \epsilon_0 \gamma D^3}\right) < q < 0.8 \left(\sqrt{64\pi^2 \epsilon_0 \gamma D^3}\right) \quad (\text{III.9})$$

Les lois d'échelle mettent en évidence qu'un des paramètres clefs de la formation du cône de Taylor est la conductivité. Ceci a aussi été mis en évidence expérimentalement par Cloupeau et Prunet-Foch¹³⁸. Pour la plupart des solvants purs la conductivité est faible. Par exemple, la conductivité électrique du chloroforme pur est de l'ordre de 10^{-10} S.cm⁻¹ d'après Fang et Zhang¹³⁹. Une

conductivité minimum est nécessaire pour le transport des charges et l'apparition d'un courant, à l'inverse une conductivité trop forte empêchera la formation d'une différence de potentiel suffisante entre la base du cône et l'apex, il n'en résultera pas un champ électrique tangentiel suffisant et le jet ne pourra pas se former. Cloupeau et Prunet-Foch¹³⁸, Mutoh¹⁴⁰, Smith¹²⁴, Jaworek⁷⁴ ont déterminé la limite basse de conductivité à 10^{-11} S/m et la limite haute à 1 S/m. Comme précisé précédemment, la conductivité d'un solvant peut être modifiée par la présence d'un électrolyte. Ikonomu et Blades (1987)¹⁴¹ ont évalué la gamme de concentration d'un électrolyte dans laquelle l'apparition d'un courant est possible, et donc la formation d'un cône de Taylor. Ces limites vont de 10^{-5} mol/L, à 10^{-2} mol/L¹⁴².

La formation du jet dépend donc des trois équations formant les lois d'échelle. Elles déterminent alors le débit minimum de solution, le courant entre les deux électrodes et la taille de la première goutte. Mais elles dépendent elles-mêmes de la solution utilisée : sa tension de surface, sa densité, sa conductivité et sa permittivité relative. L'acteur principal de la formation des gouttes est donc la solution elle-même, ce qui implique qu'il n'est pas forcément possible de faire un dépôt par électrospray avec n'importe quel solvant et n'importe quel soluté.

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, une fois que les gouttes sont formées, elles vont avoir tendance à évacuer la charge accumulée en surface pour pouvoir minimiser leur énergie électrostatique. Il existe deux mécanismes différents d'expulsion des charges, le CRM et l'IEM.

III.A.2.2 Mécanismes d'expulsion des charges

III.A.2.2.1 The Ion evaporation model « IEM »

Le mécanisme de l'IEM est le suivant : dans un premier temps la goutte chargée en surface s'évapore pour minimiser son énergie de surface due à la tension superficielle, jusqu'à ce que celle-ci atteigne une densité de charge critique générant un fort champ électrique en surface. Dans un deuxième temps, elle expulse un ion pour abaisser son énergie électrostatique, et ainsi retrouver un état plus stable. Ce mode d'évaporation a été décrit la première fois par Dole⁶² et étudié plus précisément par Iribarne et Thomson⁶³ ainsi que par Fenn¹⁴³. Selon ces différents travaux ce mécanisme a lieu pour des gouttes comportant des ions en solution, dont le diamètre ne dépasse pas 20 nm, avec un ratio diamètre de goutte/charges d'environ 16 nm pour 70 charges.

Ce processus dépend de nombreux paramètres dont l'enthalpie libre de solvatation de l'espèce présente en solution. En effet, ce n'est pas un ion unique qui va être expulsé, mais un cluster comportant l'ion entouré de moins d'une dizaine de molécules de solvant. L'expulsion dépendra alors de la compétition entre son énergie de solvatation et l'énergie électrostatique propre du cluster plus l'énergie électrostatique cluster/goutte. D'après les travaux d'Iribarne⁶³ et de Matthias Wilm¹⁴⁴, on peut représenter l'énergie de l'ensemble goutte-ion en fonction de la distance entre les deux comme suit :

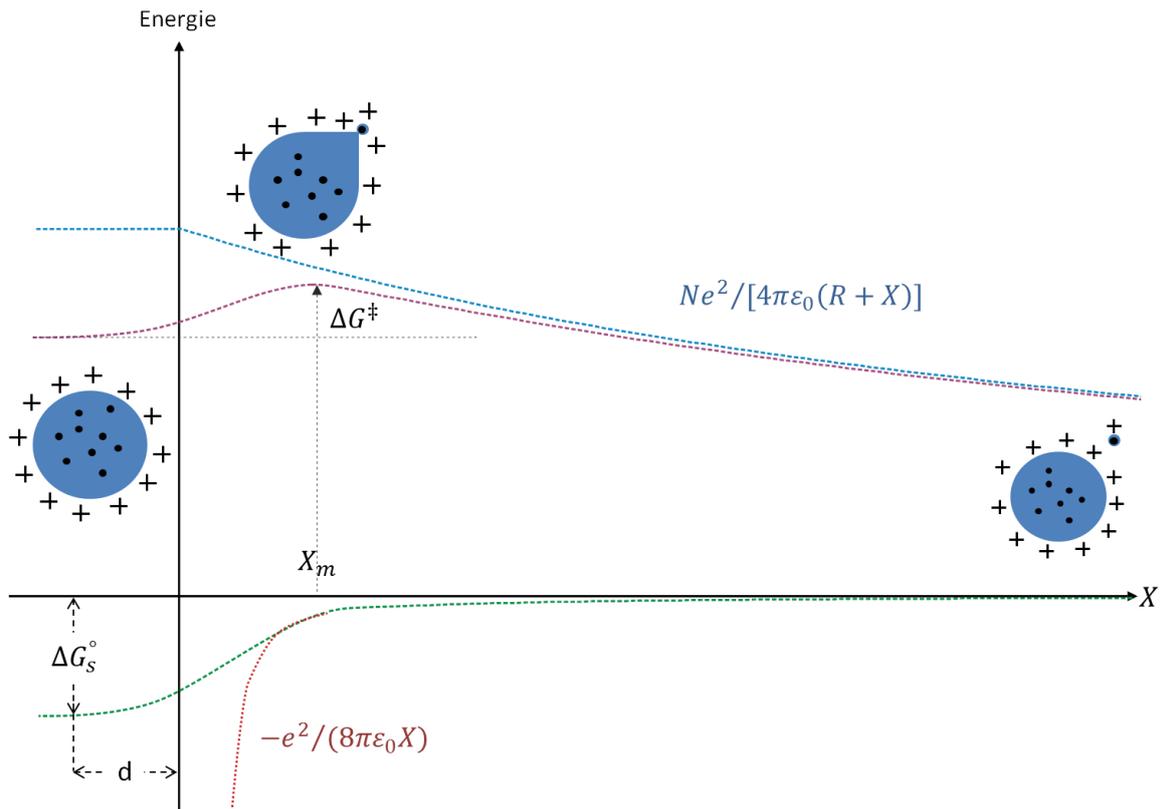


Figure III-6 : Courbe des énergies d'interaction entre un ion et une goutte chargée en fonction de la distance X entre l'ion et la surface de la goutte.

L'énergie totale de l'ensemble goutte-ion est représentée en trait plein violet. Le maximum de la courbe violette correspond à la barrière d'énergie ΔG^\ddagger à franchir pour expulser l'ion. Elle représente le résultat des différentes énergies qui entrent en jeu lors du processus d'expulsion, elles sont :

- L'énergie de solvatation ΔG_s° correspond à l'énergie de l'ion à une distance d'équilibre d sous la surface.
- La courbe en pointillé vert représente l'énergie d'interaction de l'ion avec la goutte non chargée. A une distance grande entre l'ion et la goutte, cette énergie d'interaction tend vers l'énergie d'interaction électrostatique $e^2/8\pi\epsilon_0 X$ (où e est la charge élémentaire) entre un ion et une goutte neutre qui se polarise sous l'influence du champ électrique $e/16\pi\epsilon_0 X^2$ de l'ion. Elle est représentée par la courbe en pointillé rouge.
- La courbe en pointillé bleu correspond à l'énergie électrostatique due à la charge de la goutte, donnée par l'équation $Ne^2/4\pi\epsilon_0(R + X)$, R étant le rayon de la goutte, et N son nombre de charges élémentaires.

Sur la Figure III-6 est représenté les différents états de la goutte lors de l'expulsion de l'ion. On constate que l'énergie totale de l'ensemble goutte-ion est plus faible après expulsion de l'ion. L'énergie de surface a augmenté car la surface de deux éléments est plus grande que la surface de la goutte seule. Mais l'énergie électrostatique a baissé davantage lors de l'expulsion de la goutte. La présence de la barrière d'énergie ΔG^\ddagger impose que le processus d'expulsion d'un ion est un processus

thermiquement activé. Le taux d'expulsion par unité de temps $k_{réaction}$ suit une loi de type Arrhenius (équation (III.10) suivante) :

$$k_{réaction} = \frac{k_B T}{h} \times e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{k_B T}} \quad (III.10)$$

Elle correspond à la constante de vitesse de réaction et dépend de ΔG^\ddagger . Les autres termes sont, k_B la constante de Boltzmann, T la température et h la constante de Planck.

ΔG^\ddagger dépend de la distance, d de l'ion sous la surface (due à la sphère de solvation de l'ion), et de sa position où la barrière énergétique à franchir est maximum, x_m :

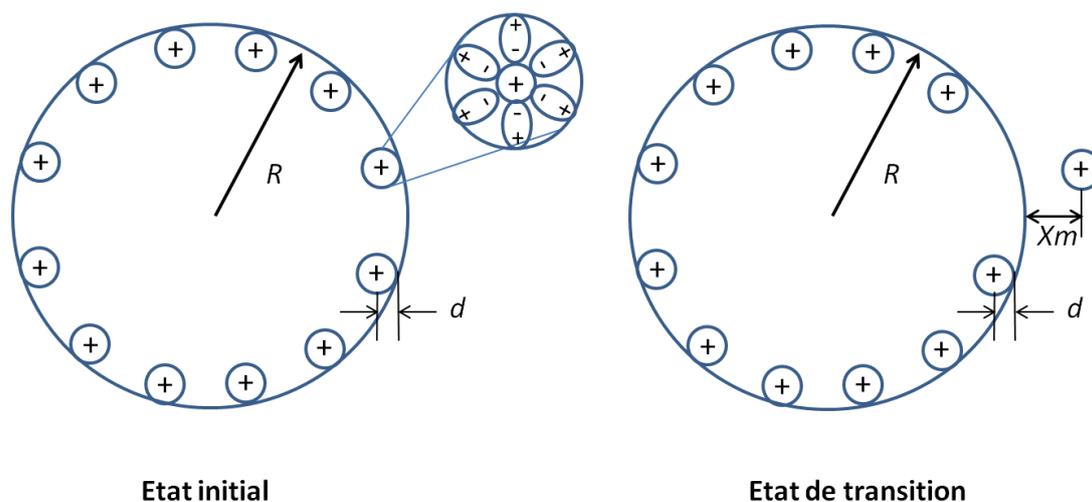


Figure III-7 : évaporation d'un cluster chargé¹³⁵.

ΔG^\ddagger dépend ainsi de l'enthalpie libre de solvation de l'espèce ionique $\Delta G_s^{\circ 63}$:

$$\Delta G^\ddagger = -\Delta G_s^\circ - e^2 \left[\frac{N(x_m + d)}{(R - d)(R + x_m)} + \frac{1}{4x_m} \right] \quad (III.11)$$

ΔG_s° quant à elle dépend de l'enthalpie libre de solution de l'espèce ionique $\Delta G_{s,X^+}^\circ$ et de $\Delta G_{n-1,n}^\circ$ correspondant à la réaction de solvation. Par exemple dans le cas de proton dissout en solution aqueuse : $H^+(H_2O)_{n-1} + H_2O \rightarrow H^+(H_2O)_n$. ΔG^\ddagger dépend aussi de l'enthalpie libre standard de vaporisation ΔG_v° :

$$\Delta G_s^\circ = \Delta G_{s,H^+}^\circ - \left(\sum_1^n \Delta G_{n-1,n}^\circ + n \times \Delta G_v^\circ \right) \quad (III.12)$$

Où n , correspond au nombre de molécules formant le cluster.

L'évaporation est donc liée aux paramètres intrinsèques de l'espèce en solution, lui permettant de s'extraire de la goutte, lorsque la charge électrostatique de surface de celle-ci atteint une valeur critique. L'ion est expulsé entouré de molécules de solvants (cluster chargé) lorsque l'énergie électrostatique entre la goutte chargée et le cluster chargé est supérieure à l'énergie de solvation

de celui-ci. L'énergie de solvatation joue un rôle prépondérant dans ce mécanisme d'éjection ionique, puisque Fenn¹⁴⁵ suppose que la baisse de solubilité d'une espèce, lui permettra de s'extraire de la goutte plus aisément. Il déduit ainsi qu'un film en surface de la goutte, provenant de molécules non solubles, freinera, voir stoppera, l'éjection des ions.

III.A.2.2.2 The Charge residue model « CRM »

Concernant le CRM, contrairement au mécanisme précédent, la goutte ne diminue pas sa charge par l'expulsion d'ion mais en se scindant en plusieurs gouttes, appelées gouttes filles, contenant chacune un pourcentage de la charge de la goutte mère. Le CRM ne se passe pas dans les mêmes conditions que l'IEM. Contrairement à ce dernier il a lieu lorsque les gouttes possèdent des diamètres de l'ordre du micron. De plus l'expulsion de gouttes filles n'apparaît que lorsque la charge de la goutte atteint la limite de Rayleigh q_R ^{146,147}. En effet, lorsque la charge des gouttes atteint q_R , celles-ci ne sont plus dans un équilibre stable, et elles doivent alors évacuer leurs charges.

La limite de Rayleigh a été définie en comparant les énergies électrostatique et surfacique d'une sphère. Soit l'énergie électrostatique d'une goutte considérée comme parfaitement sphérique :

$$E_{el} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R} \quad (\text{III.13})$$

La force électrostatique de répulsion subie par chaque élément de surface est donc :

$$F_{el} = -\frac{dE_{el}}{dR} = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R^2} \quad (\text{III.14})$$

Soit l'énergie surfacique d'une goutte considérée comme parfaitement sphérique :

$$E_s = \gamma 4\pi R^2 \quad (\text{III.15})$$

La tension de surface subie par chaque élément de surface est donc :

$$F_s = -\frac{dE_s}{dR} = \gamma 8\pi R \quad (\text{III.16})$$

Il est ainsi possible de comparer ces deux forces et de déterminer à quel diamètre la force électrostatique est plus importante que la tension de surface :

$$F_{el} > F_s \quad (\text{III.17})$$

Soit :

$$\frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 R^2} > \gamma 8\pi R \quad (\text{III.18})$$

Ce qui donne l'équation (III.19) suivante :

$$D = \sqrt[3]{\frac{q_R^2}{8\pi^2 \varepsilon_0 \gamma}} \quad (\text{III.19})$$

Une fois ce diamètre atteint le mécanisme d'éjection des gouttes va se mettre en place. Il existe deux modes d'éjection des gouttes filles selon la conductivité de la solution¹⁴⁸. Le paramètre clé est la longueur de relaxation de charge $I_e = \left(\frac{\gamma \varepsilon_r^2 \varepsilon_0^2}{\rho K^2}\right)^{\frac{1}{3}}$ ¹⁴⁸. Pour une solution faiblement conductrice, lorsque la taille de la goutte est plus petite que I_e la goutte mère se comporte comme un diélectrique, elle éjecte alors les gouttes filles selon le mode « *rough fission* »^{149,150}. La taille et la charge des gouttes ainsi obtenues ont été déterminées expérimentalement par plusieurs équipes, Taflin, Kebarle et Tang^{135,151,152}, puis affinées par d'autres équipes comme Li¹⁴⁷, en moyenne 2% de la masse et 15% de la charge sont éjectées. Les 2% de masse éjectée le sont par un nombre de gouttes compris entre 2 et 20^{149,150}, leur rayon est compris entre un cinquième et un dixième de la goutte mère. Au contraire, pour des gouttes conductrices, lorsque la taille de la goutte est plus grande que I_e , le mode d'éjection est le mode « *fine fission* », un cône-jet se forme à partir de la goutte mère pour expulser des gouttes filles par centaines, voire par milliers¹⁴⁷. Leur rayon peut être de quelques centièmes du rayon de la goutte mère¹⁵³. La masse éjectée dans ces conditions est très faible, inférieure à 0,03% de la masse de la goutte mère¹⁴⁷.

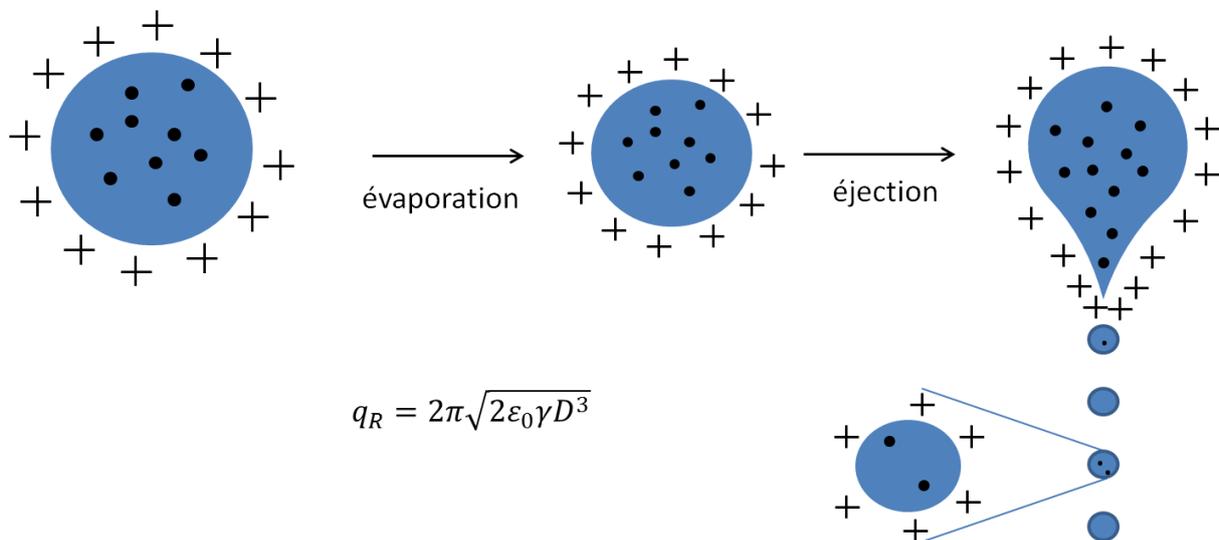


Figure III-8 : expulsion de goutte par explosion Coulombienne¹⁵¹.

Le processus d'évolution d'une goutte est le suivant, dans un premier temps, la goutte s'évapore tout en gardant sa charge constante, elle atteint la charge limite q_R , ce qui lui fera libérer des gouttes filles, selon un des deux modes cités précédemment. La nouvelle goutte, qui a perdu une partie de sa masse et de sa charge continue de s'évaporer pour atteindre une nouvelle fois la limite de Rayleigh, libérant de nouvelles gouttes et ainsi de suite. En ce qui concerne les gouttes filles, elles sont soumises de la même manière à une explosion Coulombienne. Leur taille initiale étant déjà très faible, elles vont rapidement parvenir à une taille de l'ordre de quelques nanomètres, et la valeur de

quelques charges élémentaires, il est alors possible que les ions en surface soient éjectés par le mécanisme IEM.

La succession d'explosions coulombiennes dans le cas d'un mécanisme de « *rough fission* » suit une suite géométrique, permettant de corrélérer la charge d'une goutte ainsi que son diamètre à la précédente. Nous avons déterminé que les gouttes évoluaient de la sorte :

- $D_{n+1} = 0,9 \times D_n$ avec D_n le diamètre de la $n^{\text{ième}}$ goutte
- $N_{n+1} = 0,85 \times N_n$ avec N_n le nombre de charges de la $n^{\text{ième}}$ goutte

Le coefficient 0,9 correspond à l'évolution du diamètre d'une goutte après évaporation suivit de l'éjection de 2% de sa masse par explosion coulombienne. Le coefficient 0,85 correspond quant à lui l'éjection de 15% de la charge. Du moment que la taille et la charge de la première goutte sont connues, on peut alors prédire l'évolution des gouttes. Nous avons vu d'après les équations (III.3), (III.5) et (III.7) qu'il est possible de déterminer ces deux paramètres, ce qui permet de tracer l'évolution du diamètre des gouttes principales par CRM :

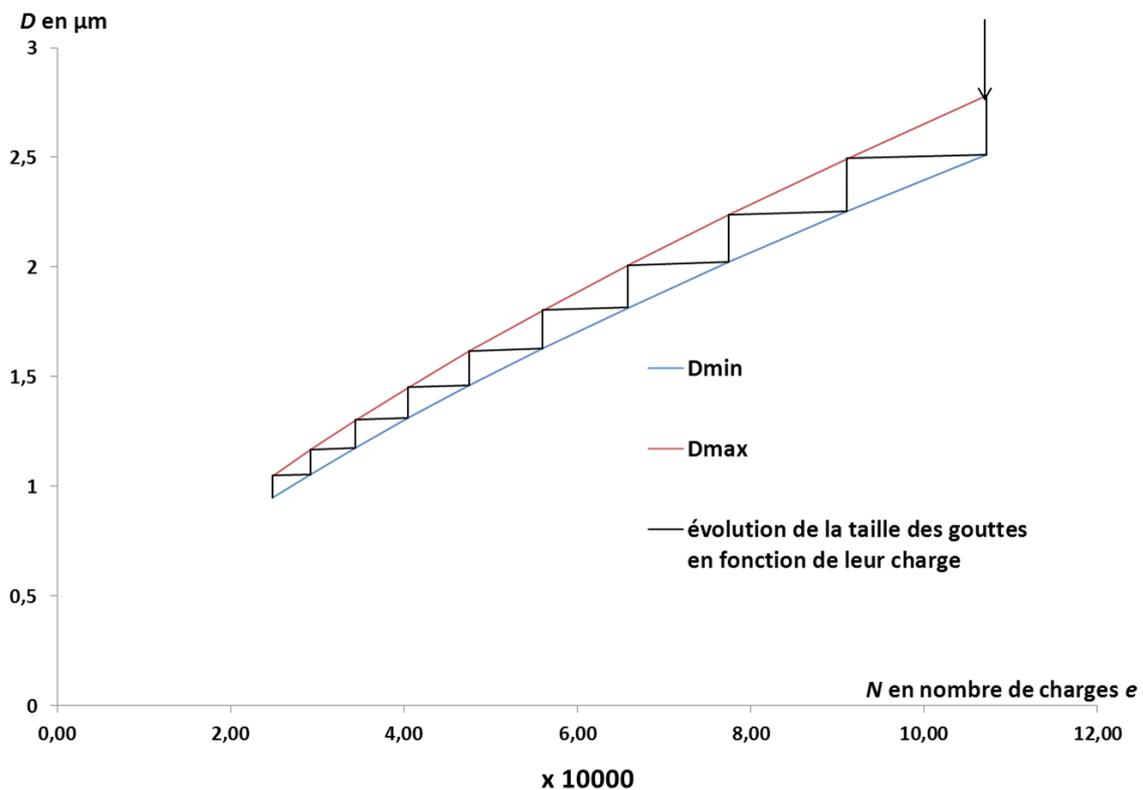


Figure III-9 : Evolution du diamètre de goutte en fonction de la charge. Dmax correspond au diamètre de la goutte juste avant évaporation, et Dmin au diamètre de la goutte avant explosion coulombienne.

Cette courbe correspond au modèle de Kebarle : dans un premier temps la taille de la goutte diminue à charge constante, jusqu'à la limite de Rayleigh, elle perd alors une partie de sa charge par explosion coulombienne. Contrairement à l'IEM la perte de charge via l'explosion de gouttes filles, lui fera perdre une partie non négligeable de son volume, son diamètre diminuera donc en conséquence.

Il est important de noter que pour la plupart des équipes qui ont étudié ces deux mécanismes, il est fort probable que les deux coexistent en même temps, même si à priori les conditions dans lesquelles ils se passent sont assez différentes (taille de goutte et rapport de charge).

Nous avons vu précédemment, que la taille des gouttes, dépend essentiellement de la conductivité et du débit de solution, nous pouvons alors déduire, que seulement quatre paramètres sont primordiaux dans l'obtention d'un cône de Taylor, et dans la taille de goutte désirée : la conductivité, le flux et la viscosité de la solution ainsi que le champ électrique appliqué. Pour une solution donnée, deux de ces paramètres sont fixés : la conductivité, et la viscosité de la solution. Pour la partie expérimentale, seul le débit de solution et le champ électrique pourront varier. Ce qui implique, que la bonne formation du cône, et le bon déroulement du dépôt ne dépendront plus que de l'électrospray et non de la solution. Nous devons alors déterminer dans quel domaine ($G > 1$ ou $G < 1$) nous nous trouvons, et ainsi définir¹²⁸ :

- Si les résultats obtenus sont cohérents avec la théorie.
- L'influence des variations du champ électrique et du flux de solution.

III.A.2.2.3 Mécanisme de charge des espèces en solution

Nous avons présenté avec l'IEM et le CRM les deux mécanismes connus d'expulsion de charges des gouttes. Ces charges sont portées par un électrolyte composé de sels ou de petites molécules. Nous abordons dans la suite, le processus de charge de molécules volumineuses ou de nanoparticules diluées initialement dans la solution.

Les fonctions chimiques précédemment citées (partie III.A.2.1.3) existent sur des macromolécules, tel que des molécules biologiques de l'ordre de 20 kDa, ou encore sur les surfactants de nanoparticules encore plus lourdes. On pourrait alors considérer que de grosses molécules/particules ont la capacité de se charger et de suivre les processus d'expulsion de charge par IEM ou CRM. Seulement des molécules/particules aussi volumineuses ont peu de chance de se retrouver expulsées de la goutte par IEM, ce qui coûterait une trop grande énergie. Ainsi, la seule façon de charger l'agglomérat est d'attendre que la goutte atteigne la taille de l'agglomérat. Dans ces conditions il y a une transmission des charges au groupement des particules/molécules, ou une insertion de ces ions, si leur taille le permet, dans ces espèces volumineuses, comme par exemple entre les surfactants des nanoparticules. A ce moment-là, la totalité ou quasi-totalité des charges en surface de la goutte seront transmises à l'agglomérat de particules et réparties de façon homogène dans celles-ci. Les particules initialement contenues en solution peuvent alors être dispersées par répulsion coulombienne.

Cependant, Hogan et al¹⁵⁴ mettent en avant que l'efficacité de chargement des espèces dépendra de leur capacité intrinsèque à recevoir les dites charges. Leurs travaux comparent l'efficacité d'ionisation de deux molécules à différentes masses (2 kDa, 20 kDa et 200 kDa) et à différentes concentrations. Les premières molécules ont une capacité élevée à recevoir les charges, les deuxièmes une faible capacité à recevoir les charges. Les molécules se chargeant facilement possèdent une efficacité d'ionisation quasi-identique sur une large gamme de concentration pour des masses de 2 kDa et de 20 kDa, mais décroît avec l'augmentation de la concentration pour des

masses de 200 kDa. Par contre l'efficacité d'ionisation des autres molécules décroît très rapidement avec l'augmentation de la concentration pour n'importe quelle masse. Ceci montre encore une fois que le mécanisme de charge, et donc de dépôt de particules par électrospray, dépend beaucoup des particules elles-mêmes, puisque de petites molécules qui peuvent être expulsées par IEM pour de faible concentration peuvent être expulsées par CRM pour des concentrations élevées. Néanmoins pour des macro-molécules ou nanoparticules dont la masse est supérieure à 20kDa, le mécanisme de chargement est le CRM, quelle que soit la capacité intrinsèque de la molécule à se charger.

Partie B Partie expérimentale

III.B.1 Montage Général

Le dépôt contrôlé d'une nanoparticule magnétique unique sur un résonateur à nanotube de carbone n'ayant jamais été réalisé, nous avons dû concevoir un système original permettant à la fois le dépôt de nanoparticules sous vide secondaire ainsi que la mesure des propriétés électromécaniques des résonateurs à nanotube. Si l'électrospray est uniquement le nom de la source ionique, nous utiliserons ce nom pour l'ensemble du système qui se compose de trois parties distinctes, présentées sur la Figure III-10 suivante :

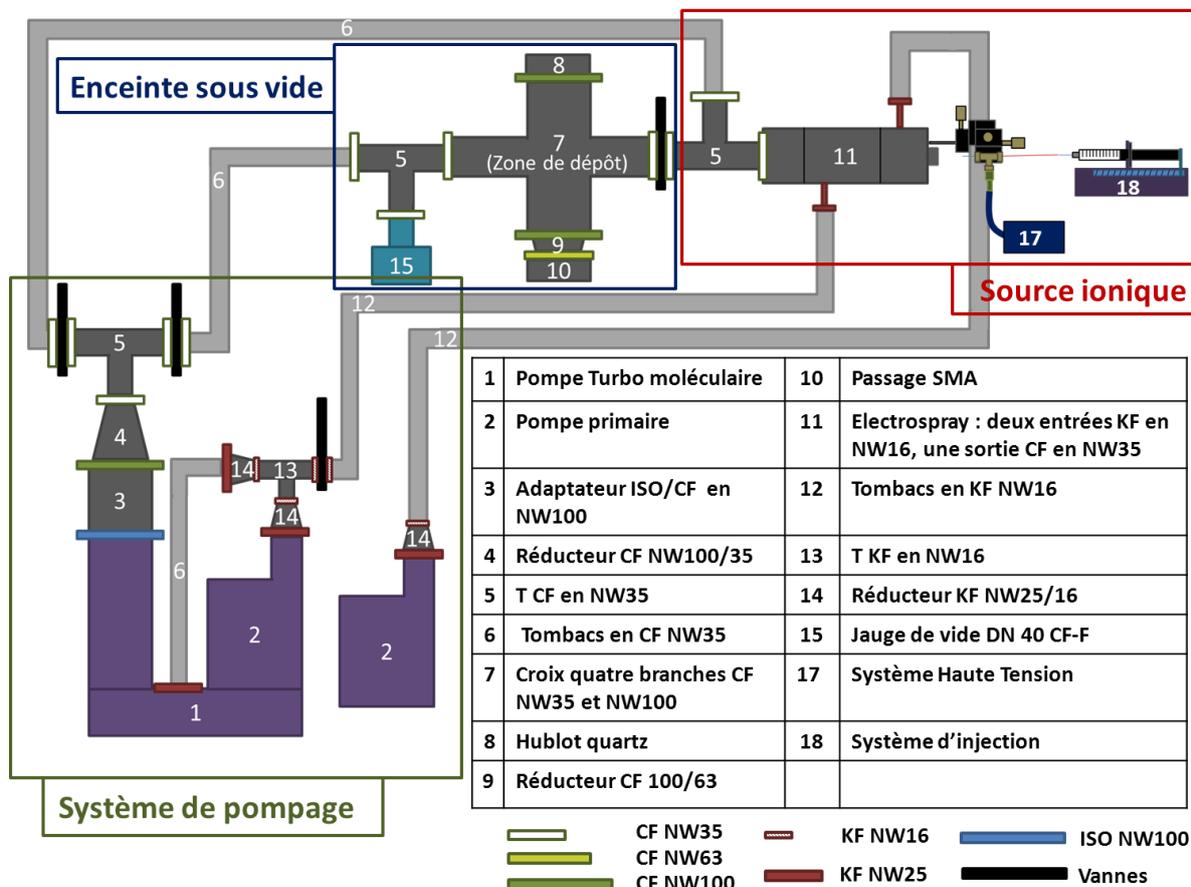


Figure III-10 : Schéma de l'électrospray.

-La première partie est la source ionique où se forme le cône de Taylor, elle a été achetée à Molecularspray®.

-La deuxième partie est la zone de dépôt constituée d'une enceinte sous vide isolée de l'électrospray par une vanne tiroir. Les différents éléments sont fournis par Neyco®. Le vide dans cette enceinte est de l'ordre de 1.10^{-4} mbar pendant le dépôt et de l'ordre de 1.10^{-6} mbar¹⁶ lorsque la vanne tiroir est fermée, il est obtenu par divers pompes présentées en III.B.1.3.2. La zone de dépôt permet aussi de mesurer les caractéristiques électromécaniques des résonateurs. Ces deux zones sont présentées en III.B.1.3.1.

-La troisième partie correspond au système de pompage, composé d'une pompe primaire (que l'on nommera P1), et d'un ensemble pompe primaire et turbo, respectivement P2 et T1.

III.B.1.1 Source ionique

La Source ionique peut elle aussi être décrite en plusieurs parties distinctes : Injection, Zone de Taylor, et Sas de décompression. Elle est schématisée sur la Figure III-11 suivante :

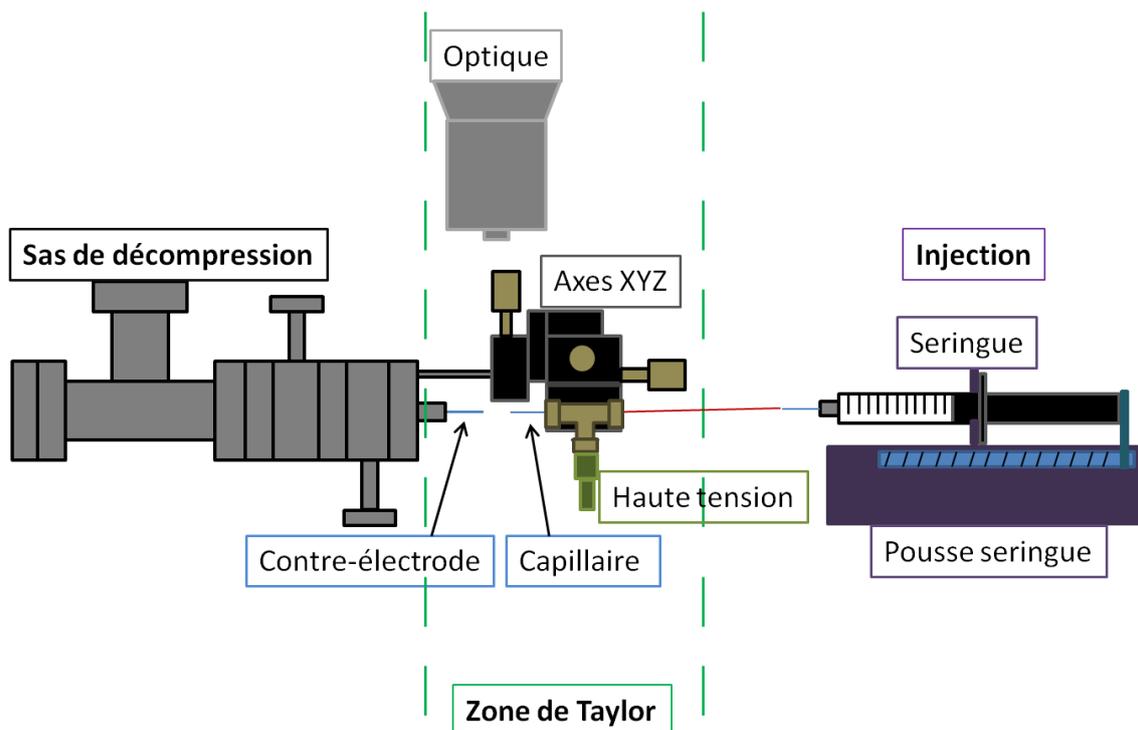


Figure III-11: Schéma de la source ionique.

III.B.1.1.1 Injection

Le système d'injection de la solution de nanoparticules, se compose d'une seringue et d'un pousse-seringue. La seringue est une Microseringue, série 1000 Gastight®, de type 1001 TLL. Le corps de la seringue est en verre, le bout du piston est lui en PTFE, permettant d'avoir une étanchéité optimum et une très faible réactivité chimique. La seringue se vide à vitesse constante, via un pousse-seringue

à vitesse fixe de marque RAZEL®, nous permettant d'utiliser différents volumes allant de 1 mL à 50 mL. La vitesse de rotation du moteur est de 0,2t/min, ce qui donne des débits compris entre 0,0069 mL/min et 0,240 mL/min selon le volume choisi. La seringue est reliée au système à la zone de Taylor par un capillaire rouge d'une centaine de micron de diamètre, long de quinze centimètres, faisant le lien entre la zone d'injection et la zone de Taylor.

III.B.1.1.2 Zone de Taylor

La zone de Taylor est elle-même composée de plusieurs parties : Le système d'Axes XYZ, la contre-électrode et le système d'optique.

Le système d'axes XYZ est fixé sur le sas de décompression et est composé de trois axes mobiles permettant d'aligner le capillaire de sortie et la contre électrode. C'est par un Micro-Tee vissé sur le système d'axe que le capillaire de sortie, le capillaire rouge et la haute tension sont reliés (Figure III-12).

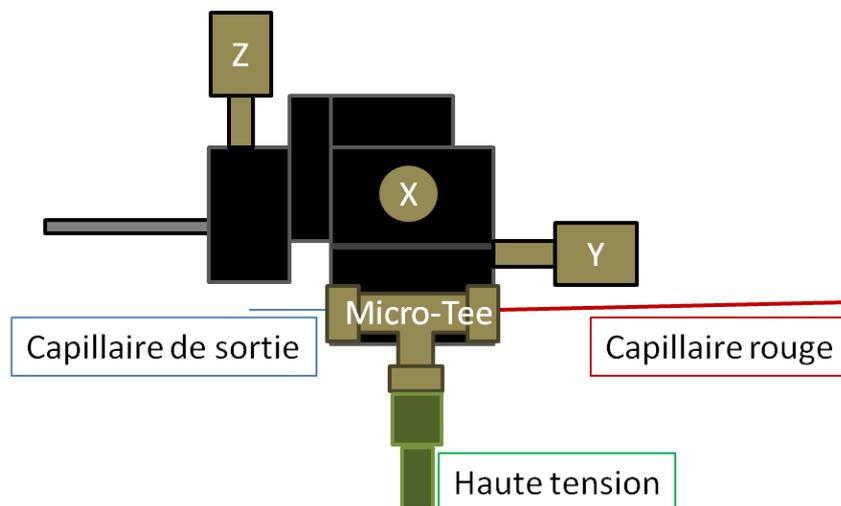


Figure III-12 : Schéma du système d'axes XYZ.

Le Micro-Tee, ainsi que le capillaire rouge sont en polyétheréthercétone (PEEK) qui est isolant électriquement, et chimiquement neutre. Le capillaire de sortie quant à lui est un tube en inox dont le diamètre intérieur est de 100µm. Le câble haute-tension est un câble coaxial relié à un générateur haute tension, il est connecté au Micro-Tee par un cylindre en acier inoxydable. Ce cylindre est en contact avec le capillaire de sortie et la solution de nanoparticules dans le Micro-Tee, au point de rencontre des deux capillaires. Les deux capillaires et le cylindre en acier inoxydable sont connectés au micro-tee par des micro-férules en PEEK. Le capillaire de sortie joue le rôle d'électrode, celui-ci étant connecté à la haute-tension. Celle-ci génère entre ce capillaire et la contre-électrode, une tension réglable de 0 à 5kV permettant la formation du cône de Taylor. La contre électrode est un tube en acier inoxydable, son diamètre interne est de 0,25 mm et sa longueur est de 5 cm. De la même manière que pour le micro-tee, il est fixé sur le sas par une férule en PEEK.

La formation du cône est observée avec un oculaire. Il permet d'observer le bon déroulement de la manipulation. Les graduations présentes sur la lentille permettent de déterminer la distance entre le capillaire de sortie et celui d'entrée.

III.B.1.2 Sas de décompression

Le sas de décompression est composé de quatre zones, la zone 1 qui correspond à l'entrée des gouttes dans le sas et qui est sous atmosphère, relie la zone de Taylor au sas. La zone 2 est sous un vide primaire de 1,33 mbar, la zone 3 où se situe la deuxième baisse de pression, est sous un vide de 4.10^{-2} mbar. La zone 4 est sous un vide secondaire de $1,4.10^{-4}$ mbar lorsque la vanne tiroir est ouverte.

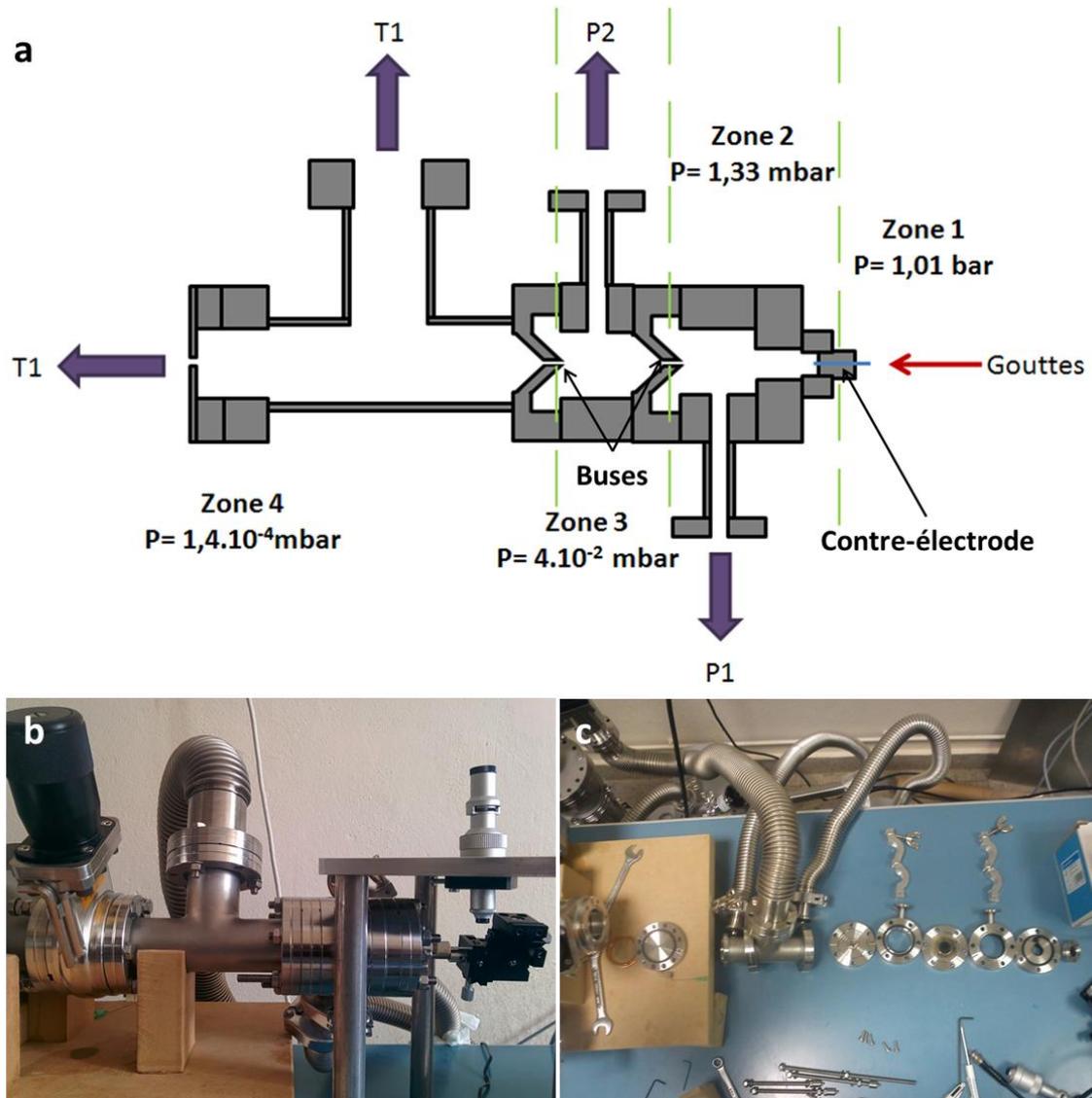


Figure III-13 : En a schéma en coupe et b-c photos du sas de décompression monté et démonté.

Nous voyons sur la Figure III-13a que les zones 1 et 2 sont séparées par la contre électrode, les séparations zone 2-zone3 et zone 3-zone 4 quant à elles sont réalisées par des buses. Les différentes pressions sont obtenues par les pompes P1 (pour le vide primaire), P2 pour le vide moyen, et T1 pour le vide secondaire.

Le but du Sas de décompression est d'avoir un cône de Taylor à pression ambiante, et une zone de dépôt sous vide secondaire, sans avoir à couper le faisceau de particules par une vanne. Il est toutefois nécessaire d'utiliser une vanne lorsque des mesures sont effectuées dans la zone de dépôt. Ces mesures sont réalisées aux alentours de 1.10^{-6} mbar. Le seul moyen d'obtenir une telle pression est d'isoler la zone de dépôt de la micro-fuite induite par la contre électrode via une vanne tiroir. Cette vanne est nommée V_s . D'autres vannes sont utilisées pour isoler T1 et P2 lorsqu'on casse le vide de l'enceinte.

III.B.1.3 Enceinte sous vide

III.B.1.3.1 Zone de dépôt et de mesure

La zone de dépôt et de mesure se situe après le sas de décompression. C'est ici que les surfaces sont introduites pour réaliser les dépôts ainsi que les résonateurs pour les différentes mesures. La zone de dépôt est décrite sur la Figure III-14 suivante :

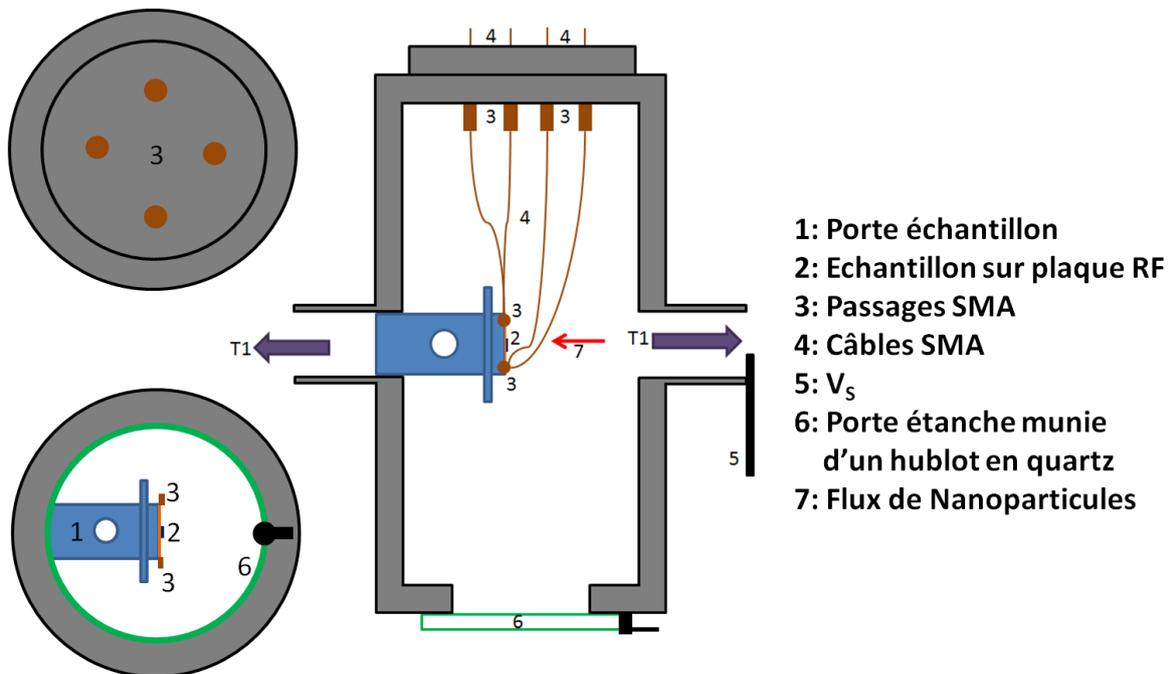


Figure III-14 : schéma de la zone de dépôt et de mesure.

L'échantillon est placé sur une plaque de connexion radio-fréquence (plaque RF), en cuivre et céramique, permettant de le connecter aux instruments de mesures via des connectiques RF SMA. La plaque est elle-même fixée sur un porte échantillon qui est introduit dans l'enceinte sous vide.

L'enceinte sous vide est une croix inégale à quatre branches cylindriques avec deux branches de 10 cm de diamètre intérieur (norme CF100) et deux branches de diamètre intérieur de 3,5 cm (norme CF35). Les branches de même diamètre sont l'une en face de l'autre. Le sas de décompression est raccordé sur la branche CF35 disposant de la vanne V_s , en face se trouve le porte échantillon. C'est par les branches en CF35 que la pompe T1 permet d'obtenir un vide secondaire. Le hublot quartz et les passages SMA sont sur les branches CF100

Le porte échantillon (Figure III-15) est en aluminium, il a été taillé dans la masse à l'atelier mécanique de l'INSA. C'est un cylindre creux terminé par une base carrée où est positionnée la plaque RF accueillant l'échantillon. Plusieurs cales permettent de positionner la plaque de manière reproductible. Le diamètre extérieur de la partie cylindrique est de 3,5 cm, se calant dans la branche en CF35, où elle y rentre de 3 cm. De plus, le côté du cylindre se trouvant dans l'enceinte sous vide est perforé de quatre trous pour la bonne obtention du vide par T1.

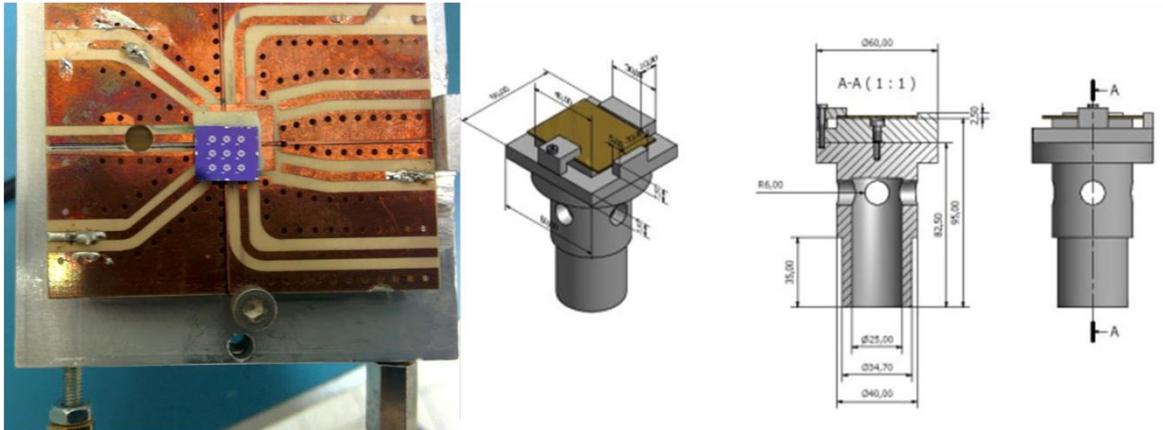


Figure III-15 : Photo de la plaque RF et schéma du porte échantillon.

III.B.1.3.2 Vide et mesure du vide

Une jauge Penning PEG100 est utilisée pour mesurer le vide dans la zone de dépôt. Elle est fixée sur un T en CF35, entre la zone de dépôt et T1. Celle-ci est reliée à un contrôleur de vide VGC401, dont la gamme de pression mesurable s'étend de 1.10^{-9} mbar à 1.10^{-2} mbar. De plus, T1 est équipée de sa propre jauge, ce qui permet de comparer le vide à l'intérieur de T1 avec celui de l'enceinte sous vide. Les pompes P1 et P2 sont des pompes sèches avec un débit théorique de 90 L/s et permettent d'atteindre une pression de $6,6.10^{-2}$ mbar. La pompe T1 quant à elle a un débit théorique de 310 L/s et permet d'atteindre un vide de 2.10^{-8} mbar.

III.B.2 Obtention d'un dépôt de nanoparticules

Pour éprouver le bon fonctionnement de l'électrospray plusieurs tests préliminaires doivent être effectués:

- Premièrement, nous devons tester la bonne tenue du vide dans l'ensemble de l'électrospray.
- Deuxièmement, nous devons choisir le bon volume de seringue afin d'obtenir un flux de solution cohérent avec les équations précédemment citées.
- Troisièmement, nous devons nous assurer que le jet de gouttes arrive bien jusqu'à la plaque RF et donc localiser la zone de dépôt et déterminer sa taille.

Une fois que ces trois tests sont validés, nous pouvons commencer les premiers dépôts.

III.B.2.1.1 Validation du vide

Comme le montre la Figure III-10 l'électrospray comporte un grand nombre de jonctions/raccords, ce qui implique l'utilisation d'un grand nombre de joints. Pour avoir la meilleure étanchéité possible, nous utilisons des joints en cuivre dans les parties pompages et enceinte sous vide, qui doivent être sous vide secondaire. La source ionique quant à elle, ne nécessite qu'un vide primaire avant V_s , des joints Viton® sont alors utilisés. Une fois les différents éléments assemblés, toutes les pompes sont mises en route, sans utiliser la source ionique. Nous comparons les valeurs de la jauge penning avec celle de la jauge de T1, et celles données par Molecularspray®. Lors des premiers essais, nous obtenons un vide de $1,4 \cdot 10^{-4}$ mbar dans l'enceinte sous vide, pour un vide dans T1 de l'ordre de $1 \cdot 10^{-7}$ mbar. La documentation de Molecularspray®, indique que la pression après la dernière buse doit être de $1,33 \cdot 10^{-5}$ mbar lorsque les préconisations de débit de pompe sont respectées. Cet écart peut être expliqué par l'existence de diverses micro-fuites au vu du grand nombre de connexions. Cependant divers tests effectués avec un détecteur de fuite à hélium n'ont pas permis d'identifier de fuites au niveau des joints. En isolant la zone de dépôt avec la vanne tiroir, nous obtenons un vide de $1,2 \cdot 10^{-6}$ mbar. Il est fort probable que la micro-fuite induite par le capillaire d'entrée soit trop importante pour arriver à $1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Il faudrait utiliser un capillaire de diamètre inférieur pour améliorer le vide dans la zone de dépôt. Un autre point pouvant expliquer cette différence avec les données de Molecularspray est le débit réel des pompes sèches. La fiche technique des pompes indique que les débits de P1 et P2 sont inférieurs aux valeurs préconisées par Molecularspray®. Il est conseillé d'opter pour des pompes à 100 L/s de débit, or les débits de P1 et P2 sont de 90 L/s. Cette différence provient de l'optimisation des pompes pour une alimentation 60 Hz, et non pour une alimentation en 50 Hz. En effet, en 60 Hz ces pompes ont un débit de 110 L/s, soit 10% au-dessus des 100 L/s conseillés, ce débit baisse à 90 L/s pour une alimentation 50 Hz, soit 10% de moins, ce qui peut expliquer la différence entre nos valeurs et les valeurs constructeurs. Dans la suite toutes nos manipulations sont donc faites avec un vide de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Une fois la tenue au vide de l'enceinte éprouvée, nous devons nous assurer que le système d'injection est dans les conditions optimales d'obtention du cône de Taylor.

III.B.2.1.2 Choix du système d'injection

Le système d'injection est composé d'un pousse-seringue, et d'une seringue dont le volume permet de fixer ce débit.

III.B.2.1.2.1 Choix du pousse-seringue

Lors de la réception de l'électrospray, celui-ci n'était pas muni de pousse-seringue, mais d'une seringue gas-tight de 6 mL, sans dispositif automatique pour presser le piston de la seringue. Les premiers tests sont réalisés avec cette seringue en pressant le piston manuellement, le cône de Taylor se forme bien, mais la pression sur le piston n'étant pas régulière le manque de solution entraîne la disparition du cône de Taylor, il est donc nécessaire de presser sur le piston plusieurs fois pendant un dépôt. Cette méthode n'est pas assez précise, un débit constant étant nécessaire pour

assurer la bonne formation du cône de Taylor et l'obtention du mode cône-jet permettant le dépôt des nanoparticules.

Pour avoir un débit constant, nous avons équipé l'électrospray d'un pousse-seringue à vitesse fixe possédant une meilleure précision qu'un pousse-seringue à vitesse réglable. Le débit est modifié en changeant le volume de la seringue. Pour déterminer le volume adéquat à notre expérience nous sommes basés sur l'équation $\phi_{\min} \sim \left(\frac{\epsilon_0 \gamma}{\rho K}\right) (\epsilon_r - 1)^{1/2}$ (paragraphe III.A.2.1.3) pour déterminer le débit minimum permettant la formation du mode cône-jet, en fonction des différents solvants utilisés. Ces solvants sont l'éthanol, le chloroforme, le tétrahydrofurane et le 1,2-butanediol. Dans le Tableau III.1 suivant sont récapitulés les débits minimums pour chaque solvant, ainsi que leur conductivité, paramètre important dans la détermination de ce débit :

Solvant pur	Conductivité (S/m)	Débit minimum (mL/min)
Ethanol	1.10^{-5}	0,0072
Tétrahydrofurane	5.10^{-6}	0,0081
1,2-butanediol	1.10^{-5}	0,0088

Tableau III.1: Conductivité et débits minimums des solvants utilisés.

La gamme de débit du pousse-seringue choisi s'étend de 0,0069 mL/min à 0,240 mL/min pour des volumes de seringues de 1 mL à 50 mL. Cette large gamme permet d'utiliser des solvants de nature différente avec le même pousse-seringue.

Les débits minimums des solvants présentés, hormis pour le chloroforme, sont proches du plus faible débit que nous pouvons obtenir avec une seringue de 1 mL. L'équation théorique donnant une estimation des débits minimum et non une valeur exacte, nous avons essayé de former un cône de Taylor avec ces différents solvants, il se trouve que dans tous les cas nous avons bien formé un cône de Taylor.

Les volumes déposés n'excédant pas 0,5 mL, nous utilisons alors une seringue de 1mL. Le seul paramètre pouvant varier de façon significative dans l'équation $\phi_{\min} \sim \left(\frac{\epsilon_0 \gamma}{\rho K}\right) (\epsilon_r - 1)^{1/2}$ entre les solvants purs utilisés et des solutions de nanoparticules dans ces solvants est la conductivité. Or l'ajout de nanoparticules métalliques ne peut qu'augmenter cette conductivité, et donc abaisser la valeur du débit minimum, notre choix de seringue est alors pertinent. Toutefois les valeurs de débits sont données pour l'utilisation d'aiguilles classiques de diamètres proches du millimètre et non de capillaire de diamètre de 100 μm . Nous avons alors déterminé le débit réel de notre système en mesurant le temps que met le piston à parcourir la distance représentant le volume de 0,01 mL, et nous donne un débit de 2,6 $\mu\text{l}/\text{min}$, l'utilisation du capillaire diminue donc le débit du pousse-seringue.

Les calculs réalisés pour déterminer le débit minimum nécessaire par solvant dépend de ses propriétés physiques, telles que sa permittivité relative, sa densité ou sa viscosité. Si la plupart d'entre elles se trouvent dans la littérature, la conductivité est rarement évoquée. Pour la connaître nous utilisons une cellule de conductimétrie fabriquée au LPCNO, alimentée par un générateur de tension alternative et connectée à un préampli de courant. De cette manière nous pouvons

déterminer la conductivité de chaque solvant que nous utilisons, ainsi que l'évolution de cette conductivité en fonction de la concentration en nanoparticules.

III.B.2.1.3 Mesure de conductivité

La cuve de conductimétrie est en PTFE, son volume est de 1 cm³. Les électrodes employées sont des plaques d'or de 1 cm² chacune, placées l'une en face de l'autre.

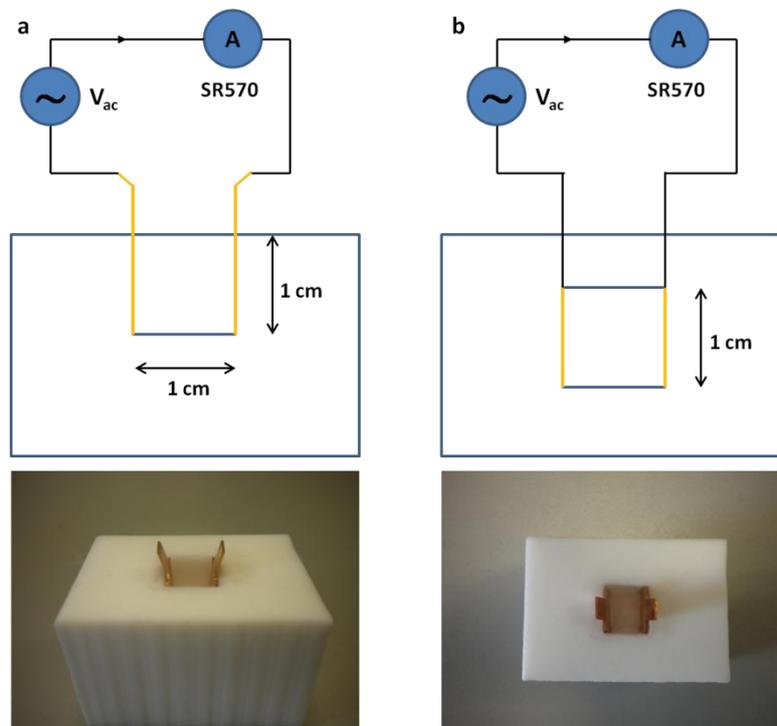


Figure III-16: Schéma en coupe et photo de la cuve de conductimétrie (a) vue de profil et (b) vue de dessus.

Nous introduisons 1 mL de solution dans la cuve de conductimétrie. Une tension alternative V_{AC} est appliquée entre les plaques pour éviter l'accumulation d'ions sur les plaques et donc éviter la diminution de la conductivité au cours du temps. Le courant I est mesuré avec un préamplificateur de courant Stanford Research SR570. La conductivité de la solution est alors donnée par la relation suivante (III.20) :

$$K = \frac{1}{R} \frac{L}{S} = \frac{I}{V_{AC}} \frac{L}{S} \quad (\text{III.20})$$

Avec S est la surface des électrodes, et L la distance qui les sépare. Dans notre cas $S=1\text{cm}^2$ et $L=1\text{cm}$, donc la conductivité en m^{-1} est donnée par $K(S. \text{m}^{-1}) = \frac{I}{V_{AC}} \times 100$ soit $G = 0,01 \times K$.

III.B.2.1.4 validation du montage et calibration de l'electrospray

III.B.2.1.4.1 Caractérisation de la zone de dépôt

Il est important pour la suite de localiser précisément la zone de dépôt de nanoparticules sur la plaque RF. Pour cela nous plaçons neuf surfaces fixées sur la plaque grâce à du scotch double face. Pour s'assurer du bon positionnement des neuf surfaces nous enlevons la source ionique :

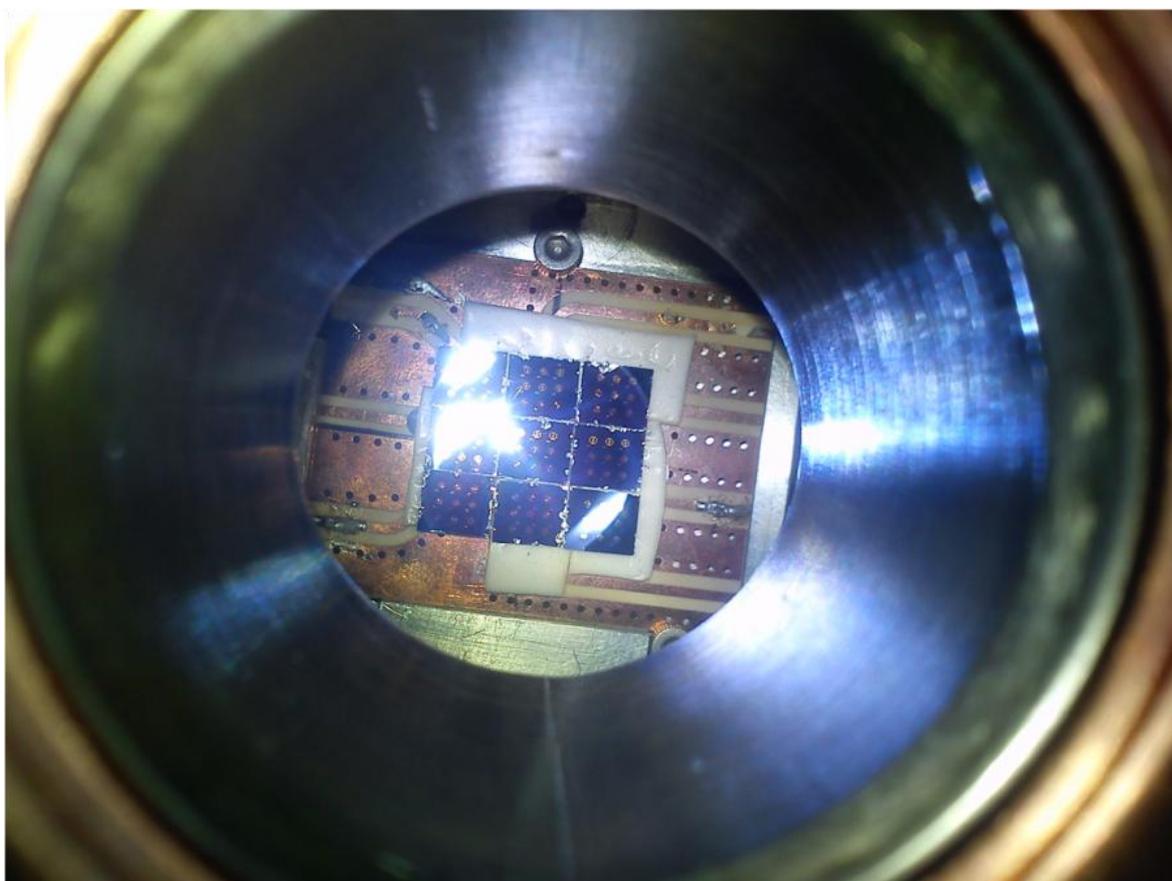


Figure III-17 : Premier test de localisation du jet.

Pour localiser facilement à l'optique la zone de dépôt nous utilisons des nanobâtonnets $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, de 160 nm de longueur et 12,5 nm de diamètre. J'ai synthétisé ces nanoparticules selon un procédé polyol établi par Y. Soumare¹⁵⁵ dont la réaction est la suivante :



4,8 mmol d'acétate de cobalt ($\text{Co}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 1,2 mmol d'acétate de Nickel ($\text{Ni}(\text{OAc})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 0,15 mmol de RuCl_3 et 11,22 mmol de NaOH sont mélangés dans 75 mL de 1,2-butanediol (BEG) puis introduit dans un ballon quadricol. Le ballon est chauffé sous agitation mécanique jusqu'à 170°C avec une rampe de 4°C/min, une minute après le changement de couleur de la solution du bleu au noir, 1 équivalent de trioctylphosphine (TOP) et 1 équivalent d'acide oléique (OA) sont ajoutés. Ensuite la solution est laissée à 170°C pendant 30 minutes.

Nous obtenons ainsi des nanobâtonnets de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ de 160 nm de long et 12,5 nm de diamètre (Figure III-18) :

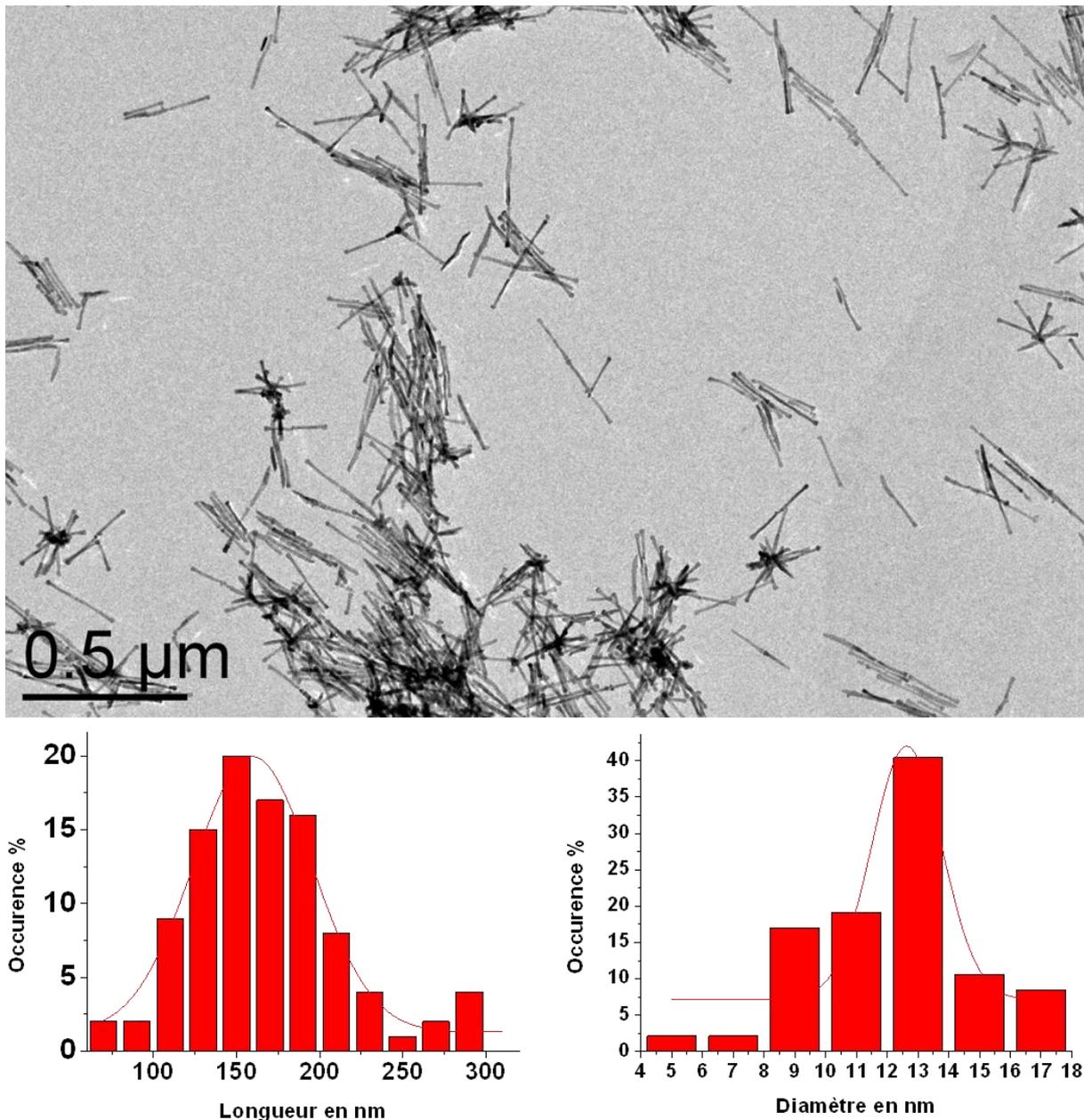


Figure III-18: Image TEM et distributions de tailles de nanobâtonnets de $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$.

Une fois le dépôt fini, chaque surface est observée au microscope optique, afin de repérer la zone de dépôt. Une fois la surface de dépôt détectée, elle est observée au MEB afin de caractériser avec précision la zone de dépôt. Le dépôt est présenté sur la Figure III-19 ci-après.

Sur la Figure III-19a nous observons une tache verte sur le réseau d'électrode numéro 6. Elle correspond au dépôt de nanobâtonnets. Grâce à l'imagerie MEB nous constatons une forte densité de nanoparticules à l'intérieur du dépôt (Figure III-19b), et des amas plus éparés en périphérie (Figure III-19c) indiquant que l'ensemble du dépôt n'est pas visible au microscope optique.

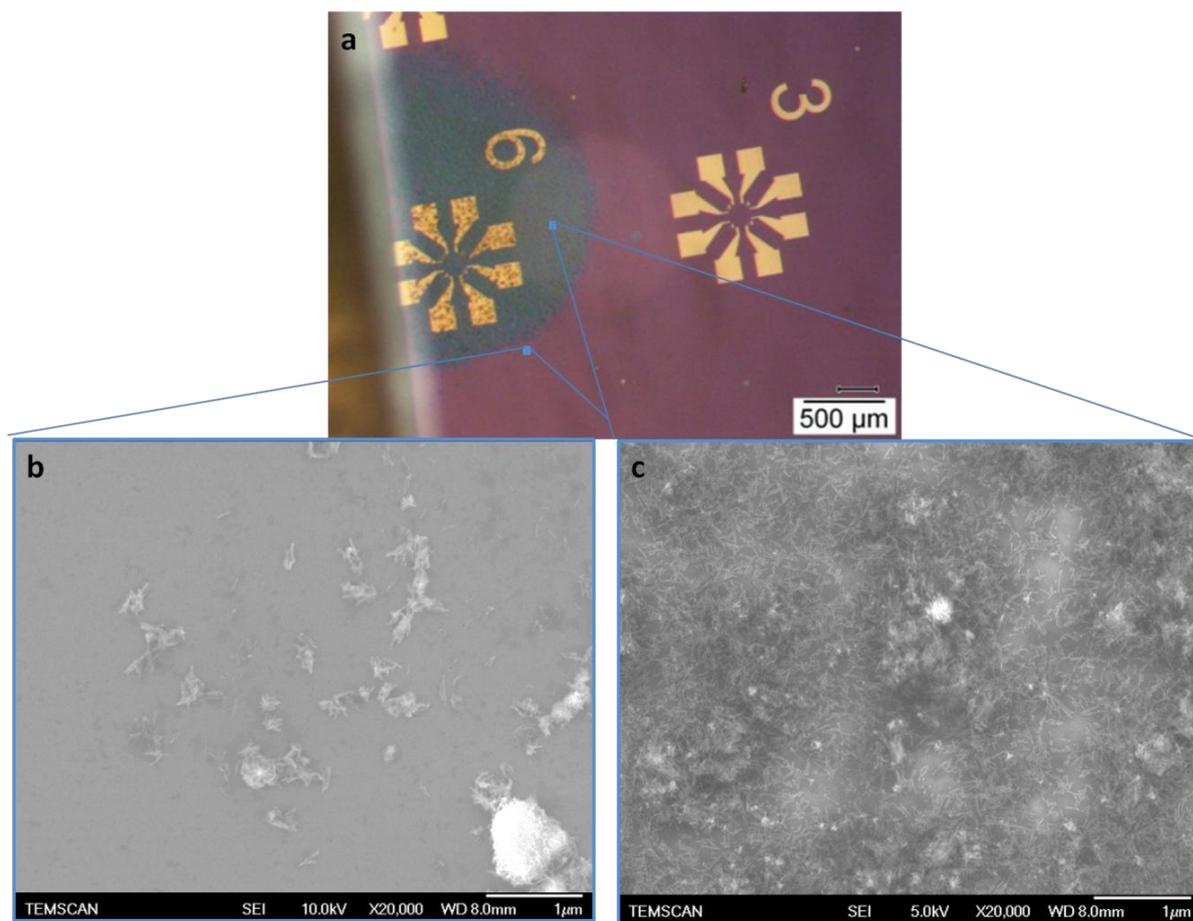


Figure III-19 : Image optique (a) et électronique (b et c) du premier dépôt de nanobâtonnets.

Une fois la zone de dépôt précisément repérée, nous traçons à la pointe diamant des axes de repérage sur la plaque RF (Figure III-20).

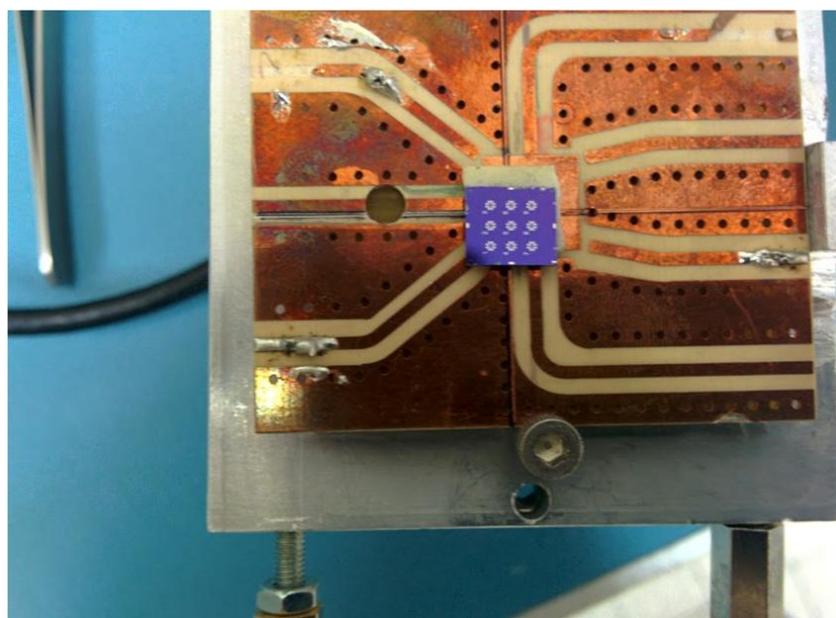


Figure III-20 : Plaque RF avec un échantillon positionné grâce aux axes de repérage.

III.B.2.1.4.2 Entretien de l'électrospray

Après un grand nombre d'utilisation, il est nécessaire d'effectuer un nettoyage complet du sas de décompression. Le nettoyage du sas de décompression impose son démontage complet (Figure III-21) :



Figure III-21 : photos du sas de décompression monté et démonté avant et après nettoyage.

Une fois le sas de décompression démonté, tous les éléments sont nettoyés à l'acétone pendant 30 minutes sous ultrasons, séchés au diazote puis nettoyés à l'éthanol pendant 30 minutes sous ultrasons. Enfin, chaque partie est essuyée avec un papier de Kimtech® (papier minimisant le dépôt de fibre) puis elles sont réassemblées. La fixation de tous les éléments ensemble s'opère via des tiges filetées et des écrous, ce qui pose un problème de précision lors du réassemblage. En effet, il y a un risque de désalignement entre les buses de par l'absence de marques d'alignement ou autres repères. Ainsi après chaque nettoyage nous devons localiser de nouveau la zone de dépôt.

Partie C Résultats et interprétations

Comme nous l'avons précisé dans l'état de l'art, nous avons choisi l'électrospray car les dépôts se font via un aérosol, où des gouttes chargées contenant les particules sont propulsées électriquement, puis s'évaporent en vol donnant un dépôt de nanoparticules « sèches » adaptées au dépôt d'objets sur un nanotube suspendu. Cette méthode permet en plus de réduire la formation d'amas contrairement aux dépôts en milieu liquide type dip coating, drop casting ou spin coating comme le montre les images TEM de nanoparticules déposées sur une grille de microscopie de la Figure III-22:

La diminution du nombre d'amas par l'électrospray est dû au fait que les gouttes chargées se repoussent électrostatiquement les unes des autres et explosent au fur et à mesure pour finalement former des nano-gouttes avec quelques nanoparticules voir une nanoparticule en leur sein.

Cependant, l'utilisation de nanoparticules magnétiques peut entraîner la formation d'amas au sein d'une goutte selon les concentrations utilisées, même pour des solutions parfaitement dispersées.

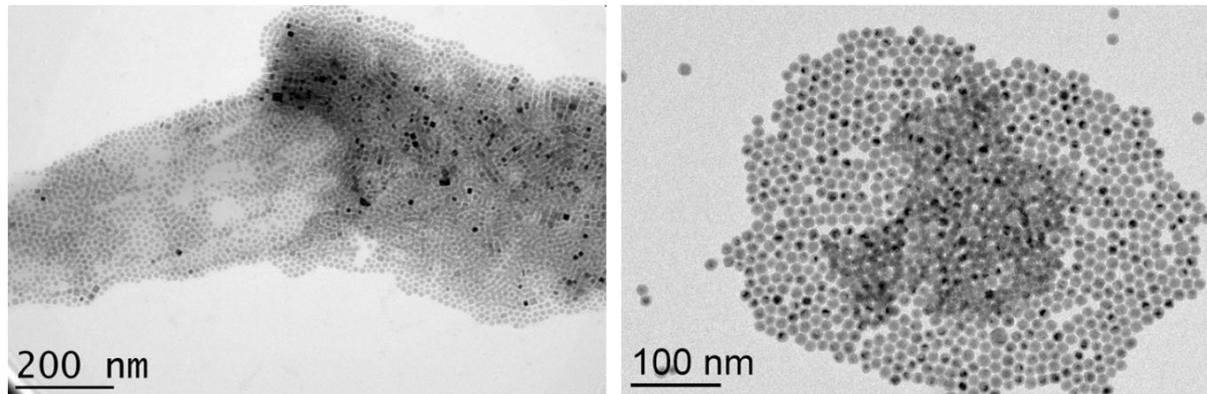


Figure III-22 : Images TEM de nanoparticules de Fer et de carbure de fer déposées par drop casting sur une grille de microscopie.

La capacité de l'électrospray à induire des charges dans les nano-gouttes a pour autre avantage de pouvoir éclater électrostatiquement les amas magnétiques grâce au transfert de charges des nanogouttes aux amas de nanoparticules. Toutefois la quantité de charges transférée aux nanoparticules doit être suffisante pour vaincre leur interaction magnétique. Dans cette optique nous avons estimé la valeur des interactions magnétiques entre deux nanoparticules afin de déterminer le nombre éventuel de charges nécessaires pour séparer les nanoparticules. Ensuite, en nous basant sur le modèle de Kebarle décrivant l'évolution des gouttes et de leur charge lors d'un dépôt électrospray, nous apprécions s'il est possible de séparer les nanoparticules et dans quelles conditions. Cependant, les valeurs de tailles et de charges de gouttes restent des estimations théoriques, et nous ne possédons pas le matériel nécessaire pour les vérifier expérimentalement. C'est pourquoi nous utilisons des solutions bien dispersées pour éviter au maximum la formation d'amas, puisqu'il n'est pas possible de s'appuyer sur des valeurs de charges et de tailles précises, empêchant la création d'un modèle exact de dépôt de nanoparticules magnétiques sur lequel baser nos paramètres expérimentaux.

III.C.1.1 Nombre de charges nécessaires selon le nombre de nanoparticules

Pour connaître le nombre de charges nécessaires à la séparation de deux nanoparticules magnétiques nous devons connaître la valeur de cette interaction. Pour ce faire nous utilisons le logiciel Matlab pour estimer numériquement l'interaction magnétique et électrostatique entre deux particules. Pour déterminer l'interaction magnétique, nous considérons que la nanoparticule est mono-domaine de moment magnétique m_{NP} . Pour déterminer le champ magnétique rayonné par la nanoparticule, nous la divisons en n sphères de moment magnétique uniforme $m_{sphère} = m_{NP}/n$. Le champ magnétique d'une sphère parfaite étant connu analytiquement :

$$\vec{B}_{ext} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} (3(\vec{m}_{sphère} \cdot \vec{e}_r)\vec{e}_r - \vec{m}_{sphère})$$

Nous pouvons calculer le champ magnétique de la nanoparticule en sommant les champs magnétiques rayonnés par chacune des sphères. En ce qui concerne l'interaction électrostatique, nous considérons que toute la charge Q est portée à la surface de la nanoparticule. De la même manière nous divisons la surface de la nanoparticule en n sphères de charge électrique $q = Q/n$, le champ électrique rayonné par une sphère parfaite étant connu analytiquement :

$$\vec{E}_{ext} = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2} \vec{e}_r$$

Nous pouvons calculer le champ électrique rayonné par la nanoparticule en sommant les champs électriques créés par chacune des sphères.

Nous pouvons ainsi en déduire le nombre de charges électriques que doit contenir la nanoparticule pour que l'interaction magnétique F_{mag} soit inférieure à l'interaction électrostatique F_{el} .

III.C.1.2 Evolution des gouttes par CRM

Comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, les solutions utilisées et les conditions de dépôts sont telles que les premières gouttes formées par l'électrospray ont des diamètres de quelques micromètres. De plus sachant que les nanoparticules que nous utilisons ont des masses de plusieurs MDa, donc bien supérieure à 20kDa, le mécanisme principal d'évolution des gouttes et de charge des nanoparticules que nous déposons est le CRM (cf. III.A.2.2.3). Ceci implique qu'une fois la première goutte chargée expulsée du jet, elle s'évapore jusqu'à atteindre la limite de Rayleigh. La goutte explose alors en libérant des gouttes filles. Comme nous l'avons vu précédemment, les gouttes filles sont générées selon deux modes distincts, le mode *rough fission* ou le mode *fine fission*, dépendant de la conductivité de la solution. Dans notre cas, le solvant utilisé (THF) étant peu conducteur, la longueur de relaxation de charge est de l'ordre de 17 μ m, soit un ordre de grandeur plus grand que la taille de la goutte initiale. Le mode d'explosion des gouttes est donc le mode *rough fission*. Il y a donc un nombre de gouttes filles compris entre 2 et 20^{135,147,149,150} ce qui correspond à 2% de la masse de la goutte mère et 15% de sa charge^{135,151}. Nous en avons déduit que le diamètre des gouttes, le volume et son nombre de charge évoluaient selon les relations de récurrence suivantes :

- $D_{n+1}=0,90\times D_n$ avec D_n le diamètre de la $n^{\text{ième}}$ goutte juste avant explosion
- $N_{n+1}=0,85\times N_n$ avec N_n le nombre de charges de la $n^{\text{ième}}$ goutte
- $V_{n+1}=0,72\times V_n$ avec V_n le volume de la goutte de la $n^{\text{ième}}$ goutte

Les charges de ces gouttes se trouvent en surface, ce qui veut dire que pour transmettre les charges aux nanoparticules présentes, la surface de la goutte doit être en contact avec ces dernières, la taille de la goutte doit alors faire la taille de l'amas de nanoparticules. Cependant, la répartition homogène d'une solution dispersée n'impose pas aux particules de rester dans la goutte principale, et peuvent être évacuées avec les gouttes filles lors de leurs expulsions. De même manière qu'il est possible de déterminer une relation de récurrence sur l'évolution du volume des gouttes, il est possible de déterminer l'évolution du nombre de nanoparticules par gouttes :

- $NP_{n+1}=0,02\times NP_n$ avec NP_n le nombre de nanoparticules pour la $n^{\text{ième}}$ goutte.

- $NP_{n+1}^f = 0,02 \times NP_n$ avec NP_{n+1}^f le nombre de particules par goutte fille à la $n^{ième+1}$ goutte fille.

Toutefois, si cette représentation nous paraît judicieuse pour les premières explosions coulombiennes, il n'est pas certain que l'évolution des gouttes continue de la sorte, en effet, la taille des nanoparticules par rapport à celle des gouttes filles notamment, devient de moins en moins négligeable, ce qui influe sûrement sur le mécanisme, et il est dans notre cas impossible de déterminer cette influence sur la masse éjectée ainsi que la charge. Cependant, il est possible de déterminer la quantité de nanoparticules présentes dans les premières gouttes en multipliant le volume de celles-ci déterminé par les lois d'échelle à la concentration de la solution utilisée. Pour arriver à la détermination du nombre de particules par gouttes initiales, il faut s'assurer que la solution soit bien dispersée, et utiliser les lois d'échelle correspondant à l'expérience en cours. Car comme expliqué dans le paragraphe III.A.2.1.3, il existe deux domaines distincts dépendant des propriétés de la solution ($G > 1$ et $G < 1$), de ceux-ci dépend les lois d'échelle donnant les tailles et charges des gouttes. En outre, il est important de bien connaître les conditions de dépôt pour s'assurer de son bon fonctionnement. La connaissance des paramètres expérimentaux (conditions de dépôt et propriétés de la solution) est donc un point primordial pour juger de la faisabilité du dépôt de nanoparticules isolées.

III.C.2 Nanoparticules de Fe(0) et FeCo

Synthèse chimique

Les nanoparticules utilisées pour les dépôts sont des nanocubes de Fe(0) de 11 nm d'arête et des nanosphères de FeCo, ces deux synthèses sont réalisées à l'abri du dioxygène. La synthèse des nanosphères de FeCo est déjà présentée dans le chapitre NADIS. Les nanocubes de Fe(0) de 11 nm d'arête sont eux synthétisés par Anca Meffre selon la réaction suivante¹⁵⁷ :



Tout d'abord, dans une FP est effectué une solution de 0,5 mmol de précurseur de fer, le $\{Fe[N(SiMe_3)_2]_2\}_2$ dans 20 mL de mésitylène auquel on ajoute 1,5 mmol de chlorure d'hexaméthylammonium (HDA.HCl) et 2 mmol d'HDA. Ensuite la solution sous argon est mise dans un bain d'huile à 150°C pendant 48 H, sous agitation magnétique. Nous obtenons les nanocubes suivants :

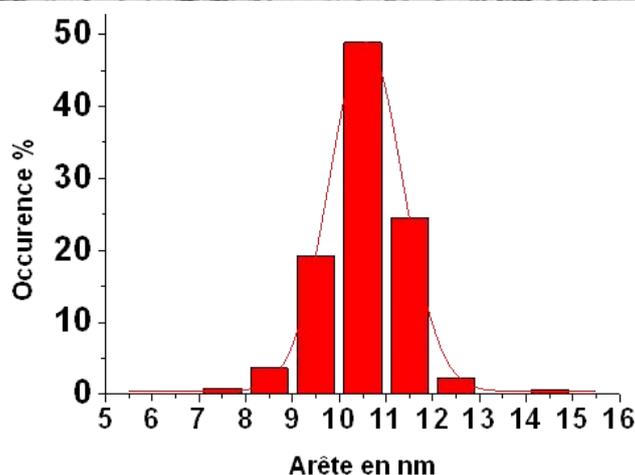
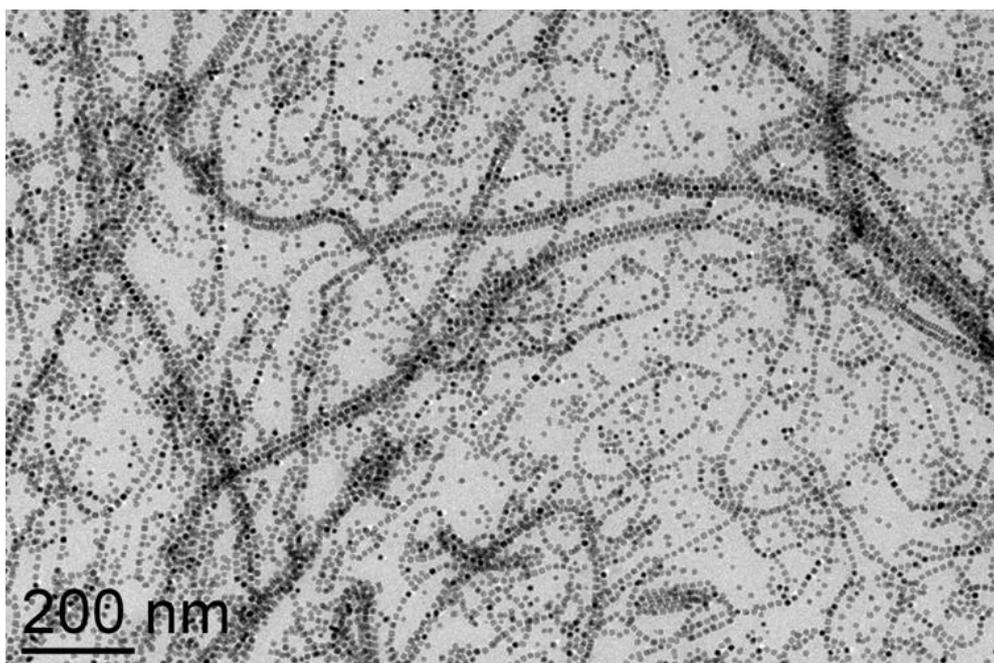


Figure III-23: Image TEM et distribution de taille de nanocubes de Fe(0) de 11 nm d'arête.

III.C.2.1 Dépôt

III.C.2.1.1 Paramètres expérimentaux

Les paramètres expérimentaux peuvent fortement varier d'une manière générale. Toutefois, dans notre cas, l'électrospray utilisé est toujours le même et les conditions de dépôt peu changeantes, de plus, le solvant utilisé dans le cadre du dépôt de nanoparticules de fer est toujours du THF. A quelques différences près, la taille et le nombre de charges de la goutte initiale ne devrait pas fortement changer. En effet, dans le cas d'un même solvant seul la conductivité de la solution peut influencer le système, or les nanoparticules utilisées ayant toutes les mêmes ligands de surface et les concentrations utilisées étant très proches, l'écart ne devrait pas être significatif.

III.C.2.1.2 Propriétés de la solution

D'après l'équation (I.4), les propriétés de la solution nous indiquent si nous sommes dans le cas d'une solution forte viscosité et forte conductivité ($G < 1$) ou d'une solution à faible viscosité et faible conductivité ($G > 1$). Une fois le domaine connu, nous pouvons utiliser les lois d'échelles adéquates pour déterminer l'évolution des tailles et de charges des gouttes expulsées par l'électrospray.

$$G = \sqrt[3]{\frac{\gamma^3 \epsilon_0^2}{\mu^3 K^2 \phi}} \quad (\text{III.4})$$

Comme indiqué précédemment, l'unique solvant utilisé dans le cadre des dépôts de nanoparticules de fer est le THF, seule la conductivité K qui dépend des nanoparticules et de leur concentration peut varier, c'est pour cette raison que cette conductivité est mesurée avant chaque dépôt. Dans les expériences que nous avons réalisées la conductivité varie peu et est telle que nous sommes dans le cas $G > 1$, soit une solution peu visqueuse et faiblement conductrice. Dans toutes les expériences menées, nous utilisons la loi d'échelle (I.7) pour déterminer le diamètre de la goutte initiale:

$$\frac{D}{D_0} = 1.2 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/2} - 0.3 \quad (\text{III.7})$$

Dans le cadre de ces dépôts les diamètres des gouttes initiales sont de l'ordre de 3 μm et les charges de 90k électrons ce qui correspond à 50% de la limite de Rayleigh.

III.C.2.1.3 Conditions de dépôt

Les conditions de dépôts sont essentiellement composées de trois données, la distance capillaire contre-électrode, la tension appliquée et la pression dans l'enceinte de dépôt. Les conditions optimales sont obtenues en réglant la tension et la distance capillaire-électrode afin d'observer un cône de Taylor, et non un éventuel multi-jet ou autre mode fuseau. La Figure III-24 montre la formation d'un cône-jet typique des dépôts réalisés avec les particules de Fer.

La pression quant à elle est sensée rester la même pour chaque expérience, puisqu'elle ne dépend que des pompes et de la micro fuite induite par la contre-électrode, son contrôle régulier permet de savoir si cette dernière ne se bouche pas. La dernière condition de dépôt est la quantité de nanoparticules à déposer, si dans un premier temps il paraissait judicieux de déterminer un volume de solution, le nettoyage de l'électrospray a montré une grande perte de matière dans les différents sas de décompression lors du dépôt. C'est pourquoi nous considérons un temps de dépôt plutôt qu'un volume de solution utilisé. D'une manière générale les temps de dépôt sont d'une heure ou de 30 minutes.

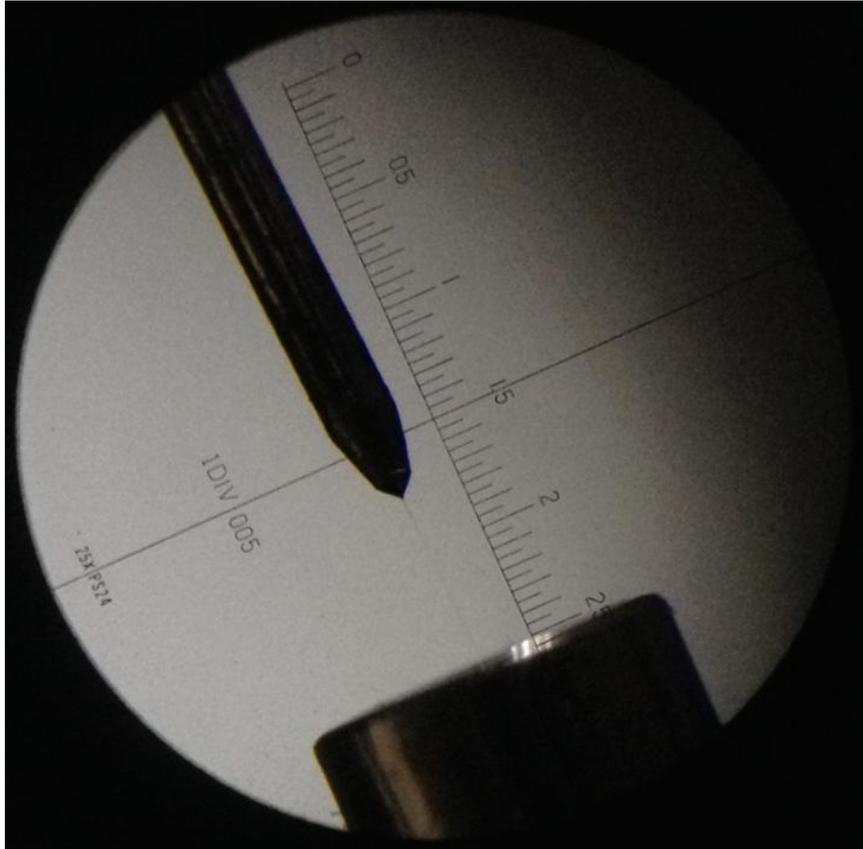


Figure III-24 : Photo d'un cône de Taylor.

D'après nos premières expérimentations c'est avec ces temps de dépôt qu'il est possible d'observer facilement les nanoparticules au MEB sans qu'ils soient trop longs pour fausser les résultats. En effet, sur un temps trop court, on déposerait une faible quantité de nanoparticules ce qui rendrait difficile leur repérage au MEB à cause de leur taille, il serait alors impossible de déterminer si le dépôt n'a pas eu lieu ou s'il est difficilement observable. Au contraire, un temps de dépôt trop long empêche de savoir si les amas observés sont dus au fait que la répulsion Coulombienne n'est pas suffisante entre les particules ou si les nanoparticules déposées finissent par se recouvrir.

III.C.2.2 Résultats

Les lois d'échelle et le modèle d'évolution des gouttes ont permis de définir une procédure d'expérience basée sur l'évolution de la quantité de nanoparticules par gouttes initiales.

III.C.2.2.1 Nanosphères de FeCo de 11 nm de diamètre

Dans un premier temps les dépôts sont réalisés avec des nanosphères de FeCo de 11 nm de diamètre. La Figure III-27 montre le résultat pour deux dépôts où la quantité de nanoparticules par gouttes initiales est de 38 et 76, les dépôts sont nommés FeCo 38 et FeCo 76, les observations ont été faites avec un MEB Gemini avec un canon à électron Schottky :

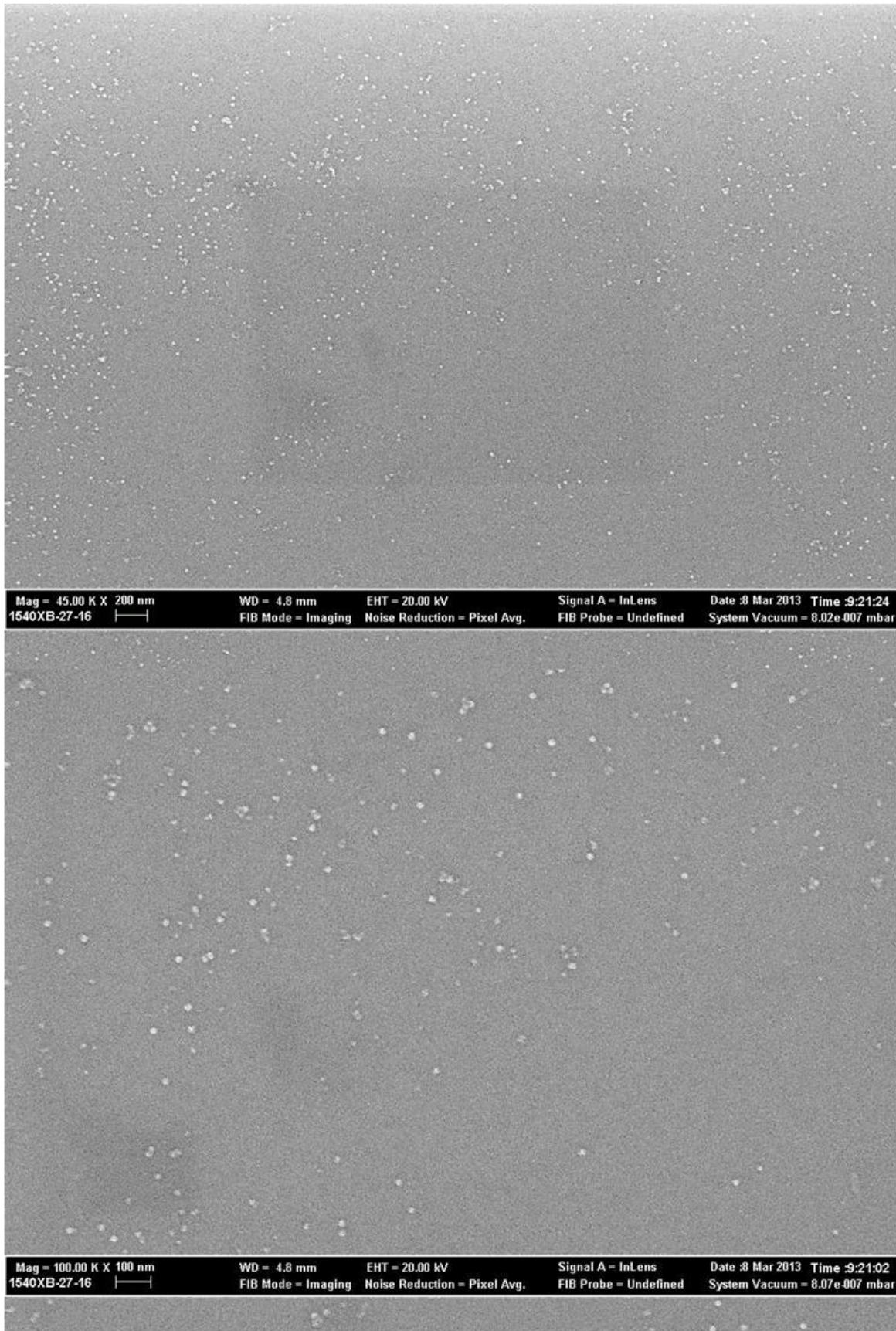


Figure III-25 : Images MEB d'un dépôt de nanosphères de FeCo de 11 nm avec 38 NPs/goutte (FeCo 38), haut grandissement x45k, bas x100k.

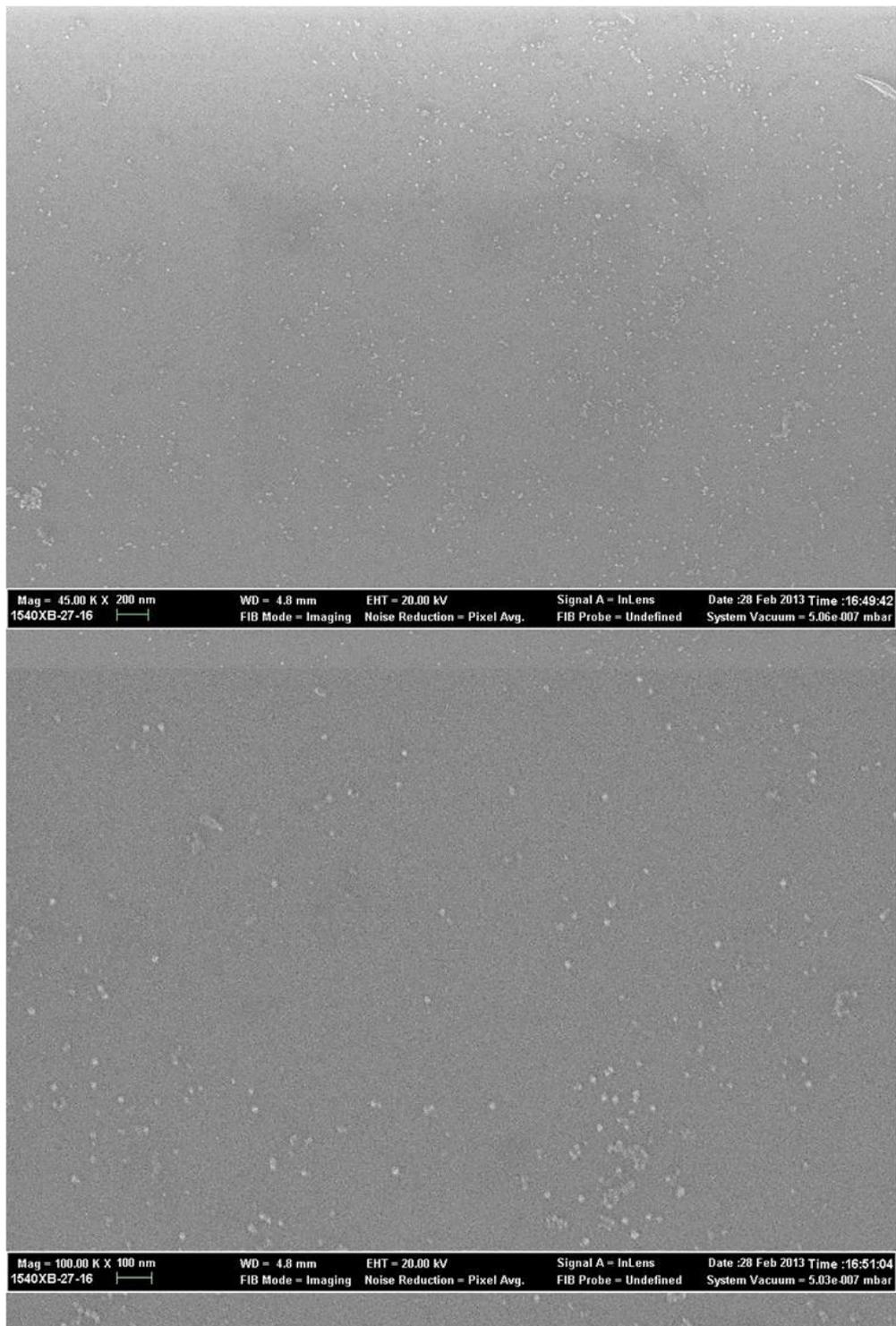


Figure III-26: Images MEB d'un dépôt de nanosphères de 76 NPs/gouttes (FeCo 76) haut grandissement x45k, bas x100k.

Les Images MEB montrent des dépôts de nanoparticules bien dispersées, ce qui signifie que les conditions de dépôt sont efficaces pour déposer des nanoparticules isolées. Le calcul de la densité de nanoparticule indique qu'elle est de 17.8 nanoparticules par μm^2 pour FeCo 38 et de 35.6 pour FeCo 76, soit environ un facteur 2, comme pour les concentrations utilisées. Cependant, en plus de cette évolution logique de la densité, on note la présence d'amas de quelques nanoparticules légèrement supérieur dans le cas de FeCo 76. L'interprétation de ce constat sera exposée après l'observation des autres dépôts présentés ci-après.

Les paramètres pour ces expériences sont les suivants :

Propriétés de la solution		
Tension de surface γ	0,02667 N.m ⁻²	
Densité ρ	889 kg/m ³	
Viscosité μ	0,00038 Pa.s	
Permittivité relative ϵ	7,6	
Conductivité K	0,000005 S.m ⁻¹	
Débit φ	4,33.10 ⁻¹¹ m ³ .s ⁻¹	
Diamètre de la goutte initiale	3,56 μ m	
Conditions de dépôt		
	38 NPs	76 NPs
Distance capillaire/contre-électrode d	0,3 mm	0,3 mm
Tension U	1820 V	2500 V
Pression P	2,2.10 ⁻⁴ mbar	1,6.10 ⁻⁴ mbar
Concentration	2,36.10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	4,72.10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹
Temps	1H30min	1H30min

Tableau III.2 : Paramètres des expériences FeCo 38 et FeCo 76.

Pour évaluer la faisabilité de nanoparticules dispersées par électrospray, d'autres nanoparticules sont déposées, comme des nanosphères et nanocubes de Fe(0).

III.C.2.2.2 Nanocubes de 11 nm d'arête

La procédure de dépôt est la même que celle des dépôts de nanosphères de FeCo, puisqu'elle s'est révélée efficace, la différence principale étant la quantité de charge minimum q_{\min} pour séparer deux particules qui est de 11 charges par particule dans le cas des cubes, contre seulement 4 charges dans le cas des sphères de FeCo. La concentration utilisée est de 45 nanoparticules par gouttes initiales (on nomme le dépôt Fe(0)C 45), ce qui correspond à une quantité intermédiaire aux dépôts présentés, l'écart de q_{\min} imposant de ne pas utiliser une concentration trop élevée. Les paramètres expérimentaux de Fe(0)C 45 sont les suivants :

Propriétés de la solution	
Tension de surface γ	0,02667 N.m ⁻²
Densité ρ	889 kg/m ³
Viscosité μ	0,00038 Pa.s
Permittivité relative ϵ	7,6
Conductivité K	0,000005 S.m ⁻¹
Débit φ	4,33.10 ⁻¹¹ m ³ .s ⁻¹
Conditions de dépôt	
Distance capillaire/contre-électrode d	0,45 mm
Tension U	1320 V
Pression P	1,9.10 ⁻⁴ mbar
Concentration	3,16.10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹
Temps	1 H

Tableau III.3 : Paramètres expérimentaux de Fe(0)C 45.

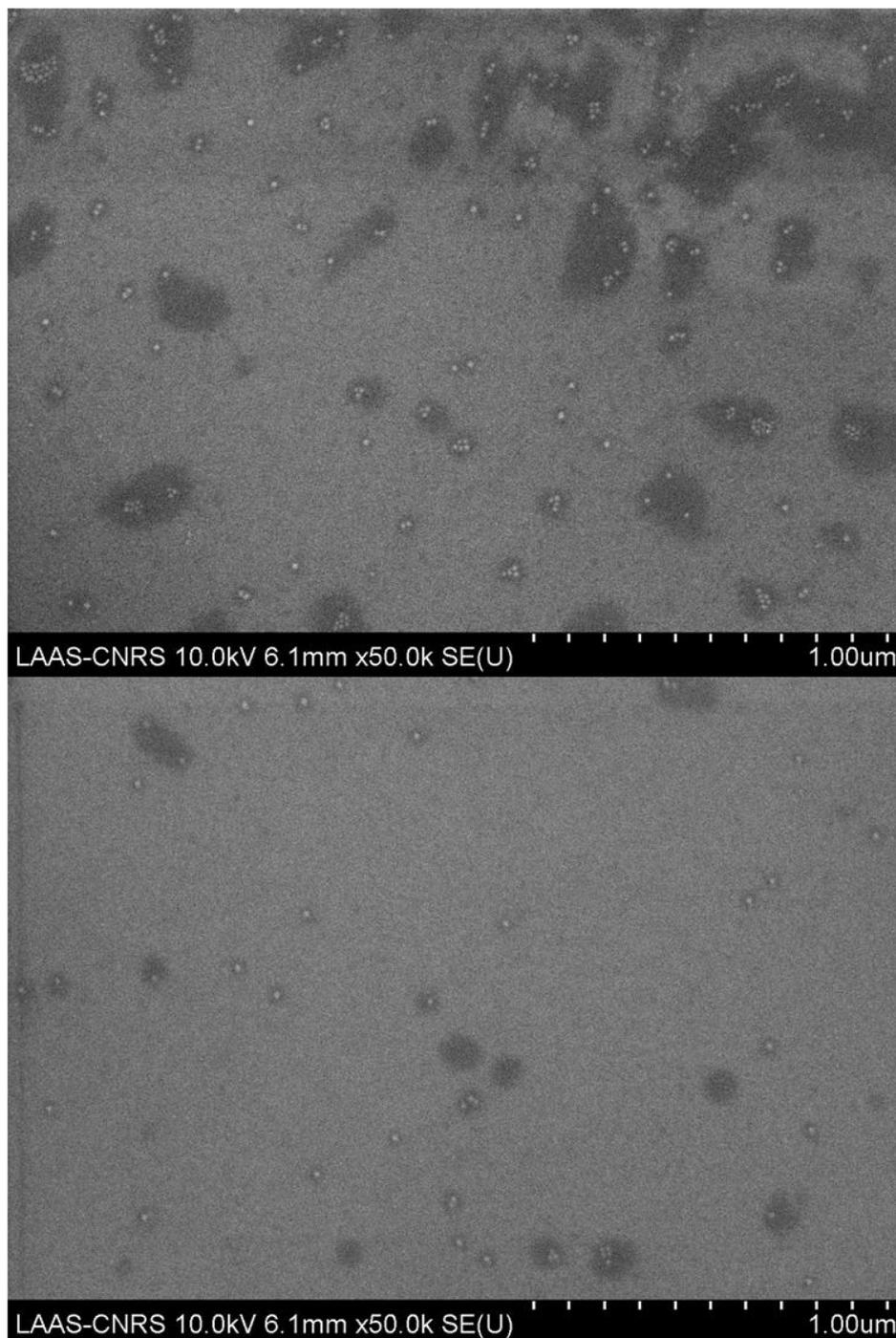


Figure III-27 : Images MEB d'un dépôt de nanocubes de Fer(0) de 11,5 nm d'arête.

La Figure III-27 montre un dépôt de nanoparticules assez bien dispersé, notamment sur l'image du bas, même s'il existe plusieurs amas de quelques particules. Contrairement aux images MEB présentées avant, on note la présence de taches noires, correspondant aux restes de solvants et de ligands en excès et donc à la goutte contenant les particules. Leur présence sur ces images provient probablement de l'utilisation d'un microscope électronique différent en l'occurrence un Hitachi 7800 avec un canon à électron à émission froide, ce qui peut donner lieu à une observation différente des contrastes. Il est fort probable que ces taches soient présentes sur les autres dépôts, et qu'une observation avec un autre microscope les fasse apparaître.

Les dépôts présentés jusqu'ici correspondent à des dépôts de nanoparticules dispersées, cependant, les concentrations utilisées sont relativement faibles. Dans le but de connaître l'évolution des dépôts avec des concentrations bien plus élevées, une série de trois dépôts est réalisé.

III.C.2.2.3 Dépôts à forte concentration

Les particules utilisées pour ces dépôts sont des nanosphères de FeCo de 11 nm et de Fe(0) de 9,5 nm de diamètre. Les nanoparticules de FeCo sont déposées avec une concentration de 304 et 608 nanoparticules par goutte initiale, ces dépôts sont nommés FeCo 304 et FeCo 608 et sont observables sur la Figure III-28 suivante :

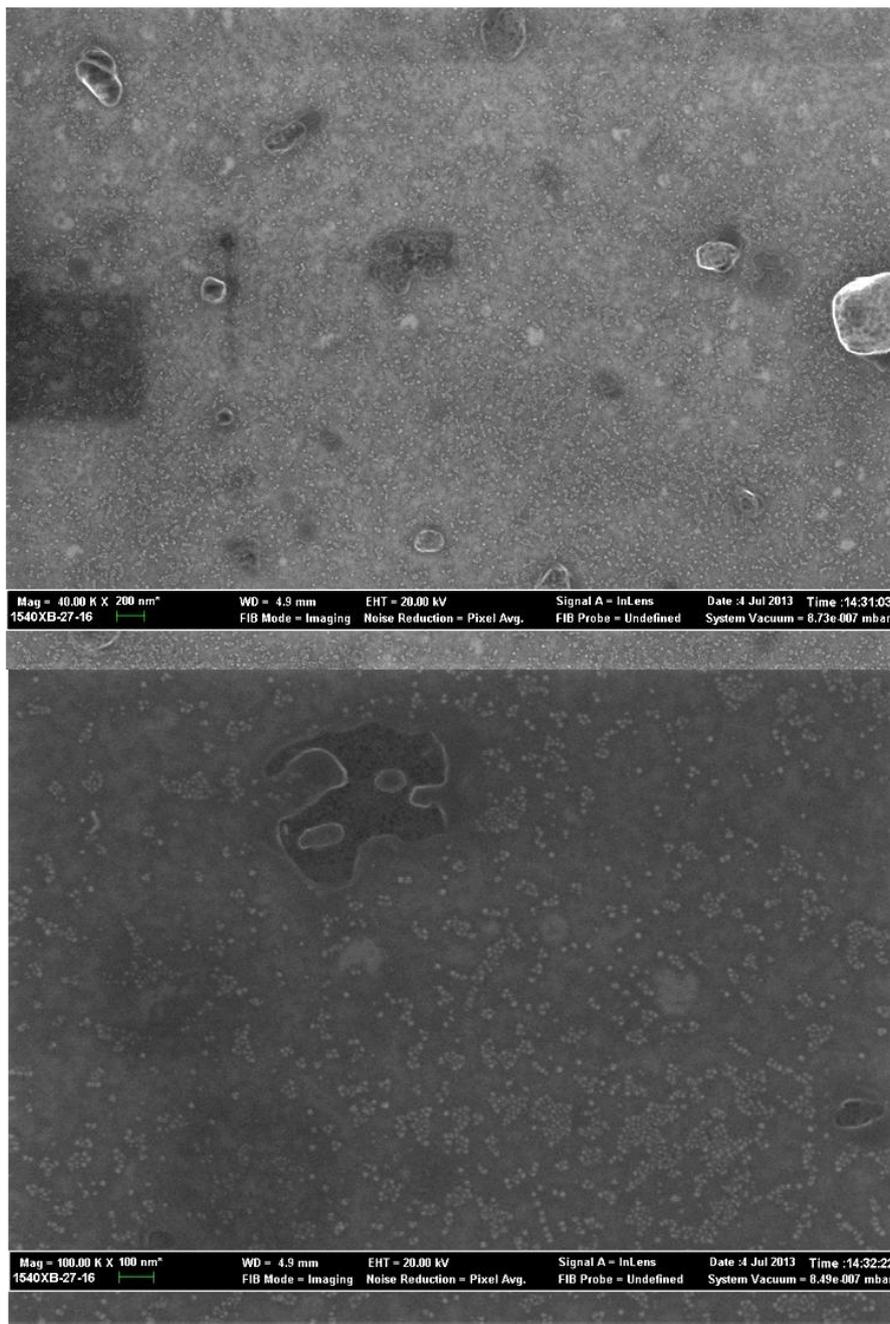


Figure III-28 : Images MEB de FeCo 304 à différents grossissements.

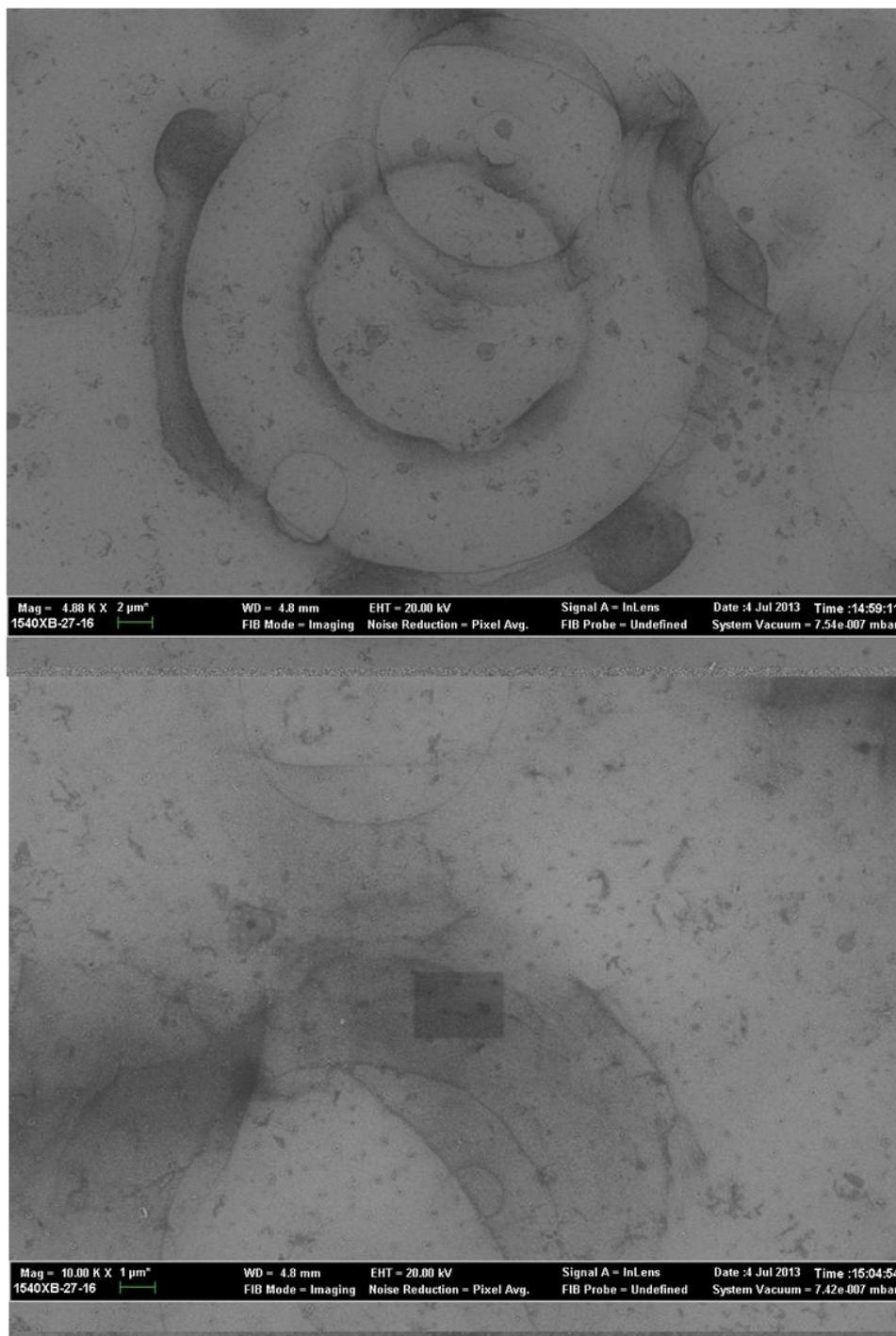


Figure III-29: Images MEB de FeCo 608 à différents grossissements.

Sur la Figure III-28 le dépôt FeCo 304 ressemble à un dépôt de monocouches par des techniques en milieu liquide présentées dans l'état de l'art. Le nombre de particules isolées est faible, et on peut facilement observer des amas de quelques particules à plusieurs dizaines. De plus, la présence de matière organique semble gagner en importance, autant par l'augmentation des tâches noires, que par la présence nouvelle de gouttes de matières organiques. Cependant, cette présence de matière organique ne semble pas empêcher le bon déroulement du dépôt, contrairement à FeCo 608. En effet, la Figure III-28 montre, en plus des gouttes de matières organiques, le reste de gouttes volumineuses éclatées sur la surface contenant les nanoparticules du dépôt, et l'absence de

nanoparticules entre ces gouttes. Une concentration trop importante semble alors favoriser les amas de ligands/solvants qui ralentissent l'évaporation des gouttes.

Les paramètres expérimentaux pour ces dépôts sont les suivants :

Propriétés de la solution		
Tension de surface γ	0,02667 N.m ⁻²	
Densité ρ	889 kg/m ³	
Viscosité μ	0,00038 Pa.s	
Permittivité relative ϵ	7,6	
Conductivité K	0,000005 S.m ⁻¹	
Débit φ	4,33.10 ⁻¹¹ m ³ .s ⁻¹	
Conditions de dépôt		
	FeCo 304	FeCo 608
Distance capillaire/contre-électrode d	0,3 mm	0,3 mm
Tension U	1040 V	1160 V
Pression P	3,6.10 ⁻⁴ mbar	3,5.10 ⁻⁴ mbar
Concentration	2,11.10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹	4,22.10 ⁻⁸ mol.L ⁻¹
Temps	1 H	1 H

Tableau III.4 : Paramètres de l'expérience pour de dépôt FeCo 304 et FeCo 608.

D'autres dépôts sont réalisés avec des concentrations de 942 et 1844 nanoparticules par gouttes initiales. Pour de telles concentrations les dépôts ne fonctionnent pas car la trop forte concentration en nanoparticules obstrue le capillaire et la contre-électrode. Ces résultats montent les limites de l'électrospray que nous utilisons, une trop forte concentration de nanoparticules magnétiques dans des micro-tubes facilite l'agglomération de celles-ci.

III.C.2.3 Interprétation des résultats

L'analyse des dépôts présentés auparavant révèle que le choix de la concentration en nanoparticules est un paramètre clé pour effectuer un dépôt de nanoparticule unique, ce qui nous laisse entrevoir une limite au dépôt de nanoparticules sans amas, et une limite à l'électrospray. La limite de dépôt sans amas est difficile à estimer, puisqu'il est difficile de connaître précisément l'évolution des gouttes après leurs premières explosions, la présence de gouttes non évaporées pour des fortes concentrations allant dans ce sens. Cependant il nous est possible d'estimer des limites indépendantes du mécanisme précis d'évolution des gouttes. En comparant le nombre de charges nécessaires pour repousser les nanoparticules en fonction de leur nombre, et l'évolution des tailles et charges des gouttes sans particules, il est possible d'estimer une concentration limite avant la formation d'amas. Sur les figures suivantes, nous traçons le nombre de charges nécessaires à l'explosion d'un amas de nanoparticules par répulsion Coulombienne d'un volume donné (courbes bleus) ainsi que la charge de Rayleigh des gouttes pour le même volume (courbes rouges).

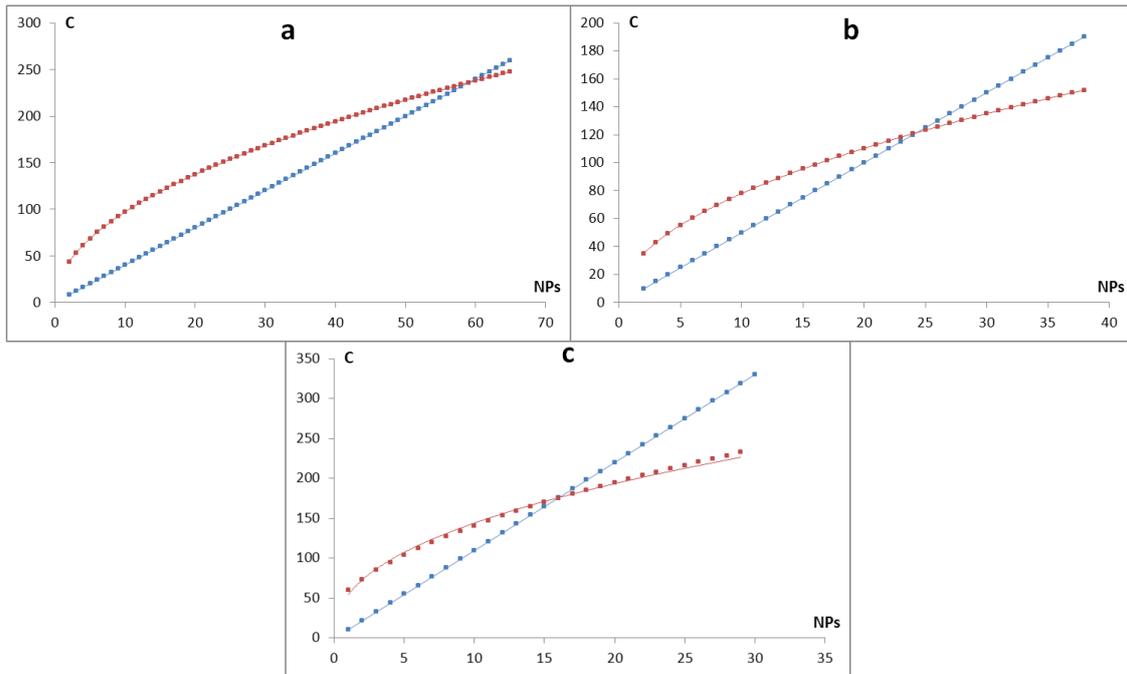


Figure III-30 : Courbes en rouge : évolution de la charge de Rayleigh des gouttes en fonction d'un volume de nanoparticules considérées, en bleu évolution de la charge nécessaire pour repousser les nanoparticules en fonction de leur nombre. a) pour des nanosphères de FeCo 11 nm, b) pour des nanosphères de Fe(0) de 9.5 nm et en c) pour des nanocubes de Fe(0) de 11 nm.

Les courbes rouges et bleues se croisent en un point que nous pouvons considérer comme la quantité maximum théorique de nanoparticules pouvant être repoussées par répulsion coulombienne. Ceci veut dire que quel que soit le mécanisme considéré, si l'intégralité de la charge d'une goutte est transmise à un amas de nanoparticules, au-delà de 60 nanoparticules pour les sphères de FeCo 11 nm, de 25 pour les sphères de Fe(0) 9,5 nm et de 15 pour les cubes de Fe(0) 11 nm l'amas ne sera pas éclaté. Dans le cas des dépôts présentés, la quantité de nanoparticules par gouttes initiales est bien supérieure aux limites données ici. Ainsi si toutes les particules restaient dans la goutte initiale, nous devrions observer uniquement le dépôt d'amas comme observé par Hogan et al⁶⁵. Cependant, étant donné les observations MEB de nos dépôts il est fort probable qu'une partie importante des particules initiales soient évacuées dans les gouttes filles avant de former des amas au sein de la goutte mère. En effet dans le cas des cubes de Fer de 11nm, on constate que les particules uniques sont la plupart du temps contenues dans des taches de taille équivalente à la particule ce qui semblerait cohérent avec le fait qu'une part importante des particules soient piégées dans les gouttes filles qui ont un diamètre beaucoup plus faible que les gouttes mères. On remarque aussi que les amas de particules se trouvent dans des taches plus grandes que l'amas et donc contenues probablement dans les gouttes mères. Ceci semble cohérent avec le fait que les charges de la goutte n'étant pas transférées aux particules, des amas se forment. En outre, A. M. Gañán-Calvo et al. expliquent que la répartition des gouttes dans le jet n'est pas homogène, c'est-à-dire qu'il existe une ségrégation des gouttes de faible volume : le cône formé par les gouttes après brisure du jet est composé des plus petites gouttes à l'extérieur et d'un mélange de toutes tailles au milieu¹⁵⁸. Dans le cas où une grande quantité des nanoparticules est déposée par les gouttes filles, le ratio particules isolées/amas devrait être plus important sur l'extérieur des dépôts plutôt qu'au centre.

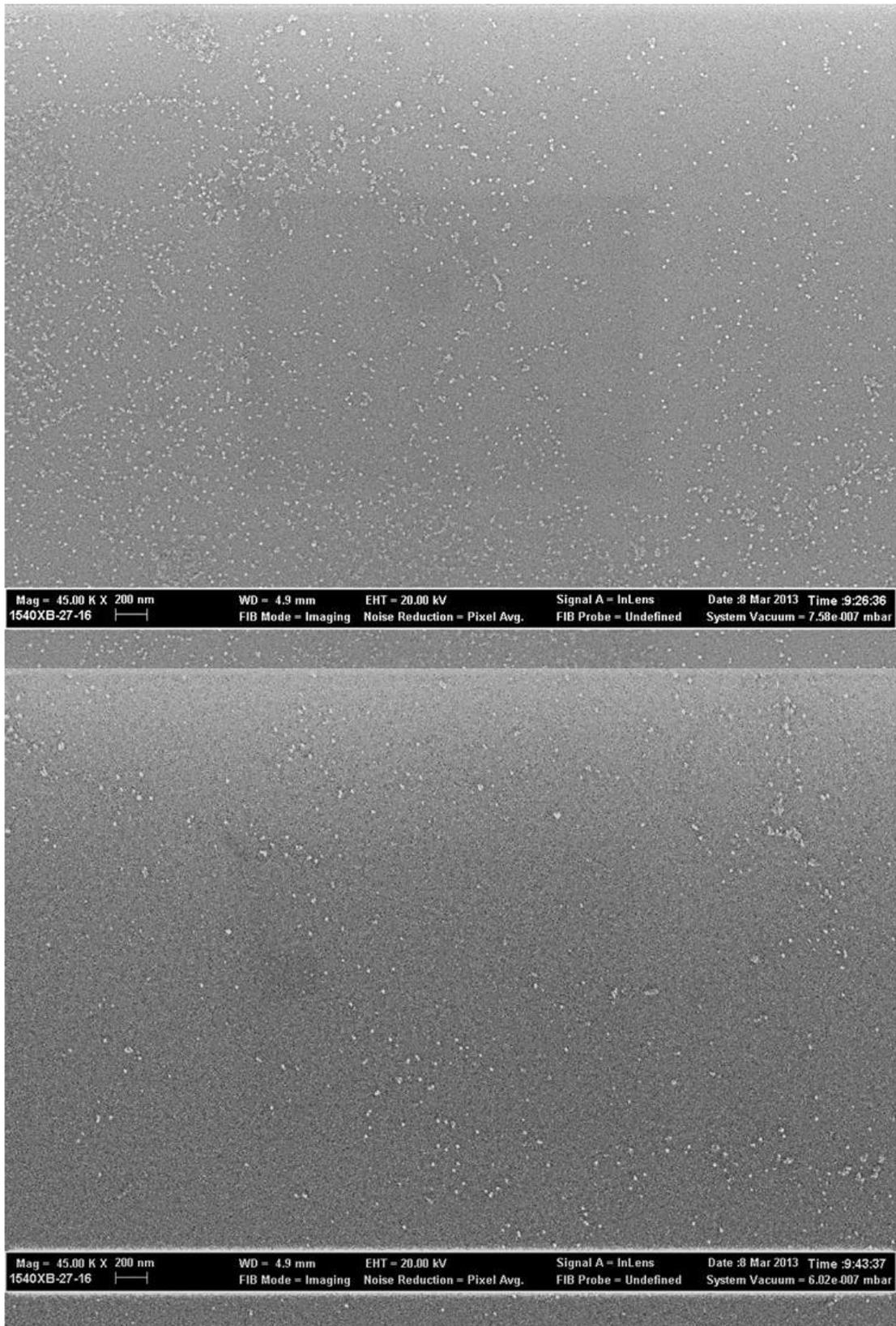


Figure III-31 : Images MEB de nanosphères de FeCo 11 nm, en haut centre des dépôts, en bas extérieur.

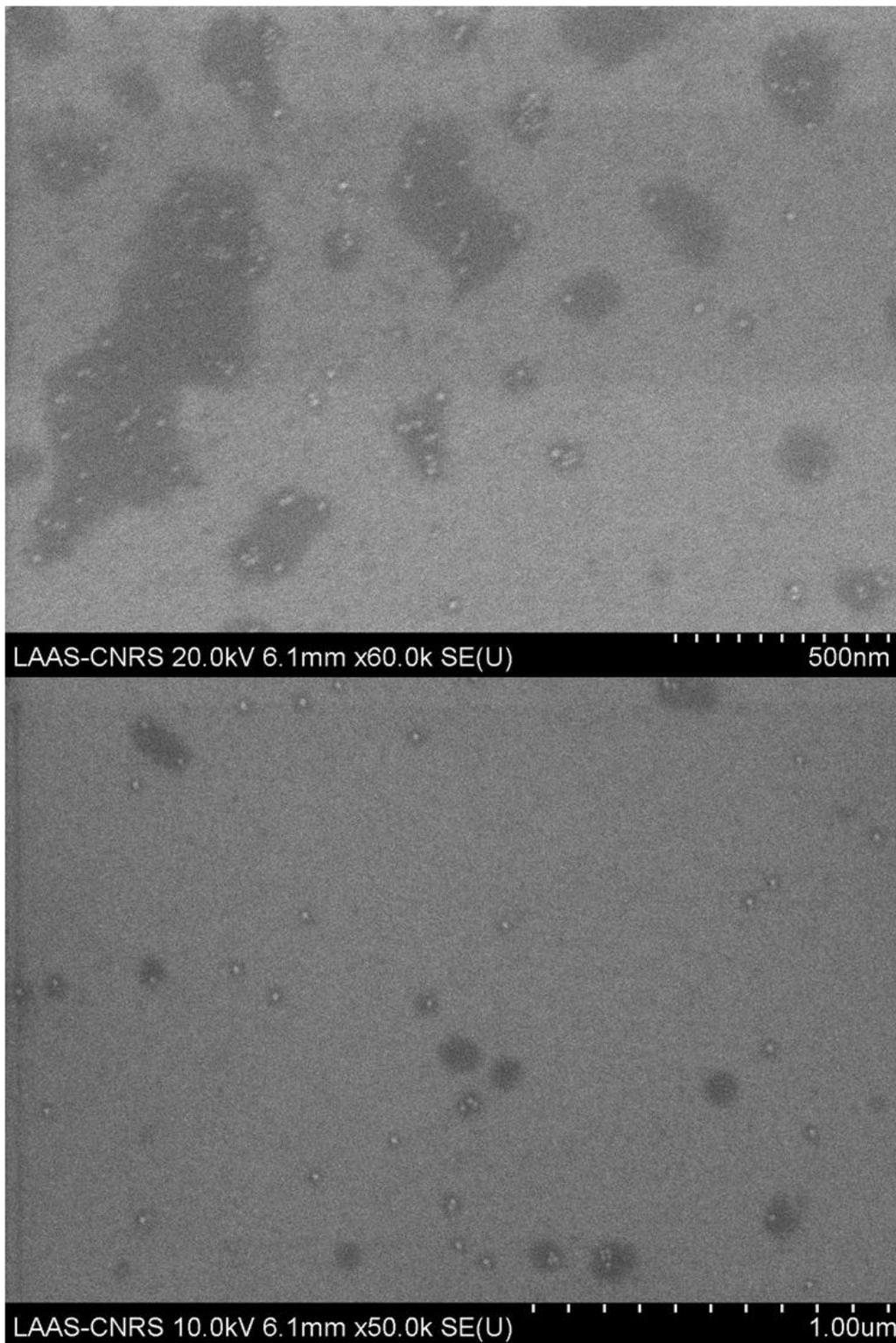


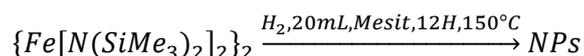
Figure III-32 ; Images MEB de de Fe(0) 11 nm, en haut centre des dépôts, en bas extérieur.

Sur les Figure III-31 et Figure III-32 on peut observer les centres et extérieurs des dépôts de FeCo 38 et de Fe(0)C 45. Le nombre d'amas est bien plus faible sur l'extérieur des dépôts, ce qui appuie l'hypothèse des nanoparticules expulsées en partie par les gouttes filles. Toutefois, d'après la relation de récurrence issue du modèle de Kebarle un cinquième des nanoparticules dans la goutte mère devrait être expulsées par les gouttes filles. Cette relation repose sur un rapport de

volume entre gouttes mères et gouttes filles couplé à la répartition homogène des nanoparticules dans la goutte mère. Néanmoins, de si faibles quantités ne peuvent pas expliquer les dépôts de nanoparticules isolées avec les concentrations utilisées, la diminution du nombre de nanoparticules au sein des amas se ferait sur un nombre d'explosion trop grand. Nos expériences sembleraient montrer que la masse expulsée par les gouttes filles est plus grande que ce que Kebarle ou Li estiment dans leurs expériences. Ceci provient probablement du fait que les solvants utilisés par Kebarle et Li^{135,147}, hexadécane et heptane sont très différents du THF. D'autres travaux assez anciens¹⁵⁹ mesurent expérimentalement des éjections de masses de l'ordre de 30% sur des solvants comme l'eau et le toluène. Une étude précise de l'évolution des gouttes avec du THF (qui n'a jamais été fait) sous vide nous permettrait de préciser davantage le mécanisme et de valider ou non notre explication.

III.C.3 Nanocubes de 16 nm

Les nanoparticules utilisées ici sont des nanocubes de Fe(0), dont la taille des arêtes est de 16 nm. La synthèse est également réalisée par Anca Meffre. Contrairement aux nanocubes de 11 nm réalisés à partir de précurseur de fer, cette synthèse est dite par mûrissement de germes. Une fois les germes obtenus ils sont utilisés à la place du précurseur. Les germes sont synthétisés comme suit¹¹⁹ :



1 mmol de précurseur de fer est mise en solution dans 20 mL de mésitylène en FP. La FP est mise sous 3 bars de dihydrogène et chauffée par bain d'huile à 150°C pendant 12H, nous obtenons des germes d'environ 1,5 nm de diamètre :

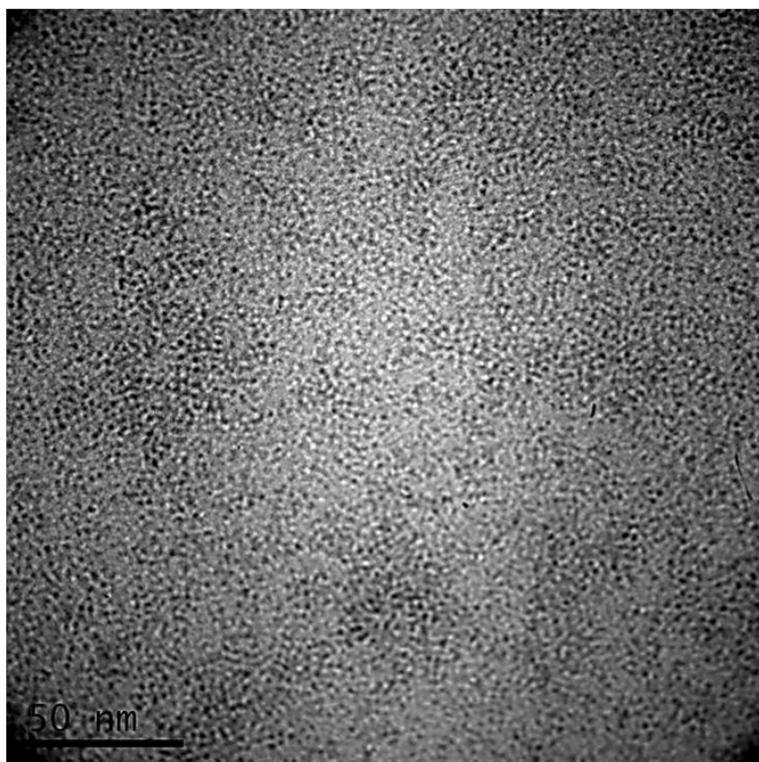


Figure III-33 : Image TEM de germes de 1,5 nm de Fe(0).

Comme le montre la Figure III-33 il est difficile de réaliser une distribution de taille avec ces images, les tailles sont obtenues par granulométrie. Ces germes sont ensuite utilisés selon le protocole identique à la synthèse des nanocubes de fer de 11 nm, les germes (NPs1) remplaçant le dimère de fer :



Le contrôle de la taille étant obtenu en faisant varier le temps de réaction et/ou le ratio des amines utilisées. Les nanocubes sont présentés sur la Figure III-34 suivante :

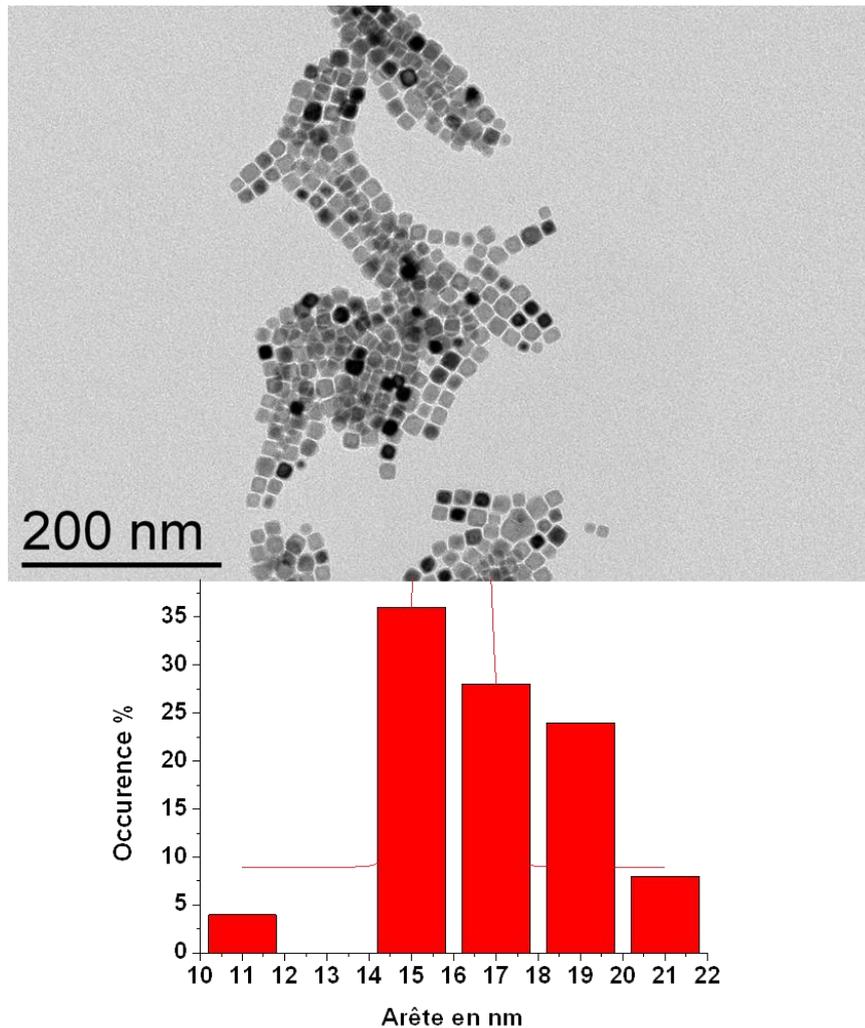


Figure III-34 : Images TEM et distribution de taille de nanocubes de Fe(0) de 16 nm d'arête.

Les méthodes de synthèses étant proches de celles des nanocubes de 11 nm, le solvant utilisé en vue de leur dispersion est aussi le THF ce qui donne des paramètres expérimentaux voisins, voire identiques, à ceux présentés jusqu'à maintenant. De plus, les mesures de conductivités pour des concentrations proches donnent les mêmes résultats que pour les nanocubes de 11 nm, les dépôts sont alors réalisés dans le domaine $G > 1$, les lois d'échelle utilisées pour déterminer les tailles et charges de gouttes initiales sont les mêmes que pour les nanoparticules de l'ordre de la dizaine de nanomètre. La principale différence vient de la charge minimum nécessaire à la répulsion de deux nanocubes, qui est de 11 par particule pour les nanocubes de 11 nm et de 34 pour ceux de 16 nm.

Les Figure III-35 et Figure III-36 montrent deux dépôts avec une concentration de 37 et de 74 nanoparticules par gouttes initiales (Fe(0)16C 37 et Fe(0)16C 74) :

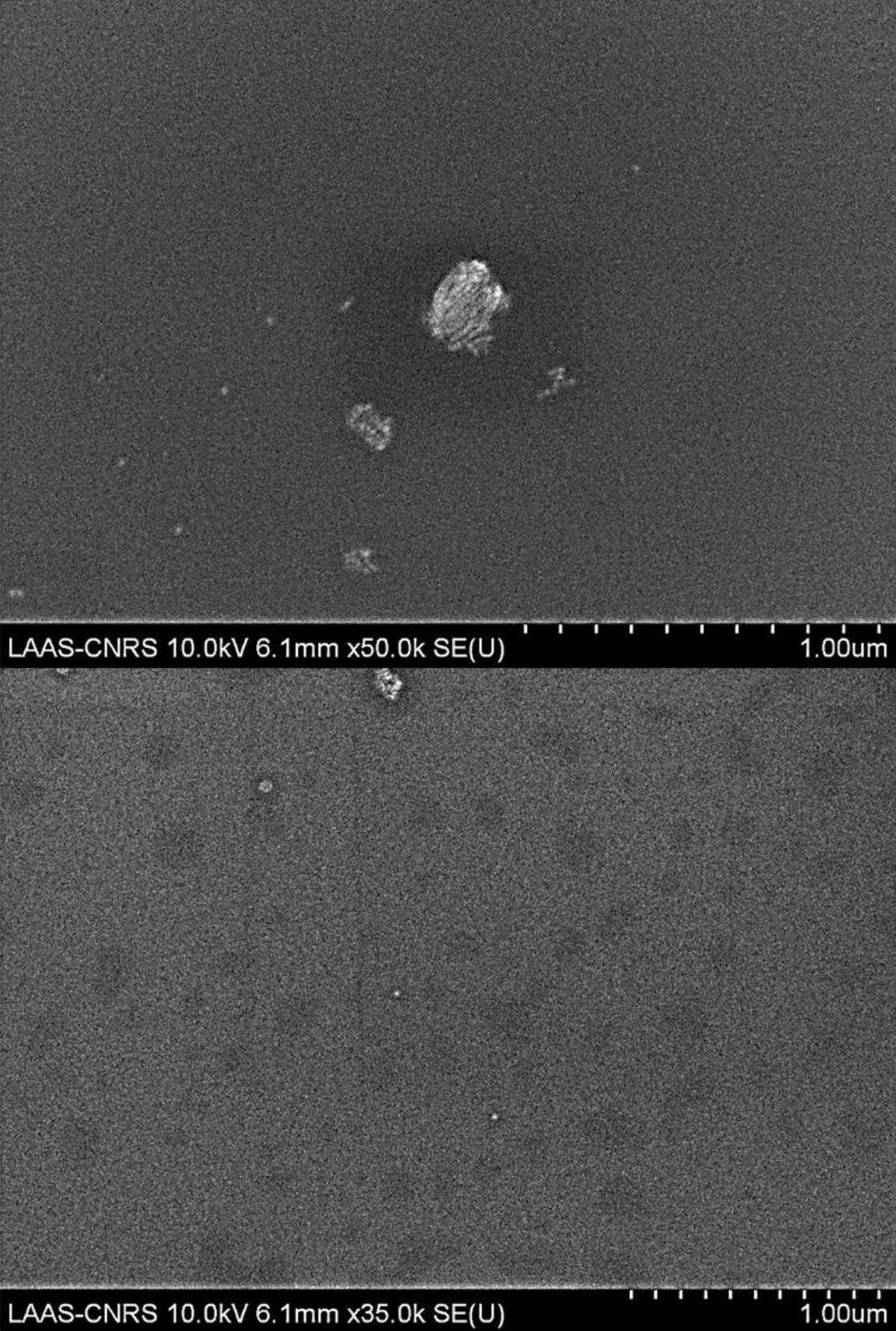


Figure III-35 : Images MEB du dépôt Fe(0)16C 37.

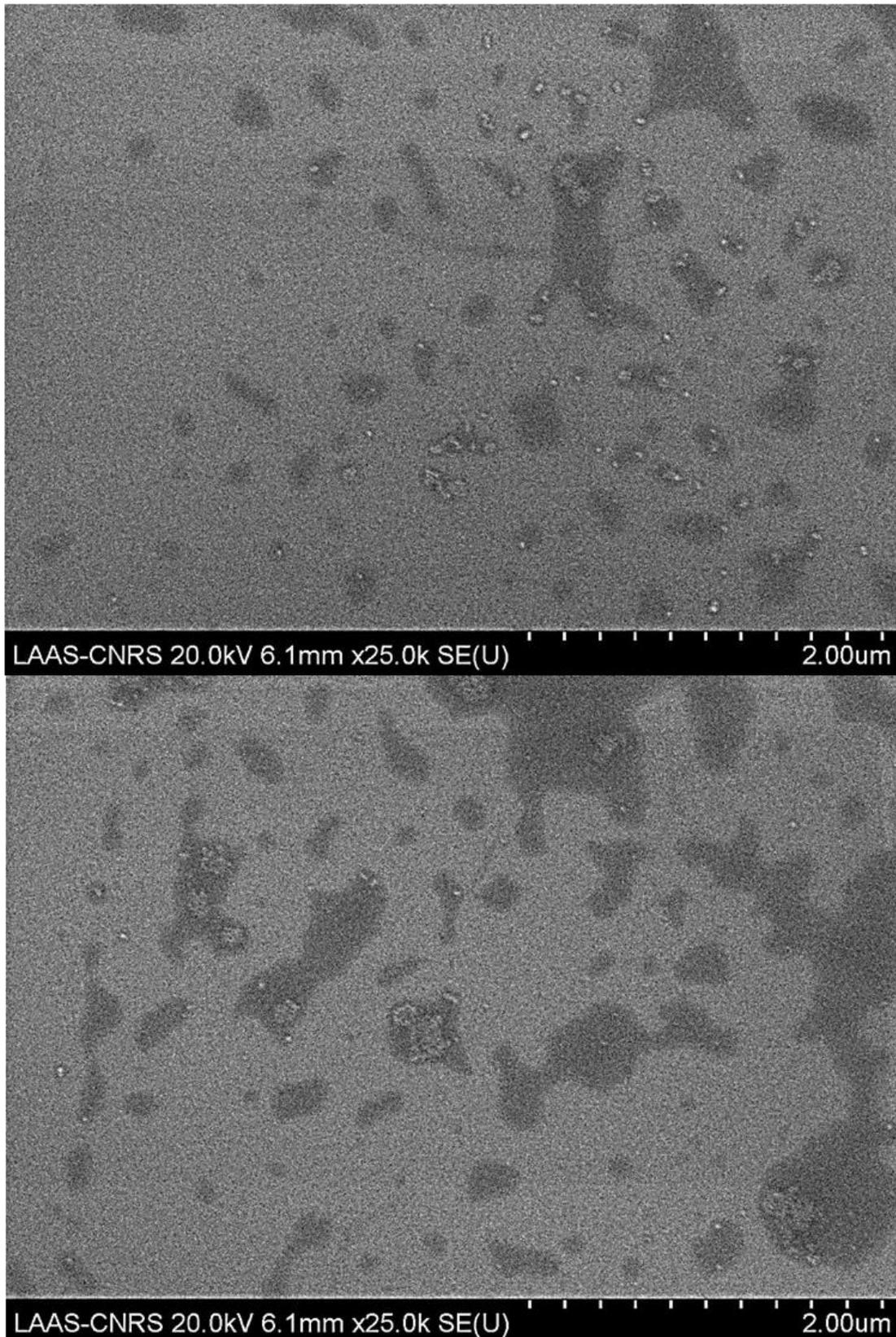


Figure III-36: Images MEB du dépôt Fe(0)16C 74.

Comme nous pouvons le voir, il y a très peu de nanocubes isolés sur ces dépôts, avec une présence d'amas importante, particulièrement pour le dépôt Fe(0)16C 74.

Les paramètres expérimentaux sont dans le Tableau III.5 suivant :

Propriétés de la solution		
Tension de surface γ	0,02667 N.m ⁻²	
Densité ρ	889 kg/m ³	
Viscosité μ	3,8.10 ⁻⁴ Pa.s	
Permittivité relative ϵ	7,6	
Conductivité K	5.10 ⁻⁶ S.m ⁻¹	
Débit φ	4,33.10 ⁻¹¹ m ³ .s ⁻¹	
Diamètre de goutte initiale	3,58 μ m	
Conditions de dépôt		
	Fe(0)16 37C	Fe(0)16 74C
Distance capillaire/contre-électrode d	0,45 mm	0,5 mm
Tension U	1600 V	3700 V
Pression P	1,3.10 ⁻⁴ mbar	1,5.10 ⁻⁴ mbar
Concentration	2,57.10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹	5,14.10 ⁻⁹ mol.L ⁻¹
Temps	1 H	1 H

Tableau III.5: Paramètres expérimentaux de Fe(0)16C 37 et Fe(0)16C 74.

L'estimation des charges minimum nécessaire à leur répulsion coulombienne n'est pas favorable comme le montre le graphe suivant :

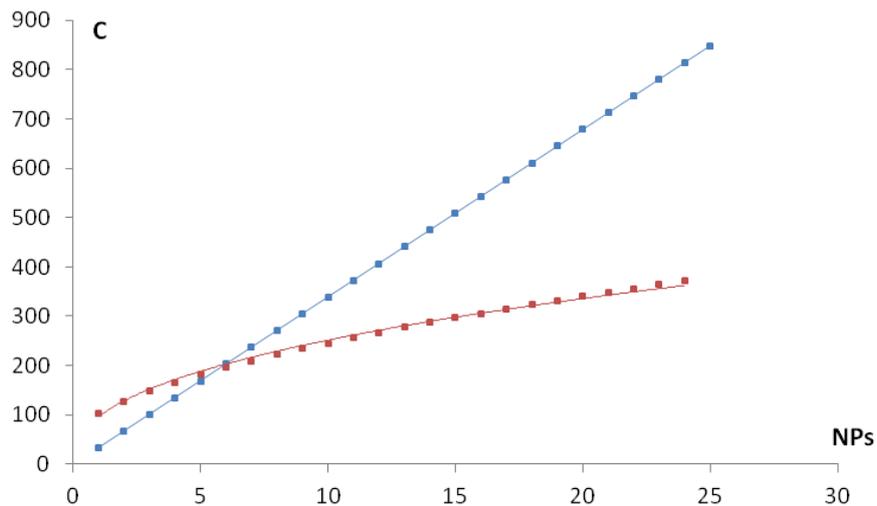


Figure III-37 : Courbe des charges nécessaire à la répulsion coulombienne en fonction du nombre de nanocubes de Fe(0) de 16 nm d'arête (bleu), et courbe du nombre de charges de gouttes pour les volumes de nanocubes considérés (rouge).

D'après la Figure III-6 il n'est pas possible de séparer un amas constitué de plus de 6 nanocubes. Dans notre hypothèse précédente nous considérons que l'éjection des gouttes se fait principalement par les gouttes filles, ce qui paraît moins probable pour les dépôts de ces nanocubes. Cependant, il est possible que ces nanocubes ne se dispersent pas dans le THF, de ce fait même les gouttes filles ne peuvent éjecter beaucoup de nanocubes, les amas étant trop volumineux, seules les rares particules isolées ou amas de petites tailles peuvent être éjectés par cette voie. D'ailleurs nous n'observons pas de différence de ratio particules isolées/amassés entre les centres des dépôts et leurs périphéries sur la Figure III-38 et Figure III-39 suivante :

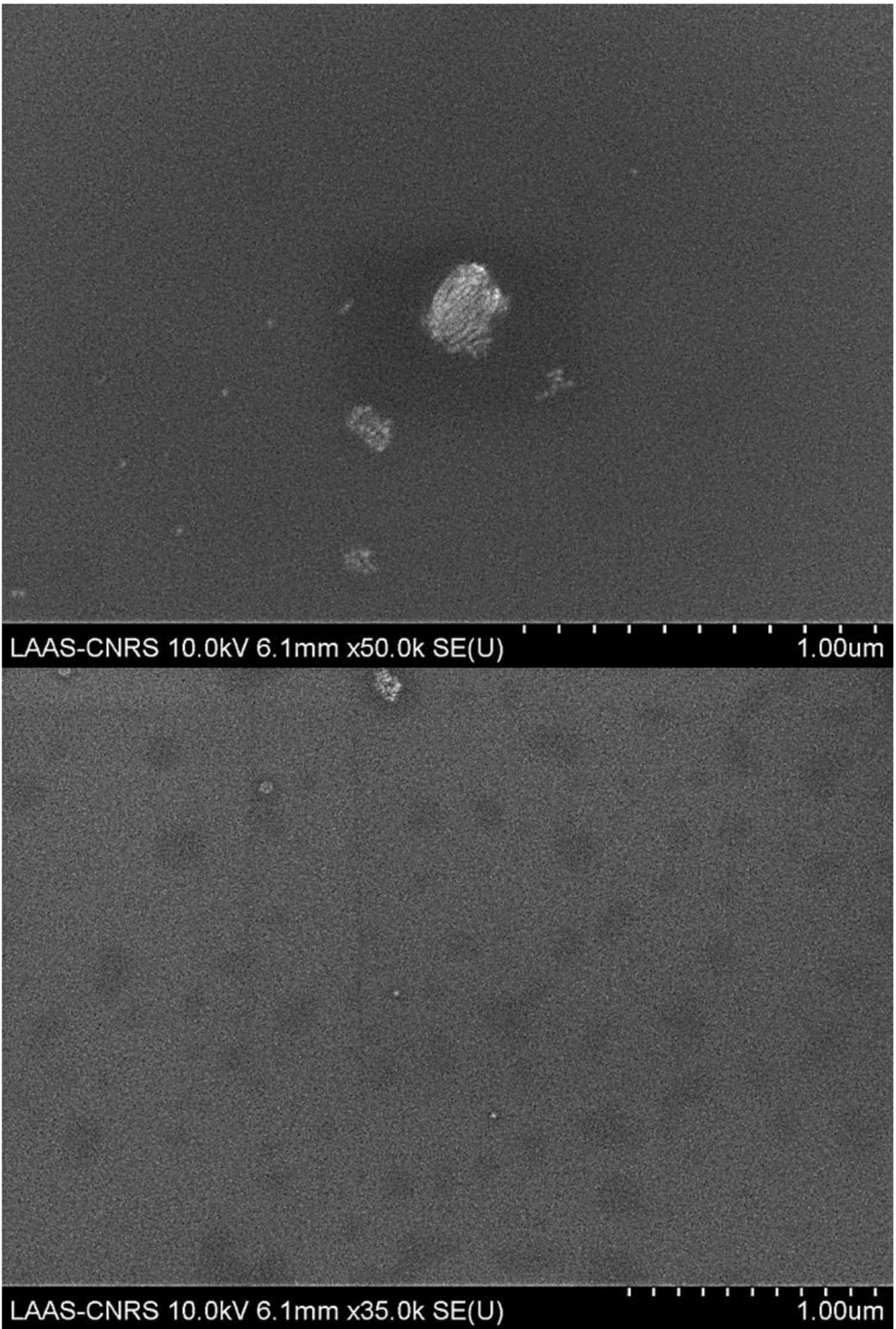


Figure III-38 : Images MEB de dépôts de Fe(0)16C 37 à gauche en haut les centres des dépôts, en bas leurs périphéries.

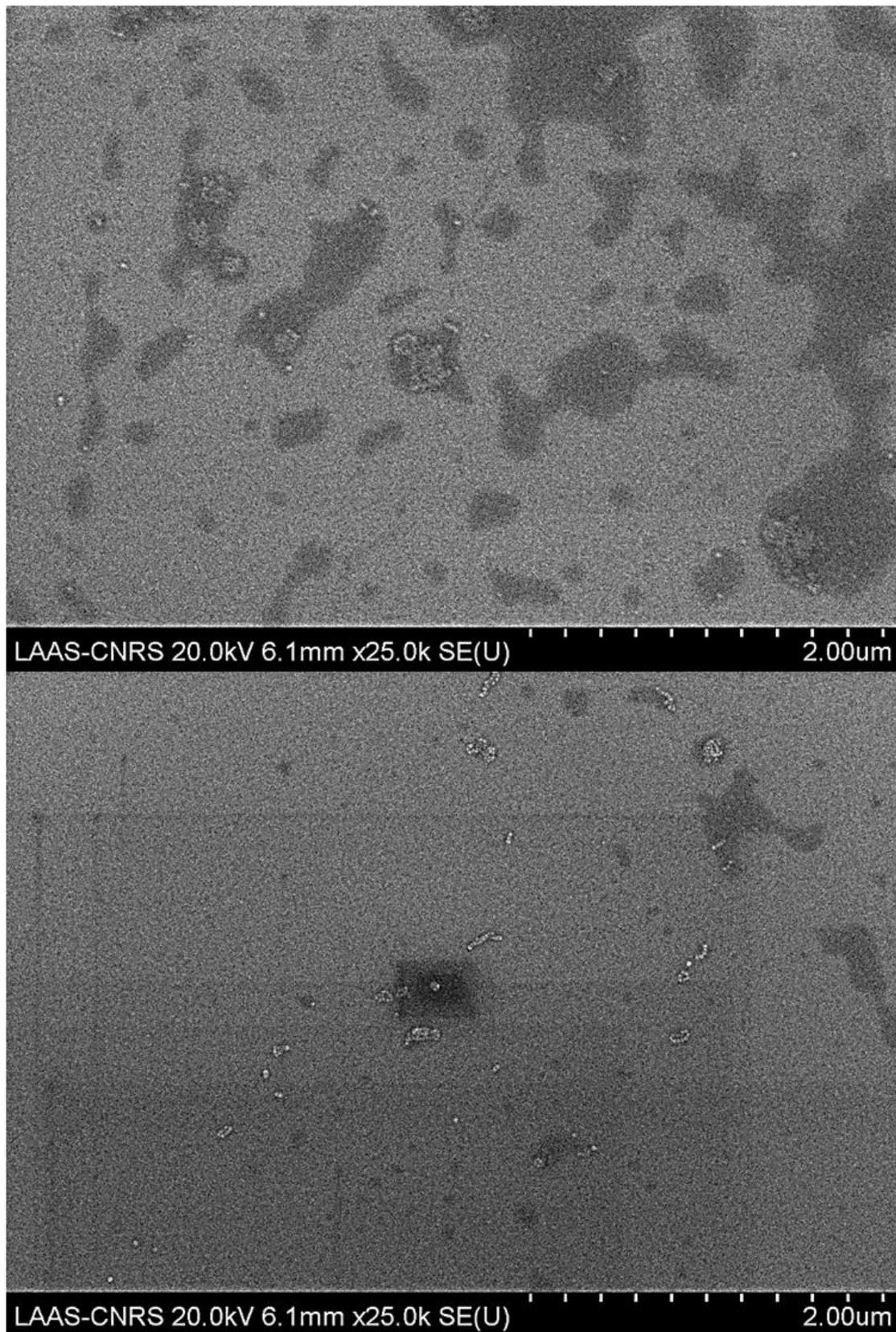


Figure III-39: Images MEB de dépôts de Fe(0)16C 74, en haut les centres des dépôts, en bas leurs périphéries.

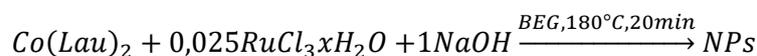
On distingue que la principale différence entre les images du haut et celles du bas est la taille plus faible des amas. En effet, sur les images correspondant à la périphérie des dépôts les quantités d'amas sont relativement proches, mais moins volumineux. Il est donc possible que les amas de

petites tailles se retrouvent à l'extérieur du jet, véhiculées par les gouttes aux tailles les plus faibles, telles que les gouttes filles.

Finalement ces observations indiquent qu'il n'est pas possible de déposer des nanoparticules difficilement dispersables de manière isolée, mais semblent indiquer que le nombre de nanoparticules évacuées par les gouttes filles n'est pas négligeable. Les dernières nanoparticules utilisées pour des dépôts sont des nanobâtonnets de Co(0).

III.C.4 Nanobâtonnets de 150 nm de long et 30 nm de diamètre

La synthèse des nanobâtonnets de cobalt suit un procédé polyol comme les quasi-sphères de cobalt présentées¹⁶⁰ dans le chapitre NADIS:



La synthèse est réalisée par Lia Anagnostopoulou selon le protocole suivant : dans un ballon quadricol, 6,4 mmol de laurate de cobalt (Co(Lau)_2), 6,4 mmol de soude et 0,16 mmol de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sont dissout dans 80 mL de 1,2-butanediol (BEG). Ensuite le mélange est chauffé jusqu'à 180°C puis lorsque la solution passe de violet à noir, est laissé 20 min pour parachever la formation des bâtonnets. Les points importants de cette synthèse sont la quantité de soude utilisée et le choix du précurseur, ici le laurate de cobalt, synthétisé lui aussi au LPCNO à partir d'acide laurique et d'acétate de cobalt.

De cette manière nous obtenons des nanobâtonnets de Co(0) d'environ 150 nm de long et 30 nm de diamètre :

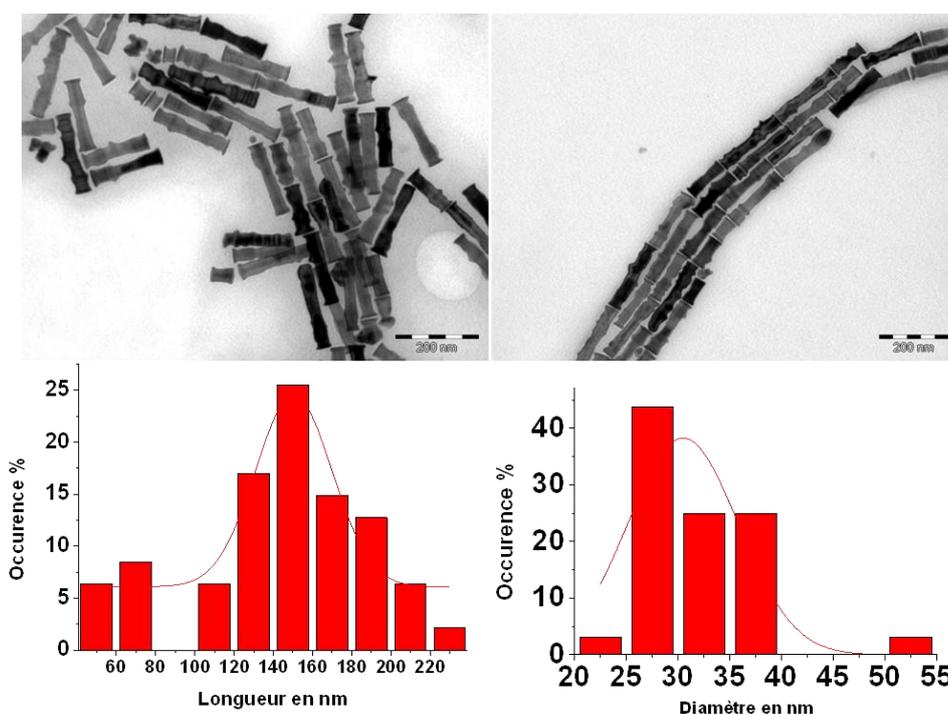


Figure III-40 : Images MEB et distribution de taille des nanobâtonnets de Co(0).

La synthèse des nanobâtonnets de Cobalt est différente de celle des particules de Fe(0) et FeCo, les ligands de surface sont différents, les bâtonnets se dispersent plus facilement dans un milieu polaire. Le choix du solvant s'est porté sur le solvant de synthèse, le 1,2-butanédiol, puisque suffisamment polaire pour former un cône de Taylor. Contrairement au THF ce solvant est visqueux et possède une pression de vapeur saturante élevée. Les conditions expérimentales sont alors différentes de celles des nanocubes et nanosphères en THF. En effet, après mesure de la conductivité et du report des propriétés de la solution le domaine est $G < 1$. Il faut alors utiliser la loi d'échelles correspondant aux équations (III.5) pour déterminer les tailles et charges des gouttes initiales. Les conductivités mesurées sont beaucoup plus élevées, il est donc possible que l'éjection des gouttes filles se fasse en *fine fission* plutôt qu'en *rough fission*. Contrairement aux autres particules, leur longueur comme leur diamètre sont polydisperses, nous parlerons alors de longueur et de diamètre moyen, en gardant à l'esprit que les écarts entre les plus petits et les plus longs bâtonnets peut être très grands, de l'ordre d'un facteur 2,5 pour les longueurs et de 1,5 pour les diamètres. Les concentrations utilisées sont de 4 nanoparticules par gouttes initiales :

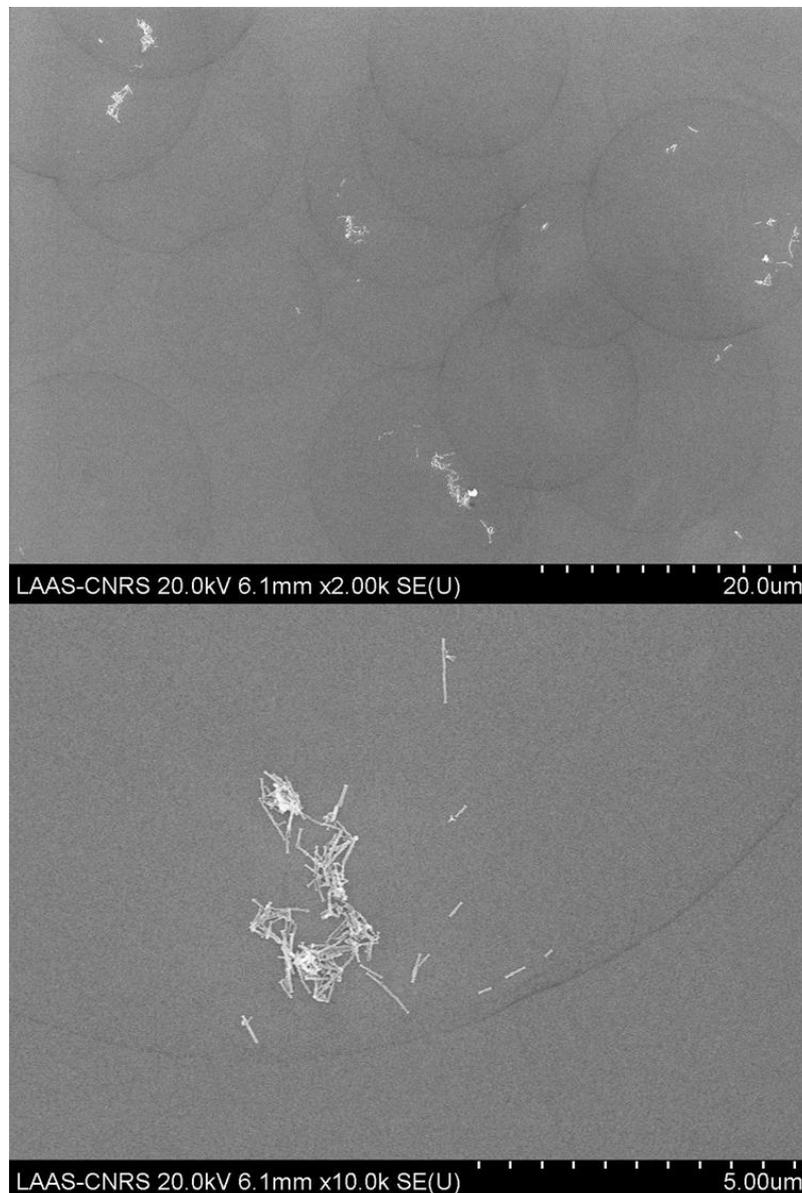


Figure III-41 : Images MEB de dépôts de Co(0) 4.

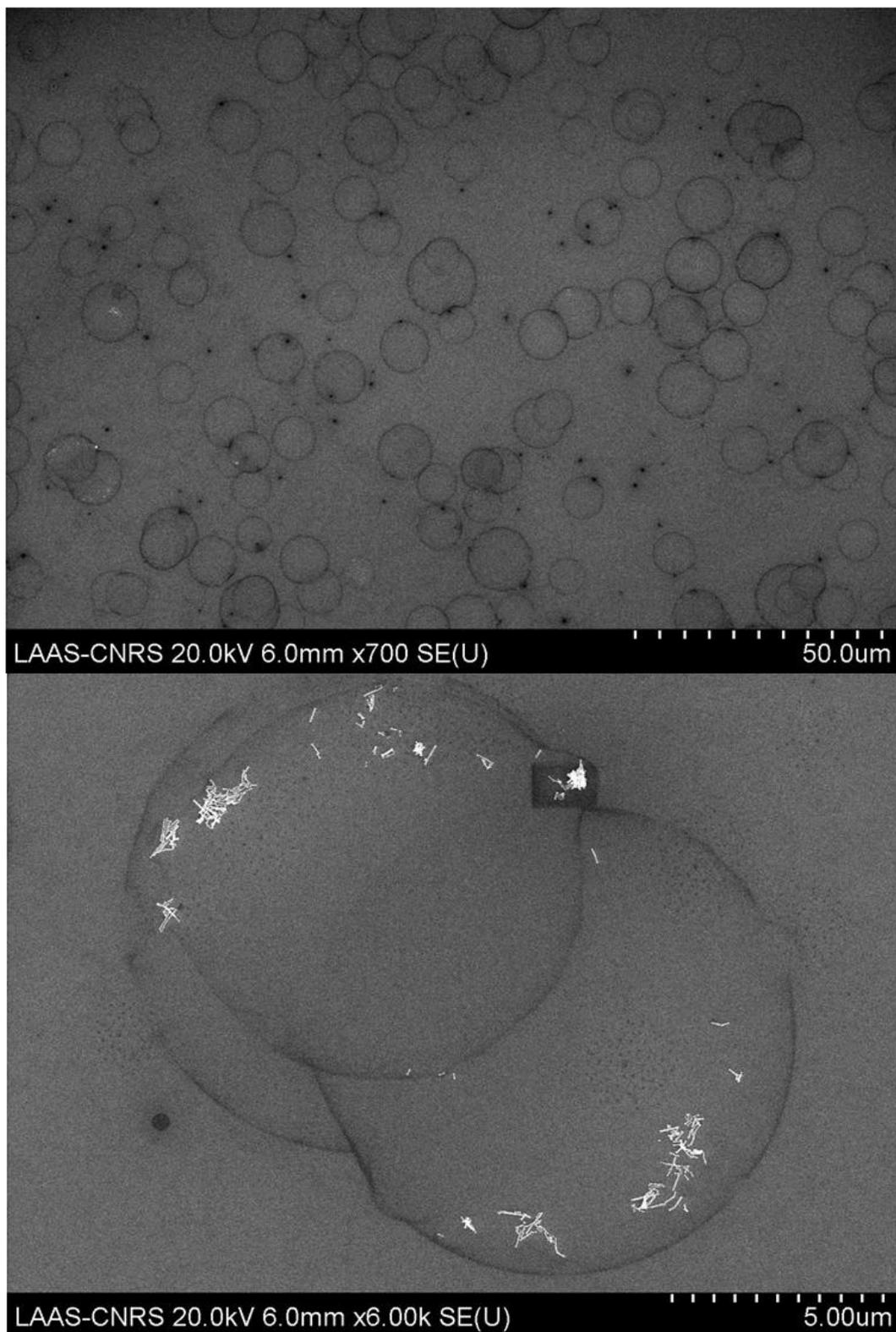


Figure III-42 : Images MEB de dépôts de Co(0) 4Hexa.

Sur la Figure III-41 et Figure III-42 sont présentés deux dépôts, le premier, Co(0) 4, est réalisé dans du 1,2-butanediol. Le second, Co(0) 4Hexa est réalisé dans les mêmes conditions avec un ajout du surfactant hexaméthylènediamine (Hexa) pour favoriser la dispersion des nanobâtonnets.

Les paramètres expérimentaux sont résumés dans le Tableau III.6 suivant :

Propriétés de la solution		
Tension de surface γ	0,031 N.m ⁻²	
Densité ρ	1002,3 kg/m ³	
Viscosité μ	3,8.10 ⁻⁴ Pa.s	
Permittivité relative ϵ	30	
Conductivité K	1,5625.10 ⁻⁴ S.m ⁻¹	
Débit φ	4,33.10 ⁻¹¹ m ³ .s ⁻¹	
Diamètre de la goutte initiale	2,36 μ m	
Conditions de dépôt		
	Co(0) 4	Co(0) 4Hexa
Distance capillaire/contre-électrode d	2,9 mm	1,75 mm
Tension U	2260 V	1900 V
Pression P	1,8.10 ⁻⁴ mbar	1,8.10 ⁻⁴ mbar
Concentration	8,3.10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹	8,3.10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹
Temps	1 H	1 H

Tableau III.6 : Paramètres expérimentaux Co(0) 4 et Co(0) 4Hexa.

Dans les deux cas on observe des amas de nanobâtonnets, supérieurs à 4 particules, dans des marques de gouttes évaporées. Nous pouvons déduire de ces observations que :

- avec ou sans Hexa, les nanobâtonnets se rassemblent en amas. En effet, en plus de la grande quantité de bâtonnets par amas, on remarque que peu d'impacts de gouttes contiennent des nanobâtonnets, il y a alors une dispersion non homogène dans la solution.
- les gouttes de solvant ne s'évaporent pas. En effet, les impacts de gouttes à l'extérieur et aux centres des dépôts sont de mêmes tailles, s'il n'y a aucune observation de ségrégation c'est que les gouttes sont de tailles identiques, il n'y a donc pas eu de gouttes filles.

Pour remédier au problème de non évaporation du 1,2-butanédiol, une série de dépôts est effectuée en utilisant un mélange de 50% d'éthanol et 50% d'1,2-butanédiol comme solvant, nous observons les dépôts suivants :

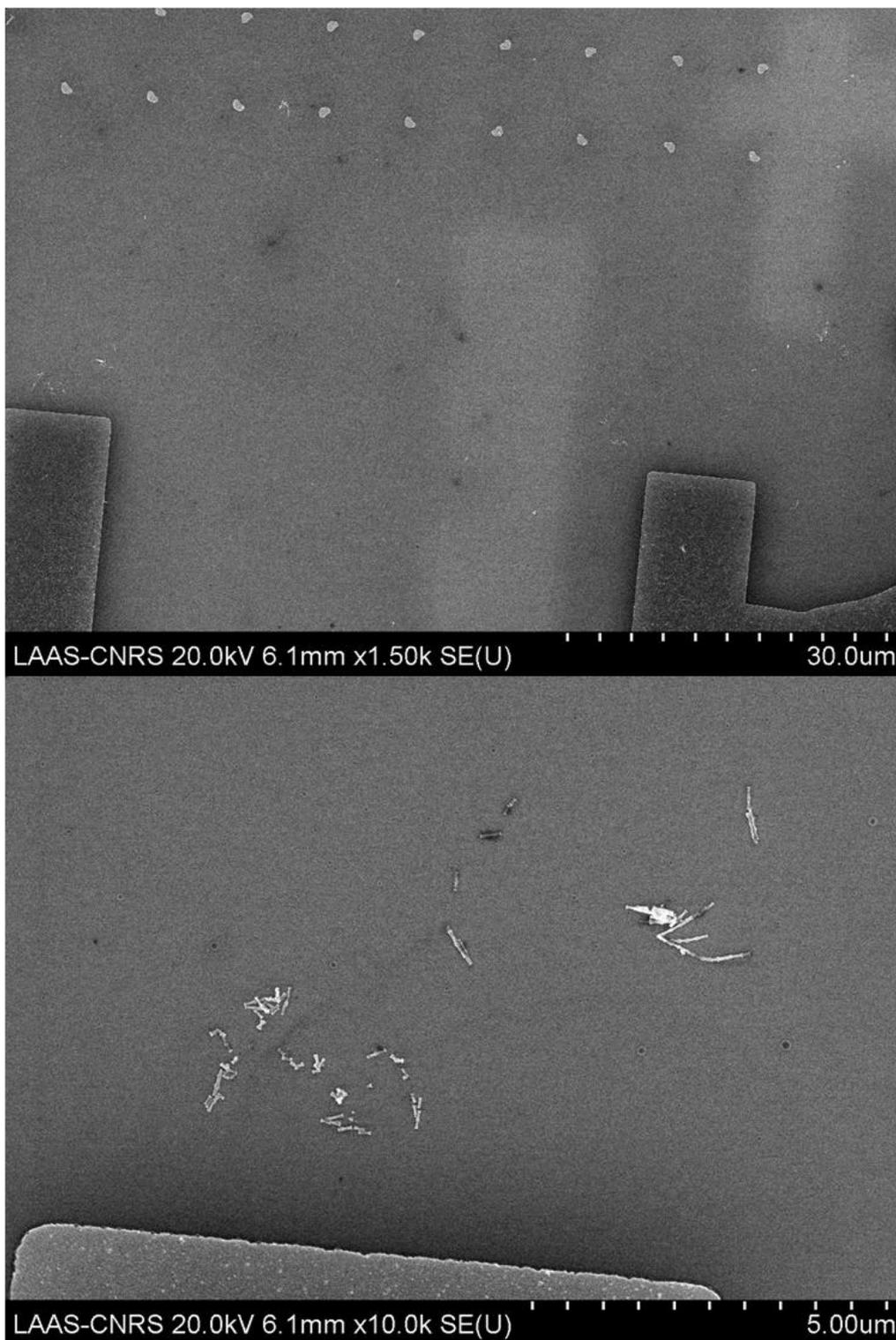


Figure III-43 : Images MEB de dépôt de Co(0) 4Hexa_50%EtOH.

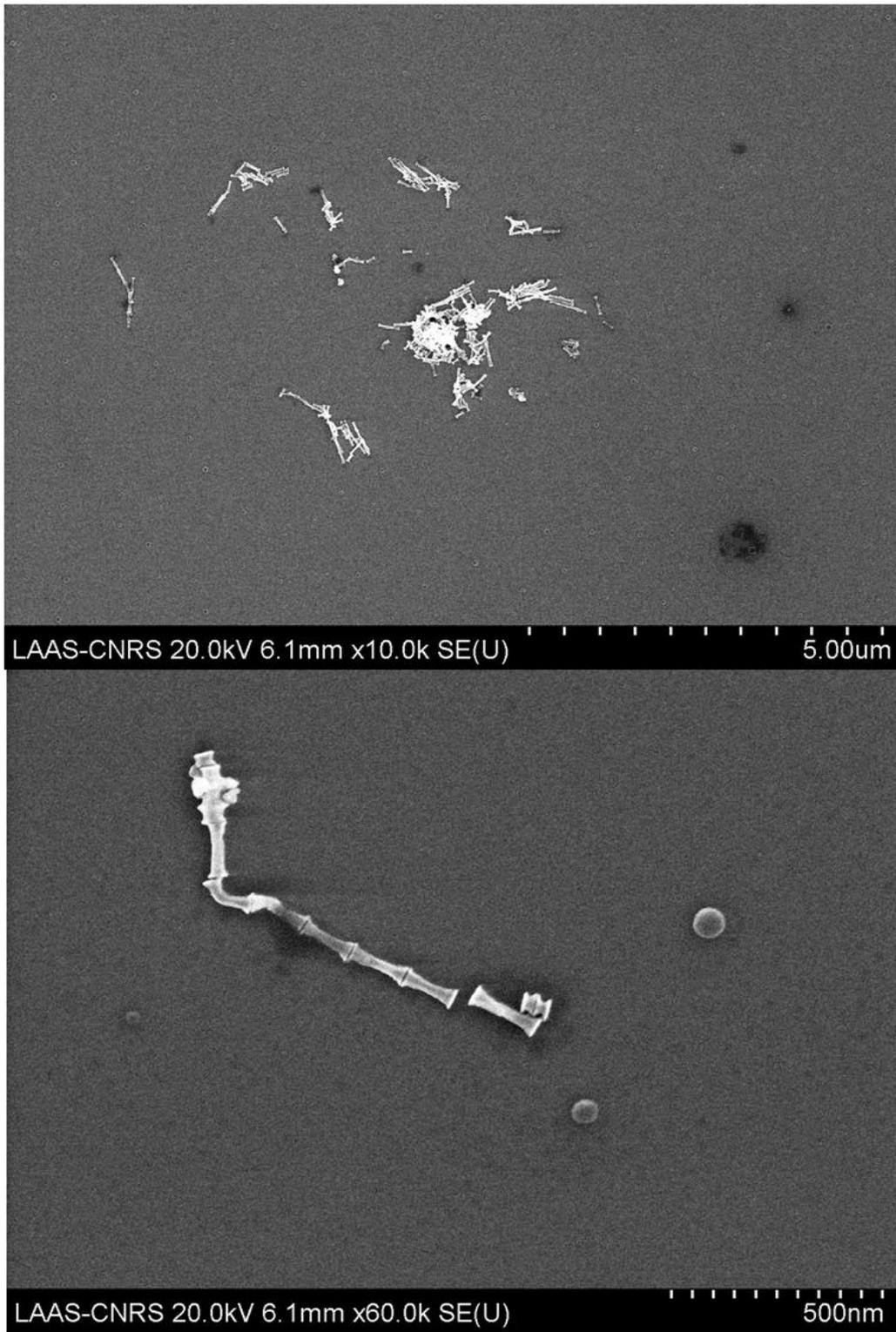


Figure III-44 : Images MEB de dépôt de Co(0) 4Hexa_50%EtOH.

Les paramètres expérimentaux sont les suivants :

Propriétés de la solution	
Tension de surface γ	0,031 N.m ⁻²
Densité ρ	1002,3 kg/m ³
Viscosité μ	3,8.10 ⁻⁴ Pa.s
Permittivité relative ϵ	30
Conductivité K	1,5625.10 ⁻⁴ S.m ⁻¹
Débit φ	4,33.10 ⁻¹¹ m ³ .s ⁻¹
Taille de la goutte initiale	2,36 μ m
Conditions de dépôt	
Co(0) 4Hexa_50%EtOH	
Distance capillaire/contre-électrode d	0,4 mm
Tension U	1340 V
Pression P	1,6.10 ⁻⁴ mbar
Concentration	8,3.10 ⁻¹⁰ mol.L ⁻¹
Temps	1 H

Tableau III.7 : Paramètres expérimentaux Co(0) 4Hexa_50%EtOH.

Sur la Figure III-43 il n'apparaît pas de traces d'impacts de gouttes contrairement à la Figure III-41, on peut donc en conclure que le mélange éthanol/butanediol s'évapore totalement pendant le dépôt. Cependant, on constate aussi la présence d'amas de nanobâtonnets de même type que pour les dépôts Co(0) 4 et Co(0) 4Hexa, c'est-à-dire supérieur à 4 bâtonnets. La solution n'est alors pas bien dispersée, et l'ajout d'Hexa ne favorise pas plus sa dispersion. De plus, les charges des gouttes transmises aux particules ne suffisent pas à les séparer, comme en atteste la Figure III-45 suivant :

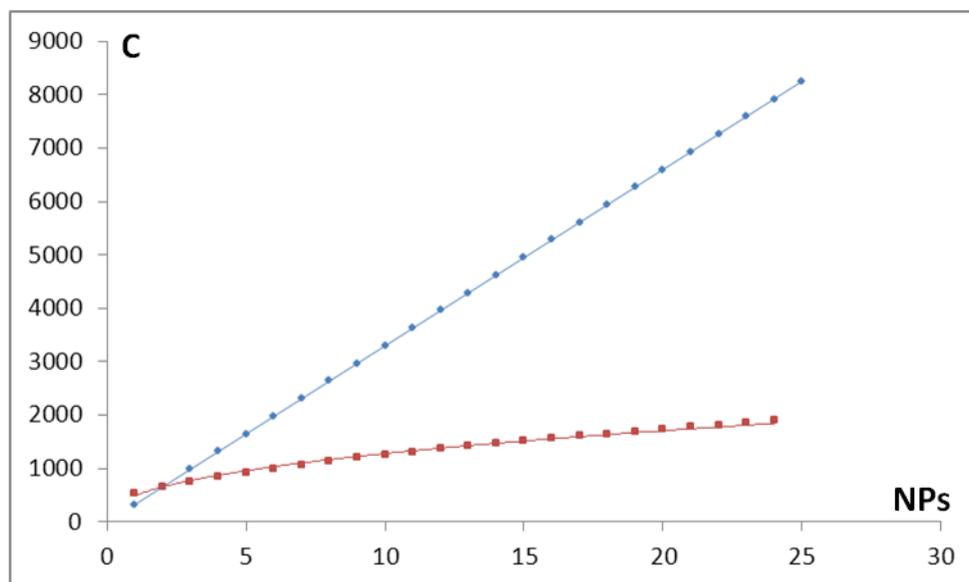


Figure III-45 : Courbe des charges nécessaire à la répulsion coulombienne en fonction du nombre de nanobâtonnets de Co(0) de 150 nm de long et 30 nm de diamètre (bleu), et courbe du nombre de charges de gouttes pour les volumes de nanobâtonnets considérés (rouge).

Ces courbes montrent qu'au-delà de deux nanoparticules par amas, il est impossible de les séparer par répulsion coulombienne, leur interaction magnétique étant trop forte, les amas observés ne sont donc pas dispersables même si l'intégralité de la charges des gouttes leur a été transmise.

Le dépôt de nanobâtonnets isolé par électrospray ne semble pas possible, à l'instar des nanocubes de 16 nm, leur problème de dispersion dans le solvant ne peut être surmonté par l'apport des charges dues à l'électrospray.

Partie D Conclusion

Nous avons exploré le dépôt de nanoparticules magnétiques par électrospray dans l'optique d'un dépôt d'une nanoparticule unique sur un résonateur à nanotube de carbone. Le but de cette partie de ma thèse est d'évaluer la faisabilité d'un tel dépôt par électrospray. Contrairement aux travaux effectués avec NADIS, aucune expérience de la sorte n'avaient été menées jusqu'ici au LPCNO. Pour cette raison le choix des composants de l'électrospray et sa conception représente le point de départ de ces travaux. Au final, nous avons pu déterminer les limites de la technique et les perspectives pour l'améliorer. En effet, nous obtenons des dépôts de particules isolées en utilisant des nanoparticules de l'ordre de la dizaine de nanomètre. De plus, nous connaissons les limites expérimentales et théoriques des concentrations à utiliser. Nous proposons d'ailleurs une hypothèse sur le fonctionnement des dépôts. En effet, d'après nos observations il est probable que les particules soient éjectées en grande partie par les gouttes filles, lors de l'explosion coulombienne. Cependant, si cette hypothèse paraît valable pour les cubes de 11 nm, nous ne sommes pas en mesure de réaliser des dépôts isolés de nanocubes de 16 nm d'arête, les dépôts ayant montrés davantage d'amas que de nanocubes isolés d'une manière générale. Il apparaît que contrairement aux nanoparticules de l'ordre de la dizaine de nanomètre, la dispersion des nanocubes de 16 nm ne soit pas bonne. Ces amas ne peuvent être séparés par les charges des gouttes, le nombre de nanocubes les constituant étant trop important. De la même manière, les nanobâtonnets de 150 nm se sont déposés uniquement en amas, malgré l'optimisation du solvant employé ainsi que l'utilisation de surfactants pour favoriser leur dispersion. Nous en déduisons que le principal obstacle se situe dans la dispersion des nanoparticules.

Dans l'optique d'optimisation des dépôts, un travail sur la chimie des particules est à effectuer en amont, comme par exemple l'échange de ligands de surfaces, permettant une dispersion suffisante des nanoparticules. De plus, si les particules sont dispersées dans la solution, elles peuvent éventuellement s'agglomérer dans la seringue à cause de leur interaction magnétique. Il serait alors intéressant de munir le pousse-seringue d'un système d'ultrason, pouvant fonctionner sur la seringue tout le temps du dépôt. Nous avons supposé que la présence de nanoparticules au sein des gouttes perturbait leur évaporation et leur explosion coulombienne. De plus, et comme nous l'avons vu avec le butanediol, la distance actuelle entre la contre-électrode et la surface peut être trop courte pour évaporer totalement les gouttes. Une des perspectives est d'allonger la distance contre-électrode surface, favorisant d'une part l'évaporation des gouttes, et d'autres part la dispersion des particules sur la surface, les gouttes formant un cône de par leur répulsion.

Dans le cadre du dépôt localisé sur un nanotube, il est intéressant d'étudier la densité de nanoparticules déposées en fonction de leur concentration en solution et du temps de dépôt. De cette manière on limite le risque de dépôt de plusieurs particules sur le résonateur. De plus, dans le cas de concentration très faible, il est aussi possible de polariser le tube pour y attirer les particules, et ainsi localiser le dépôt, permettant d'utiliser de faibles concentrations en nanoparticules et donc de diminuer le risque de formation d'amas.

Conclusion générale

L'objectif initial de ma thèse était l'étude de la faisabilité du dépôt d'une nanoparticule magnétique unique sur un résonateur à nanotube de carbone par deux méthodes distinctes, l'électrospray et NADIS. Pour cette étude, nous nous sommes concentrés sur le dépôt de nanoparticules sur des surfaces de silicium recouvertes de silice. Notre investigation nous a permis de déterminer les limites de ces deux techniques pour le dépôt de nanoparticules magnétiques isolées sur une surface ainsi que leur applicabilité pour le dépôt sur un résonateur.

Le dépôt de nanoparticules magnétiques en utilisant NADIS a nécessité plusieurs étapes. L'influence de la taille des nano-canaux percés par FIB dans les pointes AFM ainsi que l'influence des traitements de surfaces sur les dépôts de complexes de ruthénium dispersés dans un mélange glycérol/eau avaient été élucidées lors d'études précédentes. Ces expériences ont permis de déposer des réseaux de spots de 45 nm de diamètre de manière reproductible. La méthode étant adaptée au dépôt de petites molécules, l'étape suivante réalisée pendant cette thèse a été de démontrer que la méthode NADIS permet également de déposer des nanoparticules de polystyrène pouvant être diluées dans le même solvant glycérol/eau que les molécules précédentes. Ceci nous a permis d'appliquer les protocoles optimisés pour les complexes de ruthénium. Ces expériences ont donné de très bons résultats puisque nous avons obtenu des réseaux contenant entre une seule et une centaine de nanoparticules par spot, ce nombre étant contrôlé par la taille du canal de la pointe utilisée. Dans les conditions ultimes, des réseaux reproductibles contenant de 1 à 2 nanoparticules par spot ont été démontrés, ce qui, à notre connaissance, n'a pas été encore reporté pour des méthodes de dépôt direct. NADIS s'est donc révélée être une technique idéale pour déposer des nanoparticules uniques de manière localisée.

L'étape suivante a été de réaliser le même type de dépôt avec des nanoparticules magnétiques. Ainsi, nous avons étudié le comportement de solutions de nanoparticules synthétisées au LPCNO diluées dans du dibutyl phtalate (DBPh), solvant a priori adapté à la dispersion des nanoparticules synthétisées au LPCNO. En effet, les ligands des nanoparticules que nous utilisons ne permettent pas leur dispersion dans des solvants polaires tels qu'un mélange glycérol/eau, solvant de référence pour les dépôts NADIS. Nous avons alors fait le choix d'un solvant peu polaire et possédant une pression de vapeur saturante suffisamment basse pour être utilisé avec NADIS. Cependant, contrairement aux nanoparticules de polystyrène dispersées dans du glycérol, nos mesures par *DLS* ont montré que les nanoparticules de FeCo et de Co se dispersent mal dans le DBPh malgré ses propriétés diélectriques adaptées. Nos expériences de dispersions menées à différentes températures nous laissent supposer que l'interaction magnétique des particules combiné à la viscosité du solvant limite leur mouvement brownien ce qui empêche leur dispersion. Malgré tout, nous avons essayé de déposer des nanoparticules magnétiques en utilisant le DPBh. Nos diverses expériences ne nous ont pas permis de déposer des particules isolées, ni même de réaliser des réseaux réguliers de plusieurs nanoparticules par spot, les amas de particules obstruant surement les nano-canaux. En outre, les plus faibles diamètres de spots obtenus en utilisant le DBPh sont de l'ordre du micron ce qui n'est pas compatible avec le dépôt de nanoparticules uniques. Si les résultats finaux ne sont pas ceux

espérés et loin de ceux obtenus avec des nanoparticules de polystyrène, nous avons tout de même réussi à optimiser les conditions de dépôts avec le DBPh. En effet, l'adaptation du programme Labview nous a permis d'augmenter la vitesse de dépôt jusqu'à atteindre 10 spots/s et de contourner ainsi les phénomènes de re-condensation du DBPh et de premières gouttes volumineuses rendant la réalisation de réseaux localisés impossible. Finalement nous avons identifié que la faible tension de surface du DBPh était le facteur limitant pour obtenir des spots de tailles sub-micrométrique. Effectivement, le DPBh mouille de manière importante la pointe malgré les traitements hydrophobes au perfluorododecanethiol appliqués sur la pointe. Ceci nous permet de mettre en évidence une limite importante de la technique NADIS, lié au choix limité de solvants utilisables.

Il se dégage alors des perspectives pour réussir le dépôt de nanoparticules magnétiques avec NADIS. Les modifications à apporter sont en amont du dépôt. Il s'agit de réaliser un échange des ligands des nanoparticules. Leur faible dispersion dans les solvants polaires tels que le glycérol est due à des ligands dont la chaîne carbonée est trop longue. L'utilisation d'une amine à chaîne courte telle que l'héxaméthylènediamine devrait faciliter leur dispersion dans le glycérol. L'utilisation d'un solvant à faible mouillabilité permettrait alors le dépôt de gouttes de petit volume et atteindre les performances démontrées sur les nanoparticules de polystyrène.

Concernant la deuxième technique de dépôt étudiée dans ma thèse, l'électrospray, le point de départ a été la conception du dispositif. En plus du choix de la source ionique la plus adaptée à nos besoins, une part importante du travail fut le design et la conception de la chambre de dépôt, de manière à ce qu'elle puisse accueillir un résonateur mécanique à nanotube de carbone en fonctionnement. Par la suite, il nous a fallu beaucoup de tests pour optimiser le banc d'électrospray et adapter nos solutions de nanoparticules à cette voie de dépôt. En effet, à l'instar de NADIS, les solvants fonctionnant avec un électrospray doivent répondre à des caractéristiques précises. Nous avons alors utilisé des solvants suffisamment polaires afin d'assurer la formation du cône de Taylor nécessaire au dépôt par électrospray, et permettant à la fois la dispersion efficace des nanoparticules magnétiques. Une fois le banc opérationnel, nous avons étudié les dépôts de diverses nanoparticules en jouant sur leur concentration. En fonction de la taille des particules nous avons obtenu des résultats très différents. En effet, nous avons réussi à faire des dépôts de particules isolées avec des nanocubes de Fe(0) et des nanosphères de Fe(0) et FeCo d'une dizaine de nanomètre dispersés dans du THF tandis qu'il a été impossible d'obtenir des particules isolées avec des nanocubes de Fe(0) de 16 nm d'arête dispersés aussi dans du THF. Pour cette taille de particules ce sont les amas qui prédominent largement les dépôts. Il en est de même pour les dépôts de nanobâtonnets de Co(0) (en moyenne 150 nm de long et 30 nm de diamètre) dispersés dans du butanediol qui ont en plus donné lieu à des problèmes d'évaporation du solvant. Nous en avons finalement conclu que les nanocubes de 16 nm et les nanobâtonnets ne se dispersaient pas suffisamment dans la solution pour tirer parti des avantages des charges électrostatiques induites dans les gouttes de solvant lors d'un dépôt électrospray. Grâce aux dépôts qui ont fonctionné, l'étude précise des mécanismes d'évolution des gouttes dans la littérature et leur projection sur nos conditions de dépôts nous ont permis d'émettre une hypothèse de fonctionnement. Nous supposons d'après les observations MEB que les nanoparticules sont expulsées par les gouttes filles lors de l'explosion coulombienne, réduisant ainsi leur quantité par goutte à quelques unités susceptibles de se charger électrostatiquement et de se repousser. Un modèle qui compare les interactions magnétiques des particules et la charge nécessaire à leur répulsion coulombienne a montré que cette répulsion est impossible pour des

gouttes contenant un nombre maximum de particules. Au-delà, l'interaction magnétique empêche toute explosion coulombienne, ce qui est cohérent avec le mécanisme proposé. Toutefois, si les observations expérimentales et la littérature nous permettent d'avancer ce mécanisme, il serait pertinent dans la suite de le mettre en évidence expérimentalement. Au moment de ma thèse nous n'avions pas les moyens techniques nécessaires pour cela.

Les résultats obtenus pour les dépôts de nanocubes de Fe(0) et nanosphères de Fe(0) et FeCo sont donc très prometteurs et tout à fait adaptés au dépôt de particules uniques sur un résonateur. En ce qui concerne les particules de plus gros volume comme les nanocubes de 16nm et les bâtonnets, à l'instar de NADIS, un travail de chimie sur l'échange de ligands devrait permettre une meilleure dispersion des particules. De plus, l'ajout d'un système d'ultrason au niveau de la seringue devrait faciliter le maintien dans le temps de la dispersion de la solution. Enfin pour favoriser l'évaporation du solvant ainsi que l'espacement entre particules la distance entre la contre-électrode et le substrat devra être agrandie.

La prochaine étape de ce projet ambitieux sera donc de valider le dépôt de nanoparticule sur un nanotube. A la fin de ma thèse, nous avons tenté un dépôt sur un résonateur fabriqué par Damien Ugnati, doctorant au LPCNO mais par manque de temps nous n'avons pas pu optimiser les conditions de dépôt (concentration de la solution et optimisation du temps de dépôt). Ce travail pourra être mené par mon successeur. De plus grâce au banc que nous avons mis en place durant ma thèse, il sera possible dans la suite de maximiser la probabilité de greffer une nanoparticule sur le nanotube, en polarisant le nanotube afin d'attirer les particules et permettre d'utiliser des solutions très diluées évitant au maximum la formation d'amas.

Cette thèse apporte une solution pour le dépôt de nanoparticules magnétiques d'une dizaine de nanomètre sur un résonateur à nanotube de carbone via électrospray et montre la pertinence de NADIS pour le dépôt localisé de nanoparticules dispersables. En outre nous proposons les axes à suivre pour déposer de manière efficace des nanoparticules de plus gros volumes par électrospray et le dépôt de nanoparticules magnétiques par NADIS. De cette manière nous ouvrons des perspectives de travail qui à terme élargiront les possibilités de ces deux méthodes de dépôt.

Bibliographie

1. Jamet, M. *et al.* Magnetic Anisotropy of a Single Cobalt Nanocluster. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4676–4679 (2001).
2. Cleuziou, J.-P., Wernsdorfer, W., Bouchiat, V., Ondarçuhu, T. & Monthieux, M. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nat. Nanotechnol.* **1**, 53–59 (2006).
3. Stipe, B., Mamin, H., Stowe, T., Kenny, T. & Rugar, D. Magnetic Dissipation and Fluctuations in Individual Nanomagnets Measured by Ultrasensitive Cantilever Magnetometry. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2874–2877 (2001).
4. Rugar, D., Budakian, R., Mamin, H. J. & Chui, B. W. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy. *Nature* **430**, 329–332 (2004).
5. Klein, O. *et al.* Ferromagnetic resonance force spectroscopy of individual submicron-size samples. *Phys. Rev. B* **78**, (2008).
6. Guéron, S., Deshmukh, M. M., Myers, E. B. & Ralph, D. C. Tunneling via individual electronic states in ferromagnetic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4148 (1999).
7. Rastei, M. *et al.* Size-Dependent Surface States of Strained Cobalt Nanoislands on Cu(111). *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007).
8. Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat. Mater.* **7**, 179–186 (2008).
9. Seneor, P., Bernard-Mantel, A. & Petroff, F. Nanospintronics: when spintronics meets single electron physics. *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 165222 (2007).
10. Wunderlich, J. *et al.* Coulomb Blockade Anisotropic Magnetoresistance Effect in a (Ga,Mn)As Single-Electron Transistor. *Phys. Rev. Lett.* **97**, (2006).
11. Bernard-Mantel, A. *et al.* Anisotropic magneto-Coulomb effects and magnetic single-electron-transistor action in a single nanoparticle. *Nat. Phys.* **5**, 920–924 (2009).
12. Sazonova, V. *et al.* A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator. *Nature* **431**, 284–287 (2004).
13. Lassagne, B., Garcia-Sanchez, D., Aguasca, A. & Bachtold, A. Ultrasensitive Mass Sensing with a Nanotube Electromechanical Resonator. *Nano Lett.* **8**, 3735–3738 (2008).
14. Jensen, K., Kim, K. & Zettl, A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 533–537 (2008).
15. Chiu, H.-Y., Hung, P., Postma, H. W. C. & Bockrath, M. Atomic-Scale Mass Sensing Using Carbon Nanotube Resonators. *Nano Lett.* **8**, 4342–4346 (2008).
16. Lassagne, B., Ugnati, D. & Respaud, M. Ultrasensitive Magnetometers Based on Carbon-Nanotube Mechanical Resonators. *Phys. Rev. Lett.* **107**, (2011).
17. IRTES-LERMPS - Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces :: Dépôts en phase vapeur. at <<http://lermeps.utbm.fr/index.php?page=30>>
18. What is Sputtering? at <<http://www.tcbonding.com/sputtering.html>>
19. Bussamara, R. *et al.* Sputtering deposition of magnetic Ni nanoparticles directly onto an enzyme surface: a novel method to obtain a magnetic biocatalyst. *Chem. Commun.* **49**, 1273 (2013).
20. Wang, Z. *et al.* Thionine-interlinked multi-walled carbon nanotube/gold nanoparticle composites. *Carbon* **45**, 2111–2115 (2007).
21. Felten, A. *et al.* Electronic structure of Pd nanoparticles on carbon nanotubes. *Micron* **40**, 74–79 (2009).
22. Deegan, R. D., Bakajin, O. & Dupont, T. F. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* **389**, 827–829 (1997).
23. Erbil, H. Y., McHale, G. & Newton, M. I. Drop Evaporation on Solid Surfaces: Constant Contact Angle Mode. *Langmuir* **18**, 2636–2641 (2002).

24. Peña, L. *et al.* Large 2D self-assembled domains of cobalt nanoparticles onto silicon wafers. *J. Mater. Chem.* **21**, 16973 (2011).
25. Xin, X., He, M., Han, W., Jung, J. & Lin, Z. Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11739–11742 (2011).
26. Santhanam, V., Liu, J., Agarwal, R. & Andres, R. P. Self-Assembly of Uniform Monolayer Arrays of Nanoparticles. *Langmuir* **19**, 7881–7887 (2003).
27. Bardecker, J. A. *et al.* Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotubes via Drop-Casting onto a UV-Patterned Photosensitive Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7226–7227 (2008).
28. Hanaor, D. A. H., Triani, G. & Sorrell, C. C. Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films. *Surf. Coat. Technol.* **205**, 3658–3664 (2011).
29. Spin Coating Theory. at <<http://www.brewerscience.com/research/processing-theory/spin-coating-theory>>
30. Hong, Y.-K. *et al.* Controlled two-dimensional distribution of nanoparticles by spin-coating method. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 844 (2002).
31. Choi, G. S., Cho, Y. S., Son, K. H. & Kim, D. J. Mass production of carbon nanotubes using spin-coating of nanoparticles. *Microelectron. Eng.* **66**, 77–82 (2003).
32. Nagayama, K. Two-dimensional self-assembly of colloids in thin liquid films. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **109**, 363–374 (1996).
33. Dimitrov, A. S. & Nagayama, K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir* **12**, 1303–1311 (1996).
34. Shukla, N., Ahner, J. & Weller, D. Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects. *J. Magn. Magn. Mater.* **272–276, Supplement**, E1349–E1351 (2004).
35. Fahim, N. *et al.* Efficiency enhancement of screen-printed multicrystalline silicon solar cells by integrating gold nanoparticles via a dip coating process. *Opt. Mater. Express* **2**, 190–204 (2012).
36. Gan, X., Li, X., Gao, X., Zhuge, F. & Yu, W. ZnO nanowire/TiO₂ nanoparticle photoanodes prepared by the ultrasonic irradiation assisted dip-coating method. *Thin Solid Films* **518**, 4809–4812 (2010).
37. Bodnarchuk, M. I. *et al.* Large-Area Ordered Superlattices from Magnetic Wüstite/Cobalt Ferrite Core/Shell Nanocrystals by Doctor Blade Casting. *ACS Nano* **4**, 423–431 (2010).
38. Beusen, J., Van Bael, M. K., Van den Rul, H., D’Haen, J. & Mullens, J. Preparation of a porous nanocrystalline TiO₂ layer by deposition of hydrothermally synthesized nanoparticles. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 4529–4535 (2007).
39. Prevo, B. G. & Velev, O. D. Controlled, Rapid Deposition of Structured Coatings from Micro- and Nanoparticle Suspensions. *Langmuir* **20**, 2099–2107 (2004).
40. Yuan, Z., Petsev, D. N., Prevo, B. G., Velev, O. D. & Atanassov, P. Two-dimensional nanoparticle arrays derived from ferritin monolayers. *Langmuir* **23**, 5498–5504 (2007).
41. 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).
42. Dusoulier, L. La technique de dépôt par électrophorèse.pdf. at <<http://bictel.ulg.ac.be/ETD-db/collection/available/ULgetd-10252007-114305/unrestricted/1-Introduction-EPD.pdf>>
43. Zhu, S.-Q. *et al.* Gold nanoparticle thin films fabricated by electrophoretic deposition method for highly sensitive SERS application. *Nanoscale Res. Lett.* **7**, 1–7 (2012).
44. Jiang, Y. *et al.* Electrophoresis deposition of Ag nanoparticles on TiO₂ nanotube arrays electrode for hydrogen peroxide sensing..pdf. *Talanta* **112**, 129–135 (2013).
45. Teranishi, T., Hosoe, M., Tanaka, T. & Miyake, M. Size Control of Monodispersed Pt Nanoparticles and Their 2D Organization by Electrophoretic Deposition. *J. Phys. Chem. B* **103**, 3818–3827 (1999).
46. Dugay, J. Intégration et mesures de magnéto-transport de nano-objets magnétiques obtenus par voie chimique. (Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2012).

47. Kumar, S., Seo, Y.-K. & Kim, G.-H. Manipulation and trapping of semiconducting ZnO nanoparticles into nanogap electrodes by dielectrophoresis technique. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 153104 (2009).
48. Zheng, L., Li, S., Brody, J. P. & Burke, P. J. Manipulating Nanoparticles in Solution with Electrically Contacted Nanotubes Using Dielectrophoresis. *Langmuir* **20**, 8612–8619 (2004).
49. Gierhart, B. C., Howitt, D. G., Chen, S. J., Smith, R. L. & Collins, S. D. Frequency Dependence of Gold Nanoparticle Superassembly by Dielectrophoresis. *Langmuir* **23**, 12450–12456 (2007).
50. Bezryadin, A., Dekker, C. & Schmid, G. Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1273 (1997).
51. Hoshino, K., Yamada, K., Matsumoto, K. & Shimoyama, I. Creating a nano-sized light source by electrostatic trapping of nanoparticles in a nanogap. *J. Micromechanics Microengineering* **16**, 1285–1289 (2006).
52. Pauly, M. *et al.* Monolayer and multilayer assemblies of spherically and cubic-shaped iron oxide nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **21**, 16018 (2011).
53. Yu, A. C. C. *et al.* Fabrication of monodisperse FePt nanoparticle films stabilized on rigid substrates. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4352 (2003).
54. Klein, D. L., McEuen, P. L., Katari, J. E. B., Roth, R. & Alivisatos, A. P. An approach to electrical studies of single nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2574 (1996).
55. Chow, E., Herrmann, J., Barton, C. S., Raguse, B. & Wieczorek, L. Inkjet-printed gold nanoparticle chemiresistors: Influence of film morphology and ionic strength on the detection of organics dissolved in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta* **632**, 135–142 (2009).
56. Voit, W., Voit, W., Belova, L., Zapka, W. & Rao, K. V. Application of inkjet technology for the deposition of magnetic nanoparticles to form micron-scale structures. *IEE Proc. - Sci. Meas. Technol.* **150**, 252–256 (2003).
57. Akedo, J. Aerosol Deposition of Ceramic Thick Films at Room Temperature: Densification Mechanism of Ceramic Layers. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 1834–1839 (2006).
58. Lu, Y. *et al.* Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles.pdf. *Nature* **398**, 223–226 (1999).
59. Salata, O. V., Dobson, P. J., Hull, P. J. & Hutchinson, J. L. Fabrication of CdS nanoparticles embedded in a polymer film by gas-aerosol reactive electrostatic deposition technique. *Thin Solid Films* **251**, 1–3 (1994).
60. Chen, J. & Lu, G. Controlled decoration of carbon nanotubes with nanoparticles. *Nanotechnology* **17**, 2891–2894 (2006).
61. Krinke, T. J., Deppert, K., Magnusson, M. H., Schmidt, F. & Fissan, H. Microscopic aspects of the deposition of nanoparticles from the gas phase. *J. Aerosol Sci.* **33**, 1341–1359 (2002).
62. Dole, M. Molecular Beams of Macroions. *J. Chem. Phys.* **49**, 2240 (1968).
63. Iribarne, J. V. On the evaporation of small ions from charged droplets. *J. Chem. Phys.* **64**, 2287 (1976).
64. Yamashita, M. & Fenn, J. B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *J. Phys. Chem.* **88**, 4451–4459 (1984).
65. Hogan, C. J. & Biswas, P. Porous Film Deposition by Electrohydrodynamic Atomization of Nanoparticle Sols. *Aerosol Sci. Technol.* **42**, 75–85 (2008).
66. Van Zomeren, A. A., Kelder, E. M., Marijnissen, J. C. M. & Schoonman, J. The production of thin films of LiMn_2O_4 by electro spraying. *J. Aerosol Sci.* **25**, 1229–1235 (1994).
67. van der Put, P. J. Morphology control of thin LiCoO_2 films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique. *J. Mater. Chem.* **6**, 765–771 (1996).
68. Chen, C. H., Kelder, E. M. & Schoonman, J. Electrostatic sol-spray deposition (ESSD) and characterisation of nanostructured TiO_2 thin films. *Thin Solid Films* **342**, 35–41 (1999).
69. Hamann, C. *et al.* Ultrahigh vacuum deposition of organic molecules by electrospray ionization. *Rev. Sci. Instrum.* **82**, 033903 (2011).

70. Lee, H. M. *et al.* Monolayer deposition of L10 FePt nanoparticles via electrospray route. *J. Magn. Magn. Mater.* **313**, 62–68 (2007).
71. Miao, P., Balachandran, W. & Xiao, P. Characterization of ZrO₂ and SiC ceramic thin films prepared by electrostatic atomization. *J. Mater. Sci.* **36**, 2925–2930 (2001).
72. Suh, J., Han, B., Okuyama, K. & Choi, M. Highly charging of nanoparticles through electrospray of nanoparticle suspension. *J. Colloid Interface Sci.* **287**, 135–140 (2005).
73. Satterley, C. J. *et al.* Electrospray deposition of fullerenes in ultra-high vacuum: *in situ* scanning tunneling microscopy and photoemission spectroscopy. *Nanotechnology* **18**, 455304 (2007).
74. Jaworek, A. & Sobczyk, A. T. Electrospraying route to nanotechnology: An overview. *J. Electrostat.* **66**, 197–219 (2008).
75. Mao, S., Lu, G. & Chen, J. Coating carbon nanotubes with colloidal nanocrystals by combining an electrospray technique with directed assembly using an electrostatic field. *Nanotechnology* **19**, 455610 (2008).
76. Jaschke, M. & Butt, H.-J. Deposition of Organic Material by the Tip of a Scanning Force Microscope. *Langmuir* **11**, 1061–1064 (1995).
77. Piner, R. D. ‘Dip-Pen’ Nanolithography. *Science* **283**, 661–663 (1999).
78. Ivanisevic, A. & Mirkin, C. A. ‘Dip-Pen’ Nanolithography on Semiconductor Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 7887–7889 (2001).
79. Pena, D. J., Raphael, M. P. & Byers, J. M. ‘Dip-Pen’ Nanolithography in Registry with Photolithography for Biosensor Development. *Langmuir* **19**, 9028–9032 (2003).
80. Hong, S., Zhu, J. & Mirkin, C. A. Multiple Ink Nanolithography: Toward a Multiple-Pen Nano-Plotter. *Science* **286**, 523–525 (1999).
81. Rozhok, S., Piner, R. & Mirkin, C. A. Dip-Pen Nanolithography: What Controls Ink Transport? *J. Phys. Chem. B* **107**, 751–757 (2003).
82. Weeks, B., Noy, A., Miller, A. & De Yoreo, J. Effect of Dissolution Kinetics on Feature Size in Dip-Pen Nanolithography. *Phys. Rev. Lett.* **88**, (2002).
83. Häkkinen, H. The gold–sulfur interface at the nanoscale. *Nat. Chem.* **4**, 443–455 (2012).
84. Liu, X., Fu, L., Hong, S., Dravid, V. p. & Mirkin, C. a. Arrays of Magnetic Nanoparticles Patterned via ‘Dip-Pen’ Nanolithography. *Adv. Mater.* **14**, 231–234 (2002).
85. Sheu, J.-T., Wu, C.-H. & Chao, T.-S. Selective deposition of gold particles on dip-pen nanolithography patterns on silicon dioxide surfaces. *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 3693 (2006).
86. Lee, K.-B., Lim, J.-H. & Mirkin, C. A. Protein Nanostructures Formed via Direct-Write Dip-Pen Nanolithography. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5588–5589 (2003).
87. Demers, L. M., Park, S.-J., Taton, T. A., Li, Z. & Mirkin, C. A. Orthogonal Assembly of Nanoparticle Building Blocks on Dip-Pen Nanolithographically Generated Templates of DNA. *Angew. Chem.* **113**, 3161–3163 (2001).
88. Ben Ali, M., Ondarcuhu, T., Brust, M. & Joachim, C. Atomic force microscope tip nanoprinting of gold nanoclusters. *Langmuir* **18**, 872–876 (2002).
89. Prime, D., Paul, S., Pearson, C., Green, M. & Petty, M. C. Nanoscale patterning of gold nanoparticles using an atomic force microscope. *Mater. Sci. Eng. C* **25**, 33–38 (2005).
90. Wang, W. M., Stoltenberg, R. M., Liu, S. & Bao, Z. Direct Patterning of Gold Nanoparticles Using Dip-Pen Nanolithography. *ACS Nano* **2**, 2135–2142 (2008).
91. Senesi, A. J., Rozkiewicz, D. I., Reinhoudt, D. N. & Mirkin, C. A. Agarose-Assisted Dip-Pen Nanolithography of Oligonucleotides and Proteins. *ACS Nano* **3**, 2394–2402 (2009).
92. Huang, L. *et al.* Matrix-Assisted Dip-Pen Nanolithography and Polymer Pen Lithography. *Small* **6**, 1077–1081 (2009).
93. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science* **277**, 1232–1237 (1997).
94. Shin, Y.-H. *et al.* Polymer-Coated Tips for Patterning of Viruses by Dip-Pen Nanolithography. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 9689–9692 (2010).

95. Wu, C.-C. *et al.* Porous Multilayer-Coated AFM Tips for Dip-Pen Nanolithography of Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 7526–7527 (2009).
96. Deladi, S. *et al.* Micromachined fountain pen for atomic force microscope-based nanopatterning. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5361 (2004).
97. Kim, K.-H. *et al.* Direct Delivery and Submicrometer Patterning of DNA by a Nanofountain Probe. *Adv. Mater.* **20**, 330–334 (2008).
98. Kim, K.-H., Moldovan, N. & Espinosa, H. D. A Nanofountain Probe with Sub-100 nm Molecular Writing Resolution. *Small* **1**, 632–635 (2005).
99. Wu, B., Ho, A., Moldovan, N. & Espinosa, H. D. Direct Deposition and Assembly of Gold Colloidal Particles Using a Nanofountain Probe. *Langmuir* **23**, 9120–9123 (2007).
100. Loh, O. *et al.* Nanofountain-Probe-Based High-Resolution Patterning and Single-Cell Injection of Functionalized Nanodiamonds. *Small* **5**, 1667–1674 (2009).
101. Meister, A. *et al.* Nanoscale dispensing of liquids through cantilevered probes. *Microelectron. Eng.* **67**, 644–650 (2003).
102. Fabié, L., Durou, H. & Ondarçuhu, T. Capillary Forces during Liquid Nanodispensing. *Langmuir* **26**, 1870–1878 (2010).
103. Fabié, L. Manipulation de liquide par microscopie à force atomique : méthode, applications et mécanismes de dépôt. (Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2011). at <<http://thesesups.ups-tlse.fr/1552/>>
104. Meister, A., Liley, M., Brugger, J., Pugin, R. & Heinzlmann, H. Nanodispenser for attoliter volume deposition using atomic force microscopy probes modified by focused-ion-beam milling. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 6260 (2004).
105. Fang, A., Dujardin, E. & Ondarçuhu, T. Control of Droplet Size in Liquid Nanodispensing. *Nano Lett.* **6**, 2368–2374 (2006).
106. Meister, A. *et al.* Nanoscale dispensing in liquid environment of streptavidin on a biotin-functionalized surface using hollow atomic force microscopy probes. *Microelectron. Eng.* **86**, 1481–1484 (2009).
107. Meister, A. *et al.* FluidFM: Combining Atomic Force Microscopy and Nanofluidics in a Universal Liquid Delivery System for Single Cell Applications and Beyond. *Nano Lett.* **9**, 2501–2507 (2009).
108. Dörig, P. *et al.* Force-controlled spatial manipulation of viable mammalian cells and micro-organisms by means of FluidFM technology. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 023701 (2010).
109. Grüter, R. R., Vörös, J. & Zambelli, T. FluidFM as a lithography tool in liquid: spatially controlled deposition of fluorescent nanoparticles. *Nanoscale* **5**, 1097 (2013).
110. Zisman, W. A. in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion* (ed. Fowkes, F. M.) **43**, 1–51 (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964).
111. Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151–257 (2000).
112. Ondarçuhu, T. *et al.* A metallic microcantilever electric contact probe array incorporated in an atomic force microscope. *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2087 (2000).
113. Viala, C. & Coudret, C. An expeditious route to cis-Ru(bpy)₂C12 (bpy=2,2'-bipyridine) using carbohydrates as reducers. *Inorganica Chim. Acta* **359**, 984–989 (2006).
114. Ibrahim, M. Etude de la réactivité des acétylacétonates métalliques pour l'enrobage de nanoparticules magnétiques de cobalt. (Université de Toulouse, INSA, 2012). at <<http://thesesups.ups-tlse.fr/1620/1/2012TOU30042.pdf>>
115. Desvaux, C. *et al.* Multimillimetre-large superlattices of air-stable iron–cobalt nanoparticles. *Nat. Mater.* **4**, 750–753 (2005).
116. ARHALIASS, A., LE SAUZE, N., BICOUT, D., LEGRAND, J. & BELHABRI, M. *Un Dispositif Optique Innovant Pour La Caracterisation des Emulsions et des Poudres*. (Ed. Techniques Ingénieur).
117. Berne, B. J. & Pecora, R. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*. (Courier Dover Publications, 2000).

118. Dugay, J. *et al.* Charge transport and interdot coupling tuned by the tunnel barrier length in assemblies of nanoparticles surrounded by organic ligands. *Phys. Rev. B* **89**, (2014).
119. Lacroix, L.-M. Nanoparticules de fer de taille contrôlée pour l'hyperthermie : synthèse par voie organométallique, caractérisations magnétiques et mesures de puissance dissipée. (Université de Toulouse, INSA, 2008). at <http://eprint.insa-toulouse.fr/archive/00000240/01/Lacroix_these.pdf>
120. Fabié, L. & Ondarçuhu, T. Writing with liquid using a nanodispenser: spreading dynamics at the sub-micron scale. *Soft Matter* **8**, 4995 (2012).
121. Jang, J., Hong, S., Schatz, G. C. & Ratner, M. A. Self-assembly of ink molecules in dip-pen nanolithography: A diffusion model. *J. Chem. Phys.* **115**, 2721 (2001).
122. Picknett, R. & Bexon, R. The evaporation of sessile or pendant drops in still air. *J. Colloid Interface Sci.* **61**, 336–350 (1977).
123. Wilhelm, O. Electrohydrodynamic spraying – Transport, mass and heat transfer of charged droplets and their application to the deposition of thin functional films. (2004). at <[http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:27191?q=\(keywords_en:PHYSICS%20OF%20MOLECULAR%20SYSTEMS\)>](http://e-collection.library.ethz.ch/view/eth:27191?q=(keywords_en:PHYSICS%20OF%20MOLECULAR%20SYSTEMS)>)
124. Smith, D. P. The electrohydrodynamic atomization of liquids. *Ind. Appl. IEEE Trans. On* 527–535 (1986).
125. Taylor, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.* **280**, 383–397 (1964).
126. Barrero, A., Gañán-Calvo, A. M., Dávila, J., Palacios, A. & Gómez-González, E. The role of the electrical conductivity and viscosity on the motions inside Taylor cones. *J. Electrostat.* **47**, 13–26 (1999).
127. Cole, R. B. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **35**, 763–772 (2000).
128. Ganán-Calvo, A. M., Davila, J. & Barrero, A. Current and droplet size in the electrospraying of liquids. Scaling laws. *J. Aerosol Sci.* **28**, 249–275 (1997).
129. Gamero-Castaño, M. & Fernández de la Mora, J. Mechanisms of electrospray ionization of singly and multiply charged salt clusters. *Anal. Chim. Acta* **406**, 67–91 (2000).
130. Fernández de la Mora, J. The Fluid Dynamics of Taylor Cones. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **39**, 217–243 (2007).
131. Blades, A. T., Ikononou, M. G. & Kebarle, P. Mechanism of electrospray mass spectrometry. Electrospray as an electrolysis cell. *Anal. Chem.* **63**, 2109–2114 (1991).
132. Rayleigh, Lord. XX. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. *Philos. Mag. Ser. 5* **14**, 184–186 (1882).
133. Kebarle, P. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **35**, 804–817 (2000).
134. La Mora, D. & Fernández, J. The effect of charge emission from electrified liquid cones. *J. Fluid Mech.* **243**, 561–574 (1992).
135. Kebarle, P. & Tang, L. FROM IONS IN SOLUTION TO IONS IN THE GAS PHASE. *Anal. Chem.* **65**, 972A–986A (1993).
136. Kebarle, P. & Peschke, M. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions. *Anal. Chim. Acta* **406**, 11–35 (2000).
137. Miao, P., Balachandran, W. & Xiao, P. Formation of ceramic thin films using electrospray in cone-jet mode. *Ind. Appl. IEEE Trans. On* **38**, 50–56 (2002).
138. Cloupeau, M. & Prunet-Foch, B. Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode. *J. Electrostat.* **22**, 135–159 (1989).
139. Fang, F. & Zhang, Y. F. DC electrical conductivity of Au nanoparticle/chloroform and toluene suspensions. *J. Mater. Sci.* **40**, 2979–2980 (2005).
140. Mutoh, M., Kaieda, S. & Kamimura, K. Convergence and disintegration of liquid jets induced by an electrostatic field. *J. Appl. Phys.* **50**, 3174 (1979).

141. Ikonomou, M. G., Blades, A. T. & Kebarle, P. Electrospray-ion spray: a comparison of mechanisms and performance. *Anal. Chem.* **63**, 1989–1998 (1991).
142. Hayati, I., Bailey, A. I. & Tadros, T. F. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 205–221 (1987).
143. Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F. & Whitehouse, C. M. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science* **246**, 64–71 (1989).
144. Wilm, M. Principles of Electrospray Ionization. *Mol. Cell. Proteomics* **10**, M111.009407–M111.009407 (2011).
145. Fenn, J. B. Ion formation from charged droplets: roles of geometry, energy, and time. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4**, 524–535 (1993).
146. Duft, D., Lebius, H., Huber, B., Guet, C. & Leisner, T. Shape Oscillations and Stability of Charged Microdroplets. *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002).
147. Li, K.-Y., Tu, H. & Ray, A. K. Charge Limits on Droplets during Evaporation. *Langmuir* **21**, 3786–3794 (2005).
148. Fernández de la Mora, J. On the Outcome of the Coulombic Fission of a Charged Isolated Drop. *J. Colloid Interface Sci.* **178**, 209–218 (1996).
149. Roth, D. G. & Kelly, A. J. Analysis of the Disruption of Evaporating Charged Droplets.pdf. *Trans. Ind. Appl.* **IA-19**, 771–776 (1983).
150. Konermann, L. A simple model for the disintegration of highly charged solvent droplets during electrospray ionization. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 496–506 (2009).
151. Gomez, A. & Tang, K. Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. *Phys. Fluids* **6**, 404–414 (1994).
152. Taflin, D. C., Ward, T. L. & Davis, E. J. Electrified droplet fission and the Rayleigh limit. *Langmuir* **5**, 376–384 (1989).
153. Gu, W., Heil, P. E., Choi, H. & Kim, K. Comprehensive model for fine Coulomb fission of liquid droplets charged to Rayleigh limit. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 064104 (2007).
154. Hogan, C. J. & Biswas, P. Monte carlo simulation of macromolecular ionization by nanoelectrospray. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **19**, 1098–1107 (2008).
155. Soumare, Y. *et al.* Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.* **18**, 5696 (2008).
156. Maurer, T. *et al.* Exchange bias in Co/CoO core-shell nanowires: Role of antiferromagnetic superparamagnetic fluctuations. *Phys. Rev. B* **80**, (2009).
157. Meffre, A., Lachaize, S., Gatel, C., Respaud, M. & Chaudret, B. Use of long chain amine as a reducing agent for the synthesis of high quality monodisperse iron(0) nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **21**, 13464 (2011).
158. Ganan-Calvo, A. M., Lasheras, J. C., Davila, J. & Barrero, A. The electrostatic spray emitted from an electrified conical meniscus. *J. Aerosol Sci.* **25**, 1121–1142 (1994).
159. Abbas, M. A. & Latham, J. The instability of evaporating charged drops. *J. Fluid Mech.* **30**, 663–670 (1967).
160. Soumare, Y. *et al.* Kinetically Controlled Synthesis of Hexagonally Close-Packed Cobalt Nanorods with High Magnetic Coercivity. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1971–1977 (2009).

Les nanoparticules (NP) magnétiques ont potentiellement de nombreux débouchés technologiques notamment en oncologie, dans la confection d'aimants permanents ou pour le stockage informatique à très haute densité. Cependant, leurs propriétés magnétiques sont aujourd'hui mal connues car les techniques de caractérisation existantes ne sont pas assez performantes. Une technique prometteuse offrant la possibilité de mesurer précisément les propriétés magnétiques d'une NP unique est le résonateur mécanique à nanotube de carbone (RMNC). L'enjeu de ma thèse a été de développer une technique pour déposer une NP magnétique unique sur un RMNC. Nous avons menés en parallèle l'étude de deux techniques, le NANoscale DIspensing System (NADIS®) et l'électrospray. Les différentes expériences menées m'ont permis de contrôler le dépôt de NP unique de polystyrène avec NADIS et de NP uniques de Fe et FeCo d'une dizaine de nanomètre avec l'électrospray sur une surface vierge. Ceci m'a permis de valider la faisabilité de déposer une NP unique sur un RMNC.

Mots-clefs : nanoparticules, magnétisme, dépôt contrôlé, électrospray, NADIS

Magnetic nanoparticles have potentially many technology opportunities including oncology, manufacture of permanent magnets or computer storage at very high density. However, their magnetic properties are not well known today because the existing characterization techniques are not enough efficient. A promising technique offering the ability to accurately measure the magnetic properties of a single NP is the carbon nanotube mechanical resonator (CNMR). The challenge of my PhD has been to develop a technique for depositing a single magnetic NP on CNMR. We study two techniques in parallel, Nanoscale Dispensing System (NADIS®) and electrospray. The different experiences led have allowed me to control the deposition of a single polystyrene NP with NADIS and unique Fe and FeCo NP of ten nanometers with electrospray onto a free surface. This allowed me to validate the feasibility of depositing a single NP on a CNMR.

Keywords : nanoparticles, magnetism, controlled deposition, electrospray, NADIS